



Système interactif d'aide à la décision pour la supervision et la formation environnementale appliquées aux entreprises de traitement de surface

Cécile Narce

► To cite this version:

Cécile Narce. Système interactif d'aide à la décision pour la supervision et la formation environnementale appliquées aux entreprises de traitement de surface. Ingénierie de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2005. Français. NNT : 2005EMSE0039 . tel-00783795

HAL Id: tel-00783795

<https://theses.hal.science/tel-00783795>

Submitted on 1 Feb 2013

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.



THESE

présentée par

Cécile NARCE

Pour obtenir le grade de

Docteur

De l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

et de l'université Jean Monnet

Spécialité : Sciences et génie de l'Environnement

Système interactif d'aide à la décision pour la supervision et la formation environnementale appliquées aux entreprises de traitement de surface

Soutenue le 19 Décembre 2005 devant la commission d'examen :

Mr Yves PERRODIN	Professeur (Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat)	Président
Mme Catherine MASSIANI	Professeur (Université de Provence - Marseille)	Rapporteur
Mr Valentin PLEȘU	Professeur (Université "Politehnica" de Bucarest)	Rapporteur
Mr Jacques BOURGOIS	Professeur (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne)	Directeur de thèse
Mr Konrad SZAFNICKI	Chargé de Recherche (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne)	Examineur
Mr Eric PIATYSZEK	Chargé de Recherche (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne)	Examineur
Mr Claude MARCHAND	Responsable Méthodes - Procédés (Groupe PEM)	Invité
Mr Laurent BRUNON	Responsable Environnement (Groupe Techniques Surface - HEF)	Invité

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du centre Sciences, Information et Technologies pour l'Environnement (SITE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSM-SE), sous la direction de Monsieur Jacques Bourgois, Professeur, Directeur adjoint de la Recherche et sous la co-direction de Monsieur Konrad Szafnicki, Chargé de recherche, Directeur adjoint de la Formation.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Didier Graillot, Directeur du centre SITE, pour m'avoir acceptée dans son laboratoire.

Merci à mes encadrants, Messieurs Jacques Bourgois et Konrad Szafnicki pour m'avoir accordé leur confiance en me confiant ce projet, et pour leurs conseils et leur patience.

Je souhaite témoigner toute ma gratitude à Madame Catherine Massiani et à Monsieur Valentin Pleşu pour avoir accepté d'être les rapporteurs du présent travail. Je remercie très sincèrement Monsieur Yves Perrodin pour sa contribution au jury de cette thèse.

Je remercie vivement tous nos partenaires professionnels, sans qui ce travail n'aurait pas pu voir le jour, pour leur accueil chaleureux et leurs aides précieuses (Isabelle, Claude, Gérard, Christophe, Joël, Sébastien, Laurent, ...). A tous merci.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à tous les partenaires du projet EuPaCE.net, pour m'avoir confortée dans l'idée que l'acquisition de compétences débute par une formation de qualité.

Je tiens aussi à remercier tous les élèves qui ont accepté de me servir de "cobayes", pour leur participation à cette étude, mais surtout pour leur enthousiasme, leur motivation et leur persévérance.

Pour leur généreuse assistance et leurs conseils précieux, je voudrais remercier Estelle Dupuit, Valérie Laforest et Eric Piatyszek qui n'ont pas hésité à m'accorder un peu de leur temps.

Enfin, il m'est impossible d'exprimer toute ma gratitude à mes collègues et amis du centre SITE (Nathalie, Adeline, Malgorzata, Christiane, Manu H., Manu G., Fred, Vincent, Igor, et les autres) pour leur soutien et leur bonne humeur.

RESUME

Le travail de recherche exposé dans ce mémoire s'intéresse à la problématique de l'eau, de ses usages et de sa dépollution, dans le domaine des traitements de surface par voie aqueuse. Il résulte de ce travail le développement d'un outil intégré de simulation (RESPECTS), à double vocation : l'aide à la décision et la formation. Il est destiné aux professionnels et aux futurs professionnels du secteur des traitements de surface.

Conçu sous la forme d'un Système Interactif d'Aide à la Décision (SIAD), le logiciel RESPECTS est constitué d'un ensemble structuré de modèles de connaissance et de représentation permettant la simulation en temps accéléré de l'évolution de certaines variables chimiques caractéristiques (par exemple le pH) des effluents au cours de la détoxification. Ces modèles ont été définis et validés sur des données industrielles réelles, des expériences sur site et des connaissances de professionnels du traitement de surface.

Le volet "Aide à la Décision" du logiciel RESPECTS comporte un module de diagnostic de défaillance. Il utilise une méthodologie basée sur l'analyse de l'évolution dans le temps de la moyenne des écarts entre une variable chimique et sa consigne pour la détection. La simulation en parallèle de divers scénarios de panne est utilisée pour la localisation des défauts.

En ce qui concerne le volet "Formation" du logiciel RESPECTS, l'utilisateur peut interagir avec le système simulé grâce à une interface entièrement graphique, par exemple en modifiant les caractéristiques des effluents ou les paramètres de contrôle, acquérant diverses connaissances sur les aspects sécuritaires et environnementaux au fil de son expérimentation virtuelle. Des bases de données industrielles réelles présentant des aléas de fonctionnement sont disponibles dans le logiciel pour un entraînement à la conduite d'opérations.

MOTS CLES :

Effluents industriels, Supervision, Modélisation, Diagnostic, Simulateur pédagogique

ABSTRACT

Initially, the project's objective was to build a simulator of a chemical detoxication stage for the electroplating industry. Our guiding principle was to develop the simplest and most robust models and then test them on real industrial databases. This confirmed that the models were applicable in an industrial environment.

Developed as a Decision Support System (DSS), the software RESPECTS is made up of knowledge-based models and empiric models, and simulates, in accelerated-time, the evolution of some characteristic chemical variables (*e.g.* pH) in the wastewater detoxication process.

RESPECTS simulates a complex environment to aid operators in the fault diagnosis procedures. Because RESPECTS is a virtual experimental laboratory, it can be used in e-learning. We found that students gained "hands on" knowledge of the security and environmental aspects of wastewater management in plating shops.

One of the real benefits is that both students and operators get experience of industrial accidents without having to live through them. Moreover, RESPECTS can be used as a fault locator.

KEYWORDS:

Industrial wastewater, Supervision, Modelling, Diagnosis, Pedagogical aid, RESPECTS

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	3
RESUME.....	4
ABSTRACT	5
SOMMAIRE	7
LISTE DES ABREVIATIONS	13
INTRODUCTION.....	15
PREMIERE PARTIE : UN CONTEXTE INDUSTRIEL : LES « TRAITEMENTS DE SURFACE ».....	17
Chapitre I : Environnement et industrie des traitements de surface	19
I-1 Industrie et protection de l'environnement	19
I-2 L'industrie du traitement de surface.....	21
I-3 Cadre réglementaire.....	23
Chapitre II : L'eau dans l'industrie des traitements de surface	25
II-1 Les effluents aqueux issus du traitement de surface	25
II-2 Traitement des effluents	26
II-3 Supervision de l'épuration	27
Chapitre III : Nos partenaires industriels.....	29
III-1 L'entreprise EDC	29
III-1-i Son activité de traitement de surface	29
III-1-ii Sa station de détoxification	32
III-2 L'entreprise TST	33
III-2-i Les chaînes de traitement.....	33
III-2-ii Sa station de détoxification	34
Chapitre IV : Les questions étudiées	37
IV-1 Origine des effluents.....	37
IV-1-i Les bains usés.....	37

IV-1-ii Les rinçages	38
IV-1-iii Les eaux de nettoyage des ateliers.....	41
IV-2 Les traitements chimiques de détoxication.....	42
IV-2-i La déchromatation	43
IV-2-ii La décyanuration.....	44
IV-2-iii La précipitation des métaux.....	45
IV-2-iv La neutralisation.....	47
IV-3 Automatisation industrielle.....	48
IV-3-i Automatisation du traitement de surface	48
IV-3-ii Automatisation des rinçages	48
IV-3-iii Automatisation de la station d'épuration.....	49
IV-4 Le rôle des opérateurs	50
IV-4-i Sur les chaînes de traitement de surface	50
IV-4-ii Dans la station d'épuration	51
Zoom sur l'eau dans l'industrie des traitements de surface en France	52
DEUXIEME PARTIE : ACQUISITION DE CONNAISSANCES	53
Chapitre I : Acquisition et traitement des données numériques	55
I-1 Détermination de l'encodage.....	55
I-1-i Données de EDC.....	55
I-1-ii Données de TST.....	57
I-2 Extraction des données : exemple sur les fichiers fournis par EDC	58
I-2-i Typologie des données à extraire.....	58
I-2-ii Définition des données à extraire pour la cuve de décyanuration.....	59
I-2-iii Définition des données à extraire pour la cuve de mise à pH / précipitation	60
I-3 Mise en forme des bases de données	61
I-4 Bilan.....	63
Chapitre II : Mesures et expériences sur site	65
II-1 Les mesures de conductivité.....	65
II-1-i Détermination de la relation entre conductivité et dilution.....	65
II-1-ii Constitution d'un abaque de dilution	71
II-1-iii Mesure en continu de la conductivité.....	72

II-1-iv Evolution de la conductivité dans le rinçage.....	73
II-1-v Principe de calcul de l'entraînement	74
II-1-vi Problèmes rencontrés à la mise en œuvre des mesures de conductivité	75
II-2 Les mesures de pH	76
II-2-i Précision de la mesure de pH	77
II-2-ii Erreur due à la calibration	78
II-2-iii Comportement d'une sonde pH	79
II-2-iv Récapitulatif des données sur la mesure du pH.....	82
II-3 Dynamique de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂).....	83
II-3-i Décroissance de la concentration en H ₂ O ₂ en l'absence de cyanures	84
II-3-ii Décroissance de la concentration en H ₂ O ₂ en présence de cyanures	86
II-3-iii Décroissance de la concentration en H ₂ O ₂ en flux continu d'effluent.	88
II-4 Bilan	89
Chapitre III : Exemples d'utilisations non optimales et de dysfonctionnements ...	91
III-1 Les rinçages.....	91
III-1-i Utilisation non optimale des rinçages	91
III-1-ii Exemples de dysfonctionnement sur les rinçages.....	93
III-2 Les stations de détoxification	94
III-2-i Mauvaises pratiques perturbant la station.....	94
III-2-ii Exemples de dysfonctionnements à la station	95
Des connaissances à leur représentation.....	97
TROISIEME PARTIE : MODELISATION, SIMULATION	99
Chapitre I : Approche par modélisation.....	101
I-1 La modélisation scientifique.....	101
I-1-i Définitions.....	101
I-1-ii Classes et structures de modèles.....	102
I-1-iii Intérêts de la modélisation scientifique	104
I-2 Structuration du modèle pour la simulation des traitements chimiques de détoxification des effluents de traitement de surface	105
I-2-i Discrétisation du système	105
I-2-ii Structure du modèle	105

I-3 Exemples de modèles élémentaires de connaissances.....	108
I-3-i Modèle de transfert de pollution dans les rinçages courants	108
I-3-ii Modèles hydrauliques	110
I-3-iii Modèles de calcul du pH	116
I-3-iv Modèle de calcul de la concentration résiduelle en métaux dissous après précipitation des hydroxydes métalliques (solubilité)	129
I-4 Exemples de modèles élémentaires de représentation.....	132
I-4-i Modèle de disparition de H_2O_2 dans le réacteur de décyanuration	132
I-4-ii Modèles d'automatique	136
I-5 Outils mathématiques	141
I-5-i Recherche d'une racine réelle d'un polynôme	141
I-5-ii Recherche opérationnelle.....	148
Chapitre II : Base de connaissances pour la supervision de procédés en continu	151
II-1 Notions de simulation.....	151
II-1-i Définition et objectifs de la simulation	151
II-1-ii Simulation discrète à partir de données réelles	152
II-1-iii Evaluation des résultats de simulation	152
II-1-iv Commande prédictive.....	153
II-2 Systèmes interactifs d'aide à la décision (SIAD)	155
II-2-i Définition.....	155
II-2-ii Rôle des systèmes d'aide à la décision	155
II-3 L'outil RESPECTS.....	156
II-3-i Structure modulaire de RESPECTS	157
II-3-ii Interface utilisateur.....	157
II-3-iii Organisation du logiciel	161
Modèle et système interactif d'aide à la décision.....	162
QUATRIEME PARTIE : APPLICATIONS DE L'OUTIL DE SIMULATION...	163
Chapitre I : Applications didactiques.....	165
I-1 Problématique et objectifs de formations	165
I-1-i Sensibilisation aux problèmes d'épuration en milieu industriel et diminution des mauvaises pratiques	166

I-1-ii Entraînement des opérateurs et des ingénieurs à la supervision d'une station d'épuration.....	167
I-1-iii Formation aux techniques d'épuration chimique sous contraintes industrielles	167
I-2 Caractérisation des publics visés	168
I-2-i Les publics professionnels	168
I-2-ii Les étudiants en formation initiale	170
I-3 Expérimentation de RESPECTS pour l'initiation à la supervision d'un processus chimique en continu.....	171
I-3-i Séance d'initiation en cycle ISTP	171
I-3-ii Caractéristiques des apprenants ISTP.....	172
I-3-iii Bilan de la formation	173
I-4 Expérimentation de RESPECTS pour la formation aux techniques d'épuration chimique sous contraintes industrielles	175
I-4-i Session de formation en cycle ICM.....	175
I-4-ii Caractéristiques des élèves ICM.....	177
I-4-iii Bilan de la formation	178
I-5 Conclusion	180
Chapitre II : surveillance des systèmes de détoxication en continu	181
II-1 Définitions	181
II-1-i Surveillance d'un procédé	181
II-1-ii Détection et diagnostic	181
II-1-iii Pannes et dysfonctionnements	182
II-1-iv Typologie des pannes	183
II-2 Calcul des résidus	183
II-2-i Génération de résidu par observation directe	184
II-2-ii Génération des résidus à partir du modèle analytique	184
II-3 Méthodes de détection.....	186
II-3-i Détection par seuillage	186
II-3-ii Détection par analyse de l'évolution de la moyenne	190
II-4 Localisation d'événement.....	197
Chapitre III : Perspectives d'amélioration des systèmes	199

III-1 Simulation parallèle pour l'analyse de l'efficience des procédés en vue de leur rationalisation	199
III-1-i Exemple de rationalisation d'un rinçage cascade en continu	199
III-1-ii Exemple de la détection des consommations parasites	201
III-1-iii Exemple de réglage des automates de régulation	202
III-2 Simulation prédictive pour l'implantation de nouvelles technologies	203
III-2-i Exemple de tests de techniques différentes pour le contrôle des régulations	203
III-2-ii Aide à l'élaboration d'une procédure de secours (dite "mode dégradé")	206
III-3 Perspectives : dimensionnement de procédés et promotion des MTD	207
Un outil pour les professionnels	209
CONCLUSIONS	211
BIBLIOGRAPHIE	213
ANNEXES	223

LISTE DES ABREVIATIONS

APP : Agence pour la Protection des Programmes

ASCII : American Standard Code for Information Interchange

(Code américain pour l'échange d'informations)

BREF : Best available technique REference document

(Document de référence sur les meilleures technologies disponibles)

CFSTR : Continuous flow stirred tank reactor

(Réacteur agité à flux continu)

EDC : Electrodéposition en continu

ERI : Eaux résiduaires industrielles

ERU : Eaux résiduaires urbaines

ICPE : Installation Classée pour la Protection de l'Environnement

IPPC : Integrated Pollution Prevention and Control

(Prévention et réduction intégrées de la pollution)

ISO : International Standard Organisation

(Organisme international de standardisation)

MATE : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement

MES : Matières en suspension

MinEFI : Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie

P : Proportionnel (pour un contrôleur)

PI : Proportionnel-Intégral (pour un contrôleur)

PMI : Petites et moyennes industries (20 à 249 salariés)

RESPECTS : Rationalisation Et Supervision des Procédés d'Épuration en Continu en Traitement de Surface

SESSI : Service des Etudes et des Statistiques Industrielles

SIAD : Système Interactif d'Aide à la Décision

TST : Traitement de surface en tonneaux

INTRODUCTION

Il n'est plus besoin de rappeler aujourd'hui que l'eau est une ressource rare qui doit être protégée à tous les niveaux où il en est fait usage. Si les médias œuvrent pour que cela soit l'affaire de tous dans les gestes du quotidien, il est des domaines industriels où les bonnes pratiques n'ont pas encore tout à fait réussi à se faire une place, comme les traitements de surface par voie aqueuse par exemple.

Poussées par les contraintes réglementaires, la concurrence des pays émergents et l'atout marketing d'une certification de type ISO 14 001, certaines entreprises se sont équipées de systèmes d'épuration "clef en main", ont investi dans des systèmes de recyclage des eaux de process, etc. Mais la présence de tels outils ne fait pas tout, s'ils sont mal utilisés ou mal réglés ils risquent de n'apporter aucun bénéfice par rapport aux procédés classiques, tant sur la gestion des ressources que sur la protection des personnes et des biens alentours, c'est-à-dire l'environnement au sens large.

L'objectif de cette étude, menée avec le concours de deux entreprises françaises des traitements de surface, est d'apporter un outil pour répondre aux interrogations des professionnels de ce secteur concernant l'usage de l'eau dans leur entreprise. Quelles sont les bonnes pratiques et les technologies disponibles pour optimiser la consommation en eau de leurs ateliers ? Sont-elles applicables à leur entreprise ? Nos partenaires industriels ont partagé avec nous leurs connaissances et points de vue sur la problématique de l'eau dans leur activité, mais surtout leur savoir-faire et leur expérience de terrain, qui font de cette étude une recherche appliquée, développée pour et avec les professionnels.

Dans la première partie, nous évoquons le contexte juridique, social et économique de cette étude. Nous présentons les rinçages, processus fortement consommateur d'eau, et les effluents générés au niveau des procédés de traitement de surface par voie aqueuse. Nous abordons la problématique de détoxification de ces effluents et sa supervision. Enfin, les éléments caractéristiques concernant cette étude des deux entreprises partenaires du projet sont décrits.

La seconde partie présente l'acquisition de connaissances de terrain chez nos partenaires, les étapes de traitement des bases de données numériques de supervision, les protocoles expérimentaux suivis, ainsi que les observations diverses qui permettent de mieux comprendre le fonctionnement des systèmes.

La troisième partie détaille la phase de modélisation des processus étudiés, l'élaboration des différents modèles, leur structuration au sein d'une base de connaissances conduisant à la construction de l'outil de simulation.

Enfin, la quatrième partie est consacrée à la présentation des applications de l'outil de simulation. Différentes possibilités d'utilisation du logiciel sont présentées comme l'aide à la décision ou la formation. Nous nous attachons aussi à montrer un éventail des possibilités d'évolution offertes par cet outil pour répondre au mieux aux besoins des professionnels du traitement de surface.

PREMIERE PARTIE :
UN CONTEXTE INDUSTRIEL :
LES « TRAITEMENTS DE SURFACE »

CHAPITRE I : ENVIRONNEMENT ET INDUSTRIE DES TRAITEMENTS DE SURFACE

Ce chapitre a pour ambition de donner une vision d'ensemble du cadre entourant notre projet. Un parti pris environnementaliste influence volontairement cette présentation, car il n'est pas dans notre intention de décrire de façon exhaustive l'industrie des traitements de surface. Cependant l'environnement étant par définition "ce qui entoure un individu, une entreprise", autrement dit ce qui est susceptible d'influencer sa vie ou son fonctionnement, il nous paraît important de présenter aussi ici quelques données socio-économiques ainsi que législatives touchant au secteur du traitement de surface.

I-1 Industrie et protection de l'environnement

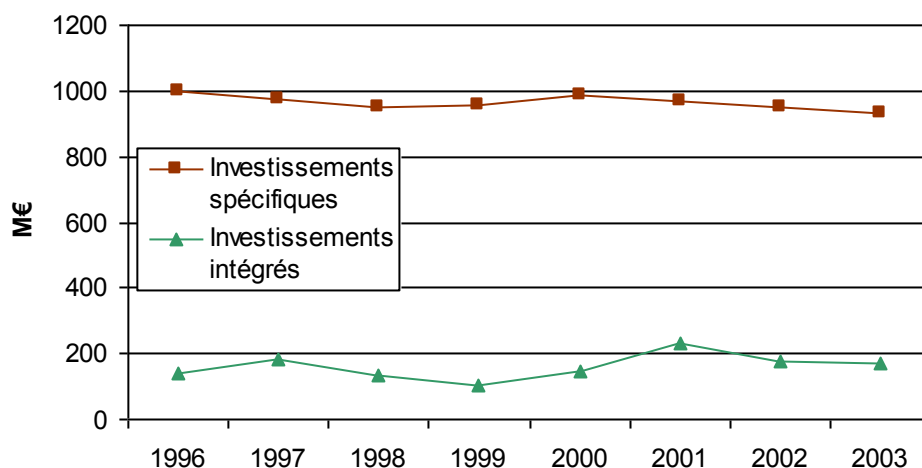
D'après les chiffres officiels diffusés par le Service des Etudes et des Statistiques Industrielles (SESSI) du Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie (MinEFi) [SESSI 04/05], il apparaît qu'entre 2002 et 2003 les investissements consentis par la globalité de l'industrie française pour la protection de l'environnement (1,1 milliard d'Euros) ont subi un léger repli (-2%). Néanmoins, une exception à cette tendance peut être notée concernant l'industrie manufacturière qui au contraire augmente ses investissements pour protéger l'environnement de 2% dans le même temps.

Il est par ailleurs intéressant de préciser que, toujours d'après les données officielles du SESSI diffusées en 2005 [SESSI 04/05], bien que les investissements dans des procédés "de bout de chaîne"¹ (ou investissements spécifiques), qui sont des techniques curatives de contrôle de la pollution, restent fortement prépondérants, représentant 84% de l'ensemble des investissements pour la protection de l'environnement (soit 933 millions d'euros), Figure 1, ils subissent un léger repli (-2% par rapport à 2002). Après un fort ralentissement en 2002, les investissements intégrés représentés par les changements de procédés, qui traduisent un souci de prévention et incluent particulièrement l'adoption des technologies propres², se stabilisent en 2003 autour de 173 millions d'euros, Figure 1. Le bilan sur la prévention des pollutions industrielles est donc assez optimiste puisqu'il apparaît, chez les industriels français, un regain d'intérêt pour les technologies préventives par rapport aux techniques curatives.

¹ Réduction de la toxicité de la pollution et des déchets émis au terme d'un procédé de production.

² Intégration d'opérations de réduction de la pollution au sein du processus de production industrielle.

Figure 1: Evolution des investissements protégeant l'environnement de 1996 à 2003 (en millions d'euros)



En ce qui concerne l'industrie métallurgique et de transformation des métaux, 515 établissements (sur les 762 interrogés pour l'enquête [SESSI 04/05]) ont participé à l'investissement pour protéger l'environnement en 2003, à hauteur de 123 millions d'euros, soit 11% des investissements de l'ensemble de l'industrie française. 46 % des investissements du secteur concernent le domaine de l'air, 22% les eaux usées et 17% les déchets, Tableau 1. Comme dans le reste de l'industrie française, les investissements spécifiques sont largement majoritaires (86%).

Tableau 1 : Les investissements (en millions d'Euros) des industriels de la métallurgie et de la transformation des métaux pour protéger l'environnement par type et par domaine en 2003

	Investissements spécifiques (M€)	Investissements intégrés (M€)	Totaux (M€)
Eaux usées	24,8	2,8	27,6
Déchets	18,2	2,4	20,6
Air	48	9,7	57,7
Bruit	1,5	0,4	1,9
Sols et eaux souterraines	11,8	1,8	13,6
Sites et paysages	1,5	0,1	1,6
Totaux	105,8	17,2	123

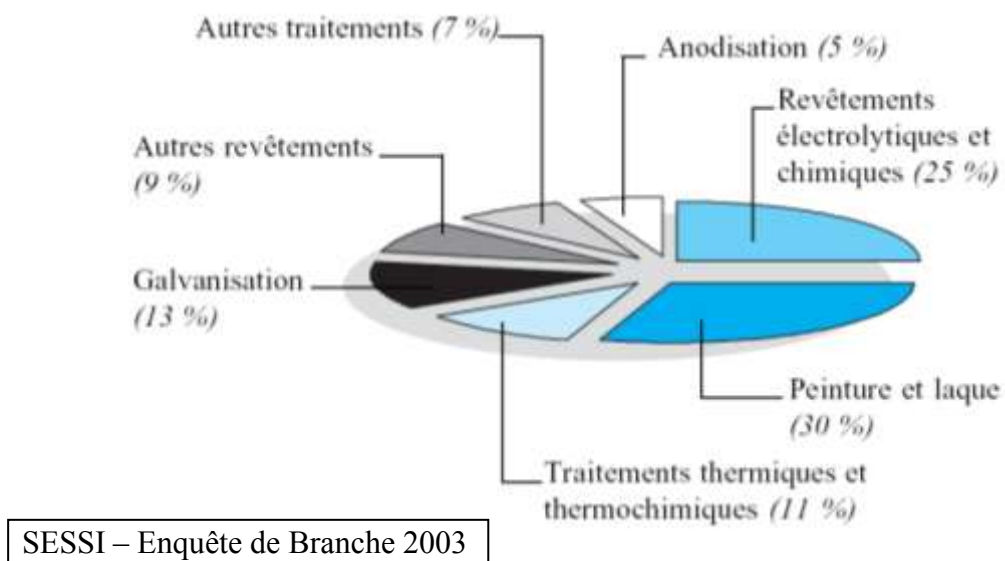
I-2 L'industrie du traitement de surface

Les traitements de surface ont pour objet de modifier la surface d'une pièce afin de lui conférer des propriétés particulières : sur le plan esthétique par exemple, un aspect brillant, mat, satiné, velours ou coloré est réalisé ; au plan technique, amélioration des capacités anticorrosion, anti-usure, de dureté, de résistance aux frottements, de conductibilité, de soudabilité de la pièce. Le traitement peut encore lui conférer des propriétés optiques, magnétiques ou thermiques particulières. Les traitements de surface ont des applications dans de très nombreux domaines, tels que l'automobile, l'aéronautique, l'ingénierie industrielle ou électrique, le sport, l'électronique, l'armement, etc., permettant l'amélioration de la qualité et des performances des pièces [Lacourcelle 96].

Parce que les traitements et revêtements des métaux sont devenus incontournables dans bon nombre de processus industriels, certaines entreprises, dont ce n'est pas l'activité principale, ont choisi d'intégrer cette activité dans leur process. Il est de coutume de distinguer ces ateliers intégrés des façonniers qui sont des entreprises spécialisées.

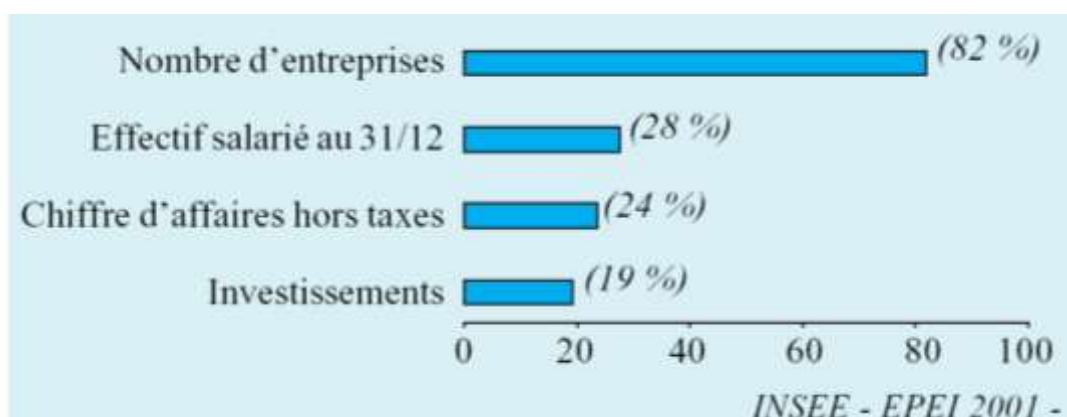
Parmi les nombreuses techniques existant en traitements de surface, Figure 2, les procédés les plus importants en terme de chiffre d'affaire sont : la peinture et laquage, les revêtements électrolytiques, et la galvanisation. Les activités de dépôt par voie aqueuse (dépôts électrolytiques et galvanotechnique) représentent 38% de l'ensemble du chiffre d'affaire de la branche [SESSI 11/04]. Elles concernent l'élaboration, sur un substrat conducteur (ou rendu conducteur), d'une ou plusieurs couches métalliques composées d'un ou plusieurs métaux.

Figure 2: Répartition du marché des traitements de surface par techniques [Sessi 11/04].



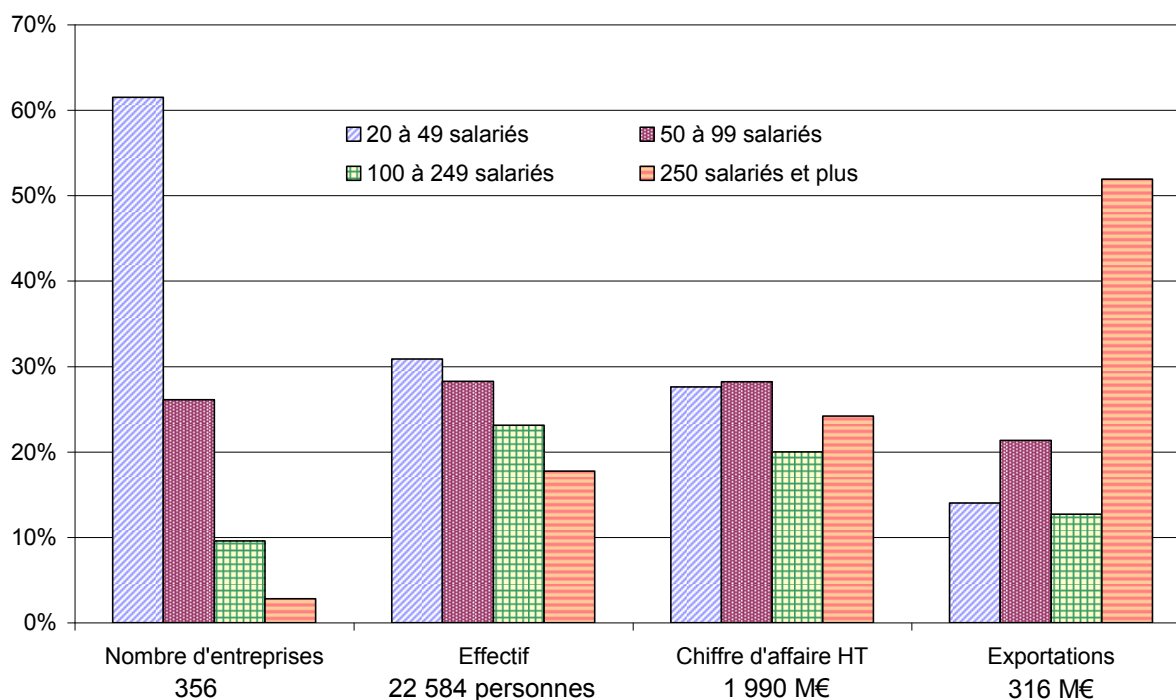
L'activité du traitement et du revêtement des métaux en France s'appuie aussi bien sur des entreprises importantes que sur de petits ateliers artisanaux, en passant par toute la gamme des PMI [SESSI 11/04]. Les entreprises de moins de 20 salariés représentent 82% du nombre d'entreprises du secteur et seulement 28% des effectifs, Figure 3.

Figure 3 : Part des entreprises de 1 à 19 salariés dans l'ensemble du secteur traitement et revêtement des métaux en 2001 [SESSI 11/04]



Concernant les entreprises de plus de 20 salariés en 2003, 356 entreprises employaient 22 584 personnes et ont réalisé un chiffre d'affaire de presque 2 milliards d'Euros, [SESSI EAE03]. Les PMI dominent toujours la profession, les structures de 20 à 249 personnes représentant 97% du nombre d'entreprises de plus de 20 personnes pour 82% des effectifs et génèrent 76% du chiffre d'affaire, Figure 4.

Figure 4: Structure du secteur des traitements de surface français en 2003 (entreprises de plus de 20 personnes)



Cependant, une tendance à la concentration des activités apparaît depuis quelques années, favorisant le développement des plus grosses entreprises qui voient leur part de marché augmenter fortement depuis 8 ans, aussi bien en France que vers l'international. Avec 52% de part de marché, les sociétés de plus de 250 salariés sont les mieux placées à l'exportation, Figure 4. Le taux d'exportations a augmenté de 5,3% dans le secteur entre 2002 et 2003 [SESSI EAE03].

Les activités de traitement et de revêtement des métaux sont des secteurs industriels polluants. Il est nécessaire pour les entreprises d'effectuer de lourds investissements pour entrer en conformité avec les réglementations environnementales.

I-3 Cadre réglementaire

Comme le rappelle la circulaire du 10 janvier 2000 du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) [Circulaire 00], les ateliers de traitement de surface sont soumis en France à la législation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) du 19 juillet 1976 [Loi 76] et son décret d'application [Décret 77] qui sont maintenant codifiés aux articles L 511-1 et L 511-2 du code de l'environnement, ainsi qu'à l'arrêté du 24 décembre 2002 concernant la déclaration annuelle des émissions polluantes des ICPE soumises à autorisation [Arrêté 02].

Les activités qui nous intéressent, dans le cadre de cette étude, sont celles visées par la rubrique n°2565 de la nomenclature des installations classées : Revêtement métallique ou traitement (nettoyage, décapage, conversion, polissage, attaque chimique, etc.) de surfaces (métaux, matières plastiques, semi-conducteurs, etc.) par voie électrolytique ou chimique, à l'exclusion du nettoyage, dégraissage décapage de surfaces visées par la rubrique 2564³. Celles-ci sont plus particulièrement soumises aux dispositions de l'arrêté ministériel du 26 septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface [Arrêté 85] qui définit notamment les limites autorisées de rejet en eau et en diverses substances, Tableau 2. L'évolution actuelle vers une harmonisation des règlements au niveau européen laisse présager, dans un avenir proche, un durcissement des contraintes environnementales pour les industries, qui conduirait à abaisser les limites de rejet autorisé comme indiqué dans le Tableau 2.

En outre ces activités sont aussi soumises aux textes plus généraux tels que la loi 64-1245 de 1964 relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution [Loi 64] ainsi que les législations sur l'eau de 1992 [Loi 1/92] et sur les déchets [Loi 7/92].

³ La rubrique 2564 concerne les traitements de surfaces faisant appel à des réactifs organo-halogénés.

Tableau 2 : Limites de consommation en eau et rejets autorisés pour les ateliers de traitement de surface

Eléments	France, [Arrêté 85] (mg.L ⁻¹)	UE, à venir (mg.L ⁻¹)
Al	5,0	3,0-5,0
Cd	0,2	0,1-0,2
Cr ^{VI}	0,1	0,1
Cr ^{III}	3,0	...
Cr total	3,0	0,5-1,0
Cu	2,0	0,5-1,0
Fe	5,0	2,0-5,0
Ni	5,0	0,5-2,0
Pb	1,0	0,5
Zn	5,0	0,5-2,0
CN ⁻	0,1	0,1-0,2
Rejet maximal : 8L d'effluents par m ² de surface traitée et par fonction de rinçage.		

Bien que les ateliers de traitement de surface ne sont pas directement visés par l'arrêté ministériel du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des ICPE soumises à autorisation [Arrêté 98], le MATE recommandait, par arrêté en 1998, aux préfets de s'inspirer de ce texte lors de la définition des prescriptions des arrêtés d'autorisation. [Arr. type 2565]

Par ailleurs, toute analyse concernant la gestion et la protection de l'eau et des milieux aquatiques se doit de vérifier la conformité des activités considérées vis à vis du code des communes et du code de la santé publique. [Lamy 96]

Au niveau communautaire, les directives en vigueur relatives à la fabrication et au contrôle des substances dangereuses sont nombreuses. Les traitements de surface sont particulièrement concernés par la directive 76/769/CEE du Conseil, du 27 juillet 1976 qui a pour objet l'homogénéisation des différentes réglementations des Etats membres concernant les substances dangereuses, et la directive 96/61/CE du Conseil, du 24 septembre 1996. Cette dernière, aussi appelée directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) est un outil permettant, au travers des BREF (Best available technique REference document), de prévenir et contrôler les émissions de produits dangereux pour l'environnement. En outre, le stockage et l'utilisation de substances dangereuses ou toxiques étant directement induits par l'activité de traitement de surface, la plupart des entreprises du secteur sont classées "SEVESO" au titre de la directive 96/82/CE du 9 décembre 1996 (dite "Directive SEVESO II") concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses.

CHAPITRE II : L'EAU DANS L'INDUSTRIE DES TRAITEMENTS DE SURFACE

II-1 Les effluents aqueux issus du traitement de surface

L'activité des traitements de surface est responsable de plus de 30% des rejets aqueux toxiques d'origine industrielle en France, [Chevalier 97]. Elle ne peut donc plus aujourd'hui être envisagée sans considérer conjointement les moyens de réduire ses effets sur l'environnement, la sécurité et la santé. Dans ce contexte, les concepts de réduction des pollutions à la source⁴, de valorisation⁵, de recyclage⁶, doivent être systématiquement intégrés aux outils de production [Lacourcelle 96].

De la rationalisation⁷ des rinçages par une simple restructuration des systèmes existants [Laforest 99] à la mise en place de technique élaborées de recyclage/récupération des eaux de rinçage [Lancy 72], de nombreuses méthodes sont à la disposition des industriels du traitement de surface pour limiter leur consommation en eau et leurs émissions de polluants à l'exutoire. Mais la mise en œuvre par les entreprises de ces dernières a souvent un coût qui apparaît comme prohibitif, elles choisissent majoritairement de rationaliser les rinçages pour satisfaire aux exigences administratives. Ainsi, il est possible d'obtenir une réduction de la consommation d'eau à qualité de rinçage égale, donc une réduction des coûts à l'achat et à la dépollution, ou d'aboutir à une amélioration de la qualité du rinçage sans augmenter la consommation d'eau [Rhin-Meuse 98].

Les eaux résiduaires issues du traitement de surface par voie aqueuse sont très caractéristiques. En effet, les ateliers de traitement de surface peuvent rejeter, entre autres, des composés cyanurés, chromiques, tous types de métaux lourds⁸, et divers autres ions polluants (phosphites, ammoniac, etc.) Ces effluents doivent en conséquence subir un certain nombre de traitements particuliers visant à réduire leur toxicité. Il existe donc à la fois des normes légales de rejet et des procédés de traitement des effluents spécifiques aux industries de galvanotechnique - ces techniques sont généralement tirées des connaissances appliquées à l'industrie minière [Weiner 75], [EPA 82], [Rigaud 98], [Schwitzgebel 92], [Winkel 92], [Virnig 96], [Duverneuil 97], [Massové 00].

⁴ Modification d'un procédé de production visant à en limiter les émissions de polluants.

⁵ Utilisation du déchet issu d'un procédé de production comme matière première d'un autre procédé de production.

⁶ Nouvelle utilisation d'un flux (d'eau, de matière, d'énergie, etc.) dans un usage autre que sa fonction initiale.

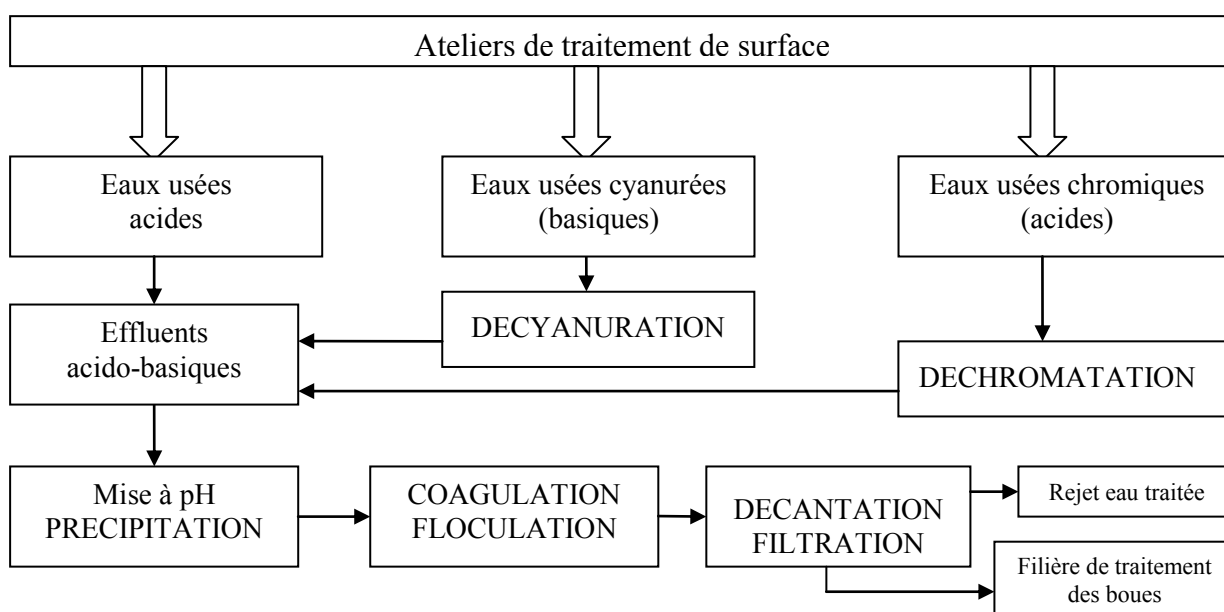
⁷ Action de rendre une installation plus fonctionnelle et son utilisation conforme au bon sens.

⁸ Terme usuellement associé aux métaux à caractère toxique. (NB : d'un point de vue scientifique les métaux lourds ont une densité supérieure à 4,5 et un numéro atomique supérieur à 11)

II-2 Traitement des effluents

Les Eaux Résiduaires Industrielles (ERI) ne peuvent pas être assimilées à des effluents “ordinaires” comme les Eaux Résiduaires Urbaines (ERU). En effet, leur toxicité et leur charge polluante impliquent qu'elles ne peuvent le plus souvent pas être traitées par des stations d'épuration collectives. Il se développe donc, dans les domaines des industries chimiques et de traitement de surface notamment, de nombreuses unités de détoxification au sein même des entreprises. Les effluents provenant des ateliers de production sont ainsi souvent traités sur site, en général par voie physico-chimique Figure 5, avant d'être rejetés soit dans le milieu naturel, soit dans un réseau de collecte urbain, [Boeglin 99a], [Boeglin 99b], [Droste 97], [Degrémont 91], [Roques 90], [GTZ 90], [Stephenson 98], [Bourgois 00].

Figure 5: Schéma de principe d'une station d'épuration physico-chimique dans une entreprise de traitements de surface



Par ailleurs, les effluents issus des différents procédés de production du traitement de surface n'ont pas tous les mêmes caractéristiques physico-chimiques, allant jusqu'à être incompatibles entre eux, ce qui implique d'avoir recours à une collecte séparative et à des traitements spécifiques. Il est par exemple indispensable, pour des raisons de sécurité, de collecter les effluents contenant des cyanures et ceux qui ont un pH acide via deux réseaux différents. De même, il est de coutume de séparer les eaux de rinçages (peu concentrées en polluants) et les bains de traitement usés (concentrés en polluants), afin d'optimiser l'efficacité de la dépollution.

Les traitements appliqués aux effluents issus du traitement de surface font appel à de nombreuses réactions chimiques permettant de modifier les propriétés physico-chimiques des polluants, afin de les détruire (par exemple : oxydation des cyanures), de les transformer en composés moins ou non toxiques (*e.g.* : oxydation des phosphites et hypophosphites en phosphates, réduction du chrome VI en chrome III), de les extraire de la phase aqueuse (exemple : précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes). Leur étude fait donc appel à des connaissances théoriques en thermodynamique, mécanismes réactionnels en solutions aqueuses, et cinétique complexe faisant parfois intervenir l'effet catalytique d'une substance ou au contraire intégrant la présence d'un élément inhibiteur de la réaction [Dean 72], [Van Luik 78], [Didier 81], [Rochaix 96], [Stumm 96], [Butler 98], [Mesplède 90].

Les étapes chimiques de cette filière (déchromatation, décyanuration et mise à pH) seront détaillées dans le chapitre IV.

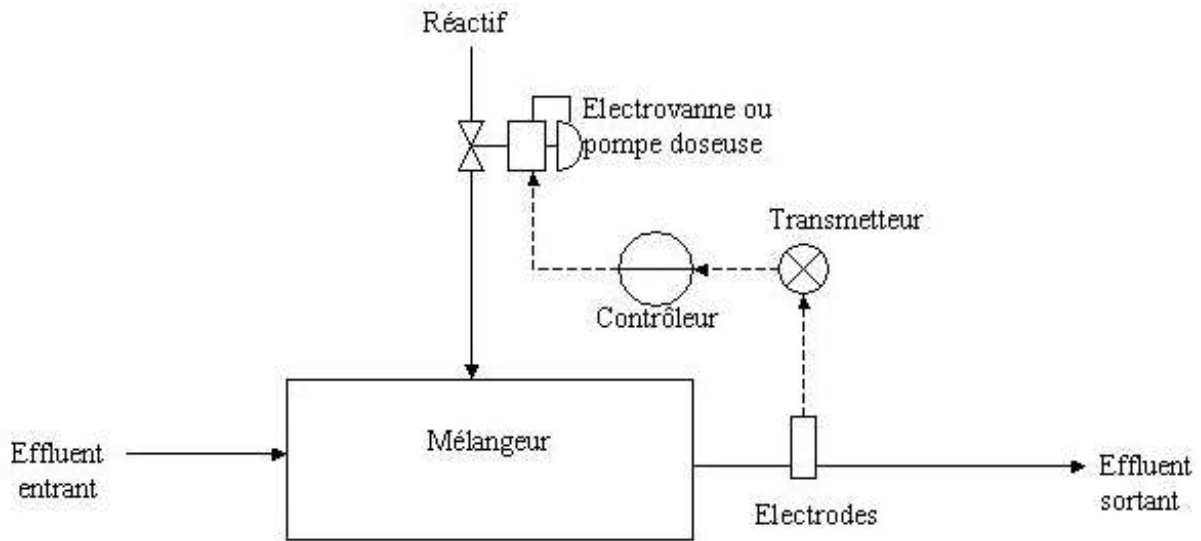
II-3 Supervision de l'épuration

Les procédés chimiques industriels sont majoritairement asservis, autrement dit automatisés. Leur étude nécessite donc de connaître certaines notions de base d'automatique (telles que la période d'échantillonnage ou les boucles de régulation, etc.) Les ouvrages de vulgarisation ou d'initiation à l'automatique, sont très nombreux, nous n'en citerons que quelques-uns : [Landau 93], [Levine 96], [Corriou 01], [Horch 01].

“Un système est dit asservi, s'il est capable de modifier lui même ses paramètres, afin d'imposer à une de ses grandeurs une loi de variation déterminée” [Clerc 96]. Le principe de la régulation d'un système chimique est donc de maintenir une variable mesurée proche d'une valeur consigne par l'injection de réactifs de régulation [Becquette 91], [Pigeron 96]. Par exemple, si la variable à réguler est le pH, le réactif sera un acide ou une base; si l'on souhaite réguler le potentiel redox, alors le réactif sera un agent oxydant ou réducteur.

La régulation d'une variable chimique fait intervenir trois types d'outils : les capteurs, les contrôleurs et les actionneurs. Les capteurs peuvent être par exemple des électrodes qui mesurent une différence de potentiel électrique (entre deux électrodes l'une référence et l'autre de mesure) représentative d'une concentration (techniques potentiométriques). Les actionneurs quant à eux dépendent du type de réactif utilisé pour la régulation. Ainsi pour un liquide c'est une pompe doseuse qui sera utilisée, et pour un gaz une électrovanne, Figure 6.

Figure 6 : Schéma d'une boucle simple de régulation.



Il existe de nombreux procédés de régulation des variables chimiques, faisant intervenir des types de réactifs différents, ou des techniques d'injection et d'homogénéisation particulières [Williams 90], [Wright 91].

Concernant la programmation des contrôleurs industriels, les techniques les plus communes sont de type proportionnelle ou proportionnelle intégrale [Van Lith 01]. Toutefois de nombreuses stratégies de régulation nouvelles sont en vogue à l'heure actuelle pour les applications industrielles, certaines se rapprochant même de techniques d'intelligence artificielle. Ainsi, des techniques de régulateurs auto-adaptatifs sont développées [Buchholt 79], [Gustafsson 83], [Gustafsson 92], [Henson 94], [Elbelkacemi 01], et il est aussi de plus en plus courant de voir des systèmes basés sur la logique floue [Hu 99], [Chunhua Yang 01], [Garcia-Sanz 01], [Hiroya Seki 01].

CHAPITRE III : NOS PARTENAIRES INDUSTRIELS

Cette étude a été menée avec le concours de deux entreprises de traitement de surface françaises, que nous ne citerons pas nominativement pour des raisons de confidentialité. Nous les désigneront par les acronymes de leur activité caractéristique respective : EDC pour électrodéposition en continu et TST pour traitement de surface en tonneaux. Comme l'indiquent ces désignations, ces entreprises utilisent des techniques différentes, l'une travaillant des feuillards de plusieurs dizaines de mètres de long qui traversent les différents bains de traitement en continu, l'autre des pièces plus petites contenues dans des structures grillagées (tonneaux ou paniers) immergées successivement dans les cuves de traitement.

Ces deux usines sont équipées d'un système performant de récupération et de traitement de leurs effluents. Leurs filières d'épuration sont automatisées, ce qui nous a permis de recueillir des bases de données informatiques sur leur fonctionnement en conditions réelles. De plus, nous avons pu effectuer plusieurs tests "en conditions réelles" afin de récolter des données pour valider nos modèles, comme nous le détaillerons dans la deuxième partie de ce mémoire.

III-1 L'entreprise EDC

III-1-i Son activité de traitement de surface

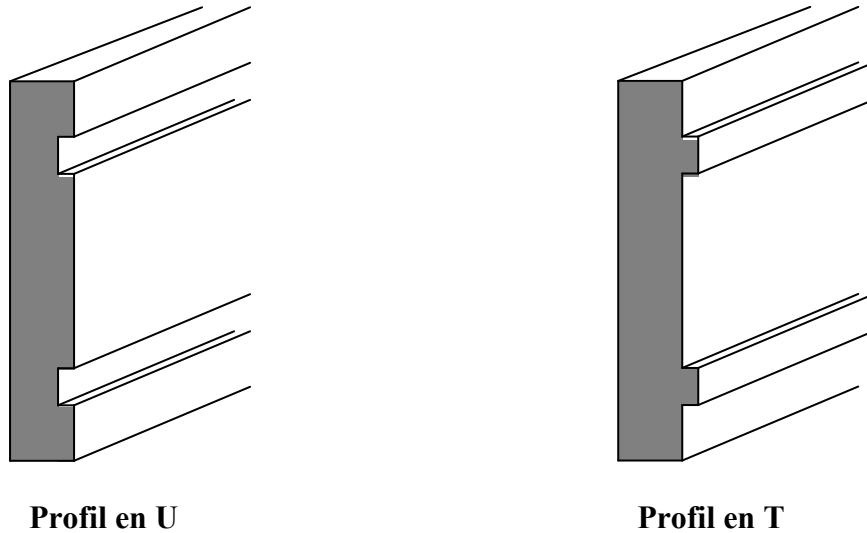
Comme nous l'avons évoqué plus tôt, l'entreprise EDC est spécialisée dans le dépôt de couches métalliques par électrolyse en voie aqueuse sur feuillards. Différentes gammes de traitement sont effectuées de façon courante, certaines lignes étant installées de façon permanente dans les ateliers, tandis que d'autres traitements peuvent être mis en place ponctuellement en fonction de la demande des clients.

Qu'est-ce qu'un feuillard ?

Le feuillard est la matière première du traitement de surface en continu. Il se présente sous la forme d'un rouleau de métal, de l'ordre d'une dizaine de centimètres de large, quelques millimètres d'épaisseur et plusieurs dizaines (voire centaines) de mètres de long.

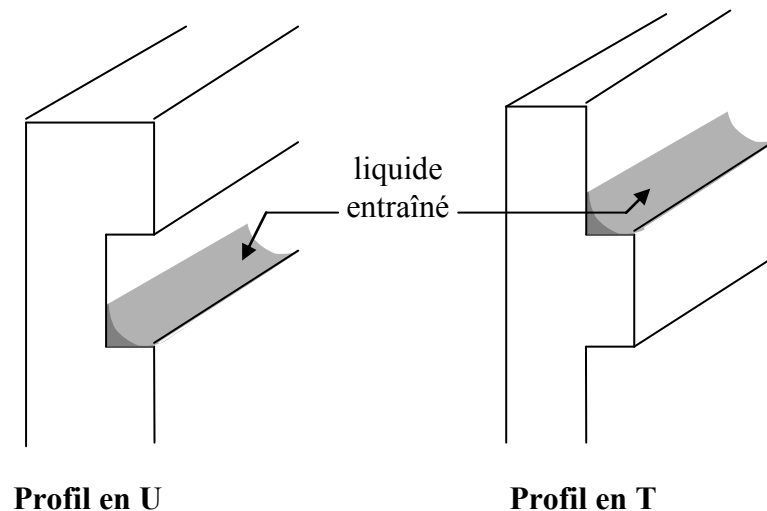
Les feuilards ne sont pas toujours lisses mais ils peuvent présenter un profil, c'est à dire des creux et des bosses qui jouent un rôle important dans la rétention des liquides et donc leur entraînement d'une cuve à l'autre. Leur section présente alors un aspect caractéristique d'où ils tirent en général leur dénomination. Lors de nos expériences sur site, nous avons pu observer deux types de profils : les profils en U et ceux en T, Figure 7.

Figure 7 : Exemples de profils de feuilards.



La forme du profil traité a son importance en ce qui concerne la gestion des rinçages, elle conditionne la façon dont les liquides sont retenus, entraînés d'une cuve à l'autre. Les zones de plus grande rétention sont donc placées différemment selon le profil, comme le montre la Figure 8.

Figure 8 : Zones de rétention préférentielle sur les feuilards.



Qu'est-ce qu'une gamme ?

On appelle gamme de traitement l'ensemble formé du type de profil traité et des paramètres du traitement qui lui est appliqué (séquence des bains et rinçages, ampérage, vitesse de défilement, etc.)

Les bains de traitement et leurs fonctions de rinçage sont organisés en lignes. Comme le montre la Figure 9, le feuillard en place sur une ligne traverse toujours la même séquence de cuves, pourtant toutes les gammes effectuées sur une même ligne ne font pas appel à tous les bains ou rinçages. En fait, les cuves ne sont pas entièrement remplies comme le montre la Figure 10, seul le fond des bacs (ou bâches) contient la solution. Un petit réservoir (rétention) dans la partie haute de la cuve, que traverse le feuillard, est maintenu plein grâce à une pompe de relevage si le bain ou rinçage est nécessaire à la gamme. Des bavettes en matière plastique souple confèrent aux différents compartiments une étanchéité relative et participent à limiter l'entraînement depuis la cuve précédente et vers la cuve suivante.

Figure 9 : Schéma d'une ligne de traitement en continu

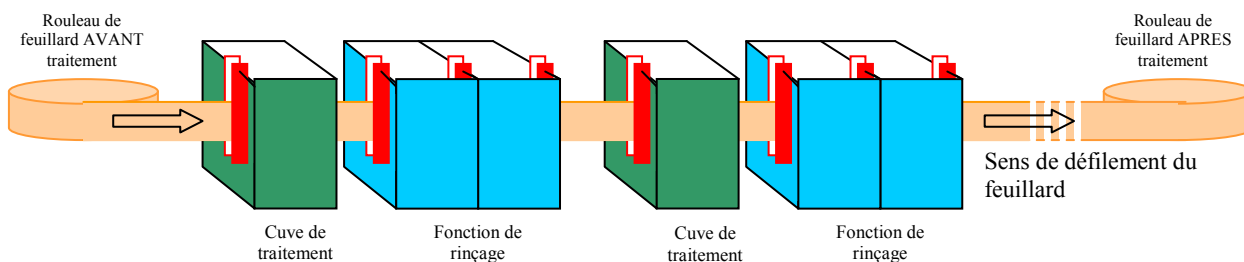
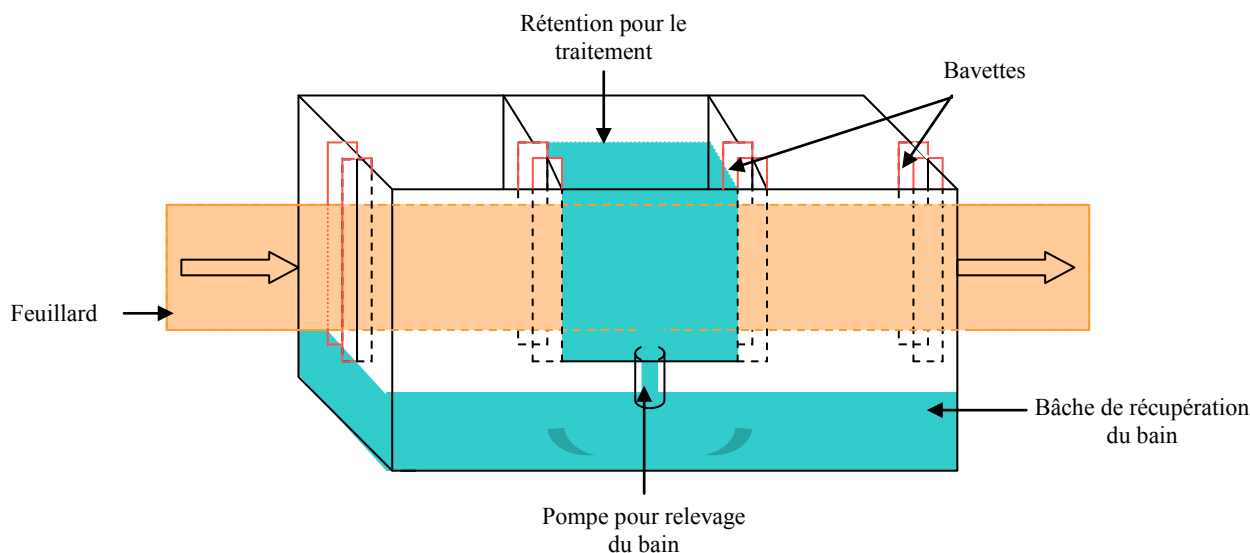


Figure 10 : Schéma d'une cuve de traitement en continu.

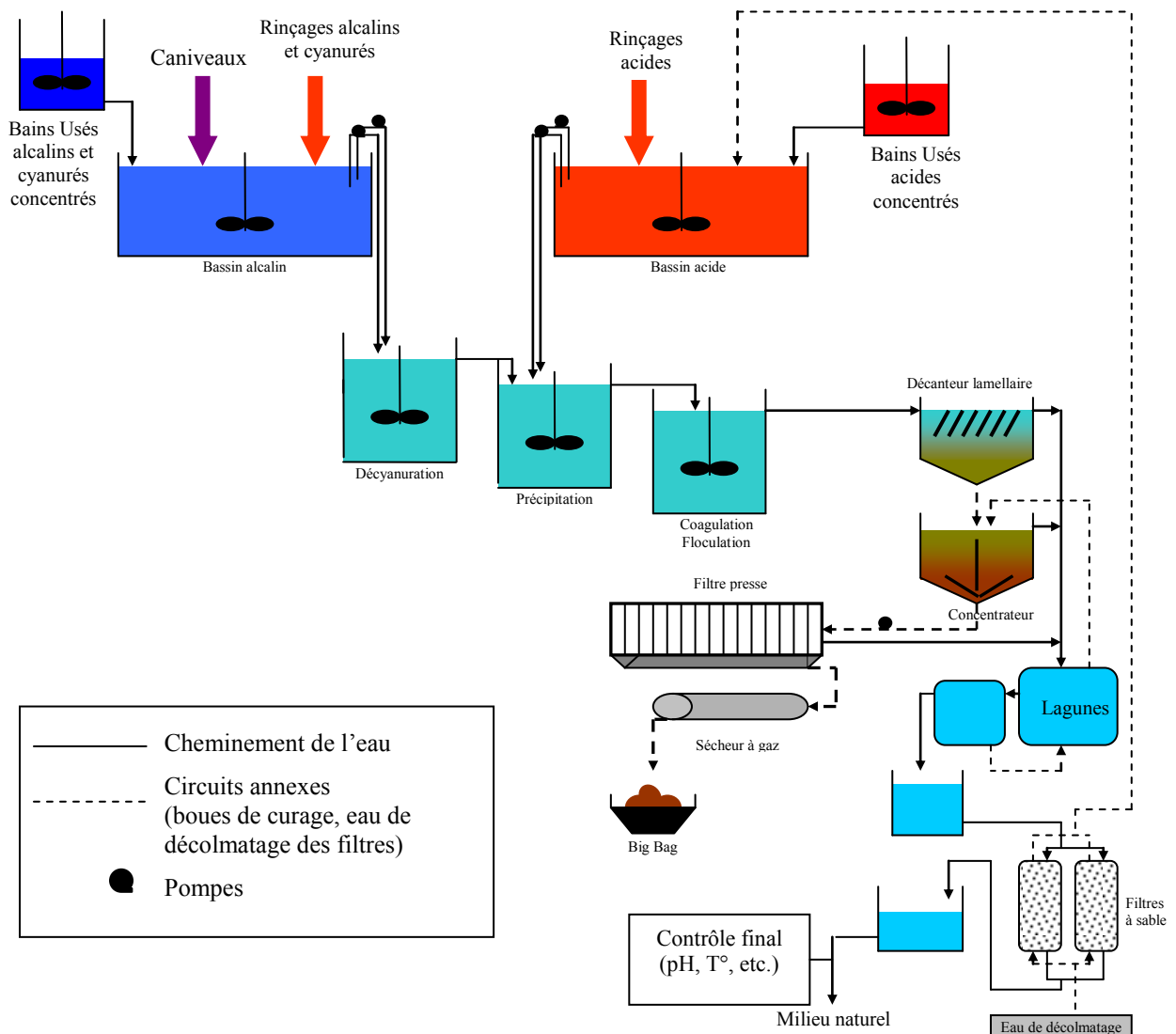


La ligne de traitement sur laquelle nous avons effectué l'ensemble de nos tests chez EDC est une chaîne d'argenture. Elle est constituée de six postes de traitement (bain et fonction de rinçage associée). Les trois premiers postes sont des prétraitements. Ils sont destinés à préparer la surface du feuillard à recevoir les dépôts, c'est à dire à la rendre parfaitement propre et lisse afin que le dépôt puisse être le plus homogène et adhérent possible, comme par exemple un dégraissage avec de la soude concentrée chaude, ou un décapage à l'acide sulfurique. Ensuite viennent les postes de nickelage, de cuivrage et enfin le dépôt d'argent.

III-1-ii Sa station de détoxification

Les effluents sortant des ateliers de EDC sont acheminés par un réseau séparatif vers la station d'épuration physico-chimique de l'entreprise, Figure 11. Les principaux polluants présents dans ces effluents sont : des cyanures, des métaux lourds, des fluorures, des sulfates, des phosphates, des nitrates, et des matières en suspension (MES).

Figure 11 : Schéma de la station de détoxification de EDC.



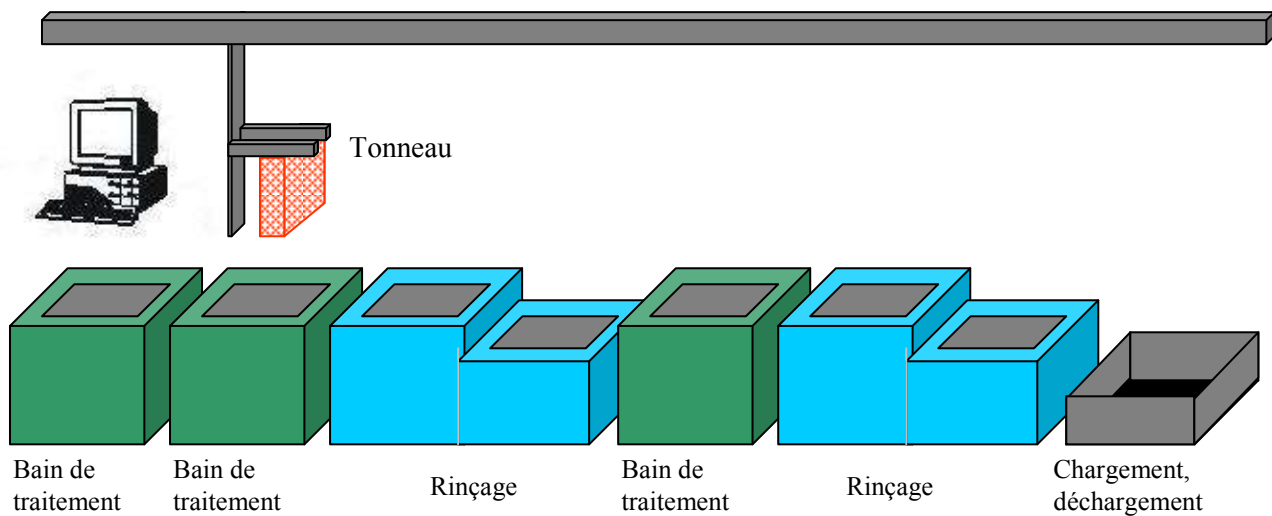
III-2 L'entreprise TST

III-2-i Les chaînes de traitement

Les pièces traitées sur les lignes que nous avons étudiées chez TST sont de petite taille. Elles sont contenues tout au long du traitement dans une armature grillagée appelée tonneau qui est manipulée par un robot entre les différents postes du traitement. La gamme de traitement détermine la séquence des bains et rinçages, l'égouttage et le temps de séchage entre les différents bains, etc. Le robot de manipulation est piloté par un ordinateur.

En considérant la Figure 12, il est aisé de s'imaginer que le tonneau ne passera pas obligatoirement par toutes les cuves (contrairement au feuillard traité en continu), et un bain ou rinçage pourra servir plusieurs fois pour une même gamme puisque des allers-retours du tonneau sont possibles. Néanmoins, il est important de constater que plusieurs postes de rinçage sont tout de même nécessaires car certains produits contenus dans les bains de traitement peuvent être incompatibles.

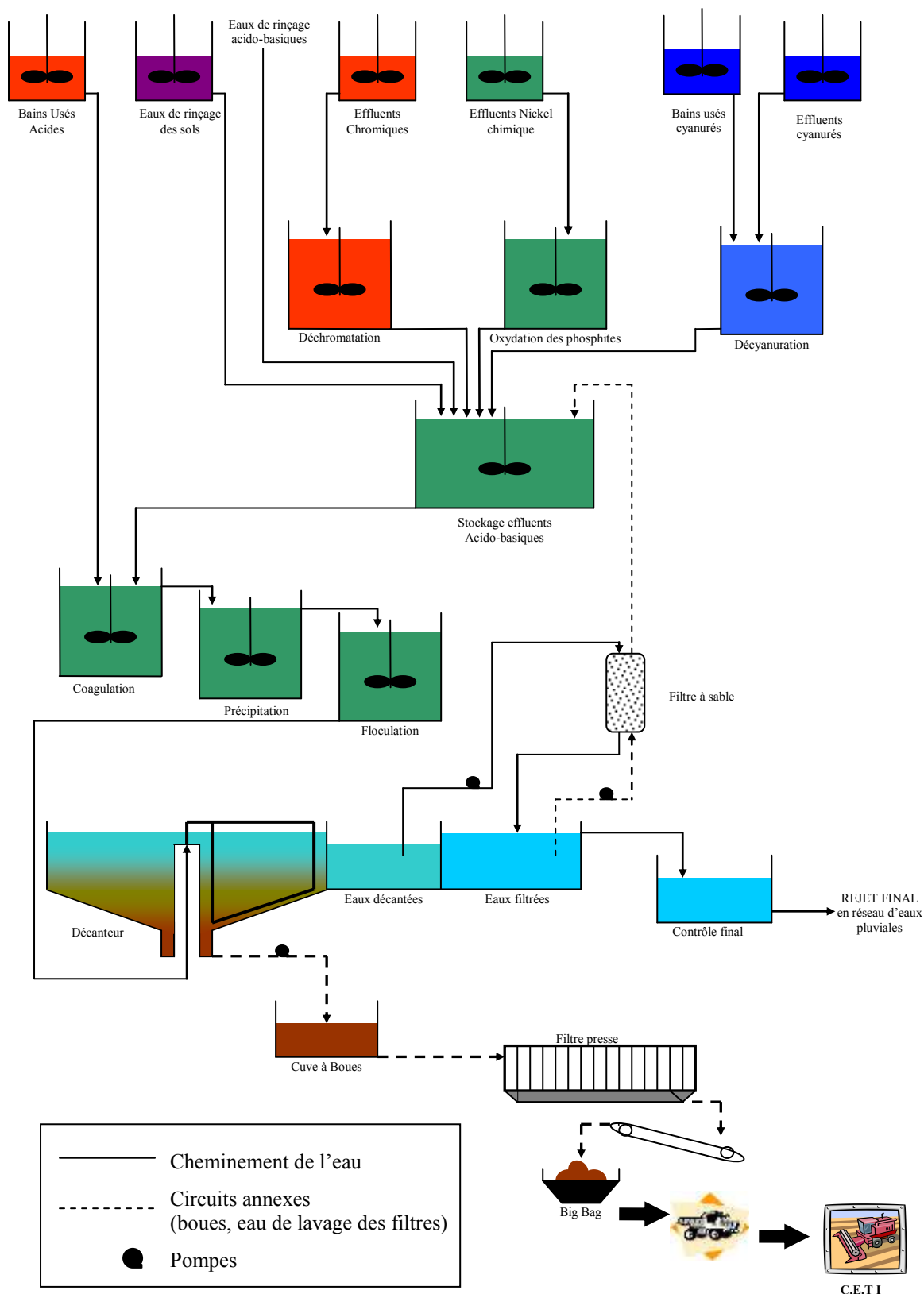
Figure 12 : Schéma d'une chaîne de traitement en tonneau.



III-2-ii Sa station de détoxication

Les effluents provenant des ateliers de TST contiennent principalement des cyanures, du chromeVI, des phosphites et hypophosphites, de l'ammoniaque, des métaux lourds et des MES. La Figure 13 montre un schéma de la station de détoxication qui traite ces effluents.

Figure 13 : Schéma de la station de détoxication de TST.



Les différents types d'effluents subissent les prétraitements adéquats avant d'être rassemblés dans une cuve de stockage tampon. Ainsi, les bains et eaux de rinçages issus de traitements cyanurés sont oxydés par de l'hypochlorite de sodium ; il en est de même pour les effluents sortant des traitement au "Nickel chimique" qui contiennent des phosphites, des hypophosphites et de l'ammoniaque ; enfin, les effluents chromiques passent par une étape de réduction au bisulfite de sodium.

Les eaux de rinçage des sols sont stockées dans une cuve particulière où l'opérateur effectue une analyse et un prétraitement manuel éventuel (réduction ou oxydation en fonction de la nature de l'effluent) avant de la vidanger vers le bassin tampon acido-basique.

CHAPITRE IV : LES QUESTIONS ETUDIÉES

IV-1 Origine des effluents

Les chaînes de dépôt électrolytique en voie aqueuse sont constituées d'une succession de bains de traitement, contenant des solutions aqueuses d'éléments chimiques actifs, associés à leur fonction de rinçage respective. Les effluents sortant de ces chaînes sont de deux types : les bains de traitement en fin de vie, et les eaux de rinçage. Un troisième flux de pollution moins importante doit être considéré, celui provenant de la maintenance dans les ateliers : nettoyage des sols, lavage des cuves, etc.

IV-1-i Les bains usés

Deux types de bains de traitement peuvent être distingués en fonction des flux polluants qu'ils provoquent :

- Les prétraitements : dégraissage, décapage, dépassivation-activation, polissage, qui préparent la pièce à recevoir les traitements et dépôts suivants.

Ils servent par exemple en galvanotechnique à éliminer de la surface toute substance pouvant diminuer l'adhérence du dépôt. Il convient alors de la débarrasser de toutes particules métalliques ou métalloïdiques ; des sels ; des oxydes et hydroxydes ; des carbures, sulfures, siliciures, etc. ; des corps gras ; des colles, encres, vernis, peintures. Les prétraitements permettent aussi d'obtenir des liaisons de type métallique entre le substrat et le dépôt, pour que l'adhérence soit maximale, [Lacourcelle 96].

Ces bains sont de manière générale composés d'acides ou bases très concentrés (soude, acide sulfurique, acide chlorhydrique, etc.) et ils contiennent en fin de vie tous les polluants dont ils ont débarrassé les pièces (*e.g.* particules métalliques en suspension, graisses flottantes).

- Les bains de revêtement de surface : dorure, argenture, étamage, zingage, cadmiage, cuivrage, nickelage, chromage, etc. ; et les bains de conversion : phosphatation, anodisation, sulfuration, etc.

Ils contiennent en grandes quantités les matériaux d'apport ainsi que divers additifs destinés à favoriser l'efficacité ou un aspect particulier du dépôt. Ils peuvent être fortement acides ou basiques, et parfois cyanurés.

Ces bains lorsqu'ils sont usés, c'est-à-dire qu'ils ne permettent plus d'assurer un traitement de qualité, ou lors d'un changement de gamme, sont rejetés pour être détoxiqués dans la station d'épuration.

Ces vidanges sont des phénomènes ponctuels dont la fréquence varie en fonction de l'activité de l'atelier. Elles provoquent une arrivée massive de polluants à la station en un laps de temps réduit, car ces bains sont très concentrés en ions métalliques ainsi qu'en cyanures pour certains ou en chrome hexavalent pour d'autres, ce qui peut perturber le traitement de détoxification. C'est pourquoi ces effluents sont stockés dans des cuves dédiées, en fonction de leurs caractéristiques chimiques (acides, bases, présence de cyanures, de chrome, etc.) puis réinjectées progressivement dans les cuves de traitement spécifique appropriées.

Cette pratique permet de maintenir un flux de pollution homogène en entrée de station, donc elle favorise l'efficacité de la détoxification.

IV-1-ii Les rinçages

Pourquoi rincer ?

En traitement de surface, le rinçage des pièces entre les différents bains de dépôt est une étape très importante à la fois pour assurer la qualité du produit fini mais aussi pour éviter une rapide pollution des bains successifs par ceux qui les précèdent, [Laforest 99]. Cette pollution est due au phénomène d'entraînement, c'est à dire au fait que du liquide reste sur la pièce à la sortie de la cuve de traitement. Il existe deux explications possibles à ce phénomène : d'une part le liquide peut être piégé à cause de la forme des pièces (concavités, alvéoles ou moulures) ; et d'autre part un fin film de liquide persiste sur l'ensemble de la pièce du fait de sa tension de surface.

Les résidus de bain restant sur les pièces peuvent par exemple conduire à ce que le dépôt métallique ne soit pas homogène ou encore endommager la surface. Pour l'éviter, il est nécessaire de rincer d'une façon suffisante, ce critère de suffisance étant lié au type de traitement et au niveau de qualité visé. Le rinçage a pour effet de diluer la solution entraînée, permettant ainsi de diminuer son agressivité vis à vis du support, de stopper les réactions et de prévenir les risques de détérioration pour le bain suivant. Pour évaluer l'efficacité d'un rinçage, un rapport de dilution (Rd) est déterminé entre le liquide entraîné en sortie de bain et celui après le rinçage, Eq. 1. Le rapport de dilution est défini comme le rapport de la concentration d'une espèce chimique dans le bain de traitement et de sa concentration dans le rinçage considéré.

$$Rd = \frac{Ci_B}{Ci_R} \quad \text{Eq. 1}$$

où Ci_B et Ci_R représentent respectivement les concentrations de l'espèce chimique i dans le bain et dans le rinçage considérés

Selon le type de traitement qui suit, un seuil de rapport de dilution doit être atteint pour que le rinçage soit considéré comme efficace. Par exemple, il est admis qu'avant un bain peu sensible comme un dégraissage ou un décapage un rapport de dilution compris entre 500 et 1 000 est suffisant. Par contre entre deux bains de dépôt il sera essentiel d'atteindre un rapport de dilution compris entre 5 000 et 10 000. Enfin, si le dernier bain de traitement avant séchage est autocatalytique, c'est à dire si ses composants peuvent continuer à être actifs en absence d'eau, un rapport de dilution supérieur à 10 000 sera indispensable, [Lacourcelle 96].

Comment connaître le rapport de dilution ?

De façon rigoureuse, le calcul d'un rapport de dilution requiert la mesure des concentrations dans le bain de traitement et dans le rinçage d'au moins une espèce chimique caractéristique du bain, c'est-à-dire un élément dont la teneur dans l'eau brute alimentant le rinçage est négligeable devant sa teneur dans le rinçage et *a fortiori* dans le bain. Les manipulations nécessaires pour déterminer le rapport de dilution par cette méthode sont inapplicables en conditions industrielles car elles impliquent un protocole différent pour chaque bain (l'espèce caractéristique étant spécifique du traitement) et sont très fastidieuses.

Mais les bains de traitement de surface, et particulièrement les bains de galvanoplastie, contiennent majoritairement des espèces chimiques sous forme ionique qui sont à la base des procédés d'électrodéposition. Ces bains ayant la capacité de conduire le courant, il est par conséquent possible de mesurer leur conductivité. La conductivité est une grandeur caractéristique du bain qui dépend de sa concentration ionique. Elle permet, à l'aide d'abaques, de déterminer le rapport de dilution par une mesure directe, simple et rapide (voir Partie 2, II-1).

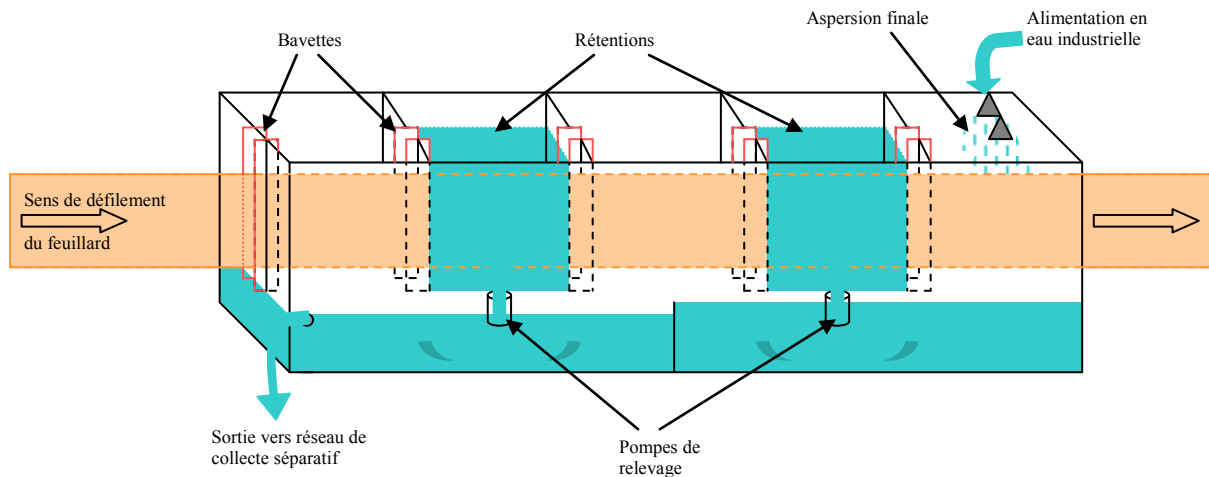
Qu'est-ce qu'une fonction de rinçage ?

La fonction de rinçage est l'ensemble des rinçages intervenant après un bain de traitement et avant le bain suivant (ou le séchage en fin de gamme). Elle est constituée d'un ou plusieurs rinçages successifs, ils peuvent être de même type ou différents. La fonction de rinçage (séquence et types de rinçages) dépend à la fois du traitement qui précède et de celui qui suit car c'est lui qui impose le rapport de dilution à atteindre.

Il existe principalement deux grands principes de rinçage qui sont l'immersion et l'aspersion. Les différents types de rinçages par immersion sont caractérisés par le mode de renouvellement de l'eau : les rinçages morts ne sont jamais renouvelés et les rinçages courants sont alimentés en permanence. Afin de rationaliser la consommation en eau au niveau des fonctions de rinçage, les industriels ont de plus en plus recours aux rinçages de types cascade qui permettent d'utiliser plusieurs fois la même eau en faisant cheminer les pièces à contre-courant. Ainsi pour une même qualité de rinçage, la quantité d'eau consommée diminue si le nombre d'étages augmente, [Laforest 99].

Les fonctions de rinçages que nous avons étudiées chez EDC sont de type immersion en cascade double, avec une aspersion finale. La particularité de ces rinçages vient du principe même du traitement de surface sur feuillard. En effet, comme pour les bains de traitement, le feuillard traverse les cuves de rinçages en continu, Figure 14. Ces cuves sont donc très spécifiques, et les "bavettes" servant à confiner les liquides jouent un rôle important dans la maîtrise de l'entraînement mais peuvent aussi nuire à la qualité du traitement de surface en provoquant des rayures sur le feuillard.

Figure 14 : Rinçage cascade en continu chez EDC.



Comme le montre la Figure 14, les cuves de rinçage en continu sont alimentées au niveau de l'aspersion finale, c'est donc avec de l'eau propre que se fait le dernier rinçage. Puis l'eau est relevée depuis le fond de la cuve par une pompe vers un compartiment traversé par le feuillard qui lui est rincé ici pour la seconde fois, elle se charge en polluants apportés par l'entraînement. Par débordement, cette eau se déverse de la première cuve vers la seconde, ou une pompe la remonte vers le compartiment du premier rinçage. La bande à son entrée dans le rinçage est immergée dans une eau qui a déjà servi deux fois, ce qui n'est pas gênant puisque la concentration en polluant de cette eau est négligeable devant celle de la solution apportée par le feuillard.

Les rinçages que nous avons observés sur les chaînes de traitement par voie aqueuse chez TST sont principalement des rinçages par immersion de tonneau en cascades doubles et triples. Les principes et modèles concernant ce type de rinçages ayant été largement traités dans la bibliographie, ils ne seront pas abordés plus avant dans notre étude. Nous renvoyons les lecteurs intéressés à la thèse de V. Laforest [Laforest 99], ainsi qu'à l'article de J.B. Mohler [Mohler 82].

Quels types d'effluents génèrent les rinçages ?

Les rinçages courants provoquent un flux d'effluents relativement constant vers la station de détoxification. Ces eaux sont faiblement concentrées mais leurs caractéristiques physico-chimiques sont les mêmes que celles du bain qui précède. Elles sont donc acides ou basiques, parfois cyanurées ou chargées en chrome VI, etc., et doivent donc subir les traitements spécifiques adéquats avant de pouvoir être mélangées entre elles.

Les évacuations des cuves de rinçages sont directement branchées sur un réseau séparatif qui permet d'effectuer le tri nécessaire à la source et achemine ces effluents en flux continu jusqu'à la station d'épuration.

IV-1-iii Les eaux de nettoyage des ateliers

Les opérations de maintenance des chaînes comme le renouvellement des bains ou les changements de gamme par exemple génèrent aussi de façon ponctuelle des effluents dilués provenant du nettoyage des cuves. Leurs caractéristiques chimiques sont connues puisque ce sont celles du bain vidangé, mais ils contiennent en plus des matières solides résultant de l'accumulation au cours du temps de dépôts au fond des cuves. Ces eaux usées sont déversées dans le réseau adéquat qui les emmène jusqu'à la station.

En outre, les égouttures, les déversements accidentels de produits sur le sol, etc., sont rincées périodiquement. Les effluents résultant de ces opérations de nettoyage des sols ne sont pas faciles à caractériser du point de vue physico-chimique, donc leur envoi en station nécessite quelques précautions. Différentes procédures sont possibles en fonction des risques éventuels, nous ne présenterons ici que celles utilisées par nos deux partenaires industriels.

Les “caniveaux” chez EDC

Dans les ateliers de traitement de surface de EDC, le seul polluant représentant un danger important en cas de mélange est le cyanure. Le choix a donc été fait d'envoyer les eaux de nettoyage vers le traitement de décyanuration par l'intermédiaire d'un réseau de caniveaux qui sillonne les ateliers.

Le risque avec un tel système est que des résidus cyanurés se déposent dans les caniveaux. Or si une cuve d'acide se déverse accidentellement sur le sol, son contenu ruissellera jusqu'aux caniveaux où le contact avec les dépôts cyanurés pourra dégager de l'acide cyanhydrique à travers les ateliers, mettant ainsi en danger les ouvriers.

La cuve de stockage chez TST

L'entreprise TST utilise des procédés de traitement de surface qui génèrent plusieurs types de polluants à traiter spécifiquement. Il n'est donc pas possible de diriger les eaux de rinçage des sols vers l'un des traitements chimiques *a priori* (décyanuration, déchromatation ou oxydation des phosphites). Il existe donc au sein de la station une cuve destinée à recevoir ces effluents indéterminés dans l'attente d'une analyse manuelle. L'opérateur de la station doit effectuer les tests permettant de spécifier le type de traitement nécessaire. Cette cuve est équipée de moyens d'injection de tous les réactifs utiles.

L'inconvénient de cette procédure est qu'elle monopolise l'attention de l'opérateur pendant un laps de temps important, et qu'elle exige de sa part un certain niveau de qualification.

IV-2 Les traitements chimiques de détoxication

Les eaux usées sortant des ateliers de productions arrivent à la station d'épuration par le réseau séparatif. Chaque effluent doit être traité en fonction du type de pollution qu'il contient.

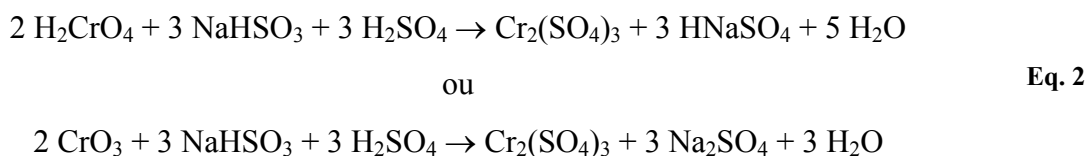
Nous nous sommes plus particulièrement intéressés dans cette première approche aux traitements des eaux cyanurées et chromatées et à l'élimination des métaux lourds car ce sont les polluants qui posent les plus gros problèmes en matière d'environnement.

Il n'est pas question ici de dresser une liste exhaustive des différents traitements existants mais de donner au lecteur un aperçu des techniques les plus couramment rencontrées dans l'industrie du traitement de surface.

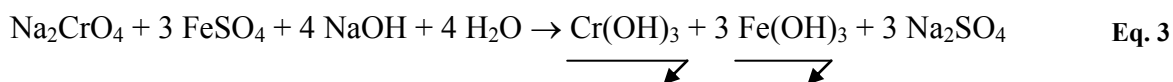
IV-2-i La déchromatation

Le chrome est un élément chimique dont les effets néfastes sur l'environnement et la santé sont notoires, mais c'est un élément à multiples facettes. Plusieurs publications permettent de mieux comprendre les comportements physiques et chimiques variables selon l'état d'oxydation, et donc les effets des différentes formes du chrome, [Dhanpat Rai 87], [Richard 91], [Krishnamurthy 94]. En effet, seuls sont considérés comme très toxiques les composés du chrome VI : le trioxyde de chrome CrO_3 (également appelé anhydride chromique), les dichromates (ou bichromates) de sodium et de potassium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ et $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) sont classés T^+ (très toxiques). Les composés du chrome III eux ne sont pas considérés comme toxiques pour l'homme et pour l'environnement, de même que le chrome métal.

La réduction du chrome hexavalent par le bisulfite de sodium, Eq. 2, est très répandue (notamment dans l'industrie du traitement de surface) et bien connue depuis très longtemps. Elle est présentée dans la plupart des ouvrages généraux sur le traitement chimique des effluents, [Rigaud 98]. C'est la technique utilisée chez TST.

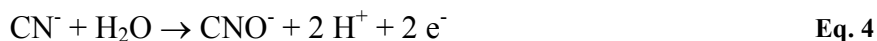


Par contre, la réduction du chrome VI par les ions ferreux, Eq. 3, moins courante, est à l'origine de nombreux articles, qui s'intéressent plus particulièrement à la cinétique de la réaction ainsi qu'aux effets de différents paramètres du milieu (pH, oxygène dissous) [Eary 88], [Fendorf 96], [Buerge 97], [Schlautman 01]. Les boues produites par cette technique sont très volumineuses (du fait de la formation d'hydroxyde de fer en plus des hydroxydes de chrome).



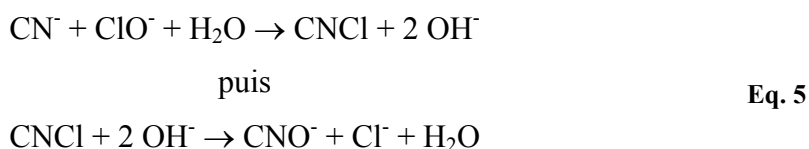
IV-2-ii La décyanuration

La dangerosité des cyanures tant pour l'homme que pour l'environnement pousse à s'intéresser de près à leur destruction. Leur traitement se fait en règle générale par oxydation en cyanates, Eq. 4, qui sont peu toxiques et sont aisément décomposés dans le milieu naturel pour libérer de l'azote et du dioxyde de carbone.



Différentes techniques d'élimination des cyanures par méthodes oxydatives sont couramment décrites, dans des publications émanant le plus souvent du milieu industriel [Henry 71], [Zumbrunn 71], [Zumbrunn 73]. Les procédés mettant en jeux des produits peroxydés, seuls ou couplés avec des rayonnements UV, sont beaucoup plus récents et de nombreux brevets d'invention protègent ces techniques depuis les années 70, ce qui complique considérablement la recherche d'informations précises concernant les mécanismes réactionnels notamment [Heidenreich 71], [Mathre 71], [Fisher 74], [Zumbrunn 2/69], [Zumbrunn 3/69].

Le traitement à l'eau de javel (hypochlorite de sodium) est le plus répandu, c'est notamment la technique appliquée chez TST. La réaction d'oxydation des cyanures en cyanates s'effectue en deux étapes, Eq. 5, dont l'intermédiaire réactionnel est le chlorure de cyanogène CNCl qui est un gaz extrêmement toxique. Les conditions de pH notamment, mais aussi une exothermicité importante peuvent être la cause d'un dégazage de CNCl. Les conditions de la réaction doivent donc être rigoureusement surveillées. Elles sont considérées comme favorables à une bonne décyanuration si le pH est maintenu au dessus de 12 et si la concentration entrant en cyanures est inférieure à 2 g/L, [Lacourcelle 96].



Depuis les années 90, la décyanuration par les produits peroxydés est présentée comme une meilleure alternative à l'hypochlorite de sodium [Struckul 92], [Tschiri 94], [Jones 99]. En effet, elle permet de s'affranchir à la fois des risques (aucun composé intermédiaire de la réaction n'est toxique) et du rejet de sels chlorés dans le milieu récepteur. L'entreprise EDC par exemple a choisi d'expérimenter un procédé de décyanuration au peroxyde d'hydrogène, Eq. 6.



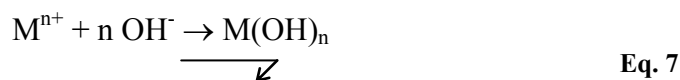
Néanmoins, les limites de cette technique sont situées à deux niveaux. D'une part dans la difficulté de réguler les procédés, du fait de l'absence de paramètre "facilement" mesurable indiquant la progression de la réaction [Weisz 76], [Goedecke 79]. D'autre part, l'effet catalytique ou inhibiteur des ions métalliques sur l'activité et la décomposition du peroxyde d'hydrogène est très souvent évoqué dans la littérature, mais assez peu développé [Leahy 90], [Gallard 99].

De plus, des difficultés pour le stockage sont liées à la stabilité et à la dangerosité du peroxyde d'hydrogène, [Solvay Interlox 01]. En effet, les solutions commerciales pures de peroxyde d'hydrogène sont stables mais une contamination même très faible par un métal ou un sel métallique (quelques ppm) suffit à provoquer une décomposition rapide. L'élévation de la température, la lumière, et les pH supérieurs à 5 favorisent aussi la décomposition. Le peroxyde d'hydrogène est fortement corrosif et donc toute exposition directe est dangereuse (contact avec la peau, les muqueuses, les yeux, ingestion, inhalation, etc.) Bien qu'il ne soit ni inflammable ni explosif lui-même, le peroxyde d'hydrogène peut provoquer ou aggraver les risques d'incendie car c'est un comburant puissant. Si un résidu de peroxyde d'hydrogène sèche sur une matière organique combustible comme le coton (blouses, bleus de travail), le papier, le bois, le cuir, il peut en provoquer une ignition spontanée. Le dégagement d'oxygène par décomposition du peroxyde d'hydrogène peut provoquer un éclatement de son container par surpression ou entretenir un incendie voisin.

IV-2-iii La précipitation des métaux

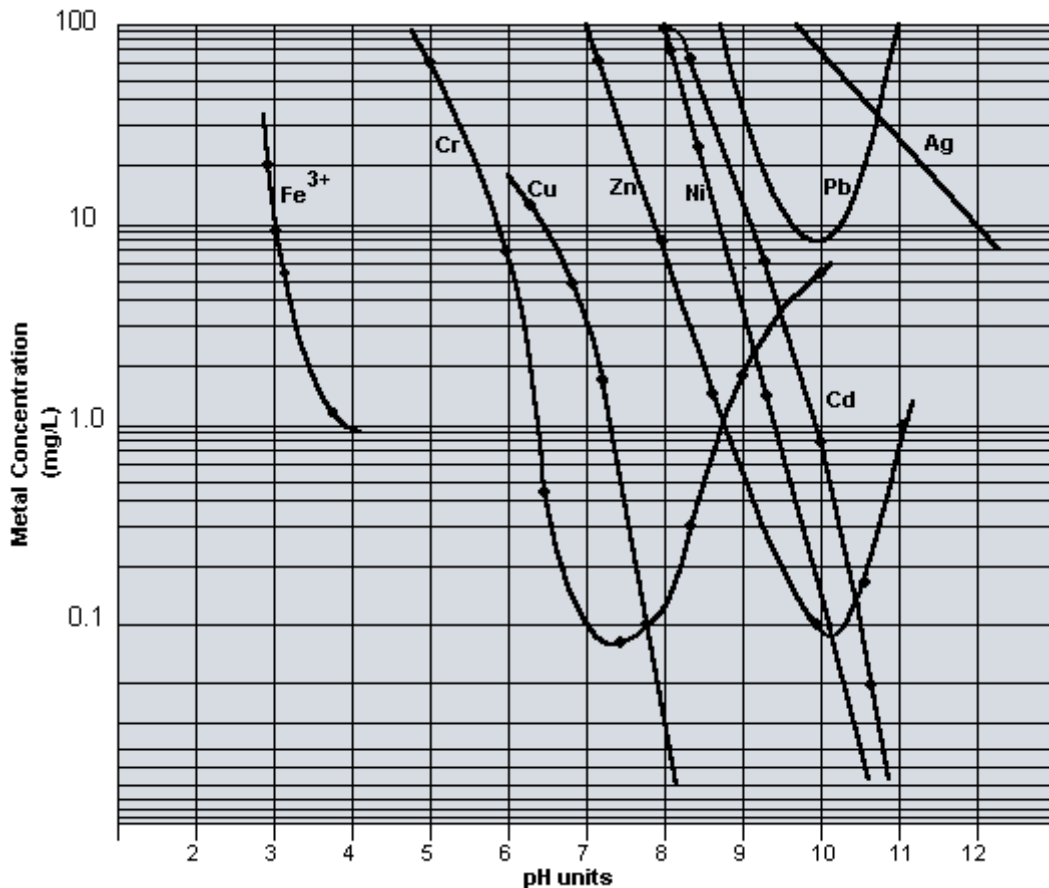
L'élimination des métaux lourds de la phase aqueuse est une étape importante du traitement des effluents issus du traitement de surface. Elle fait appel à la propriété chimique des cations métalliques de former des précipités insolubles en se complexant avec les anions hydroxydes. Ces précipités constituent alors une phase solide en suspension dans l'eau, qui peut être séparée de la phase aqueuse (par exemple par décantation).

Le procédé consiste donc à ajouter à l'effluent à traiter une base forte, source d'ions OH^- . Les réactifs les plus couramment utilisés sont la soude NaOH et la chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'Eq. 7 présente la réaction qui a lieu entre le cation d'un métal M et les ions hydroxydes.



La solubilité des précipités d'hydroxyde varie en fonction de l'élément métallique ainsi que du pH de la solution, Figure 15. Dans le cas général, la solubilité de la plupart des hydroxydes métalliques décroît quand le pH augmente, jusqu'à une valeur minimale appelée le point isoélectrique. A partir de ce point, la solubilité peut croître de nouveau du fait des propriétés amphotères des complexes hydroxydes.

Figure 15 : Courbes de solubilité des hydroxydes métalliques en fonction du pH (en solutions monométalliques)



source : http://www.hofflandenv.com/img/pic_precipitation1.gif

Avantages de la précipitation des hydroxydes

Ce procédé est aisé à mettre en œuvre et son contrôle est lui aussi facile puisqu'il consiste en une simple régulation du pH. C'est une technique bien connue et maîtrisée dans le secteur industriel. De plus, le faible coût des réactifs est aussi un critère important dans le choix de cette méthode par les industriels.

Inconvénients de la précipitation des hydroxydes

Les hydroxydes précipités ont tendance à être de nouveau dissous sous forme de complexes ioniques si le pH varie. De plus, le pH optimal de précipitation est différent pour chaque espèce métallique, il est donc difficile de traiter les effluents contenant un mélange de nombreux métaux. Il faudra dans ce cas chercher le meilleur compromis en fonction des espèces présentes. Enfin, la précipitation des hydroxydes peut être gênée par la présence d'agents complexants ou chélatants comme par exemple l'EDTA, les cyanures, les citrates ou encore les tartrates.

Par ailleurs, le chrome VI ne peut pas être insolubilisé par cette méthode, néanmoins, si elle est précédée d'une déchromatation, le chrome III peut, lui, être éliminé sous forme d'hydroxyde.

IV-2-iv La neutralisation

Les effluents issus du traitement de surface ont des pH extrêmes, basiques ou acides selon les cas. Pour être en conformité avec la législation, ils doivent donc être neutralisés avant rejet afin que leur pH soit stabilisé entre 6,5 et 9 [Arrêté 85].

Le principe de cette neutralisation est une régulation du pH. Il s'agit d'injecter des réactifs, un acide ou une base selon le besoin, de façon à ramener la valeur du pH proche d'une consigne. La diversité des procédés concerne surtout le choix des réactifs: acide sulfurique, dioxyde de carbone, soude, lait de chaux, etc. [Shinsky 96]. Cette opération est généralement automatisée, mais dans certains cas, en fonction des procédés utilisés en amont dans la station, elle peut ne nécessiter qu'une surveillance et des interventions ponctuelles de l'opérateur.

Une technique relativement récente utilisant l'injection de dioxyde de carbone à l'état gazeux pour la régulation acide des effluents alcalins peut être utilisée aussi bien pour les différentes mises à pH tout au long du traitement que pour la neutralisation finale. Ce procédé met en jeu des processus physiques et chimiques complexes tels que la solubilité et les équilibres carboniques, [Legrand 81], [Podhorecki 87], [Weisenberger 96], [MinEFI 97], [Volland 00], [Roux 01].

IV-3 Automatisation industrielle

IV-3-i Automatisation du traitement de surface

En premier lieu, les traitements de surface peuvent être effectués manuellement, c'est à dire qu'un opérateur déplace les pièces à traiter d'une cuve à l'autre. Cette méthode ne peut évidemment concerner que de très petites séries ou des traitements très spécifiques.

Par ailleurs, pour des séries de taille moyenne, notamment dans le cas où le traitement de surface est intégré dans une entreprise dont ce n'est pas l'activité principale, il peut être semi-automatisé. Dans ce cas un opérateur se déplace en actionnant un palan pour le transfert des pièces de cuve en cuve, [Lacourcelle 96].

Mais dans la plupart des cas les traitements de surface sont entièrement automatisés. Un robot manipulateur effectue les opérations de transfert, d'égouttage, etc., selon une séquence préprogrammée définie pour chaque gamme de traitement.

IV-3-ii Automatisation des rinçages

Dans le cas des procédés discontinus (en tonneau ou à l'accroche), l'alimentation en eau des rinçages est en général asservie à l'arrivée des pièces à rincer. C'est donc le même automate qui gère le robot de manipulation et les vannes d'alimentation des rinçages. La mesure de la conductivité n'est alors qu'un critère d'évaluation de la qualité et de l'efficacité du rinçage.

Pour les procédés de traitement en continu par contre, il n'existe pas d'événement susceptible d'être utilisé comme déclencheur et les rinçages sont alimentés en permanence. Dans ce cas, la mise en place d'une mesure en continu de la conductivité dans les rinçages est intéressante. Elle permet de commander l'alimentation en eau propre seulement lorsqu'elle est nécessaire, c'est à dire quand la mesure de conductivité dépasse un seuil correspondant au rapport de dilution souhaité. Cette opération peut conduire à des économies d'eau en plus de l'amélioration de la qualité et de l'efficacité du rinçage.

IV-3-iii Automatisation de la station d'épuration

Les stations d'épuration industrielles sont, dans le cas général, entièrement automatisées. Les contraintes posées par le caractère agressif des effluents, ainsi que la faible valeur ajoutée de l'épuration pour l'entreprise impliquent que les systèmes en place doivent être à la fois performants, robustes, et nécessiter une maintenance minimale pour ne pas mobiliser trop de personnel.

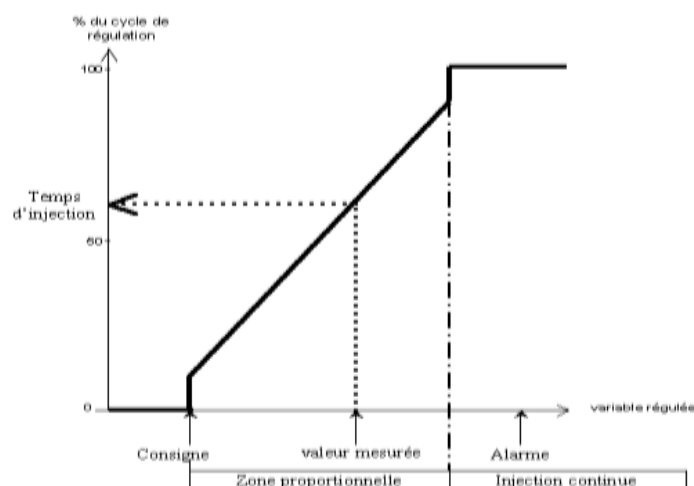
Les méthodes de suivi et de régulation les plus communément mises en œuvre concernent par conséquent des grandeurs physiques ou chimiques faciles à mesurer telles que le pH, le potentiel redox, la température ou encore la pression.

La régulation d'une variable chimique par exemple peut se faire selon trois principes :

- La variable chimique doit être maintenue en dessous d'une valeur consigne, exemple : le pH dans le réacteur de déchromatation doit être inférieur à 2 ;
- La variable chimique doit être maintenue au dessus d'une valeur consigne, exemple : la teneur en peroxyde d'hydrogène doit rester supérieure à 100 ppm dans le réacteur de décyanuration ;
- La variable chimique doit être maintenue entre deux valeurs consignes, exemple : le pH final doit se situer entre 6,5 et 9.

Les contrôleurs industriels utilisés chez EDC sont de type proportionnel (marque Yokogawa®). Leur intérêt tient dans la simplicité de leur configuration et la robustesse de leur fonctionnement. Leur principe est de commander l'injection d'un réactif pendant un laps de temps proportionnel à l'écart entre la valeur mesurée du paramètre régulé et une valeur consigne, Figure 16. Le détail du fonctionnement de ces régulateurs sera donné dans la troisième partie.

Figure 16 : Schéma de fonctionnement d'un contrôleur de type industriel



Chez TST, le matériel de contrôle est de type proportionnel-intégral (PI) mais tous les régulateurs sont paramétrés avec un coefficient proportionnel (KT) fort et un coefficient intégral (TI) nul, Figure 17, donc seule la régulation proportionnelle est réellement sollicitée. Le fonctionnement d'un régulateur PI sera détaillé en troisième partie.

Figure 17 : Paramètres des contrôleurs PI chez TST
(copie d'écran de la station de contrôle)

REGULATEUR	KT	TI
Régulation PD101 01	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD101 02	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD101 03	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD102 01	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD102 02	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD102 03	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD103 01	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD104 01	0900 % + -	0000 Sec + -
Régulation PD104 02	0796 % + -	0000 Sec + -
Régulation ECV203 01	1000 % + -	0000 Sec + -
Régulation ECV204 01	1000 % + -	0000 Sec + -

IV-4 Le rôle des opérateurs

IV-4-i Sur les chaînes de traitement de surface

Les chaînes étant majoritairement automatisées, les interventions des opérateurs sont ponctuelles au cours du traitement de surface. Dans le cas de traitements en tonneau ou à l'accroche, il s'agit principalement du montage et démontage des pièces, et pour le traitement de feuillard du remplacement et raboutage de bande. Des actions préventives ou curatives sur les bains ou sur les pièces peuvent éventuellement s'avérer nécessaires afin de maintenir la qualité du traitement.

Entre les différentes gammes mais aussi parfois en cours de traitement, il faut vidanger et rincer les cuves de traitement avant d'y monter les bains neufs. Ces opérations demandent certaines précautions, car il est important par exemple que les bains usés soient déversés dans le bon dépotage afin de pallier les risques de réactions intempestives dangereuses mais aussi éviter d'altérer l'efficacité de la détoxification en station.

La maintenance des chaînes en général nécessite donc une bonne connaissance du poste de la part de l'opérateur car une formation trop rapide ou superficielle fait encourir des risques aussi bien au niveau de la qualité des traitements que de la santé de l'opérateur lui-même et de ceux qui travaillent avec lui.

IV-4-ii Dans la station d'épuration

En fonctionnement normal

Au cours de l'exploitation de la station de détoxification, les opérateurs sont chargés de la maintenance habituelle comme le réapprovisionnement des différents réactifs, l'entretien des sondes et capteurs, etc. Ils ont aussi à leur charge la surveillance du rendement épuratoire de la station et de la conformité avec la législation des rejets en sortie. Ils effectuent les analyses et tiennent les registres d'auto-surveillance.

Ils doivent en outre surveiller les automates et, si besoin est, modifier les paramètres des régulateurs afin d'optimiser le traitement. Ces opérations demandent un certain savoir-faire et une bonne connaissance du comportement général de la station, car toute modification du fonctionnement d'une cuve se répercute systématiquement sur les cuves en aval du fait du traitement au fil de l'eau.

En cas d'incident

Les incidents susceptibles d'altérer le fonctionnement de la station ont principalement deux origines : la casse matérielle (*e.g.* casse du bras d'un agitateur, supprimant tout effet de mélange dans la cuve touchée) et l'erreur humaine au niveau du dépotage des effluents (*e.g.* déversement d'un bain usé dans une mauvaise cuve de stockage).

Les opérateurs intervenant en station doivent savoir gérer ces situations de crise car la détoxification ne doit jamais s'arrêter, au risque de devoir stopper la production en amont ce qui n'est pas acceptable. Ils doivent être à même de détecter et identifier l'incident afin de maintenir une efficacité de traitement suffisante.

ZOOM SUR L'EAU DANS L'INDUSTRIE DES TRAITEMENTS DE SURFACE EN FRANCE

Dans cette première partie, un éventail des nombreuses questions qui entourent la problématique de gestion et d'épuration de l'eau dans les entreprises de traitement de surface en France a été présenté. Un panorama de ses implications sur l'environnement, tant humain que naturel, a été décrit.

Ainsi nous avons abordé le cadre socio-économique de l'industrie des traitements de surface sur le territoire français, et le contexte réglementaire français et européen ayant trait à la protection de l'environnement et à la gestion de l'eau. Les usages de l'eau et les caractéristiques des effluents produits par les procédés de production en traitements de surface ont aussi été rappelés, tandis que les techniques de détoxification et de supervision de l'épuration ont été évoquées pour être détaillées plus loin dans cette étude.

Cette partie nous a en outre permis de présenter les caractéristiques et particularités dans leur domaine de deux entreprises de traitement de surface françaises qui ont collaboré à notre étude. Elles nous ont permis d'acquérir dans leurs locaux (ateliers, stations d'épuration, laboratoires) les connaissances et données nécessaires à la validation de notre travail. La présentation de ces connaissances récoltées sur le terrain et au cours d'expériences en laboratoire fait l'objet de la prochaine partie.

DEUXIEME PARTIE :

ACQUISITION DE CONNAISSANCES

CHAPITRE I : ACQUISITION ET TRAITEMENT DES DONNEES NUMERIQUES

D'une manière générale, la supervision des procédés en traitement de surface, que ce soit au niveau de la production ou de l'épuration, est gérée par des automates. Pour l'interface avec les opérateurs, ces automates sont reliés à un système informatique de type PC (Personal Computer). Ce système permet l'affichage en temps réel des paramètres de contrôle du processus, ainsi que leur acquisition et stockage sous forme numérique.

Les logiciels permettant cet archivage de données sont en général de type propriétaire⁹, et diffèrent d'une entreprise à l'autre. Ainsi une étape préliminaire de notre projet a été de décoder et d'extraire les données pertinentes pour nos objectifs d'analyse du comportement du processus et de simulation. Afin de les rendre exploitables quels que soient le système d'exploitation et le logiciel utilisés, nous avons effectué une mise en forme des données en format texte (ASCII).

I-1 Détermination de l'encodage

I-1-i Données de EDC

Soixante-sept grandeurs¹⁰ (variables et paramètres)¹¹ de suivi du fonctionnement de la station de détoxification des effluents de EDC sont enregistrées toutes les dix secondes, Annexe 1. Elles sont archivées chacune sous la forme d'un jeu de données journalier suivant une structure particulière, dans un fichier encodé en binaire.

Une première visualisation du code binaire composant l'un de ces jeux de données avec l'éditeur FxEdit, [www.gregorybraun.com], nous a permis de déterminer la structure des fichiers de données. Le choix de ce logiciel tient au fait que son interface permet d'afficher un même code sous trois formes différentes (texte, hexadécimal, binaire) dans un même écran, comme le montre la Figure 18. En effet le cadre de gauche présente une visualisation du code binaire en format ASCII, le cadre de droite donne la représentation du même code en hexadécimal, pour 512 octets simultanément. L'interface permet à l'utilisateur de sélectionner un octet dans l'un ou l'autre de ces deux cadres pour en afficher le code binaire en bas à droite de la fenêtre. Par exemple sur la Figure 18, le troisième octet du fichier correspond à la lettre T en format ASCII, et au code 54 en hexadécimal, et à la séquence "01010100" en binaire.

⁹ Logiciel dont l'utilisation est subordonnée à l'acceptation d'un contrat de licence. Son contenu ne peut être étudié, modifié ou distribué sans l'accord formel de son créateur.

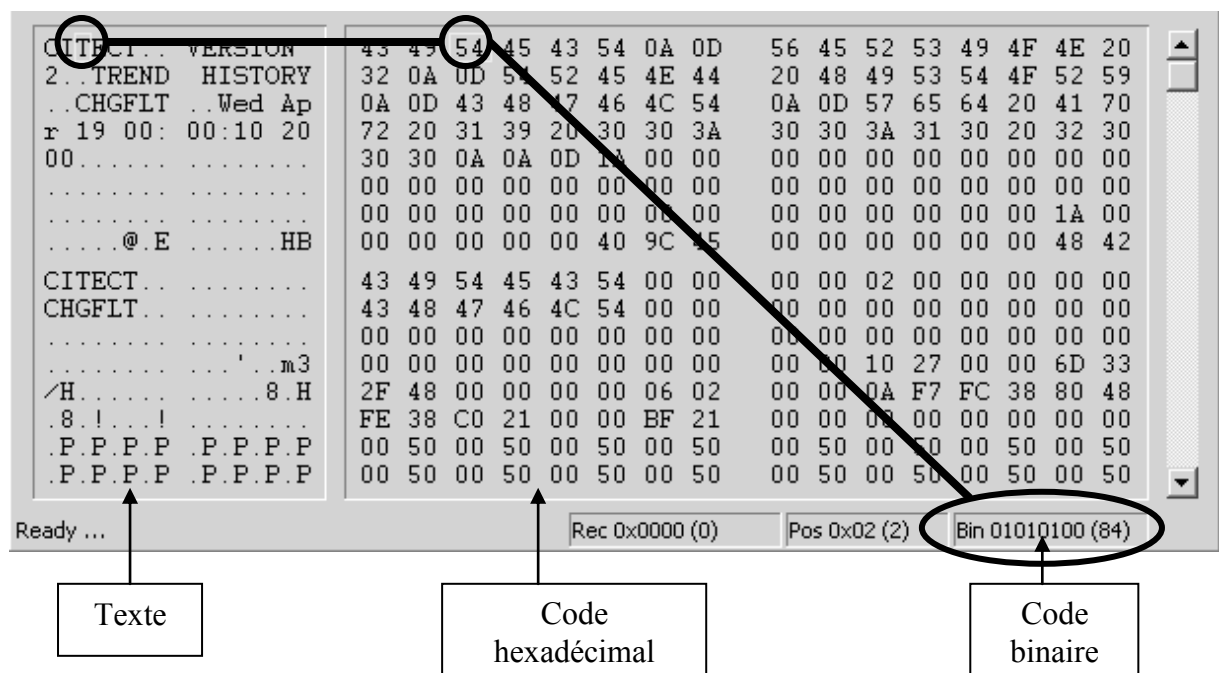
¹⁰ Grandeur est pris ici dans le sens de ce qui est susceptible de mesure. Pour d'Alembert, « *La grandeur abstraite répond à la quantité discrète, et la grandeur concrète à la quantité continue* »

¹¹ Dans le cadre de cette étude, nous appelons variables les grandeurs dont les valeurs sont imposées par le fonctionnement du système (exemple : variables chimiques) et paramètres les grandeurs fixées et pouvant être modifiées par un opérateur (exemple : paramètres de contrôle).

Cette première visualisation nous a permis de repérer une en-tête de fichier codée en ASCII contenant, outre les informations relatives à la propriété intellectuelle, des données concernant le type de grandeur enregistrée, la date, et l'heure de début de l'enregistrement. Sur la Figure 18 par exemple, la seconde ligne du code ASCII (cadre de gauche) laisse apparaître le nom de donnée "CHGFLT" qui correspond au seuil de commande pour la permutation du traitement d'un filtre à sable sur l'autre. Le texte de l'en-tête se poursuit par la date, l'heure de début de l'enregistrement, et l'année. Le fichier présenté en Figure 18 correspond aux données enregistrées le mercredi 19 avril 2000 à partir de minuit passé de 10 secondes. C'est aussi dans cette en-tête que sont archivées des données telles que l'unité de mesure, l'échelle, etc.

L'affichage hexadécimal nous a permis quant à lui de visualiser les données mesurées qui sont encodées sur deux octets. En considérant une grandeur dont la valeur est fixe, comme le seuil de changement des filtres à sables par exemple, nous avons remarqué que le maillon qui se répète, correspondant aux enregistrements successifs d'une même valeur, est formé de deux octets. Sur la Figure 18, cela se traduit par la redondance de la séquence "00 50" à partir du 225^{ème} octet (premier octet de l'avant dernière ligne) dans le cadre de droite. Chaque fichier de données contient dans ce format les mesures d'une même grandeur toutes les 10 secondes pendant 24 heure, soit 8640 valeurs.

Figure 18 : Visualisation du code binaire composant un fichier de données brutes de EDC (512 premiers octets)



I-1-ii Données de TST

Fichiers de données

Les paramètres de suivi de la station d'épuration enregistrés chez TST sont archivés en texte dans des fichiers journaliers au format DBF (data base file), affichable par exemple sous Excel®. Le nom de chaque fichier correspond à sa date.

L'intervalle entre chaque acquisition des données qui nous intéressent (pH, redox, consignes, etc.) est de 5 minutes en général, et les enregistrements sont faits par lots. Les différents paramètres sont associés à un numéro les identifiant, Annexe 2. Les données à l'intérieur des fichiers sont horodatées en secondes écoulées depuis minuit.

Le travail préliminaire sur ces données a été de déterminer à quel paramètre correspond chaque identifiant car le logiciel qui effectue l'archivage ne le fait pas de manière transparente. Nous avons procédé à une identification visuelle des courbes obtenues à partir des fichiers d'archives grâce à des impressions d'écran de l'interface de supervision.

De cette façon nous avons pu déterminer sous quel identifiant étaient stockées les données des différentes mesures (pH, potentiel redox, etc.) ainsi que les consignes de régulation.

Fichiers “alarmes”

Chaque fois que l'automate détecte le dépassement d'un seuil d'alarme excédant 10 minutes, l'opérateur en est informé sur l'interface de supervision. Ces événements sont archivés dans des fichiers journaliers, Annexe 3, où apparaissent plusieurs informations sur l'incident :

- l'horaire de déclenchement,
- l'horaire d'achèvement,
- l'horaire d'intervention de l'opérateur pour acquitter l'alarme,
- un indicateur de gravité de l'événement (voir Annexe 3),
- une description de l'incident (exemples en Annexe 3).

Afin de pouvoir replacer chaque incident ayant déclenché une alarme dans son contexte, nous avons dû déterminer l'horaire de ces événements. Par identification des événements donnant des courbes caractéristiques avec leur signalisation dans les fichiers “alarmes”, nous avons constaté que cet horaire utilise le timestamp Unix, c'est-à-dire qu'il est représenté par le nombre de secondes écoulées depuis le 1^{er} janvier 1970 à minuit GMT, [phpcodeur.net].

I-2 Extraction des données : exemple sur les fichiers fournis par EDC

Nous avons défini un exécutable sous Matlab[®] de lecture des fichiers binaires enregistrés dans la station de détoxification de EDC.

Ce programme permet tout d'abord de réunir les fichiers journaliers correspondant aux données à extraire en fonction de leur date. Ensuite, il recueille et classe les informations sous forme d'une base de données journalière. Enfin, il effectue la conversion de la base de données en format texte (ASCII) pour qu'elle reste exploitable quel que soit l'environnement de simulation, Annexe 4.

I-2-i Typologie des données à extraire

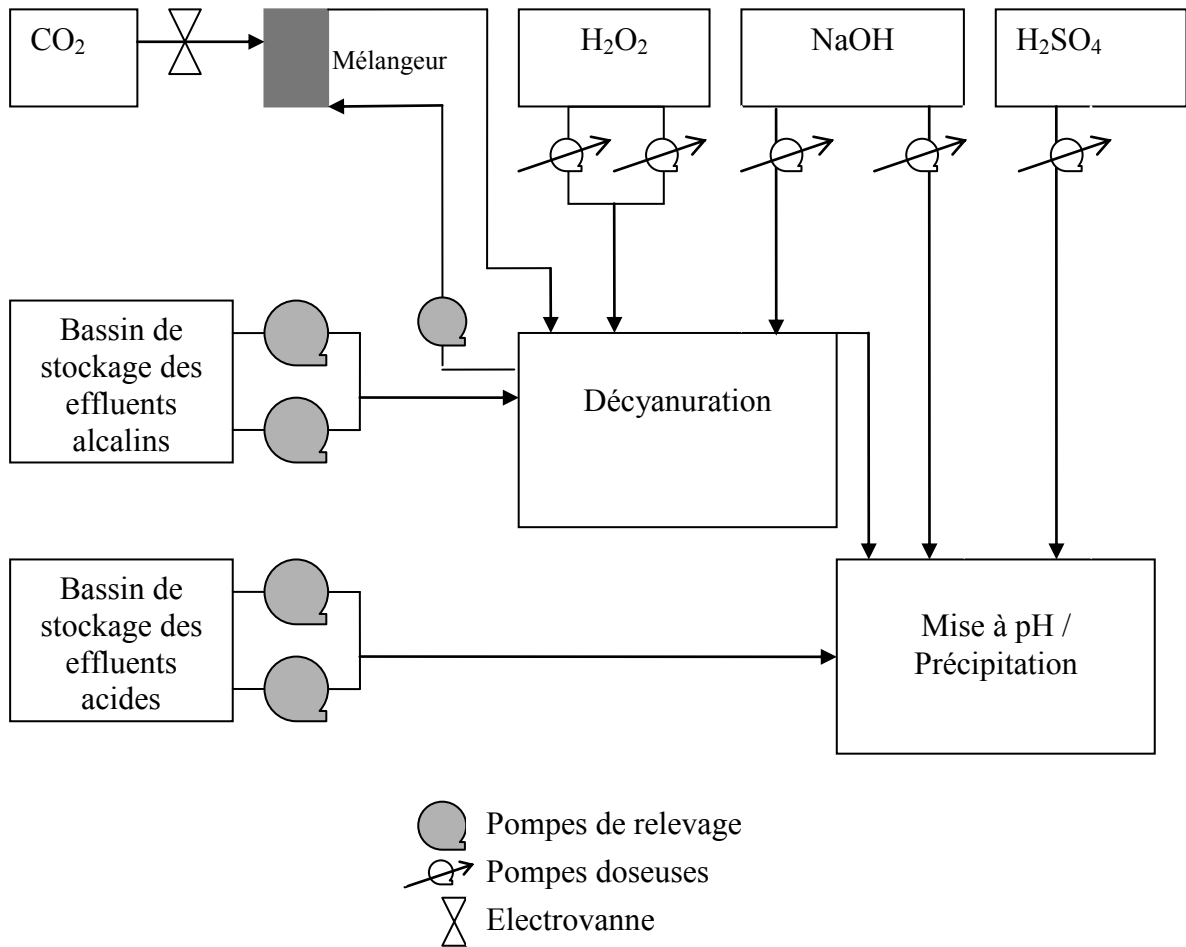
Parmi les soixante-sept grandeurs disponibles, nous avons choisi de restreindre l'extraction aux plus pertinentes d'entre elles vis-à-vis de notre objectif de validation des modèles et de simulation des cuves de traitement chimique (principalement décyanuration et mise à pH), voir Annexe 1 et Tableau 4, d'une part afin d'accélérer l'étape de traitement des données et d'autre part pour ne pas alourdir les bases de données résultantes. A titre d'exemple, un fichier formaté contenant les valeurs de 28 grandeurs acquises toutes les 10 secondes pendant 24 heures occupe environ un mégaoctet.

Ainsi, nous avons limité à trois les types de données utilisés par le simulateur :

- ✓ Les états d'actionneurs qui correspondent aux fonctionnements de pompes, états de vannes, etc. Les actionneurs en place dans la station de détoxification de EDC, Figure 19, étant majoritairement de type " tout ou rien ", ces données peuvent prendre comme valeur 0 (actionneur fermé ou éteint) ou 1 (actionneur ouvert ou allumé).
- ✓ Les consignes qui déclenchent les processus de régulation. En fonctionnement normal, une consigne a une valeur constante dans le temps, mais il est possible pour les opérateurs de la modifier depuis l'interface de communication avec l'automate. Dans la base de données, cela se traduit par une variation de la valeur en échelon.
- ✓ Les mesures des variables chimiques régulées. L'objectif de la simulation est de donner une représentation virtuelle la plus fidèle possible de l'état du contenu de la cuve. Une comparaison entre les mesures réelles de ces variables et leurs valeurs issues de la simulation permet d'évaluer la qualité de nos modèles.

Le Tableau 3 récapitule les données à extraire pour la simulation des cuves de décyanuration et de mise à pH / précipitation selon cette typologie.

Figure 19 : Position des actionneurs en décyanuration et mise à pH chez EDC



I-2-ii Définition des données à extraire pour la cuve de décyanuration

Entrées pour la simulation

Dans la cuve de décyanuration, les perturbations influençant le fonctionnement ont deux origines : les effluents entrants et les régulations (du pH et de la concentration en peroxyde d'hydrogène).

Les effluents entrants sont représentés par trois données : deux états d'actionneurs et une variable. Sur le plan quantitatif l'état de fonctionnement de chacune des deux pompes de relevage des effluents alcalins permet d'évaluer le débit entrant, et le pH dans le bassin alcalin qualifie l'effluent du point de vue qualitatif, Tableau 3.

La régulation du pH fait intervenir une pompe doseuse pour le réactif alcalin (soude) et la régulation de la concentration en peroxyde d'hydrogène implique deux pompes doseuses. Il convient de remarquer que l'électrovanne d'injection du CO₂ pour la régulation acide n'était pas reliée au système informatique pendant la période d'acquisition des données (1999 à 2002), ainsi nous n'avons pas pu tenir compte de ce paramètre. Par ailleurs, pour chacune des régulations (acide, basique et peroxyde d'hydrogène), deux consignes sont enregistrées correspondant aux limites minimum et maximum de la zone proportionnelle des régulateurs industriels, (voir 1^{ère} Partie, § IV-3-iii). Les grandeurs liées à la régulation sont donc archivées par neuf mesures : six consignes et 3 états d'actionneurs, Tableau 3.

Données permettant la validation des modèles

La représentation de l'état de la cuve de décyanuration est fournie par les mesures du pH et de la teneur en peroxyde, soit deux variables, Tableau 3.

I-2-iii Définition des données à extraire pour la cuve de mise à pH / précipitation

Entrées pour la simulation

Comme pour la cuve de décyanuration, les perturbations agissant sur le fonctionnement de la cuve de précipitation proviennent des effluents entrants et des régulations.

Cette cuve est alimentée par la surverse de la cuve de décyanuration d'une part et par les effluents acides relevés par deux pompes d'autre part. Ces effluents sont caractérisés par leur pH et leur débit, lui-même représenté par l'état de fonctionnement des pompes de relevage. (Remarque : l'une des hypothèses simplificatrices du modèle est de considérer le débit de la surverse égal à tout instant au débit entrant en décyanuration, voir Partie III.)

Il existe dans la cuve de précipitation une régulation du pH qui met en jeu deux régulateurs industriels. Deux paires de consignes constituent les limites des zones d'injection proportionnelle de l'acide et de la base de régulation, (voir 1^{ère} Partie, § IV-3-iii). Deux pompes doseuses procèdent aux injections de ces réactifs.

Données permettant la validation du modèle

La mesure du pH dans la cuve de mise à pH / précipitation caractérise son état.

Tableau 3: Exemple de mesures d'une base de données journalière pour la simulation

Types de données	Actionneurs	Consignes	Variables
Cuve			
Décyanuration	2 pompes de relevage des effluents alcalins 1 pompe doseuse base de régulation (NaOH) 2 pompes doseuses oxydant (H ₂ O ₂)	2 consignes régulation basique 2 consignes régulation acide 2 consignes régulation oxydant	pH des effluents alcalins pH cuve de décyanuration résidu d'oxydant
Mise à pH / Précipitation	2 pompes de relevage des effluents acides 1 pompe doseuse base de régulation (NaOH) 1 pompe doseuse acide de régulation (H ₂ SO ₄)	2 consignes régulation basique 2 consignes régulation acide	pH des effluents décyanurés pH des effluents acides pH cuve de précipitation

I-3 Mise en forme des bases de données

Afin que la consultation des informations dans les bases de données journalières soit facilitée, quels que soient l'environnement et le langage de programmation, elles sont construites sous forme de matrices (tableaux).

Les colonnes de ces matrices correspondent aux différentes données extraites, tandis que les lignes présentent les valeurs mesurées pour chaque donnée en fonction du temps. Ces informations chez EDC sont enregistrées toutes les 10 secondes, une base de données journalière contient par conséquent 8640 lignes. A chaque itération le simulateur n'aura à consulter qu'une seule ligne pour recueillir toute les mesures relatives à l'instant considéré.

D'autre part, pour une meilleure lisibilité ainsi que pour favoriser le caractère évolutif du simulateur, les données sont classées en modules, ordonnés suivant le plan de la station (*e.g.* stockages, prétraitements spécifiques, traitements chimiques, etc.), Tableau 4. Chaque module regroupe les états d'actionneurs, variables et consignes relatifs à un traitement donné dans une cuve donnée. De cette façon, il est par exemple possible d'intégrer des modifications structurelles éventuelles de la station, ou d'intégrer les traitements physiques au simulateur, en ajoutant simplement les nouveaux modules au schéma de base.

Tableau 4 : Hiérarchisation des variables (voir Annexe 1) dans la base de données

Bassin acide		Mesure	pH effluents acides	PHLU5
		Consigne	Régulation acide	MAXP5
		Actionneurs	Pompes de relevage	CRP1
CRP2				
Bassin alcalin		Mesure	pH effluents alcalins	PHLU4
		Consignes	Régulation acide	PHMAX
			Régulation basique	PHMIN
		Actionneurs	Pompe doseuse	CRPD6
			Pompes de relevage	CRP3
				CRP4
Décyanuration	Contrôle pH	Mesure	pH en décyanuration	PHLU1
		Consignes	Régulation acide	MAXCO2
				CONCO2
			Régulation basique	CONP1
		MINP1		
	Actionneur	Pompe doseuse	CRPD1	
	Oxydation	Mesure	Oxydant résiduel	PHLU2
		Consignes	Régulation oxydant	CONP2
				MINP2
		Actionneurs	Pompes doseuses	CRPD3
				CRPD4
Mise à pH / précipitation		Mesure	pH en précipitation	PHLU3
		Consignes	Régulation acide	MAXP3
				CONP3
			Régulation basique	CONP4
		MINP4		
		Actionneurs	Pompes doseuses	CRPD5
CRPD10				

I-4 Bilan

Les données de supervision recueillies chez nos partenaires industriels ont dû faire l'objet d'un travail significatif d'acquisition, de traitement et d'analyse avant de pouvoir être exploitées en simulation.

Les phases de détermination de l'encodage et d'extraction doivent être adaptées pour l'intégration des données de toute nouvelle entreprise du fait de la prépondérance des logiciels propriétaires dans l'acquisition et l'archivage et leur diversité.

La mise en forme modulaire permet à la base de données d'évoluer en fonction des modifications apportées aux procédés.

CHAPITRE II : MESURES ET EXPERIENCES SUR SITE

II-1 Les mesures de conductivité

Pour comprendre la dynamique et l'efficacité des rinçages, il faut connaître l'évolution de la charge polluante qu'ils contiennent, c'est-à-dire du rapport de dilution. L'analyse bibliographique (1^{ère} partie, § IV-1-ii) indique que la mesure de conductivité est une technique courante d'acquisition de cette information.

Nous avons mis en œuvre plusieurs expériences pour nous procurer les informations nécessaires à la simulation. D'une part nous avons constitué une série de courbes d'étalonnage pour déterminer la correspondance entre la mesure de conductivité et le rapport de dilution. Puis nous avons effectué des mesures en continu afin d'acquérir des données sur la dynamique du fonctionnement, [Labat 00], [Pibolleau 02], [Bonner 02], [Bonnet 04].

II-1-i Détermination de la relation entre conductivité et dilution

Le modèle théorique généralisé de la conductivité d'une solution aqueuse selon Rochaix [Rochaix 96] montre qu'il existe une fonction linéaire qui relie la conductivité γ_{sol} et la concentration ionique C_i , Eq. 8.

$$\gamma_{sol} = F \times \sum_i |z_i| C_i u_i \quad \text{Eq. 8}$$

avec : z_i : la charge de chaque élément de la solution
 C_i : la concentration de chaque élément (mol/m³)
 u_i : la mobilité de chaque ion considéré (m²/s.V)
 F : un faraday (96 500 coulombs).

Si la solution aqueuse considérée est un rinçage sur une chaîne de traitement de surface, cette équation théorique peut être réécrite de façon à faire apparaître les deux composantes principales de la solution qui sont l'eau brute (en général de l'eau industrielle) alimentant le rinçage et le bain de traitement entraîné, comme indiqué par l'Eq. 9.

$$\gamma_{rinçage} = F \times \sum_i |z_i| C_i u_i + F \times \sum_j |z_j| C_j u_j \quad \text{Eq. 9}$$

où : i représente les éléments apportés par le bain
 j les éléments apportés par l'eau brute

Lors du processus de rinçage, l'entraînement apporte de la solution de bain de traitement qui est diluée dans l'eau de rinçage. Le volume de liquide apporté dans le rinçage par entraînement est par nature toujours négligeable par rapport au volume du rinçage. Les concentrations dans le rinçage en éléments apportés par l'eau brute alimentant le rinçage ne sont par conséquent pas influencées par l'entraînement. De plus, d'après la définition du rapport de dilution (voir 1^{ère} Partie, § IV-1-ii), les concentrations dans le rinçage des éléments apportés par la solution de bain entraînée peuvent être écrites comme le rapport de leurs concentrations dans le bain sur le rapport de dilution. L'Eq. 9 peut par conséquent s'écrire sous la forme Eq. 10, indiquant que la mesure de conductivité dans un rinçage est inversement proportionnelle à son rapport de dilution.

$$\gamma_{\text{rinçage}} = \frac{\gamma_{\text{bain}}}{\text{Rd}} + \gamma_{\text{eau}} \quad \text{Eq. 10}$$

Afin de vérifier si ce modèle théorique est extrapolable aux conditions industrielles, c'est à dire pour des solutions complexes, nous avons effectué des mesures de conductivité (γ) en fonction de l'inverse du rapport de dilution (Rd) sur plusieurs bains d'une chaîne de traitement en continu de EDC, [Bonnet 04].

Cette expérience a été menée sur les six bains composant une chaîne d'argenture. Il s'agissait de trois bains de prétraitement et trois bains de dépôt. Le même protocole de manipulation a été suivi pour les six bains : une quantité suffisante de solution de bain a été prélevée directement dans la cuve de traitement, puis diluée pour former cinq échantillons de Rd connu (10, 100, 1 000, 5 000 et 10 000). Les mesures de conductivité ont été effectuées sans délai. Pour une cohérence maximale entre ces manipulations et le fonctionnement réel de la chaîne de traitement, les conditions opératoires ont été maintenues les plus proches possibles de la situation normale de production. Ainsi, l'eau qui a été utilisée pour effectuer les dilutions est l'eau brute qui alimente les rinçages des six postes de traitement. Elle provient de sources avoisinantes et est ferrugineuse par nature.

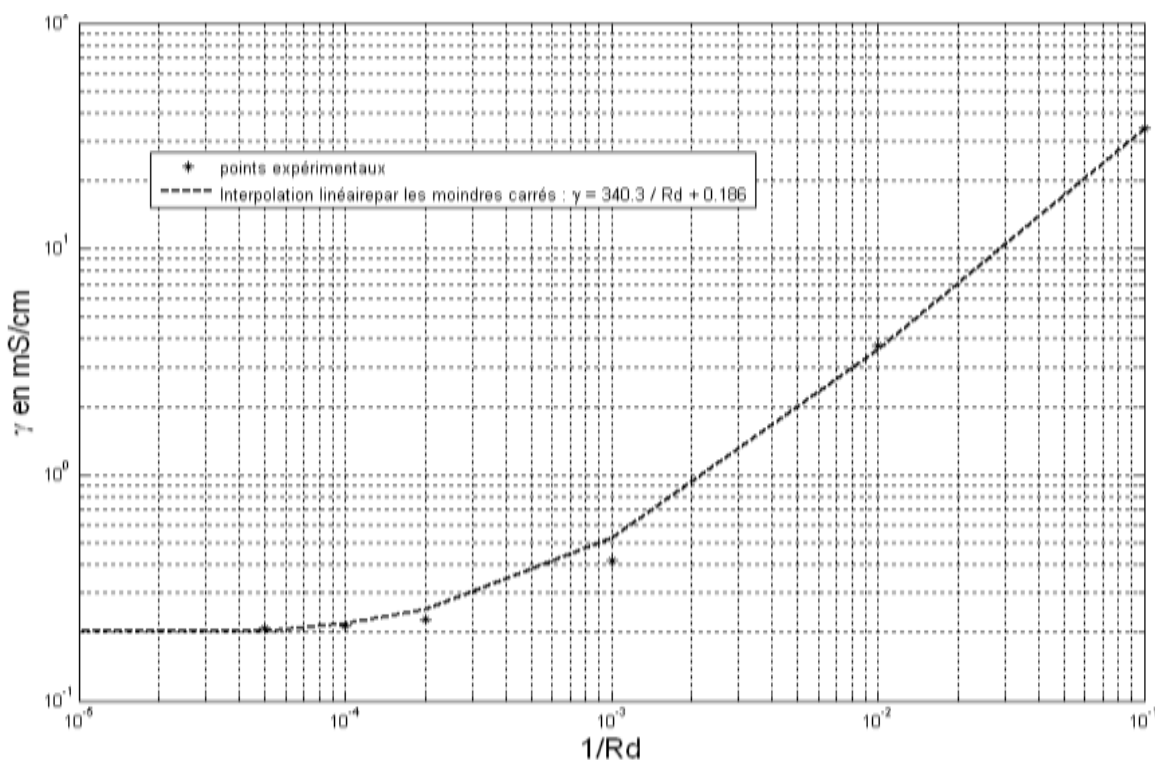
Tableau 5 : Mesures de conductivité en fonction du rapport de dilution

	$\text{Rd} = \frac{C_B}{C_R}$	$\frac{1}{\text{Rd}}$	γ (mS/cm) Pré- traitement 1	γ (mS/cm) Pré- traitement 2	γ (mS/cm) Pré- traitement 3	γ (mS/cm) Dépôt A	γ (mS/cm) Dépôt B	γ (mS/cm) Dépôt C
Bain	1	1	254	165,4	29,8	58	262	262
Dilution 1	10	0,1	33,4	18,68	22,4	12,48	34,2	44,5
Dilution 2	100	0,01	3,44	2,26	3,84	2,13	3,72	5,54
Dilution 3	1 000	0,001	0,348	0,22	0,445	0,485	0,418	0,736
Dilution 4	5 000	0,002	0,225	0,212	0,254	0,266	0,229	0,312
Dilution 5	10 000	0,0001	0,218	0,206	0,23	0,233	0,214	0,253
Eau brute	∞	0	0,208	0,224	0,218	0,217	0,208	0,225

A partir des données expérimentales présentées dans le Tableau 5, nous avons déterminé pour chacun des bains de la chaîne de traitement une courbe étalon de la conductivité en fonction de l'inverse du rapport de dilution par interpolation linéaire. La technique d'interpolation la plus couramment appliquée, notamment par les logiciels Excel[®] et Matlab[®], est celle des moindres carrés, c'est donc celle que nous avons utilisée en premier lieu. Le résultat obtenu pour le bain de dépôt B est présenté en Figure 20.

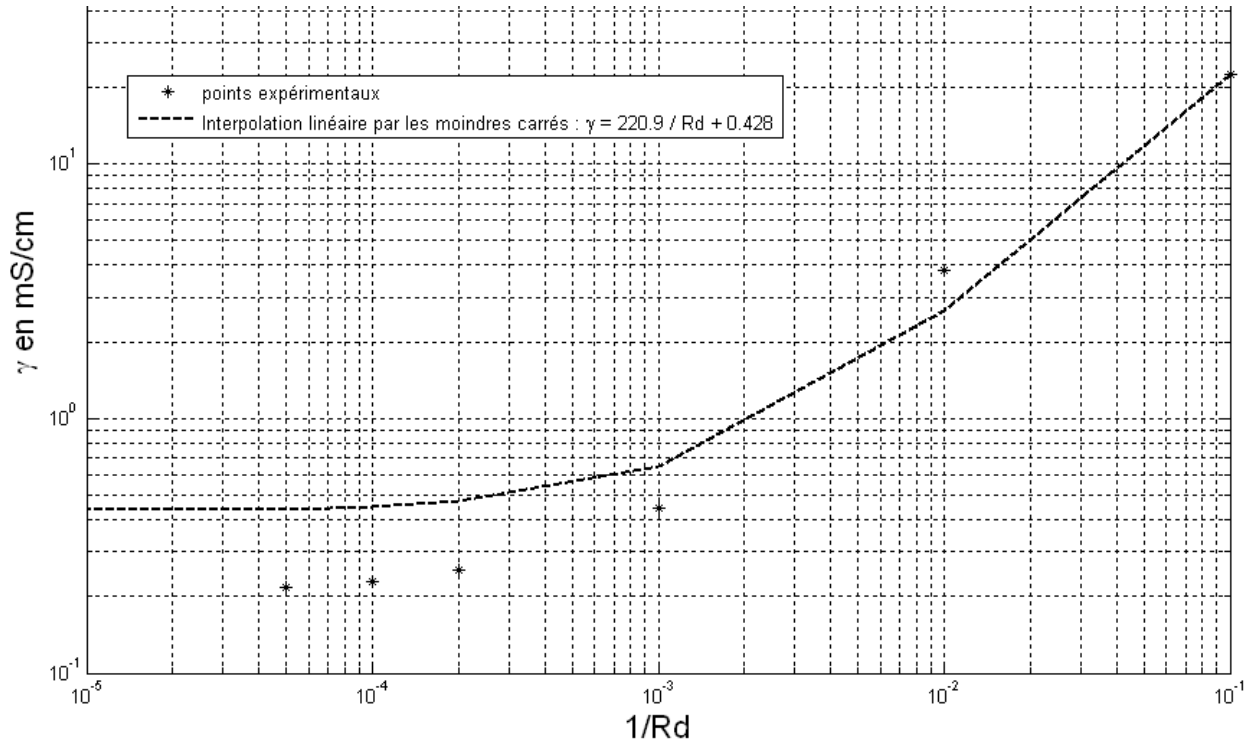
NB : La représentation en échelle logarithmique permet une meilleure visualisation des faibles concentrations.

Figure 20 : Interpolation linéaire des mesures de conductivité en fonction de l'inverse du rapport de dilution par la méthode des moindres carrés (bain de dépôt B)



Mais les résultats d'interpolation linéaire par la méthode des moindres carrés n'étaient pas tous satisfaisants. En effet, cette technique a tendance à minimiser le poids des points de valeurs faibles et à amplifier celui des points de valeur forte. Dans le cas qui nous intéresse, les points de mesures sont placés à intervalles logarithmiques, les grandes dilutions (faibles concentrations) sont négligées par la méthode. Le résultat obtenu par la technique des moindres carrés revient alors à déterminer la droite de régression entre les deux points de mesure dont l'abscisse est la plus élevée, comme le montre la Figure 21 sur l'exemple du bain de prétraitement 3.

Figure 21 : Interpolation linéaire non satisfaisante par la méthode des moindres carrés (prétraitement 3)



Pour obtenir des résultats plus cohérents et plus fiables, nous permettant de valider de façon claire l'hypothèse de relation linéaire entre la conductivité et l'inverse du rapport de dilution, nous avons mis en œuvre une méthode d'interpolation qui prend en compte la disposition logarithmique des points de mesure. Cette méthode consiste à minimiser l'écart quadratique entre les logarithmes décimaux des points expérimentaux et de leur interpolation, Eq. 11. Le critère quadratique Q_{Log} représente la distance entre le logarithme décimal des points de mesure et le logarithme décimal du modèle interpolé donc il caractérise la qualité de l'approximation de la conductivité en fonction de l'inverse du rapport de dilution par l'interpolation.

$$Q_{\text{Log}} = \sum \left(\text{Log}(\gamma_{\text{mesuré}}) - \text{Log}(\gamma_{\text{calculé}}) \right)^2 \quad \text{Eq. 11}$$

En prenant comme point de départ les coefficients (pente et ordonnée à l'origine) de l'interpolation linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés, nous avons lancé une recherche des coefficients qui permettent de minimiser le critère quadratique logarithmique (Q_{Log}) par la méthode du simplex selon Nelder & Mead [Nelder 64] (décrite en 3^{ème} Partie, § II-1-ii de ce mémoire). Le cheminement de cette recherche est présenté en Figure 22 (vue en trois dimensions) et Figure 23 (projection en plane). Le Tableau 6 récapitule les critères Q_{Log} obtenus pour chaque bain de la chaîne selon la méthode de détermination des coefficients de l'interpolation linéaire.

Figure 22 : Recherche par la méthode du simplex des coefficient optimaux de l'interpolation linéaire (prétraitement 3)

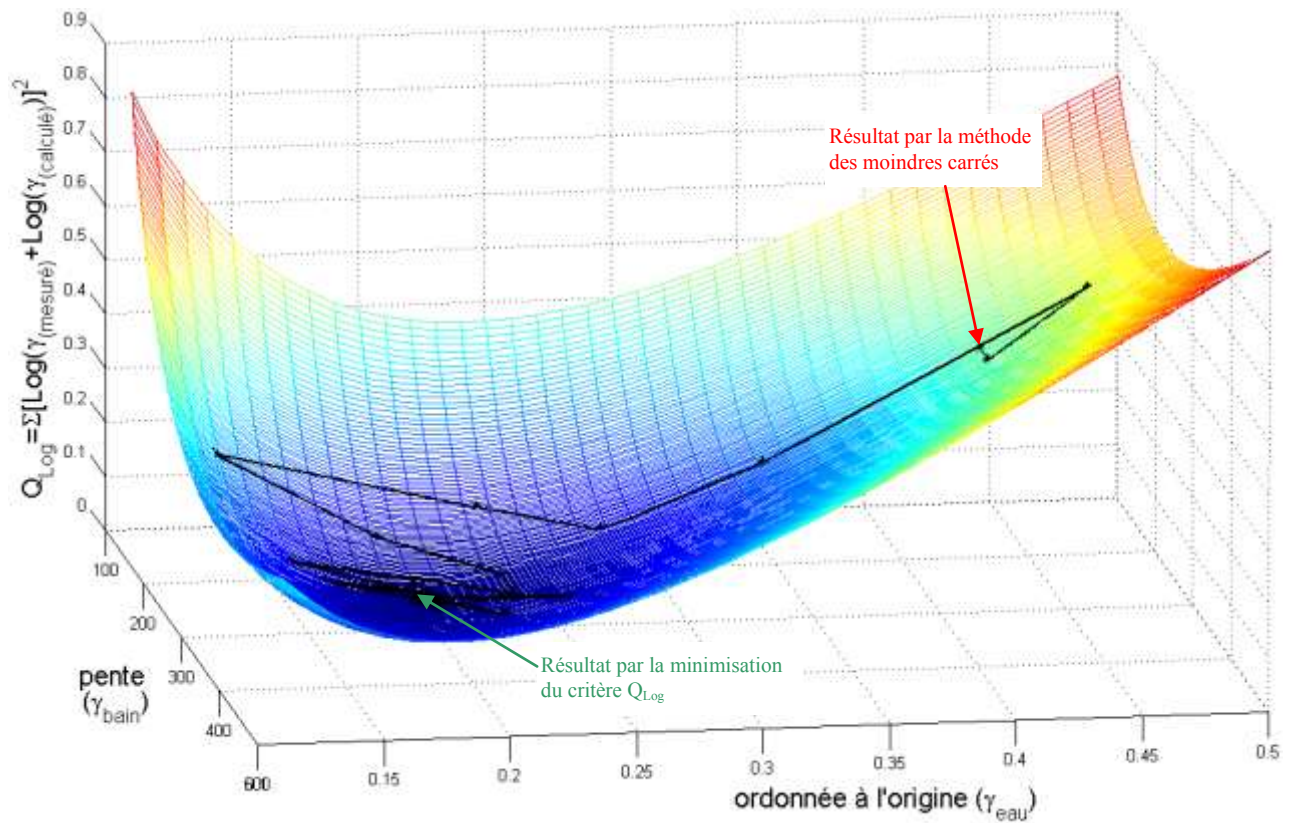


Figure 23 : Projection plane du cheminement du simplex pour la recherche des coefficients optimaux pour l'interpolation linéaire (prétraitement 3)

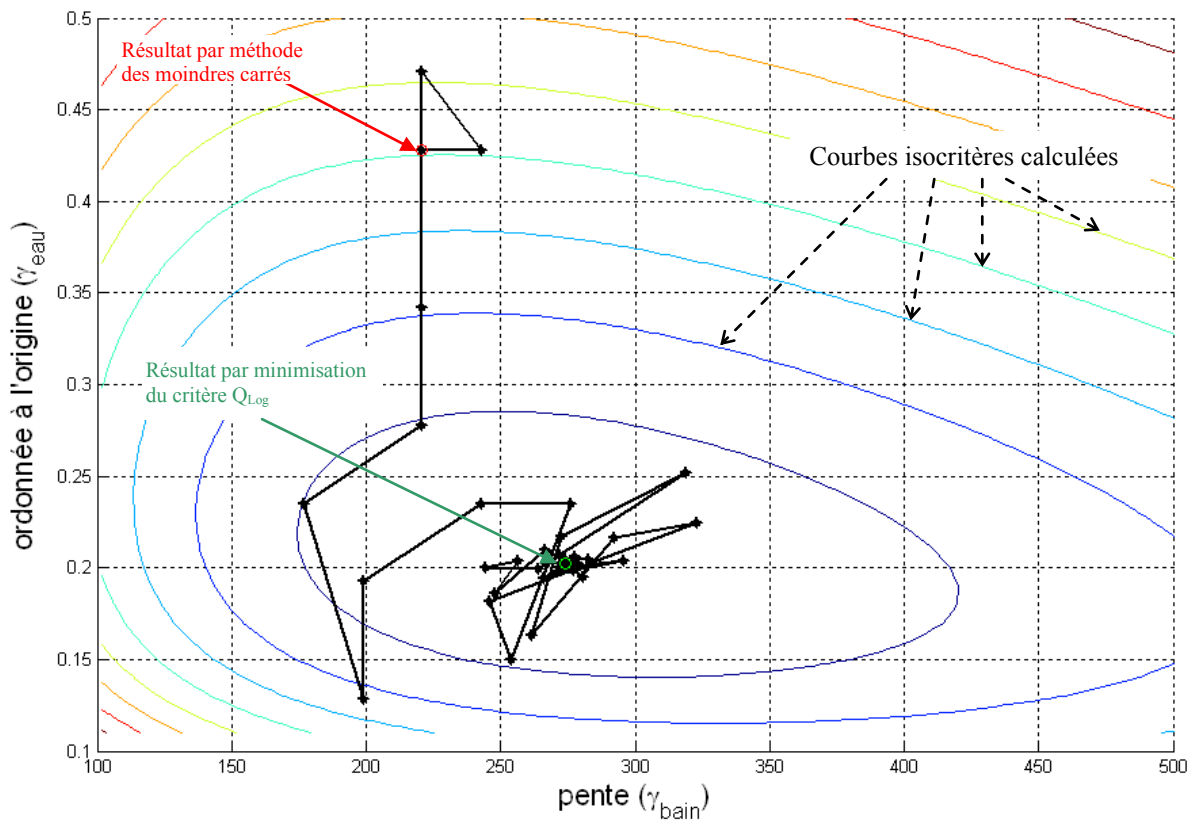
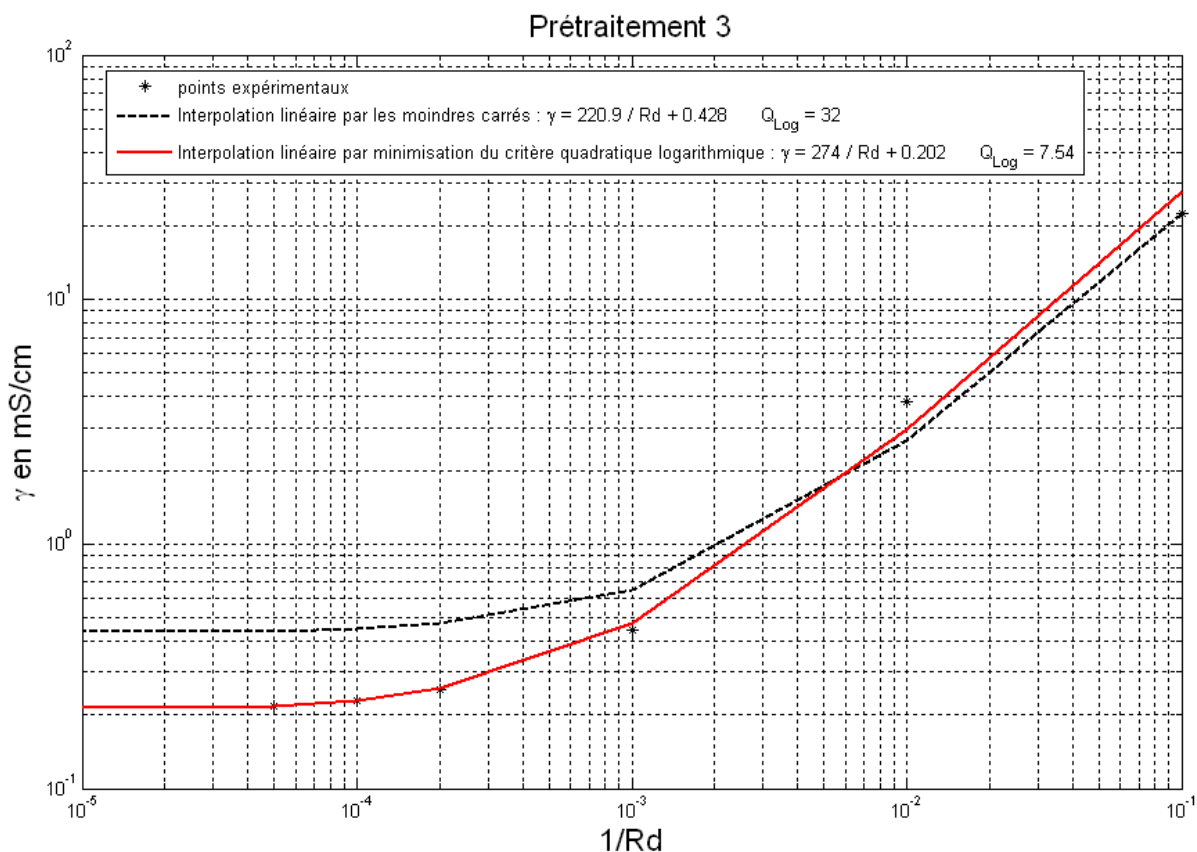


Tableau 6 : Valeur de Q_{Log} ($\times 100$) en fonction de la méthode d'interpolation linéaire utilisée

$Q_{Log} (\times 100)$	Prétraitement 1	Prétraitement 2	Prétraitement 3	Dépôt A	Dépôt B	Dépôt C
Moindres carrés	6	6,7	40,6	17,7	1,4	19
Simplex	2,7	5,8	2,25	3	1,2	0,4

Le Tableau 6 montre qu'il existe une amélioration systématique de la qualité de l'approximation par interpolation linéaire grâce à la méthode de minimisation du critère Q_{Log} . Par exemple, pour le bain de prétraitement 3, le critère Q_{Log} est amélioré de près de 95%.

La Figure 24 présente les résultats, en échelle logarithmique, des deux méthodes d'interpolation pour le bain de prétraitement 3, les autres résultats sont reportés en Annexe 5. Ces résultats permettent de valider l'hypothèse qu'il existe une relation linéaire qui relie la mesure de la conductivité dans un rinçage à son rapport de dilution. De plus, dans chaque cas, l'ordonnée à l'origine de l'interpolation linéaire est proche de la mesure de la conductivité de l'eau brute, et la pente est du même ordre de grandeur que la conductivité du bain, ce qui confirme qu'il est possible d'extrapoler le modèle théorique (Eq. 10) aux conditions industrielles.

Figure 24 : Interpolation linéaire des mesures de conductivité en fonction de l'inverse du rapport de dilution par minimisation du critère quadratique logarithmique (bain de prétraitement 3)

II-1-ii Constitution d'un abaque de dilution

Les interpolations linéaires de la conductivité en fonction de l'inverse du rapport de dilution (Figure 24) peuvent servir d'une part à évaluer l'efficacité et la qualité du rinçage de façon ponctuelle par lecture graphique, et d'autre part à l'asservissement de la commande d'alimentation en eau.

Afin de faciliter l'utilisation des résultats d'interpolation en conditions industrielles, il peut être utile de les récapituler sous la forme d'un abaque spécifique à chaque chaîne de traitement. La Figure 25 présente un exemple de présentation qui permet une lecture graphique rapide du rapport de dilution d'un rinçage lorsque les mesures de conductivité dans le rinçage et de l'eau brute sont connues. Le Tableau 7 présente des exemples de valeurs de R_d attendues en fonction du type de traitement qui précède le rinçage [MATE 85].

Figure 25 : Abaque obtenu à partir des mesures de conductivité en fonction de l'inverse du rapport de dilution

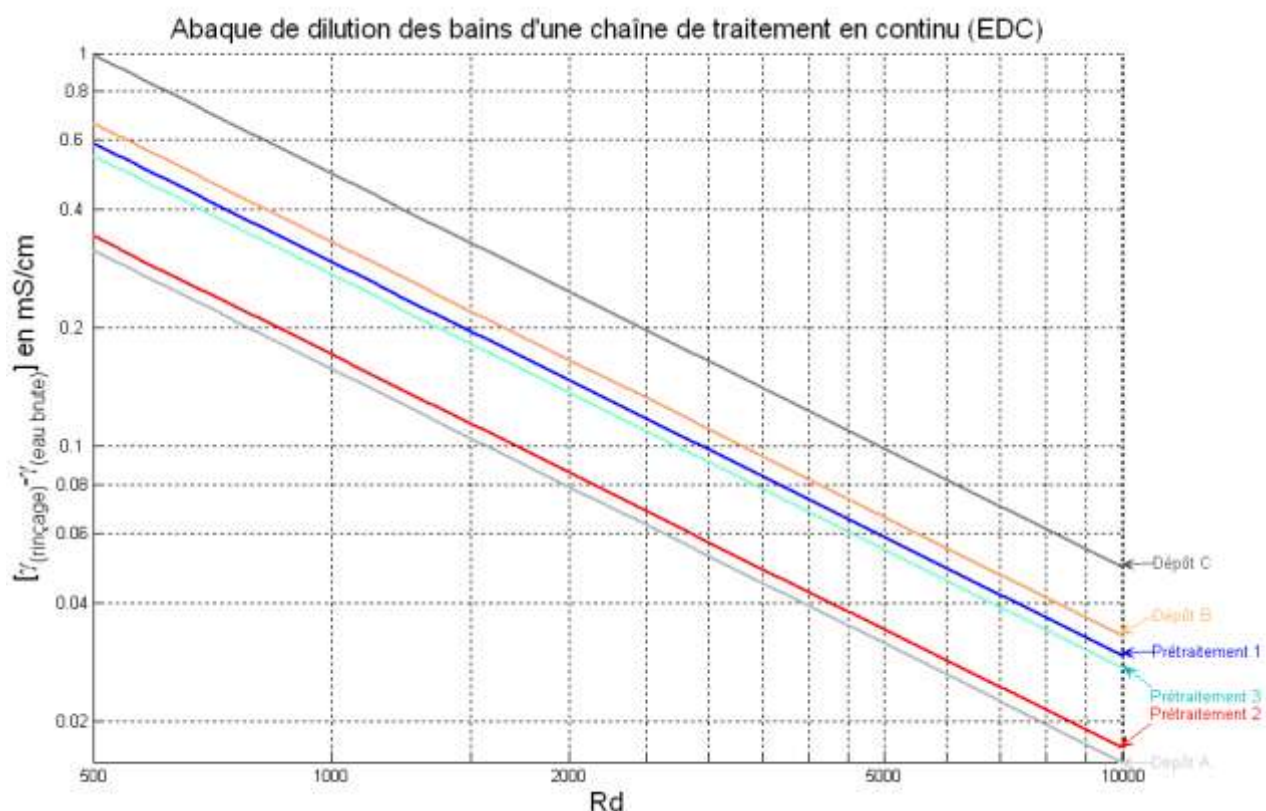


Tableau 7 : Fourchettes de rapport de dilution acceptable en fonction des opérations de traitement de surface

Opération de traitement	R_d
Préparation de surface (dégraissage, décapage, etc.)	500 à 5 000
Après passivation	1 000 à 2 000
Après les bains de phosphatation, d'oxydation anodique de l'aluminium, etc.	2 000 à 5 000
Entre les différents bains de dépôt multicouche(s)	5 000 à 10 000
Après la plupart des bains de dépôt	5 000 à 10 000

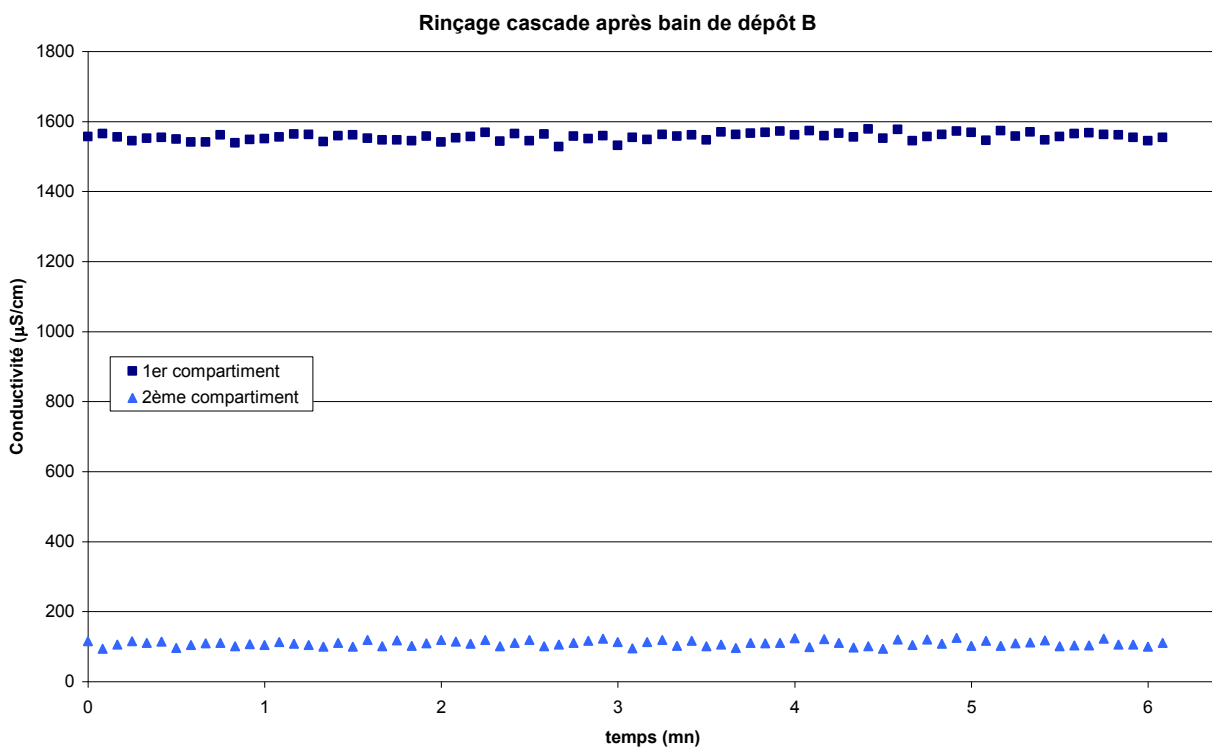
II-1-iii Mesure en continu de la conductivité

Pour acquérir des données sur la dynamique de la concentration en polluants dans les rinçages cascade en continu, la mesure de conductivité apparaît d'après le paragraphe précédent comme une technique à la fois efficace et simple à mettre en œuvre.

Le principe est de mesurer en parallèle la conductivité dans les rétentions des deux étages d'un rinçage cascade. L'alimentation en eau est coupée à un instant t_0 et l'on suit l'évolution de la concentration dans les deux compartiments du rinçage en fonction de la surface de feuillard qui les traverse (celle-ci dépend du profil et de la vitesse de défilement).

Mais les chaînes de traitement de surface chez EDC ne sont pas toutes équipées en conductimètres fixes. Pour ces cas nous avons donc mis en place un système portable de mesure. Il est constitué de deux multimètres (Multi 340i[®] WTWTM) équipés de cellules de conductivité (Tetracon 325[®]). Les deux multimètres sont connectés à un ordinateur portable par le port RS232. La Figure 26 montre l'exemple des données obtenues pour la fonction de rinçage après cuivrage.

Figure 26 : Exemple de mesures de conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) dans un rinçage cascade en continu

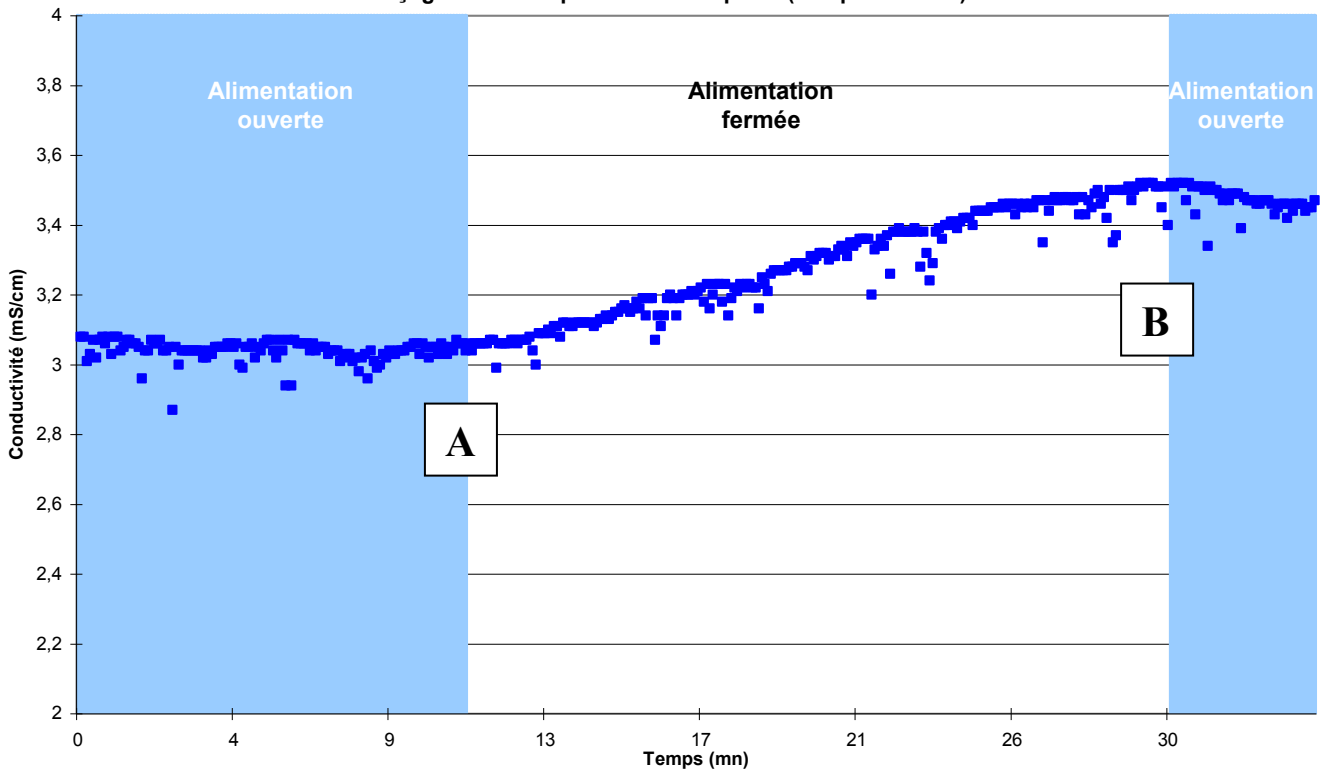


II-1-iv Evolution de la conductivité dans le rinçage

Le paramètre le plus important pour caractériser le transfert de polluants vers un rinçage est l'entraînement (e). Il est défini comme la quantité de liquide qui est transportée par la pièce d'une cuve à l'autre. Il peut être exprimé soit par unité de temps (pour les rinçages en continu principalement) en $L.h^{-1}$, soit en fonction de la surface de pièces traitées (pour les rinçages de tonneaux) en $L.m^{-2}$.

Les rinçages dans le cas de traitement en tonneau ou à l'accroche ont été largement étudiés et de nombreuses connaissances sur le sujet sont disponibles, [Mohler 82], [Kushner 94], [Laforest 99]. Par contre il existe peu de littérature concernant les rinçages en continu. Afin de déterminer la dynamique du transfert de pollution vers les rinçages en continu, nous avons mis en œuvre, sur les rinçages d'une chaîne d'argenture chez EDC, une série d'expériences dont l'objectif est de caractériser l'entraînement. Nous avons coupé l'alimentation en eau brute de chaque rinçage de la chaîne de façon à les mettre en condition de rinçage mort, de telle sorte que la seule perturbation intervenant soit due à l'entraînement, [Mohler 82]. Nous avons mesuré en continu l'évolution de la conductivité dans chaque rinçage ainsi isolé. La Figure 27 présente l'exemple de données observées dans le rinçage après cuivrage lors de cette expérience (l'alimentation a été coupée en **A** et rétablie en **B**).

Figure 27 : Evolution de la conductivité dans un rinçage en continu
Rinçage cascade après bain de dépôt B (compartiment 1)



La Figure 27 montre que la conductivité du rinçage après cuivrage est stable autour de 3 mS.cm⁻¹ jusqu'à ce que l'alimentation en eau soit fermée. La conductivité se met alors à augmenter, traduisant une accumulation de polluant dans le rinçage. A la réouverture de l'alimentation en eau, la conductivité décroît lentement car l'excès de pollution est évacué par débordement vers le réseau de collecte.

Grâce aux modèles d'interpolation linéaire présentés précédemment, il est possible de calculer l'évolution du rapport de dilution en fonction du temps à partir des mesures en continu de conductivité.

II-1-v Principe de calcul de l'entraînement

L'entraînement intervenant entre deux cuves données, pour une gamme de traitement donnée, est constant. L'entraînement e dans les processus de traitement de surface en paniers peut être exprimé en fonction de la concentration du bain précédent le rinçage (C_B), les concentrations initiale et instantanée du rinçage (C_{R0} et C_R) le volume du rinçage (V) et la surface de pièce immergée (S), Eq. 12, [Laforest 99].

$$e = \frac{C_R - C_{R0}}{S \times C_B} \times V \quad \text{Eq. 12}$$

En extrapolant ce modèle valable pour les rinçages discontinus aux rinçages en continu, nous avons émis l'hypothèse que l'entraînement dans un rinçage en continu est proportionnel à la surface de feuillard qui le traverse.

La section (L_s) d'un feuillard étant la même sur toute la longueur de la bande, l'entraînement est alors proportionnel à la longueur (L) de feuillard qui a traversé le rinçage.

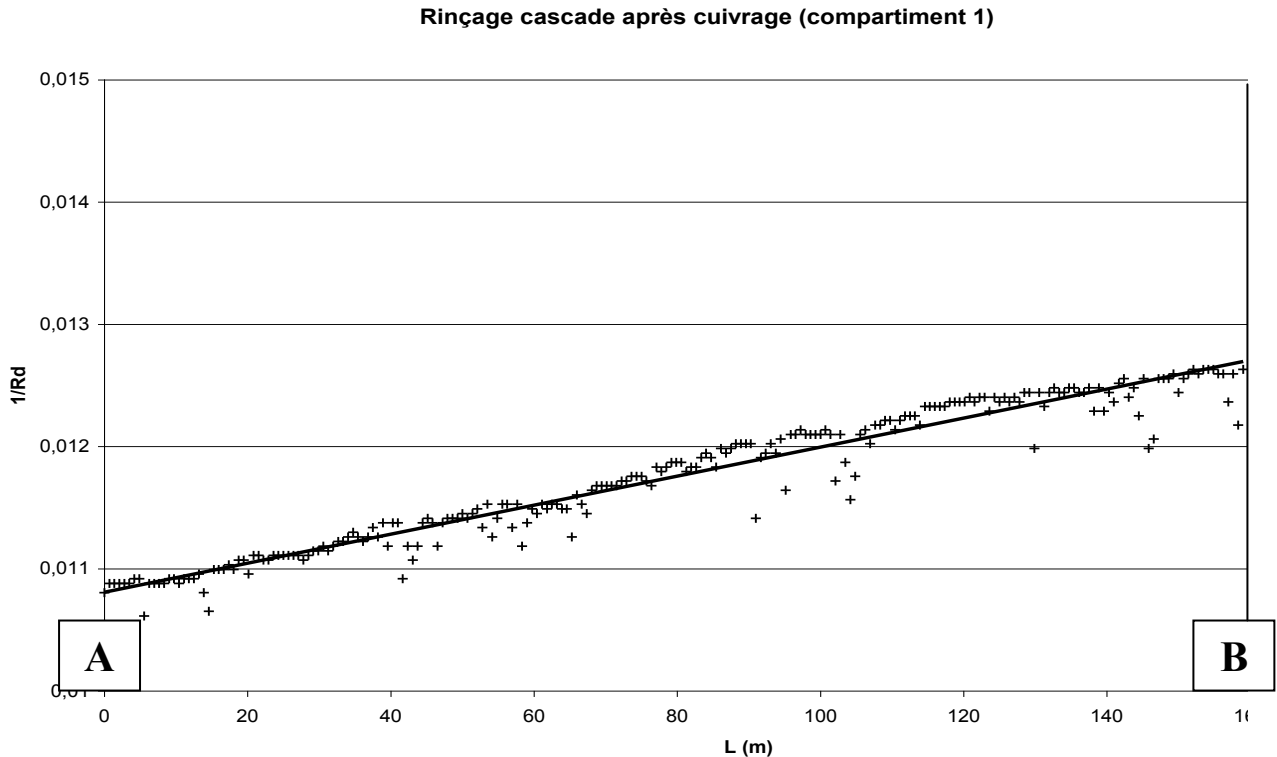
La longueur de feuillard qui traverse une cuve de rinçage est fonction de la vitesse (u) de défilement de la bande. Par conséquent, L est variable en fonction du temps. Par contre, e est constant en fonction de L car tous les paramètres influençant l'entraînement sont homogènes pour tout le feuillard. Afin de s'acquitter de l'effet de la vitesse du défilement sur le transfert de pollution, il faut ramener les données expérimentales à une fonction de la longueur qui a traversé le rinçage dans l'intervalle de temps dt telle que $L = u \times dt$.

L'équation Eq. 12 conduit donc à définir l'entraînement des processus en continu en fonction des rapports de dilution (initial Rd_0 et instantané Rd) du rinçage considéré, Eq. 13.

$$e = \frac{\left(\frac{1}{Rd} - \frac{1}{Rd_0} \right)}{L_s \times L} \times V \quad \text{Eq. 13}$$

La figure Figure 28 est un exemple de représentation des mesures de conductivité enregistrées lors d'une expérience en rinçage mort (alimentation du rinçage courant coupée entre **A** et **B**) sous la forme $\frac{1}{Rd} = f(L)$. L'équation Eq. 13 montre que la pente de la droite obtenue est égale à $\frac{e \times L_s}{V} = 12,5 \cdot 10^{-6}$.

Figure 28 : Evolution du rapport de dilution en fonction de la longueur défilée, en conditions de rinçage mort



II-1-vi Problèmes rencontrés à la mise en œuvre des mesures de conductivité

Système fixe de mesure en continu

Sur les chaînes de traitement équipées de matériel fixe de mesure en continu de la conductivité, il est important de veiller à ce que les consignes d'installation du constructeur soient bien suivies.

Par exemple : « *Le choix des câbles est très important. [...] Concernant leur installation, ils devront être séparés des câbles de puissance d'une distance d'au moins 20 cm et seront installés dans une goulotte spécifique. En cas de croisement avec des câbles de puissance, il est recommandé de les faire se croiser à angle droit afin de limiter au maximum les perturbations* », [Bamo 01].

Or il s'est avéré que chez EDC certains câbles conduisant le signal des sondes vers le conductimètre ont été installés par erreur dans les goulottes contenant les câbles d'alimentation des cannes chauffantes des bains. Dans ces circonstances, le signal émis par les sondes est fortement perturbé par le champ électromagnétique au passage dans les gaines, les mesures fournies par le conductimètre sont alors aberrantes (valeur fixe à 0 ou hors gamme).

Système portable de mesure en continu

Le montage de mesure portable aussi présente de nombreuses difficultés et limitations. Dans un premier temps, nous avons branché l'ordinateur portable sur le secteur afin d'effectuer des mesures sur une durée importante. Mais l'isolation insuffisante des boîtiers des multimètres ainsi que de l'ordinateur permet des retours et/ou fuites de courant vers le secteur. Ce phénomène perturbe les mesures de façon importante. Le montage a donc été isolé du secteur en faisant fonctionner les appareils uniquement sur leur batterie respective, la durée des expériences devant alors être écourtée.

De plus, il s'est avéré que lorsque les deux multimètres sont connectés au même ordinateur, même si celui-ci est isolé du secteur, les sondes se perturbent entre elles. Il semble qu'un circuit se forme à travers la cuve de rinçage d'une part et l'ordinateur d'autre part. La solution utilisée pour pallier à ce problème est de connecter chacun des multimètres à un ordinateur portable isolé, afin qu'aucune boucle de courant ne puisse se former.

La mesure de conductivité est manifestement une technique pratique pour l'acquisition de données sur la dynamique des rinçages, elle nécessite néanmoins de nombreuses précautions lors de sa mise en œuvre, particulièrement en ce qui concerne l'isolation électrique de l'ensemble du montage.

II-2 Les mesures de pH

La mesure pH est une mesure potentiométrique, c'est-à-dire que la différence de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de mesure, immergées dans une même solution, est traduite par le pH-mètre en une valeur de pH.

Cette valeur expérimentale ne peut pas être considérée comme une valeur vraie car elle est par nature entachée d'une incertitude. Pour la simulation, il est important d'avoir des bases de données fiables, c'est pourquoi il est nécessaire de spécifier et d'évaluer l'erreur susceptible de s'appliquer à toute mesure expérimentale. En ce qui concerne la mesure pH, plusieurs causes interviennent

dans l'erreur de mesure. Nous avons plus particulièrement étudié la précision, l'erreur due à la calibration et le comportement de la sonde en réponse à une à une modification du pH du milieu.

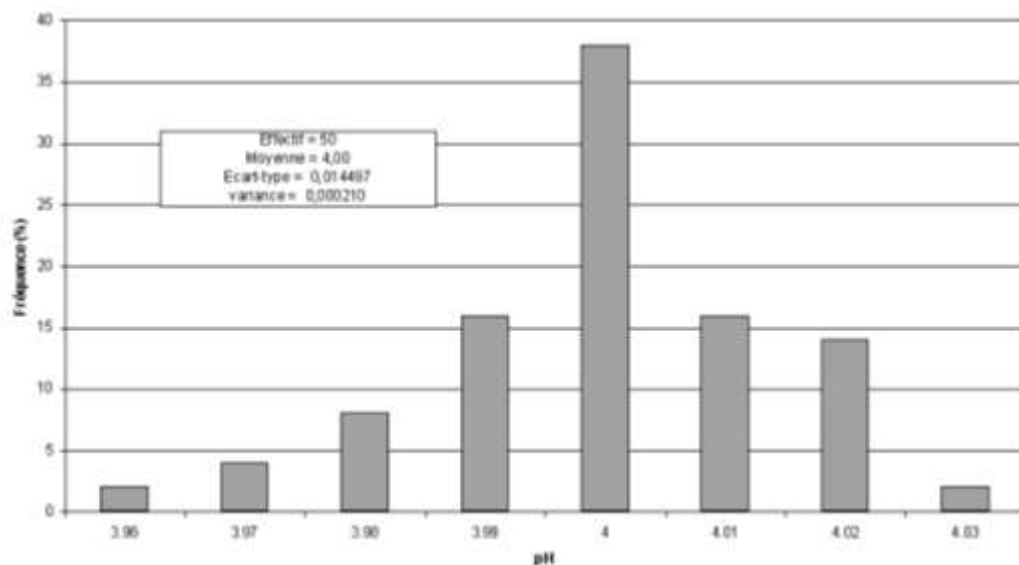
Les appareils utilisés sont des multimètres Multi 340i[®] WTW[™] équipés de sondes pH Sentix 41-3[®]. Ces sondes sont des électrodes combinées (électrode de référence et électrode de mesure) à électrolyte gélifié.

II-2-i Précision de la mesure de pH

La précision de mesure traduit la qualité de l'estimation de la valeur du pH donnée par le pH-mètre, par rapport à sa valeur théorique. Les caractéristiques commerciales du Multi 340i[®] WTW[™] données par le constructeur indiquent une précision de $\pm 0,01$ sur la mesure pH.

Afin de vérifier la fiabilité de cette donnée, nous avons effectué une série de cinquante mesures sur une solution tampon pH 4. Les résultats présentés sur la Figure 29 montrent que la mesure a une répartition plutôt gaussienne autour de la valeur cible, avec un écart type de 0,015 environ correspondant à un intervalle de confiance à 95% de $\text{pH} \pm 0,03$, soit trois fois plus grand que la précision annoncée par le constructeur. Cette expérience a été réitérée sur une solution tampon pH 10. Les résultats sont similaires avec un intervalle de confiance à 95% inférieur à 0,05 unité pH.

Figure 29 : Estimation de la précision de mesure des sondes pH Sentix 41-3[®]

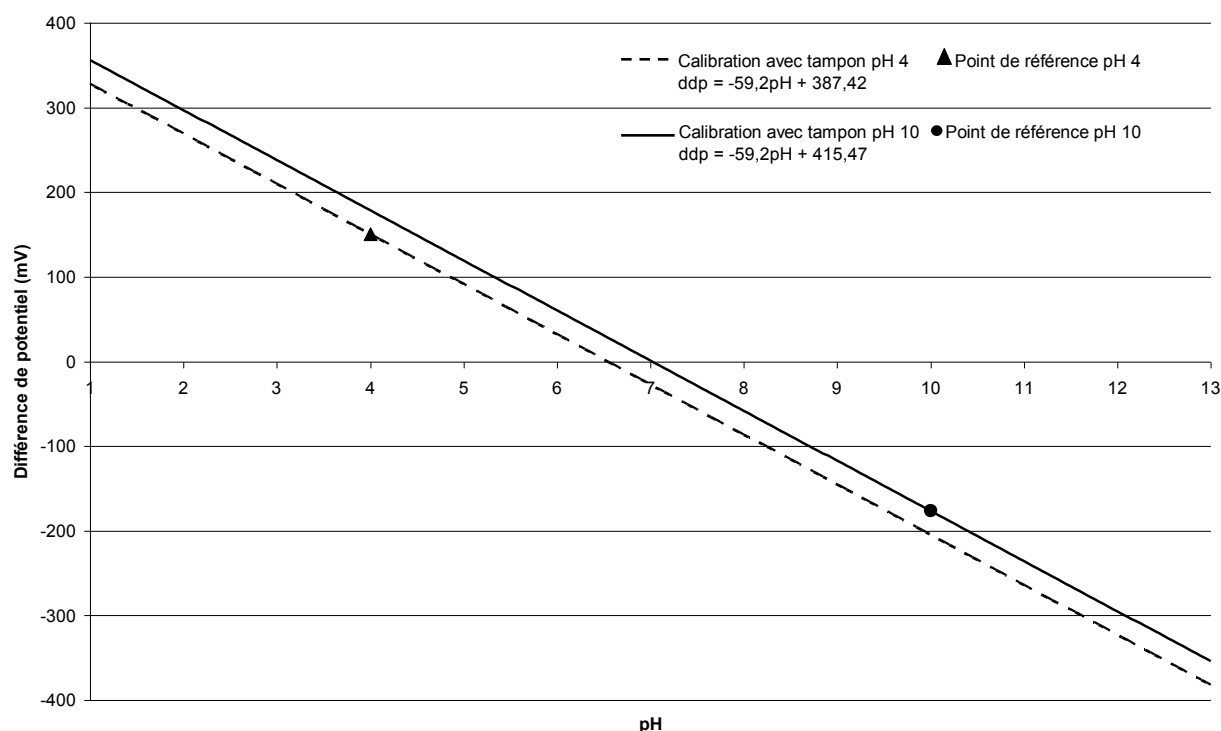


Nous avons utilisé une sonde neuve afin que les résultats ne soient pas biaisés par l'usure ou l'encrassement de la sonde. Néanmoins, nous pouvons raisonnablement considérer que la précision observée en conditions de laboratoire est meilleure que celle qui serait obtenue avec des sondes industrielles en conditions normales de fonctionnement.

II-2-ii Erreur due à la calibration

La calibration d'un pH-mètre consiste à associer une valeur de pH connue à une différence de potentiel mesurée. Elle s'effectue grâce à des solutions tampon dont le pH est connu et supposé stable. Le pH étant en théorie une fonction linéaire de la différence de potentiel, l'appareil utilise ensuite la pente de Nernst ($-59,2 \text{ mV/pH}$ à 25°C) pour extrapoler les mesures, Figure 30, [WTW 02].

Figure 30 : Effet de la calibration du Multi 340i® WTW™ sur la mesure pH



Afin de minimiser l'erreur sur la mesure due à la calibration, le tampon servant à calibrer le pH-mètre doit être choisi en fonction de la plage où l'on envisage de faire des mesures. En effet, la pente de Nernst utilisée pour l'extrapolation est une valeur théorique donnée pour des conditions standard (de température, de pression, etc.).

En environnement industriel, les conditions sont variables et ne peuvent pas être déterminées facilement, la pente de Nernst constitue alors une approximation acceptable au voisinage du point de référence.

L'écart relatif sur la mesure résultant de l'erreur sur la pente sera d'autant plus grand si la valeur cherchée est éloignée du point de référence que constitue la calibration. D'après la Figure 30 cet écart peut atteindre 0,5 unité pH.

Selon les données constructeur [WTW 02], il est possible de calibrer le Multi 340i[®] avec deux solutions de référence. Dans ce cas le multimètre calcule une pente qui tient compte des conditions expérimentales. En potentiométrie, pour avoir une calibration deux points satisfaisante, il est déconseillé de dépasser un rapport de 100 en concentration (soit deux unités pH) entre les des solutions de référence utilisées. Les solutions tampons disponibles pour le Multi 340i[®] étant pH 4, pH 7 et pH 10, la calibration deux points n'est jamais suffisamment fiable.

II-2-iii Comportement d'une sonde pH

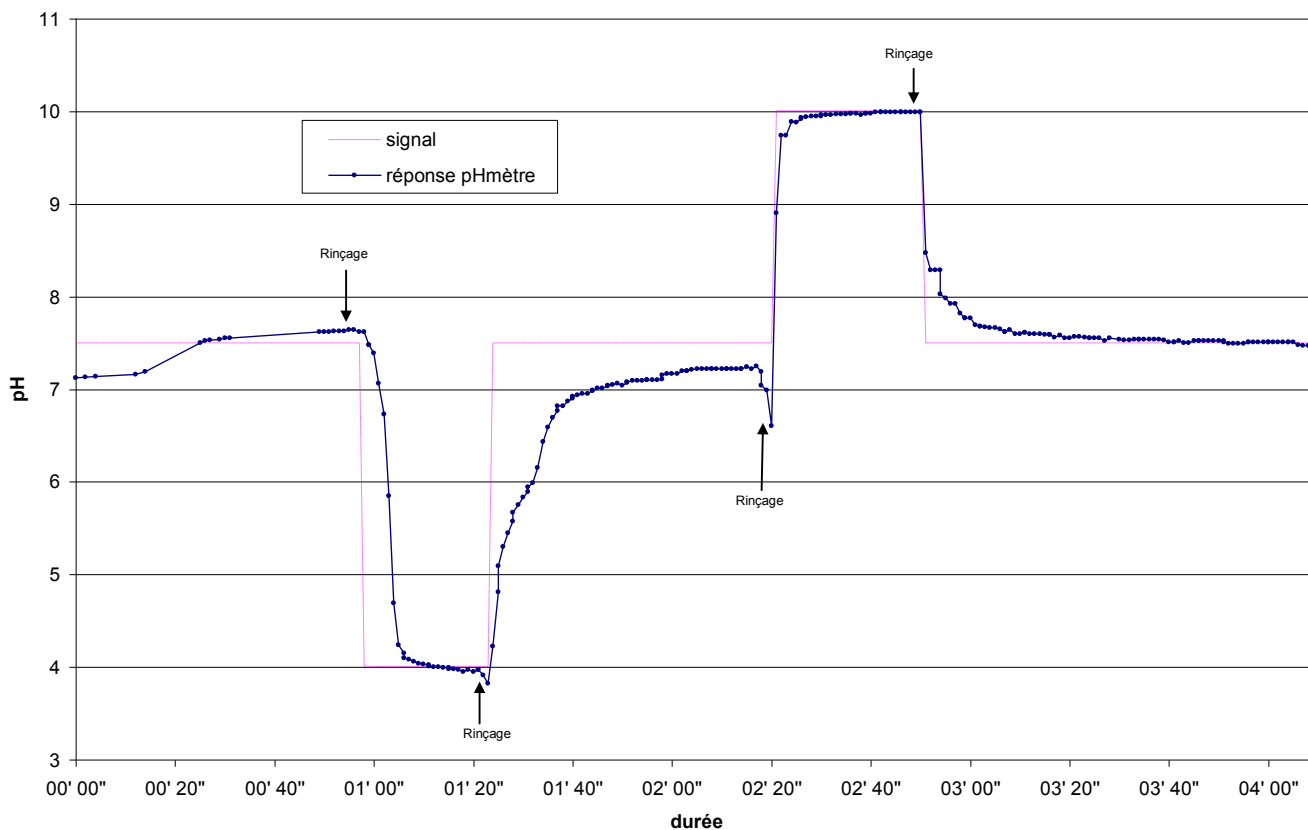
Expérience

Une sonde pH Sentix 41-3[®] (calibrée à pH 7) est trempée successivement dans des solutions à pH différents :

- Eau brute (pH $\approx 7,5$),
- Tampon pH 4,
- Tampon pH 10.

La sonde est rincée à l'eau distillée et séchée à chaque changement de solution. Le séchage des électrodes se traduit par l'enregistrement de quelques valeurs aberrantes dues à la mise à l'air des électrodes. La Figure 31 présente les données collectées par le pH-mètre.

Figure 31 : Test de réponse d'une sonde pH (Sentix 41-3[®])



Analyse du comportement de la sonde pH

Le passage de la sonde d'une solution à une autre de pH très différent correspond à un changement de signal de type échelon. D'après la Figure 31, on peut considérer qu'un tel signal provoque une réponse de premier ordre de la part de la sonde pH.

Pour la modélisation, la mesure du pH peut donc être représentée par un modèle d'ordre 1 (voir Partie III, § I-4-ii) dont il est nécessaire de déterminer les caractéristiques : la constante de temps τ , le gain G et le retard pur T_d , [Landau 93].

Le retard pur T_d correspond au temps de latence qui précède la réponse de la sonde après son immersion dans une nouvelle solution.

Le gain G caractérise l'amplification ou affaiblissement du signal par le système de mesure (idéalement $G=1$).

La constante de temps τ est définie telle que 3τ représente le laps de temps que met la sonde pour atteindre 95% de la réponse attendue (temps de réponse).

La Figure 32 montre le détail du comportement de la sonde pH lorsqu'elle est déplacée de l'eau vers la solution tampon à pH 4. La Figure 33 montre le détail correspondant à la transition vers la solution à pH 10. Il apparaît sur ces figures que le temps de réponse de la sonde pH n'est pas le même mais n'excède pas 10 secondes (respectivement 9,5 secondes pour la solution pH 4 et 4 secondes pour la solution pH 10).

L'instabilité des valeurs de τ est peut être liée à la technique de mesure pH qu'utilise la sonde (migration de charges à travers un électrolyte gélifié pour parvenir à la détection d'une différence de potentiel), ainsi qu'à la non-linéarité du comportement dynamique de la sonde, différent en milieu acide et basique.

Sondes industrielles

Deux sondes industrielles ont été trempées successivement dans une solution acide (à pH 4) et dans une solution basique (pH $\approx 9,5$). Le temps nécessaire à la stabilisation de la mesure, qui peut être considéré comme approximation du temps de réponse de la sonde, a été observé dans les différents cas. Cette expérience donne une estimation du temps de réponse (à 95%) entre 20 et 34 secondes, d'où une estimation de τ pour les sondes industrielles entre 7s et 11 s.

Figure 32 : Estimation du temps de réponse d'une sonde pH (Sentix 41-3[®]) plongée dans un tampon pH 4

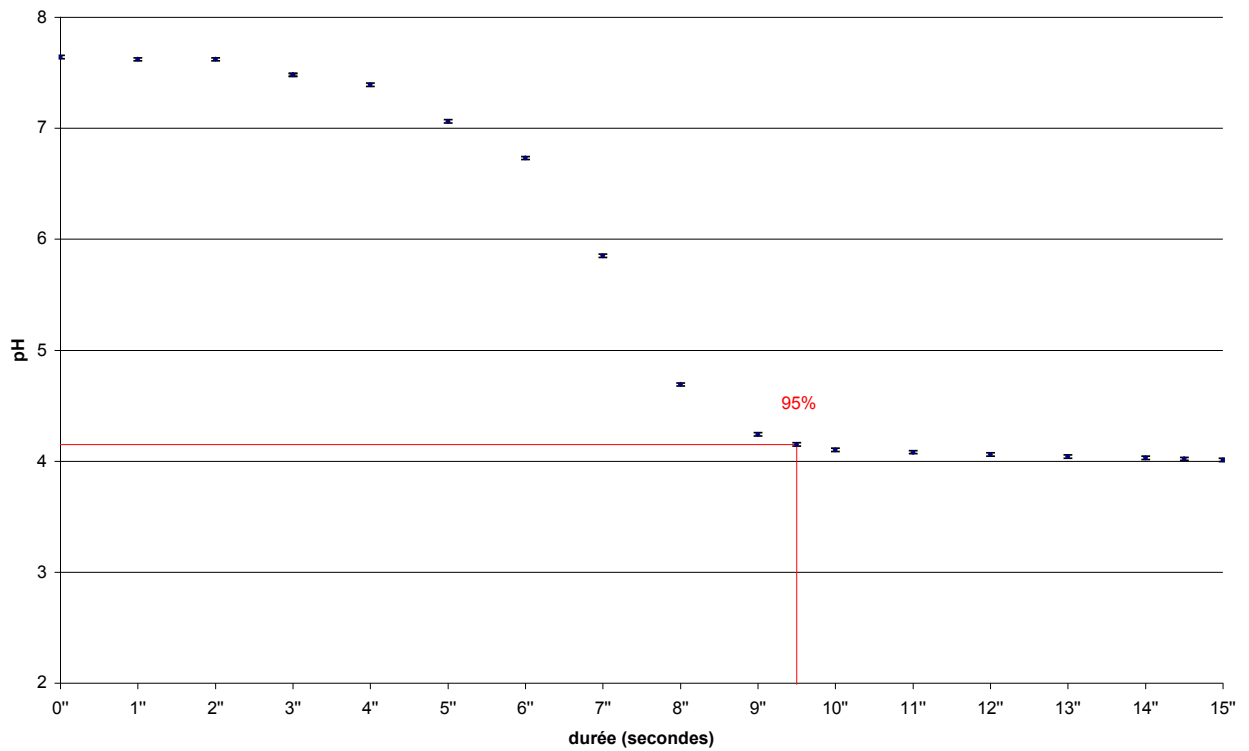
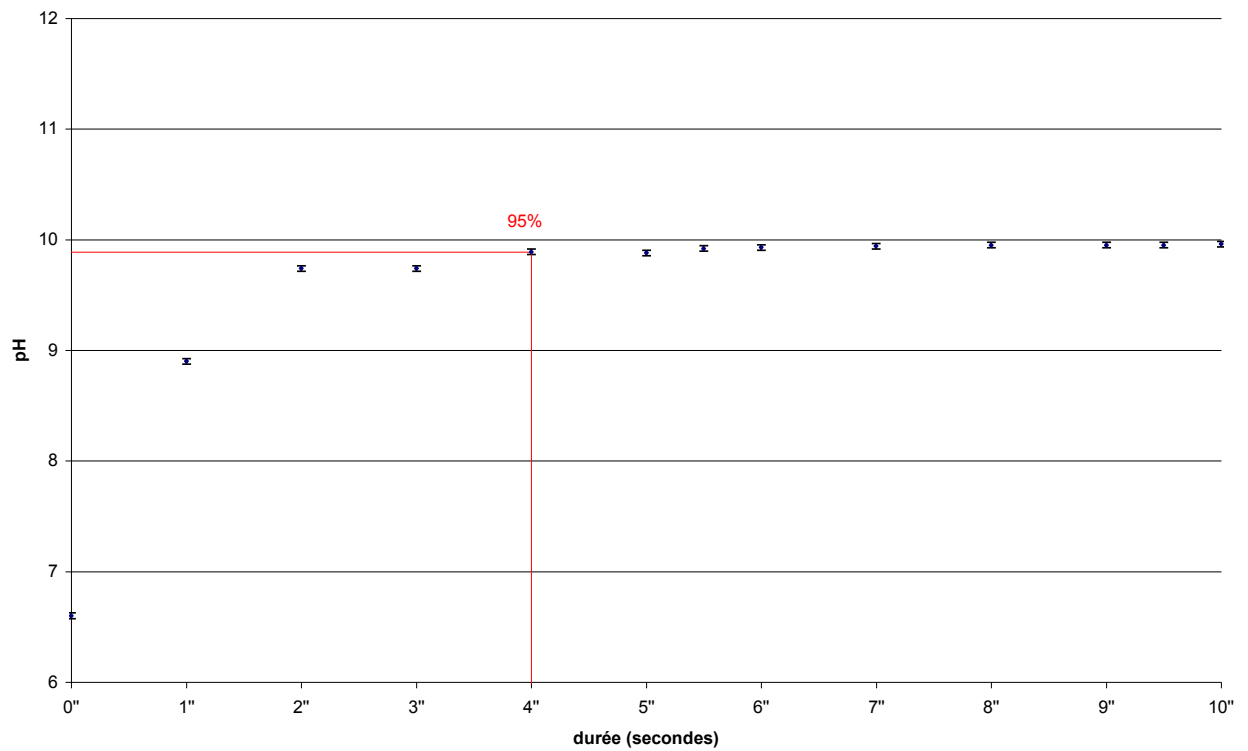


Figure 33 : Estimation du temps de réponse d'une sonde pH (Sentix 41-3[®]) plongée dans un tampon pH 10



II-2-iv Récapitulatif des données sur la mesure du pH

L'analyse de la dynamique de la mesure du pH montre que l'incidence du comportement du système de mesure sur la représentation d'un système chimique réel est non négligeable. Les données de supervision sur lesquelles sont basées nos simulations étant des mesures, il est important d'intégrer ce principe dans nos modèles.

Ainsi, les expériences menées sur la mesure du pH nous ont permis de déterminer les paramètres suivants :

- ✓ L'incertitude sur la valeur d'une mesure pH est au mieux sur le chiffre des centièmes (théorie).
- ✓ La calibration doit être effectuée dans le domaine des mesures attendues (ce que nous avons pu vérifier chez nos partenaires industriels). Sinon les erreurs de mesure peuvent atteindre $\pm 0,5$ unité pH.
- ✓ La réponse de la sonde suit un modèle d'ordre 1 avec un retard pur quasiment nul, un gain voisin de 1 et un temps de réponse allant de 4 à 9,5 s pour une sonde de laboratoire et jusqu'à plus de 30 s pour une sonde industrielle.

II-3 Dynamique de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

La décyanuration chez EDC est effectuée par ajout de peroxyde d'hydrogène comme réactif d'oxydation (voir Partie 1 § IV-2-ii), or c'est un composé très instable qui a tendance à se dissocier naturellement, libérant de l'eau et de l'oxygène gazeux. Cette dissociation est accélérée en présence d'ions de métaux lourds (fer, cuivre, nickel, zinc, manganèse, chrome, etc.) ou de leurs oxydes ou hydroxydes, [www.sfc.fr]. Ces composés sont présents dans les effluents issus du traitement de surface donc, dans une cuve de décyanuration, du peroxyde peut être consommé indépendamment de la réaction d'oxydation des cyanures.

Afin de pouvoir tenir compte de ce phénomène dans la modélisation, nous avons effectué plusieurs expériences pour déterminer le comportement du peroxyde d'hydrogène dans les cas suivants :

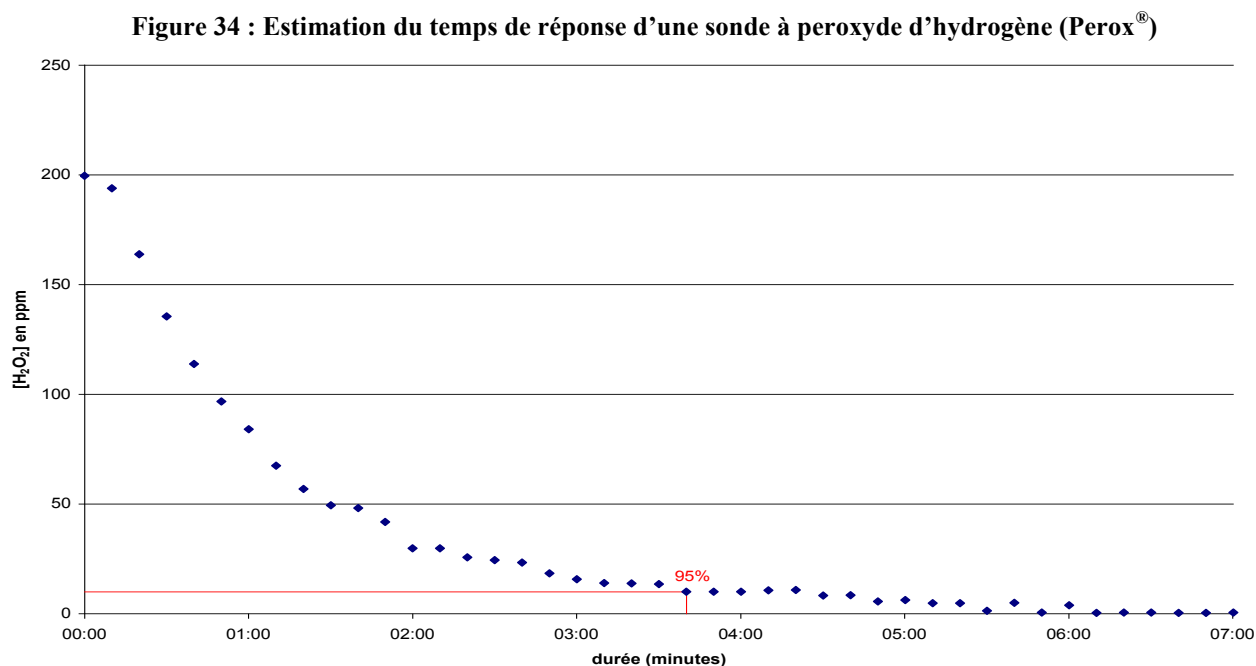
- En l'absence de cyanures mais en présence de cations métalliques,
- En présence de cyanures mais sans apport d'effluent (conditions de "batch"),
- En conditions de fonctionnement normal (cuve alimentée en continu par les effluents alcalins cyanurés).

Le matériel utilisé pour le suivi de la concentration en peroxyde d'hydrogène est du type Dulcometer[®] D1C de Prominent[™], équipé d'une sonde Perox[®]. La plage de mesures qui est programmée chez EDC est [10 mg/L ; 200 mg/L]. Pour les valeurs comprises dans cette gamme, la précision donnée par le constructeur est de 2%. Quant aux valeurs en dehors de la gamme, elles doivent être considérées avec précaution car leur incertitude est inconnue, [Prominent 97].

Afin de déterminer le temps de réponse de la sonde utilisée, nous avons effectué une expérience équivalente à celle décrite plus haut pour la sonde pH (§ II-2-iii). La sonde a été immergée dans une solution fortement concentrée en peroxyde d'hydrogène (35% w/w soit 11,63 moles de H₂O₂ par litre de solution), puis dans une solution ne contenant pas de peroxyde.

Les valeurs de concentration en peroxyde d'hydrogène supérieures à 200 ppm ne sont pas affichables avec les équipements en place, par conséquent le temps de réponse de la sonde lorsqu'elle est immergée dans une solution concentrée (supérieure à 0,2 g/L) n'a pas pu être évalué. Néanmoins, l'exemple de la sonde pH vu précédemment indique que les temps de réponse de sondes en mesures potentiométriques sont plus longs vers les faibles concentrations.

La manipulation a été renouvelée trois fois et la constante de temps du système de premier ordre a de cette façon été évaluée à environ 1 minute, d'où un temps de réponse de 3 minutes, Figure 34.



II-3-i Décroissance de la concentration en H₂O₂ en l'absence de cyanures

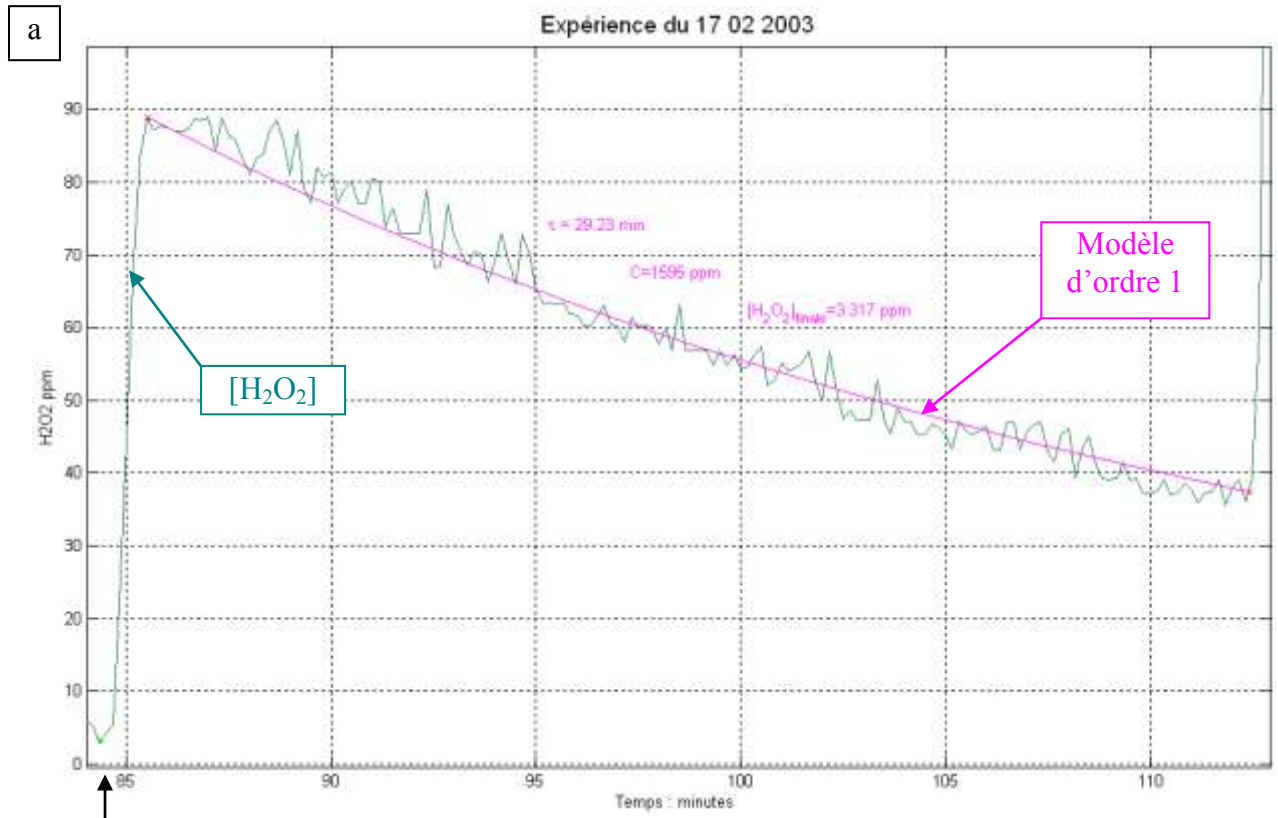
Dans une cuve isolée de 10 m³ contenant des effluents alcalins décyanurés, nous avons tout d'abord éliminé tous les cyanures restant en apportant un excès significatif de peroxyde d'hydrogène en versant environ 5,5 litres (un seau) d'une solution de H₂O₂ 35% w/w¹². Après un temps suffisamment long (1 heure) nous considérons que tous les cyanures ont été oxydés.

Puis nous avons à nouveau injecté de la solution de peroxyde d'hydrogène de façon à atteindre une concentration importante de peroxyde. La sonde de mesure de la concentration du peroxyde d'hydrogène connectée à l'ordinateur de supervision a été installée à mi chemin entre le vortex dû à l'agitation et la paroi de la cuve et à 1 mètre de profondeur (soit à mi-hauteur du liquide environ).

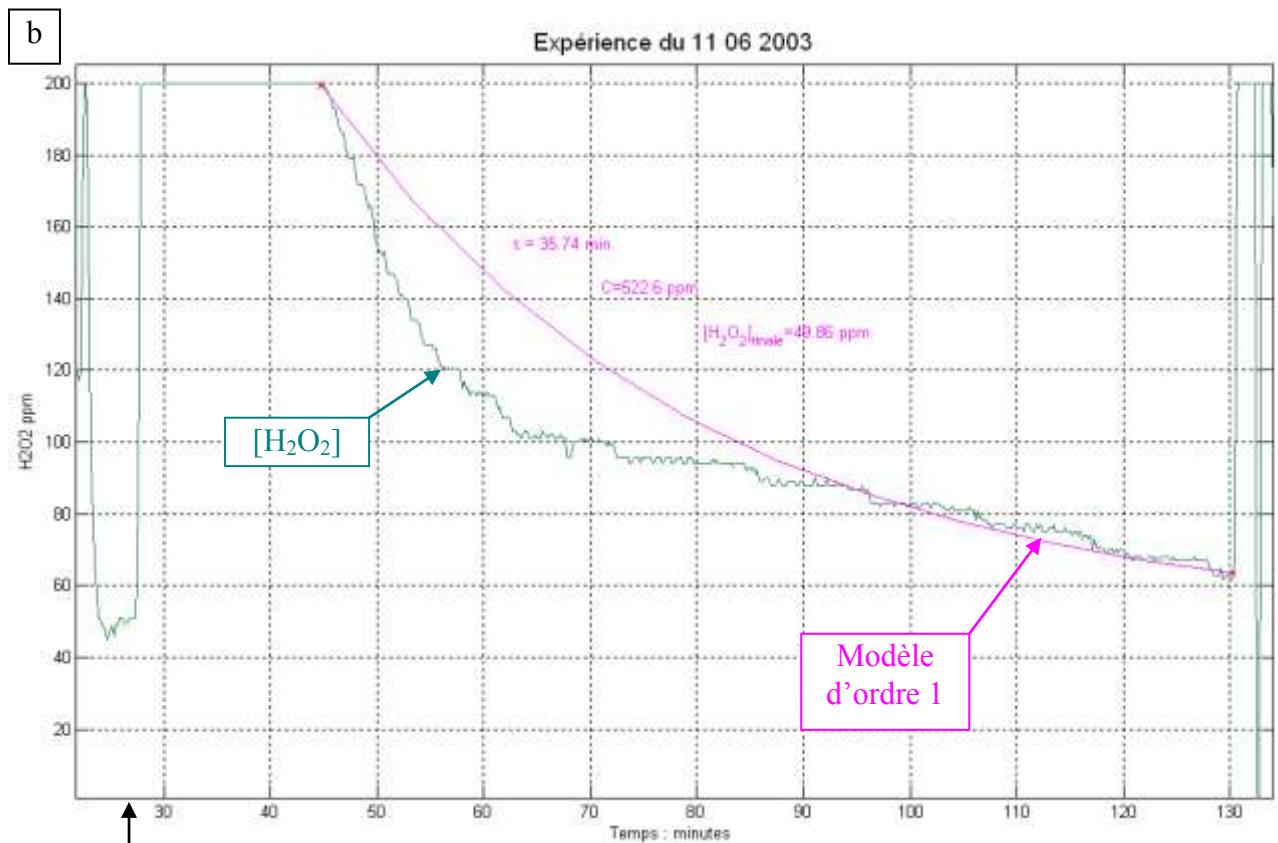
Cette manipulation a été menée deux fois, le 17 février 2003 et le 11 juin 2003. Les volumes de peroxyde d'hydrogène versés étaient respectivement de 0,4 L le 17 février 2003 et 12 L le 11 juin 2003. L'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le réacteur au cours de ces deux expériences a été archivée par le logiciel de supervision sous forme de bases de données. Ces résultats sont présentés en Figure 35 ([a] expérience du 17 février et [b] expérience du 11 juin).

¹² La concentration en cyanures libres en entrée de station dépasse rarement 100 ppm. La cuve considérée est située après l'étape de décyanuration. La concentration en cyanures libres dans cette cuve est par conséquent très inférieure à 100 ppm, ce qui correspond à une quantité de CN⁻ libres dans le réacteur (10 m³) très inférieure à 38 moles. Un volume de 5,5 L de solution de peroxyde d'hydrogène à 35% apporte 64 moles de H₂O₂, soit un excès significatif.

Figure 35 : Suivi de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en l'absence de cyanures (expériences du 17 février et du 11 juin 2003)

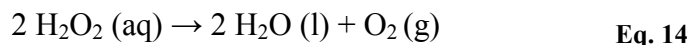


Injection de 0,4 L de solution
de H₂O₂ 35% w/w



Injection de 12 L de solution
de H₂O₂ 35% w/w

Une analyse visuelle de l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps permet d'envisager que la réaction de décomposition, Eq. 14, suit une cinétique d'ordre 1 (décroissance exponentielle). Elle peut donc être représentée par un modèle comportemental de premier ordre, qui est détaillé en Partie III, § I-4-i.



L'identification par un modèle de premier des données expérimentales, Figure 35, fait apparaître que la constante de temps τ du système d'ordre 1 (voir III, § I-4-i) est de l'ordre de 30 minutes. La valeur de $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{finale}}$ est définie comme la concentration en peroxyde d'hydrogène à t infini. Elle est fixée égale à la concentration présente avant l'injection manuelle de l'excès de peroxyde d'hydrogène.

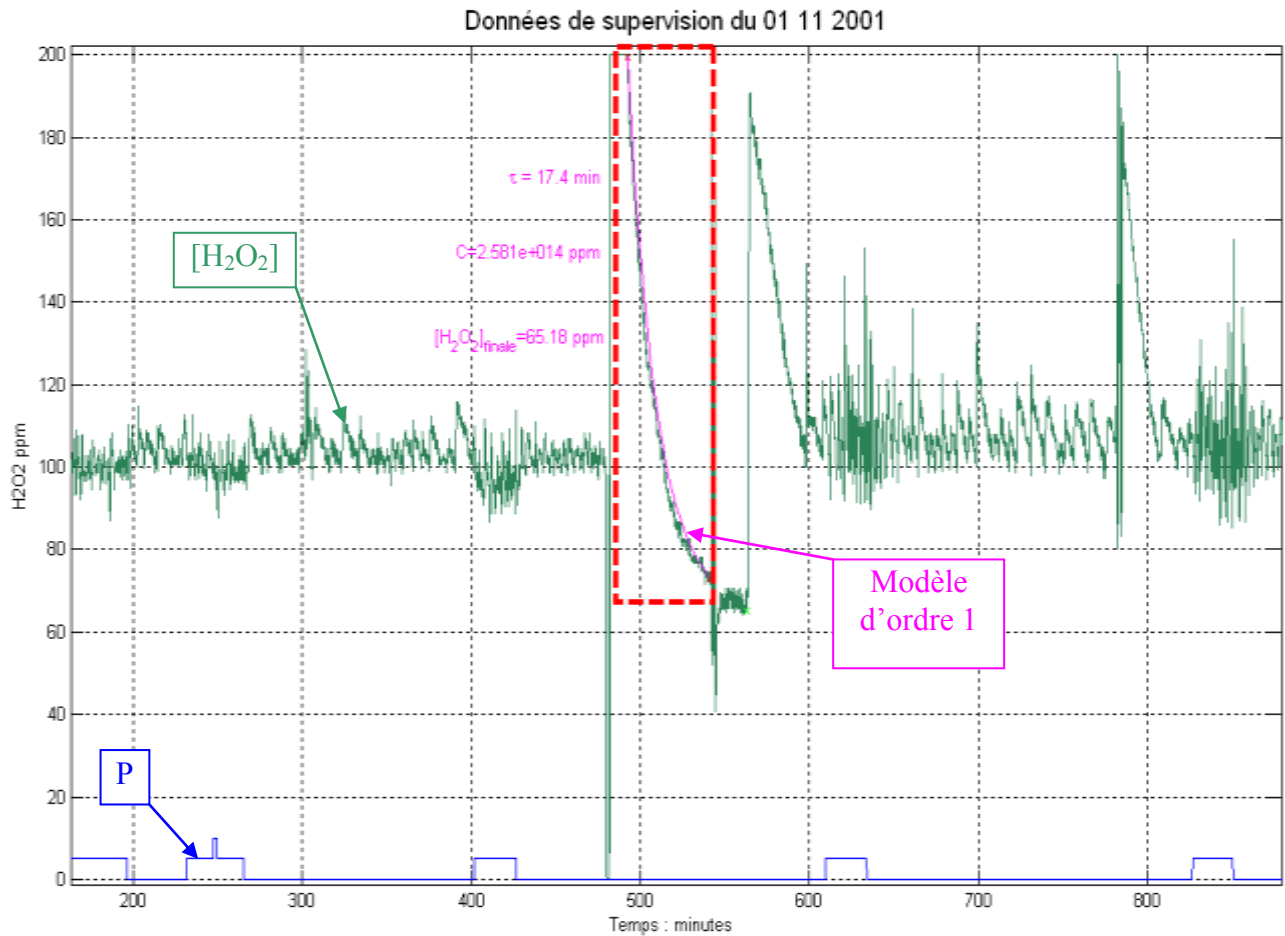
Remarque : Lors de l'expérience du 11 juin 2003, le volume de peroxyde d'hydrogène 35% w/w qui a été versé conduit à un pic de concentration de 350 ppm (valeur relevée sur l'afficheur du système de mesure). Or le système d'archivage des données n'enregistre pas les valeurs supérieures à 200 ppm (valeur figée), ce qui se traduit sur le graphique par un plateau à 200 ppm d'une vingtaine de minutes, jusqu'à ce que la concentration mesurée passe en dessous de cette limite.

II-3-ii Décroissance de la concentration en H_2O_2 en présence de cyanures

Il s'agit d'étudier la décroissance de la concentration en peroxyde d'hydrogène en présence de cyanures mais sans entrée d'effluents dans la cuve de décyanuration. Le contenu de la cuve n'est alors pas renouvelé et ne surverse pas vers la cuve suivante, le processus se trouve alors dans des conditions assimilables à un mode "batch".

Pour étudier ce cas de figure, nous avons utilisé les archives de supervision de EDC. Nous avons sélectionné plusieurs journées présentant un arrêt simultané des deux pompes de relevages des effluents alcalins cyanurés alimentant la décyanuration pendant un laps de temps significatif (supérieur à 30 minutes). Un exemple est présenté en Figure 36. Les autres données sélectionnées sont en Annexe 6.

Figure 36 : Suivi de la décomposition de peroxyde d'hydrogène en présence de cyanures.



Les courbes en crêteaux **P** au pied de la Figure 36 représentent le fonctionnement des pompes de relevage des effluents alcalins de la manière suivante :

- Niveau 0 : Aucune pompe en fonctionnement ;
- Niveau intermédiaire : Une pompe en marche, la seconde arrêtée ;
- Niveau maximal : Les deux pompes en fonctionnement.

Les deux pompes de relevage sont restées éteintes pendant près de 85 minutes (entre les abscisses 425 min et 610 min), pendant ce temps les effluents de la cuve n'ont donc pas été renouvelés. De plus, une grande quantité de peroxyde d'hydrogène a été injectée (manuellement ou automatiquement), vraisemblablement à cause d'une panne de communication avec l'automate ou d'une manipulation de la sonde hors de la solution, lors d'une maintenance par exemple, (abscisse 480 min). La teneur en peroxyde d'hydrogène a eu une décroissance exponentielle pendant près d'une heure sans nouvelle injection du réactif (zone encadrée). Il n'y a donc eu aucune entrée de cyanures, de peroxyde ou d'ions métalliques et le système a évolué en mode batch isolé pendant 1 heure

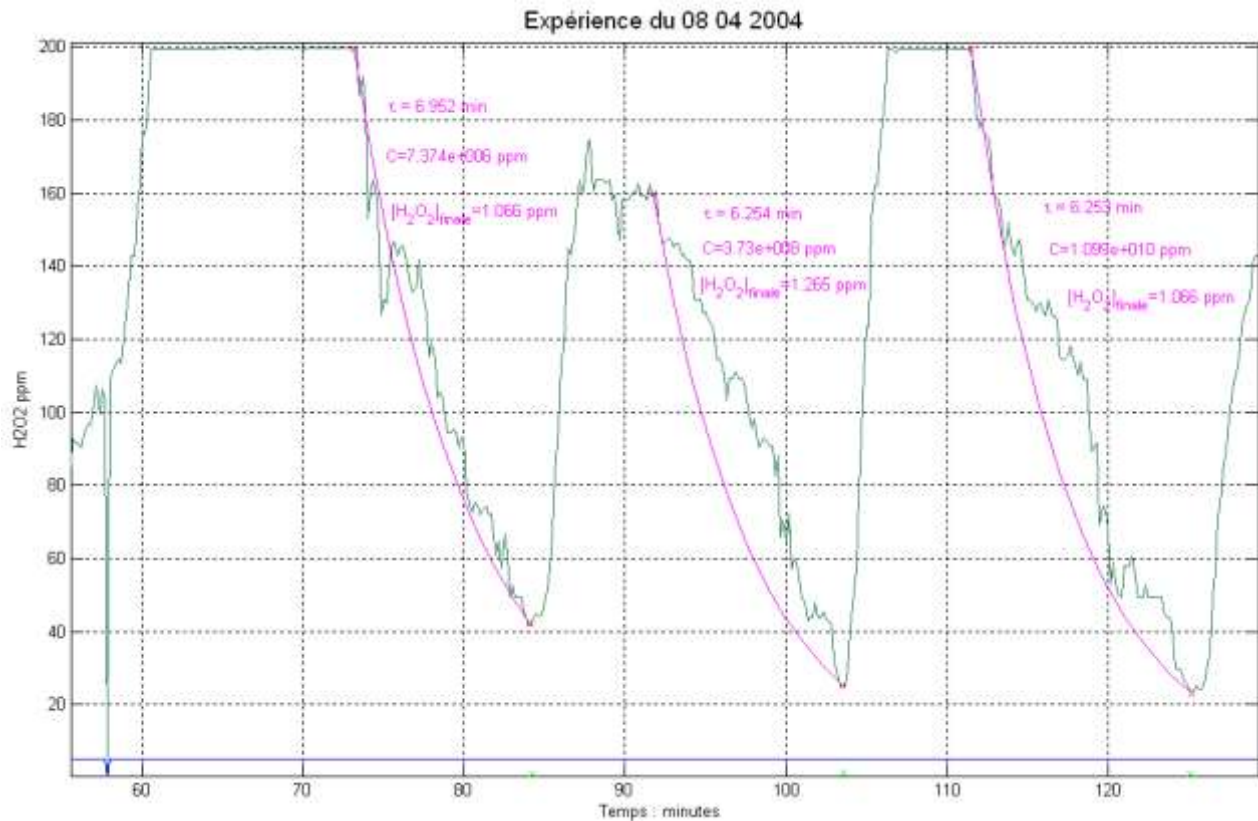
L'application d'un modèle linéaire de premier ordre apparaît là encore satisfaisante, Figure 36. Les constantes de temps identifiées varient en fonction des concentrations en ions cyanures et cuivre initiales. Elles vont de $\tau \sim 40$ minutes (absence de cyanures et autodissociation du peroxyde d'hydrogène lente à cause d'une teneur en cuivre ionique faible) à $\tau < 10$ minutes (oxydation rapide des cyanures grâce à une forte activité catalytique), Annexe 7.

II-3-iii Décroissance de la concentration en H_2O_2 en flux continu d'effluent

Une expérience a été menée le 8 avril 2004 afin de suivre l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène après injection d'un excès de peroxyde dans une cuve de décyanuration en fonctionnement normal, c'est-à-dire avec au moins une pompe de relevage en marche. L'injection automatique de peroxyde de régulation a été stoppée et nous avons versé manuellement trois fois de suite un volume suffisant de peroxyde d'hydrogène à 35% pour que la décroissance de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans le réacteur puisse être observée.

La concentration en peroxyde d'hydrogène maximale mesurable par le système de mesure en place chez EDC est de 200 ppm, soit 0,2 g/L. Pour atteindre cette valeur dans la cuve de 8m³ il faut en théorie apporter 1,6 kg de H_2O_2 . La densité d'une solution de H_2O_2 35% w/w à 20°C est égale à 1,13 ; elle contient donc 395,5 g/L de H_2O_2 . Par conséquent, 4,04 L de solution de peroxyde d'hydrogène 35% sont nécessaires pour apporter les 1,6 kg de H_2O_2 permettant de saturer le système de mesure. Nous avons donc versé à chaque essai un seau d'environ 5 L de solution de H_2O_2 35% w/w.

La Figure 37 présente les données acquises lors de cette expérience. L'application d'un modèle linéaire de premier ordre permet de calculer une constante de temps τ de l'ordre de 6 minutes, soit la valeur la plus faible rencontrée. Elle résulte de l'effet simultané de l'oxydation des cyanures, de l'autodissociation du peroxyde d'hydrogène catalysée par les cations métalliques et de l'entraînement du peroxyde d'hydrogène vers l'aval donc sa dilution par les effluents entrants dans la cuve observée.

Figure 37 : Suivi de la décroissance de la teneur en peroxyde d'hydrogène en fonctionnement normal

Les différentes expériences et analyses qui ont été effectuées nous ont permis de compléter nos connaissances concernant la dynamique de dissociation du peroxyde d'hydrogène au contact d'effluents réels. Nous avons pu déterminer un type de modèle comportemental utilisable pour simuler ce phénomène, ainsi qu'établir des bases de données pour paramétrer le modèle (voir Partie III, § I-4-i).

II-4 Bilan

Les expériences que nous avons menées sur site nous ont permis de collecter de nombreuses connaissances supplémentaires, complétant les bases de mesures de supervision. Elles contribuent à établir des modèles cohérents avec les réalités industrielles.

Ces connaissances concernent particulièrement la technique d'évaluation du rapport de dilution d'un rinçage par mesure de conductivité, le comportement d'un système de mesure du pH et la dynamique de la dissociation du peroxyde d'hydrogène en décyanuration. Elles permettent, comme les données de supervision, de comparer les résultats de la simulation à des données réelles.

CHAPITRE III : EXEMPLES D'UTILISATIONS NON OPTIMALES ET DE DYSFONCTIONNEMENTS

III-1 Les rinçages

III-1-i Utilisation non optimale des rinçages

Rinçages cascades chez TST

Les fonctions de rinçage les plus couramment utilisées en traitement de surface sont de type rinçage cascade double ou triple, [Laforest 99]. Que ce soit pour les traitements en tonneaux ou en continu, ces fonctions de rinçage doivent permettre de fortes économies d'eau à qualité de rinçage égale par rapport aux rinçages courants simples, (1^{ère} Partie, § -1-ii).

Or il est apparu chez TST que les économies d'eau attendues n'étaient pas toujours observées. Un suivi de la consommation en eau d'une chaîne de phosphatation a clairement montré une mauvaise utilisation des fonctions de rinçage en place, [Pibolleau 2002].

D'une part, ce sont des rinçages cascades triples qui, dans la plupart des gammes de production programmées, sont utilisés comme des cascades doubles. Comme le montre l'équation Eq. 15, pour obtenir un rapport de dilution donné (Rd), le débit d'eau (Q) nécessaire dépend de l'entraînement (e) et du nombre d'étages (n) du rinçage cascade, [Mohler 82].

$$Q = e^n \sqrt[n]{Rd}$$

Eq. 15

D'autre part, les rapports de dilution observés sont beaucoup trop grands par rapport aux seuils d'efficacité présentés par Lacourcelle, [Lacourcelle 96], dans la plupart des gammes. Cela traduit une surconsommation importante en eau.

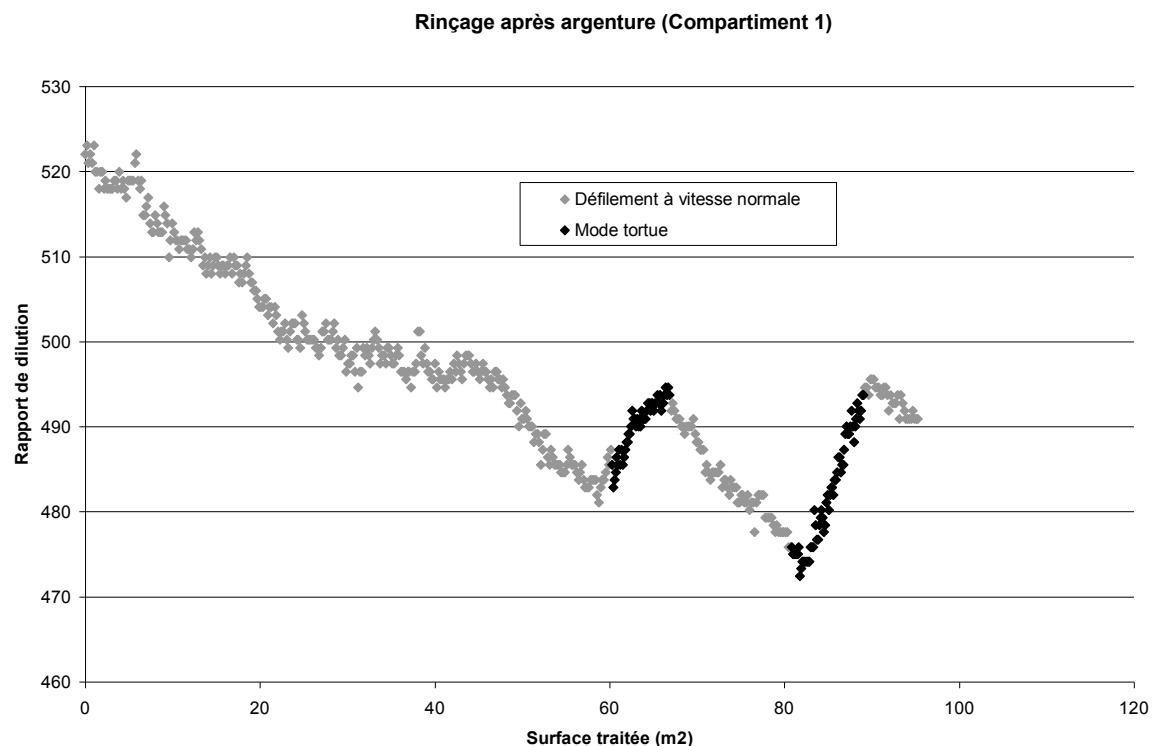
Le réglage des débits d'arrivée d'eau des rinçages est manuel sur cette chaîne, ce sont les opérateurs qui interviennent "au jugé" pour les modifier, ce qui nécessite un certain savoir-faire pour obtenir le meilleur rapport entre consommation et efficacité. Or la formation des opérateurs à ce type de réglages particuliers est souvent insuffisante, particulièrement en ce qui concerne les intérimaires, car elle mobilise pendant un certain temps à la fois l'opérateur inexpérimenté et un opérateur qualifié, ce qui n'est pas toujours compatible avec les contraintes de production. Dans ce type de cas, la modélisation et la simulation pourraient intervenir comme outil de sensibilisation et d'apprentissage.

Alimentation en eau à débit constant chez EDC

Lors du traitement de surface en continu, le défilement des feuillards est très rapide, de l'ordre de 500 m/h en moyenne. Cette vitesse est incompatible avec certaines opérations comme le raboutage pour le changement de rouleau (le début du nouveau feuillard est riveté à la fin du précédent), ou avec des incidents survenant sur le poste de désadhésivage. Afin de laisser le temps à l'opérateur d'intervenir, le défilement est automatiquement ralenti, ce qui correspond au mode "tortue". Selon le type de profil et de gamme, ces épisodes sont plus ou moins fréquents et de durée variable.

L'entraînement étant directement proportionnel à la surface de feuillard qui traverse les rinçages, en mode "tortue" la quantité de bain transférée en un temps donné est donc diminuée du fait du ralentissement du défilement des feuillards. Le débit d'arrivée d'eau dans les rinçages quant à lui ne varie pas. La Figure 38 montre les changements dans l'évolution du rapport de dilution au ralentissement du feuillard.

Figure 38 : Evolution du rapport de dilution lors de passages en mode "tortue"



Les données présentées par la Figure 38 suggèrent que le débit d'entrée de l'eau dans le rinçage n'est pas adapté au défilement normal, puisque le rapport de dilution diminue progressivement. Ce débit n'est pas optimal pour le mode "tortue" non plus puisque le rapport de dilution augmente rapidement dès le ralentissement du feuillard.

En moyenne, les consommations et rapport de dilution résultant de l'alimentation à débit constant des rinçages sont cohérents avec les diverses contraintes. Il est cependant possible que les variations observées du taux de rinçage provoquent une hétérogénéité du traitement, donc une diminution de la qualité du produit fini.

Afin de pallier à ce phénomène, il serait possible d'envisager de coupler au déclenchement du mode "tortue" une variation du débit d'alimentation en eau des rinçages. Une telle opération aurait cependant un coût puisqu'elle nécessiterait l'achat, l'installation et la maintenance de systèmes de contrôle du débit au niveau de l'alimentation en eau des rinçages. De plus, les travaux d'installation occasionneraient une immobilisation du personnel et de l'outil de production. C'est pourquoi il serait intéressant de pouvoir en évaluer les bénéfices avant toute mise en œuvre. La simulation peut permettre ce type d'analyse préliminaire.

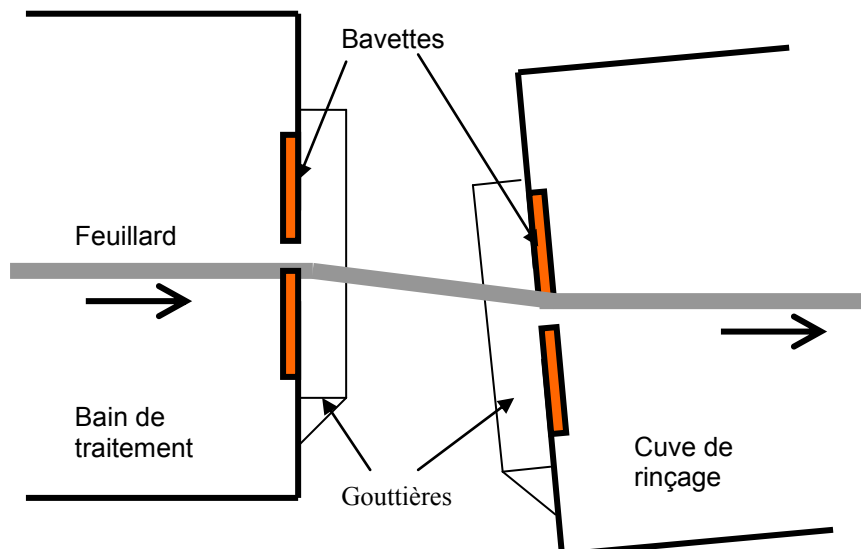
III-1-ii Exemples de dysfonctionnement sur les rinçages

Mauvais positionnement d'une cuve de rinçage en continu

Dans le cas de rinçages en continu, une étape importante pour la prévention de l'entraînement est l'essuyage au niveau des bavettes en caoutchouc. Elles sont disposées en entrée et en sortie de chaque cuve de traitement et de rinçage et ont pour rôle de retenir un maximum de liquide entraîné.

Pour obtenir une efficacité optimale de cet essuyage, il faut que les cuves de la chaîne de traitement soient correctement alignées entre elles. En effet, si une cuve est désaxée, cela provoque une déformation du feuillard au niveau des bavettes qui ne peuvent alors plus jouer leur rôle. Comme le montre la Figure 39, un côté du feuillard n'est pas en contact avec la bavette, tandis que l'autre côté s'appuie fortement sur la bavette en vis-à-vis, causant son usure de façon prématurée. L'entraînement n'est alors plus limité de façon optimale et le rinçage se concentre plus rapidement en polluants.

Figure 39 : Schéma d'une mauvaise position d'une cuve de rinçage en continu



Vidange intempestive ou fuite d'un compartiment de rinçage cascade

Dans un rinçage cascade, les compartiments successifs sont alimentés en eau par la surverse du compartiment précédent. Si le niveau d'eau dans un compartiment amont est insuffisant, à la suite d'une vidange ou à cause d'une fuite, l'eau des compartiments suivants n'est plus renouvelée, ils deviennent alors des rinçages morts et se concentrent en polluants.

La mise en place d'un suivi en continu de la conductivité, associé à une simulation prédictive, peut permettre de détecter et d'identifier les dysfonctionnements pour en limiter la durée et donc l'impact.

III-2 Les stations de détoxification

III-2-i Mauvaises pratiques perturbant la station

Dilution des effluents

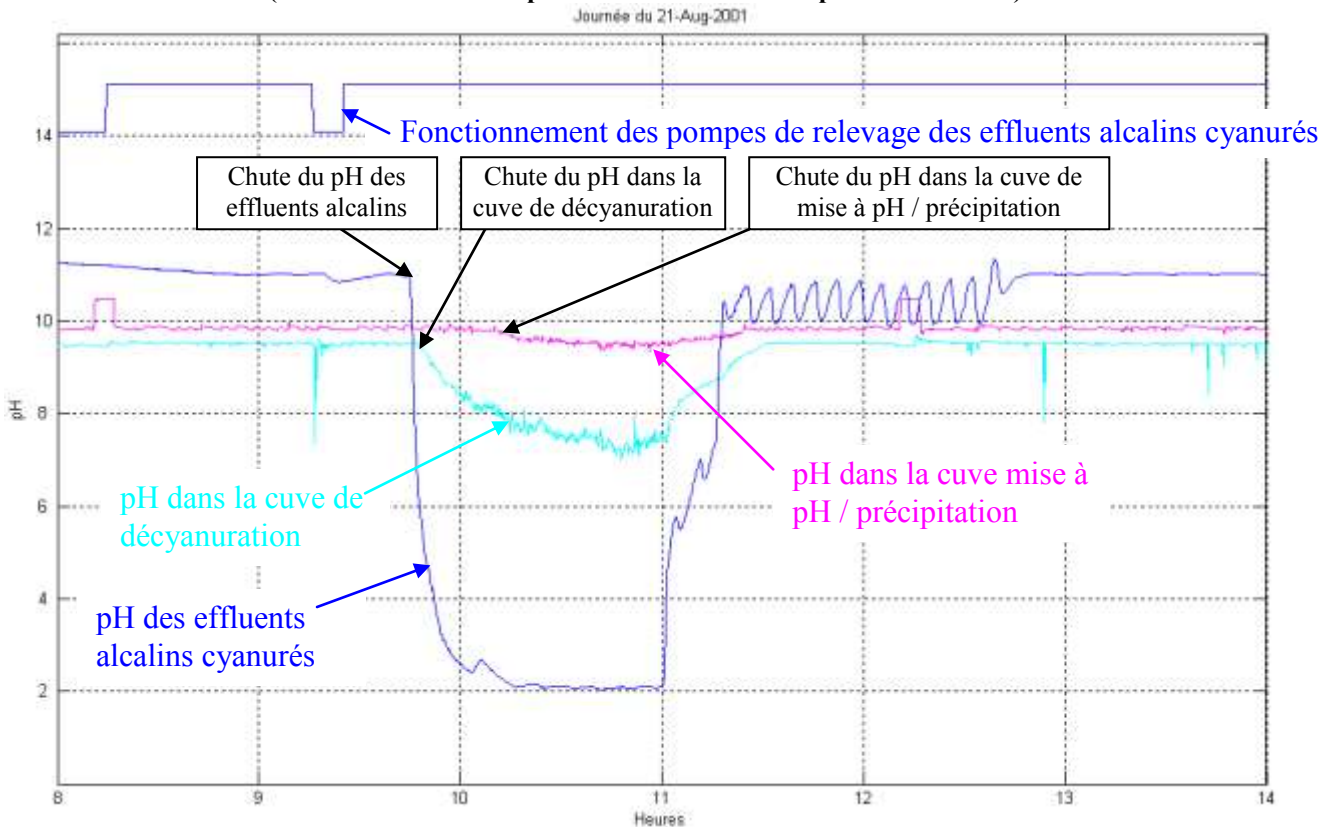
Une surconsommation d'eau au niveau des rinçages, en plus d'aller à l'encontre des contraintes légales, provoque une dilution de la pollution avant son arrivée en station d'épuration ce qui gêne la détoxification. En effet, il est admis qu'il est plus difficile de traiter une eau faiblement chargée en polluants qu'un effluent fortement concentré.

Erreur de tri des effluents

La station de détoxification d'un atelier de traitement de surface est directement influencée par les pratiques des opérateurs de production, même si ces derniers n'en sont pas toujours conscients. Les risques pour la santé des opérateurs station et pour la fiabilité de la détoxification sont importants si les consignes de dépotage et de connexion au réseau ne sont pas respectées. En effet, il est trop fréquent d'observer l'arrivée à la station par le réseau dédié aux effluents alcalins cyanurés des solutions fortement acides, que ce soit à cause d'une erreur de connexion au réseau, ou par déversement accidentel dans les caniveaux. Le résultat est une chute rapide du pH dans tout le bassin de stockage des effluents alcalins, et sa propagation rapide dans le réacteur de décyanuration puis plus tard dans celui de mise à pH / précipitation, comme le montre la Figure 40.

Une forte chute de pH dans le bassin alcalin représente un risque important de dégagement d'acide cyanhydrique toxique. Elle risque en outre de perturber la détoxification car le pH est un paramètre important dans les traitements chimiques utilisés en épuration des effluents de traitement de surface, notamment il influence la vitesse des réactions redox. Une présentation visuelle et interactive des répercussions de ces comportements aux opérateurs des ateliers sur un simulateur permettrait de les informer et de les sensibiliser.

Figure 40 : Exemple de pH bas dans le bassin alcalin
 (Base de données de supervision de la station d'épuration de EDC)



III-2-ii Exemples de dysfonctionnements à la station

Agitateur défectueux

Les cuves des traitements chimiques de la station d'épuration de TST sont couvertes, afin de limiter les émanations toxiques. Mais ceci a pour effet de masquer à l'opérateur ce qui se passe dans la cuve.

Une illustration de ce fait est l'incident survenu entre le 14 avril et le 28 mai 2002 : le pH dans la cuve de coagulation est devenu très instable, et très difficile à réguler. L'opérateur responsable de la station à cette période était un remplaçant, peu habitué à s'occuper de la station, il n'a donc pas su trouver la panne. Il a fallu attendre le retour de l'opérateur habituel, un mois et demi plus tard, pour que le problème soit résolu.

En fait, l'axe de l'agitateur de la cuve de coagulation s'est détaché du moteur qui entraîne sa rotation et est tombé au fond de la cuve. Le moteur est la seule partie visible du système d'agitation, car le réacteur de coagulation est couvert. Puisqu'il continuait à fonctionner, l'opérateur ne s'est pas aperçu de la chute de l'hélice et l'automate n'a pas signalé d'alarme. Pourtant les variations importantes du pH coïncidant exactement avec les entrées d'effluents étaient caractéristiques, pour un opérateur aguerri, d'un problème d'homogénéisation du contenu

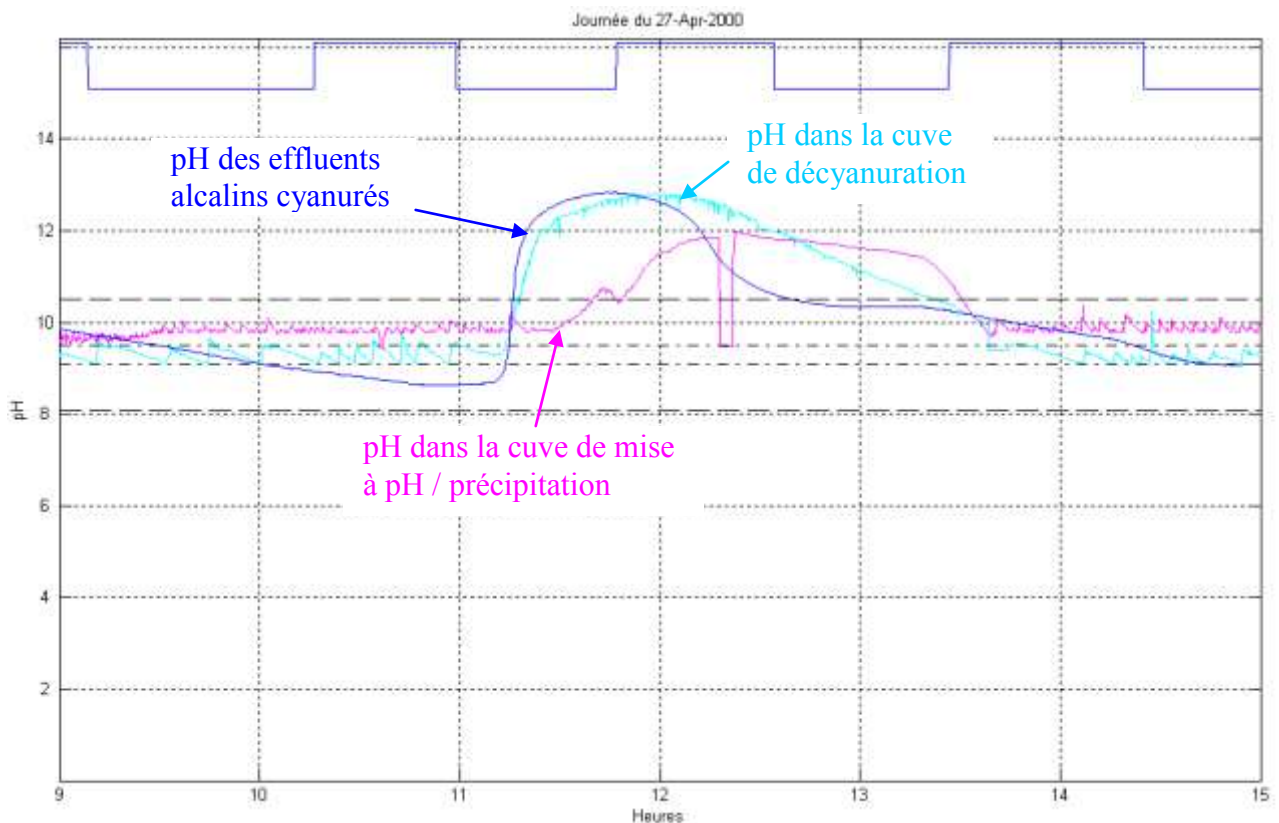
de la cuve. Une détection de panne par la simulation, intégrant les connaissances d'experts permettrait d'épauler les opérateurs inexpérimentés (par exemple les ouvriers intérimaires) qui se retrouvent dans de telles circonstances.

Pannes de systèmes de régulation

La régulation d'un paramètre chimique fait intervenir l'injection de réactifs par des pompes doseuses. Il arrive que cette injection soit interrompue à cause d'une panne ou parce que la pompe est désamorcée. Cette absence d'injection de réactif se traduit par une évolution du paramètre régulé au-delà des consignes de régulation.

La Figure 41 montre une panne d'injection du réactif acide dans la cuve de décyanuration chez EDC. Le pH dans la cuve de décyanuration suit celui des effluents alcalins lorsque celui-ci augmente, signifiant qu'aucun acide de régulation n'est injecté. Puis ce défaut se propage dans la cuve de mise à pH / précipitation. La simulation permet d'identifier les pannes de ce type.

**Figure 41 : Exemple de panne de régulation acide en décyanuration
(Base de données de supervision de la station d'épuration de EDC)**



DES CONNAISSANCES A LEUR REPRESENTATION

Dans cette partie, nous avons donné un aperçu des méthodes et techniques que nous avons utilisées pour acquérir et mettre en forme un maximum de connaissances sur les procédés qui génèrent ou traitent des effluents aqueux dans les usines de traitement de surface.

Ces connaissances se déclinent sous différentes formes : bases de données numériques issues de la supervision des procédés ; observations expérimentales de comportement de certains systèmes complexes comme la réponse d'une sonde de mesure potentiométrique, ou la dynamique de disparition d'un réactif au cours d'une réaction chimique ; observations directes du fonctionnement normal et de quelques dysfonctionnements sur les procédés aux cours de leur exploitation.

Les bases de connaissances ainsi constituées nous ont permis de décrire l'ensemble des systèmes dont elles sont issues par des modèles analytiques, et de valider ces modèles. Ces derniers ainsi que leur développement sont décrits dans la partie suivante.

TROISIEME PARTIE : MODELISATION, SIMULATION

CHAPITRE I : APPROCHE PAR MODELISATION

I-1 La modélisation scientifique**I-1-i Définitions**

Le terme “modèle” en général désigne une “*représentation simplifiée, souvent formalisée, d’un processus ou d’un système*”, (Dictionnaire le Robert 2003). Un modèle scientifique est une “*représentation abstraite des relations entre les paramètres caractéristiques d’un phénomène ou d’un processus*”, (le Grand Larousse Universel 1984). Dans le cadre de cette étude, nous appelons modèle une structure mathématique qui donne une représentation des systèmes réel étudiés (pollution des rinçages, traitements chimiques de détoxification, réacteurs agités à flux continu, capteurs chimiques, etc.), voir Partie 1 Chapitre IV.

Une description exhaustive de ces systèmes serait non seulement laborieuse, du fait de leur complexité, mais bien souvent impossible car de nombreuses variables nous sont totalement inconnues, comme par exemple la composition précise des effluents qui entrent en station de détoxification à tout instant. La modélisation débute donc par la mise en place d’un cadre d’hypothèses (souvent simplificatrices), basé sur l’observation de chaque système, qui fixe notamment les limites de validité du modèle.

Le choix d’une structure pour le modèle et l’identification des grandeurs influentes nécessite de fixer au préalable les objectifs de la modélisation, [Brunet 90]. Les bases de données disponibles sur le système modélisé (données de supervision) constituent les entrées possibles du modèle et les bases de connaissances (bibliographiques, expérimentales ou d’expert) permettent de définir les variables d’état¹³ du système. Les sorties du modèle doivent apporter une réponse claire en fonction des objectifs de la modélisation (aide à la décision, commande prédictive, entraînement, formation, etc.)

Le processus de modélisation comporte trois étapes principales:

- identification d’un modèle potentiel pour décrire le système ;
- estimation des paramètres du modèle retenu, définition du cadre d’hypothèses et des limites de validité pour une estimation donnée des paramètres ;
- validation du modèle estimé par comparaison avec des données réelles.

¹³ Grandeurs macroscopiques qui permettent de décrire l’état du système à tout instant.

L'amélioration progressive du modèle est obtenue en bouclant le processus sur lui-même, c'est-à-dire que les résultats de validation permettent de remettre en question la structure choisie pour le modèle, puis les paramètres et le cadre d'hypothèse, et ce jusqu'à ce que l'étape de validation montre l'efficacité du modèle dans sa représentation du système réel.

Idéalement, un modèle se doit d'être autant que possible indépendant des modalités d'implémentation (plateforme et logiciel), c'est pourquoi il est important de veiller à bâtir un modèle conceptuel¹⁴, [Vetter 92]. Nous prendrons donc soin dans cette partie de présenter parallèlement aux modèles de simulation, les outils et méthodes de calcul, basés sur les fonctions mathématiques élémentaires, qui sont nécessaires pour permettre l'implémentation quel que soit le système d'exploitation utilisé ou le langage de programmation choisi.

I-1-ii Classes et structures de modèles

Brunet [Brunet 90] propose de classer les modèles en fonction des propriétés qu'ils ont ou n'ont pas. Par exemple, on distinguera les modèles monovariables et multivariables, les modèles qualitatifs et quantitatifs, etc.

Ainsi, les modèles déterministes pour lesquels il n'y a pas d'aléas sont opposés aux modèles stochastiques dont les variables admettent une moyenne et une variance (ces modèles permettent de tenir compte des bruits du système).

On distingue les modèles dynamiques des modèles statiques, et les modèles continus des modèles discrets ou échantillonnés. Les modèles discrets sont basés sur l'hypothèse qu'un phénomène dynamique continu peut être approximé par une suite d'états stables qui permet de l'assimiler à un phénomène discret, ils font intervenir la notion de petit "batch" qui sera détaillée plus loin. Les modèles échantillonnés, quant à eux, correspondent à une observation périodique de phénomènes continus, ils ont pour point de départ un modèle continu qui est discrétisé pour l'implémentation.

Les modèles linéaires sont ceux dont toute combinaison linéaire d'entrées est associée à la même combinaison linéaire de sorties, contrairement aux modèles non linéaires. Enfin, sont dits stationnaires les modèles pour lesquels les relations entrée-sortie sont invariantes dans le temps.

¹⁴ Modèle basé sur une idée générale et abstraite de représentation d'un procédé, permettant d'en organiser les connaissances indépendamment du langage de programmation utilisé.

Les modèles peuvent en outre se différencier par leur structure. Les modèles dont le comportement externe est analogue au comportement du système malgré le fait que les mécanismes intérieurs de ce dernier ne soient pas pris en compte sont appelés modèles de représentation ou comportementaux. Ils fonctionnent comme une “boîte noire” dont la mécanique est inconnue, ils font simplement correspondre des entrées avec des sorties par l’intermédiaire d’équations plus ou moins complexes. Ils sont déterminés par la technique d’identification à partir de mesures expérimentales d’entrées-sorties du système, [Ljung 87] [Szafnicki 91] [Landau 93].

Par opposition, les modèles de connaissance sont ceux construits à partir de l’analyse de la structure du système et de la logique de ses mécanismes internes. Ils nécessitent de connaître les variables d’état du système et les paramètres introduits ont une signification physique. Ils sont définis à partir d’équations connues telles que les lois physiques ou les relations chimiques par exemple (qui sont elles même des modèles de représentation issus de processus séculaires de modélisation de l’univers et de la matière).

Enfin, depuis peu, les techniques d’intelligence artificielle basées sur l’apprentissage, telles que les réseaux de neurones, sont appliquées à la modélisation des processus chimiques [You 93], mais elles sont beaucoup plus complexes dans la mise en oeuvre et donc difficilement adaptables au contexte industriel.

A l’usage, il apparaît souvent que la complexité et le grand nombre de phénomènes élémentaires intervenant dans un système rendent l’interprétation physique très difficile. Pour les procédés complexes (comme les traitements chimiques de détoxification), il est judicieux alors de décomposer le système en plusieurs sous-systèmes, chacun d’eux étant décrit par un modèle de représentation, tandis que la réunion de ces sous-systèmes, les liens et les règles qui les unissent, est représentée par un modèle de connaissance. On parle alors de modèle mixte.

Selon cette typologie, nous avons choisi de construire un modèle mixte pour la simulation du système d’épuration des effluents industriels. Il est de type déterministe, dynamique et discret, non linéaire et non stationnaire. Ce modèle est composé de modèles de connaissance simplifiés pour représenter les phénomènes chimiques notamment, et de modèles de représentation pour les sous-systèmes physiques (par exemple : sonde pH, sonde H_2O_2).

I-1-iii Intérêts de la modélisation scientifique

La modélisation donne en premier lieu la possibilité d'acquérir des connaissances sur les procédés et systèmes étudiés et de mieux les comprendre. Par exemple, la recherche des entrées réellement influentes sur le système, l'écriture des équations représentant l'agencement et l'articulation des phénomènes dans un modèle de connaissance, ou l'estimation des paramètres d'un modèle de représentation, conduisent à une meilleure connaissance des relations entrées-sorties qui caractérisent le système.

D'autre part, la modélisation trouve une application directe dans la conception de systèmes de régulation et de commande, et dans leur optimisation ainsi que dans l'établissement de diagnostics et pronostics de performance par le biais de la simulation prédictive. C'est un outil intéressant pour les industriels car elle permet de s'épargner des expérimentations souvent coûteuses, ne serait-ce qu'en terme d'immobilisation du process, voire même impossibles pour des raisons de sécurité.

Il est possible de tester virtuellement le comportement du système devant des situations atypiques, sa sensibilité face à des reconfigurations de paramètres, etc. Par exemple, la simulation d'un traitement chimique de détoxification avec un réactif différent du réactif réellement utilisé donne une idée des performances envisageables par cette modification. Si la simulation ne montre *a priori* aucune amélioration de l'efficacité du procédé par ce changement de réactif, une diminution des performances ou pire une atteinte à la sécurité du système (*e.g* dégazages toxiques), l'industriel peut décider de ne pas effectuer les tests *in situ* qui seraient incontournables sans simulation.

I-2 Structuration du modèle pour la simulation des traitements chimiques de détoxification des effluents de traitement de surface

I-2-i Discrétisation du système

Dans le cas de notre application, le process de détoxification au fil de l'eau des effluents de traitement de surface est un phénomène physico-chimique continu. Pour l'implémentation informatique il nous a donc été nécessaire de définir un système discret permettant de représenter de façon suffisamment fidèle le système réel continu.

Nous avons considéré l'hypothèse que le traitement en flux continu peut être représenté par une série d'états stables. Si l'on considère un instant t , et $t+dt$ l'instant suivant dans la série, alors à $t+dt$ la variation de la valeur des variables du système par rapport à celle à t résulte de l'intégration des changements et perturbations intervenus pendant l'intervalle dt . Cette hypothèse revient à considérer le traitement comme une succession de "petits batch". Plus l'intervalle de temps dt est petit, plus la représentation est proche du système continu réel.

Pour la simulation de la détoxification chimique chez EDC par exemple, l'intervalle de temps discret dt a été fixé à 10 secondes, ce qui correspond au pas d'archivage des données de supervision (voir Partie II, I-1-i).

Le débit maximum des effluents entrant en station est de l'ordre de $30 \text{ m}^3/\text{h}$ pour les alcalins (2 pompes de relevage de $15 \text{ m}^3/\text{h}$ environ chacune) et $20 \text{ m}^3/\text{h}$ pour les acides (2 pompes de relevage de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ environ chacune) soit $50 \text{ m}^3/\text{h}$ au total. Dans le "pire des cas" correspondant à l'arrivée simultanée de ces $50 \text{ m}^3/\text{h}$ dans une cuve (cas possible dans la cuve la mise à pH / précipitation par exemple), chaque "petit batch" de 10 s correspond à un volume dV de $0,14 \text{ m}^3$ qui est négligeable devant le volume des réacteurs (10 m^3) donc l'hypothèse des "petits batches" est acceptable pour la modélisation discrète de ce système continu.

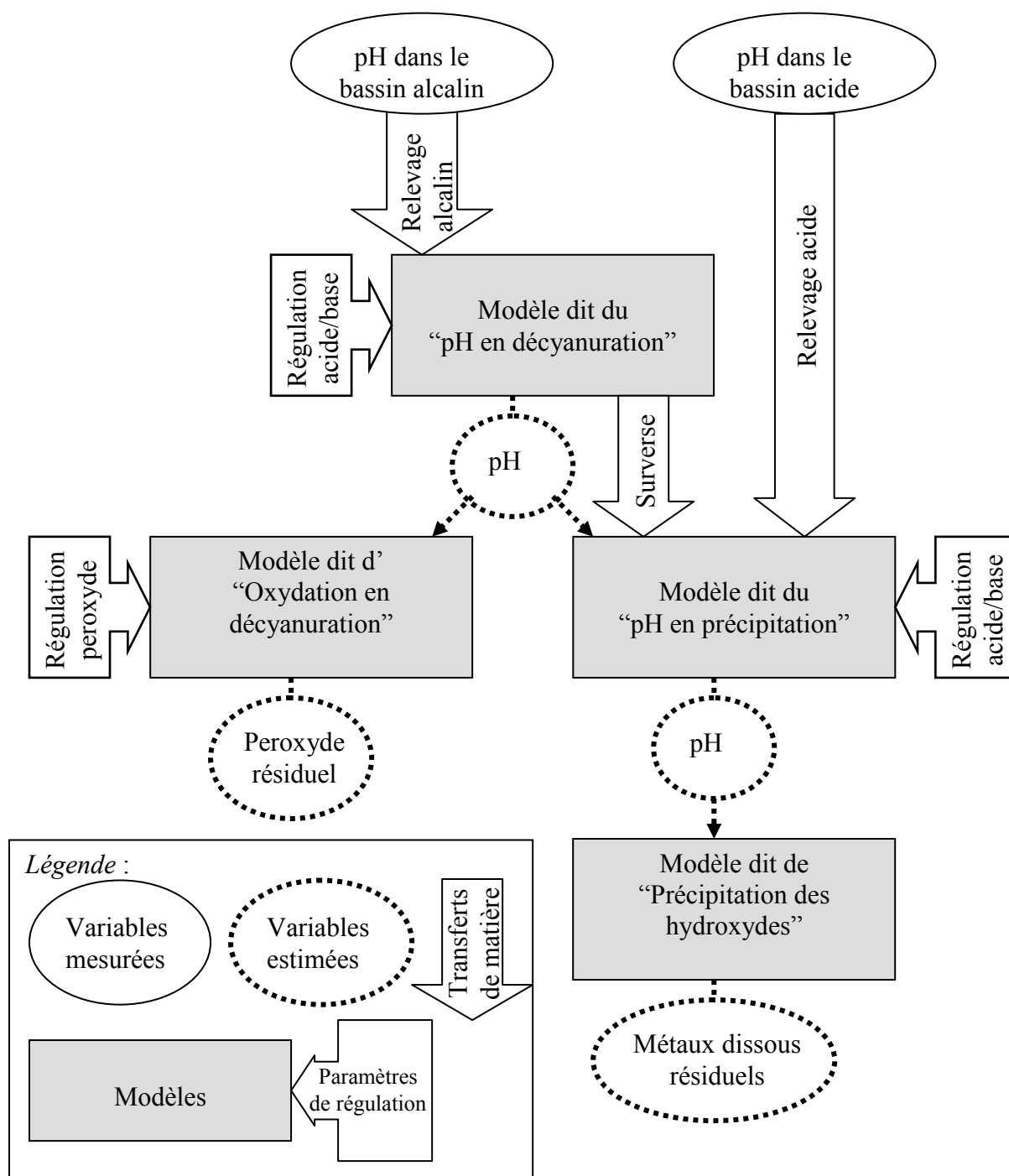
I-2-ii Structure du modèle

La représentation du système de détoxification des effluents industriels est approximée par un "méta-modèle"¹⁵, Figure 42, englobant plusieurs modèles mixtes qui correspondent chacun à une étape du traitement. Chaque sous-modèle de ce système estime une variable représentative de l'état du système, telle que le pH et la concentration en peroxyde dans la cuve de décyanuration, ou encore le pH dans la cuve de mise à pH / précipitation. Ces

¹⁵ Dans les néologismes scientifiques, *méta-* indique ce qui englobe, dépasse l'objet ou la science dont il est question (Grand Larousse Universel)

modèles peuvent être liés entre eux par des relations de dépendance, les variables de sortie de l'un servant d'entrées à un ou plusieurs autres.

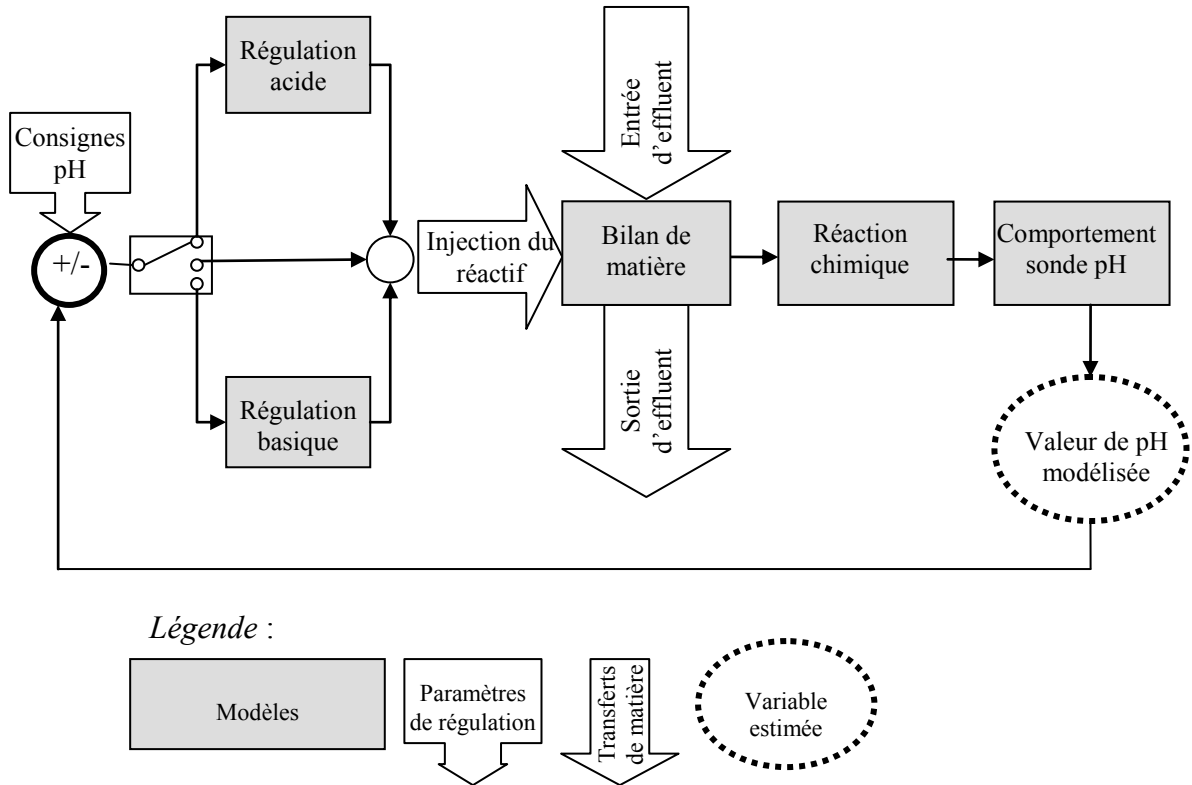
Figure 42 : Exemple de structure du méta-modèle de détoxification chimique pour EDC



Au sein de chaque modèle interviennent plusieurs sous-modèles représentant les différents phénomènes qui modifient l'état du système considéré. Par exemple, les concentrations des polluants dans une cuve de traitement varient en fonction des transferts d'effluents (entrées et sorties de la cuve), de l'ajout de réactifs de régulation, des réactions chimiques qui se

produisent, de dégazages éventuels, etc. L'état du système dépend à chaque instant t de son état à l'instant $t-dt$ et des modifications intervenues dans l'intervalle de temps dt , Figure 43.

Figure 43 : Exemple de structure du sous-modèle général "pH"



La Figure 43 montre que la valeur de pH issue du modèle au pas de temps précédent est comparée aux consignes de régulation issues des données de supervision. A partir du résultat de cette comparaison, une règle déclenche le choix du type de régulation à appliquer (acide si le pH est trop élevé, basique s'il est trop faible). Le modèle de régulation calcule alors la quantité de réactif de régulation correspondant à l'écart entre la mesure et la consigne. L'injection du réactif est traitée dans le bilan de matière, avec l'entrée et la sortie éventuelles d'effluents. Le modèle chimique simule les modifications de l'état du système (e.g. concentration en ions H_3O^+ de la cuve). Après application du modèle de comportement de la sonde (modèle de premier ordre), le résultat peut être comparé aux consignes pour initier le calcul du pas de temps suivant.

Les modèles mixtes représentant les phases de traitement de détoxification sont ainsi composés de modèles élémentaires qui peuvent être comportementaux ou de connaissance, liés entre eux par des procédures et/ou des bases de règles. L'ensemble de ces modèles fragmentaires est structuré au sein d'une architecture plus vaste représentant le système de détoxification chimique.

I-3 Exemples de modèles élémentaires de connaissances

I-3-i Modèle de transfert de pollution dans les rinçages courants

Rappelons que l'entraînement constitue le principal mode de transfert de pollution entre les bains et les rinçages d'une chaîne de traitement de surface. Il correspond à la quantité de liquide transportée par un feuillard entre les cuves successives d'une chaîne de traitement. Il dépend de plusieurs paramètres difficilement quantifiables tels que la forme, la nature et la rugosité du profil traité, la tension de surface ou la viscosité des solutions.

Sous l'hypothèse d'un mélange homogène de la solution de rinçage, la variation de la teneur en polluants dans un rinçage courant est égale à la différence entre la quantité de polluants entrant et la quantité de polluants sortant, Eq. 16. Pour les rinçages courants en continu, la pollution entrante est celle entraînée par la surface de feuillard qui a traversé le rinçage. La solution contenue dans le rinçage sort par débordement donc le volume du rinçage est constant. On peut noter qu'une partie de la solution de rinçage est entraînée par le feuillard vers la cuve suivante mais la pollution entraînée ($C_R \cdot e \cdot L_s \cdot u$) étant toujours négligeable devant la pollution sortant par surverse ($C_R \cdot Q$), ce phénomène sera la plupart du temps négligé dans le bilan de matière.

$$\frac{dC_R}{dt} = \frac{C_B \cdot e \cdot L_s \cdot u - C_R \cdot Q}{V} \quad \text{Eq. 16}$$

C_B : teneur des polluants dans le bain de traitement précédent (en mol/L ou g/L)

C_R : teneur des polluants dans le rinçage (en mol/L ou g/L)

e : entraînement (en L/m²)

L_s : périmètre de la section du feuillard (en m)

u : vitesse de défilement du feuillard (en m/h)

Q : débit d'alimentation du rinçage (en L/h)

V : volume du rinçage (en L)

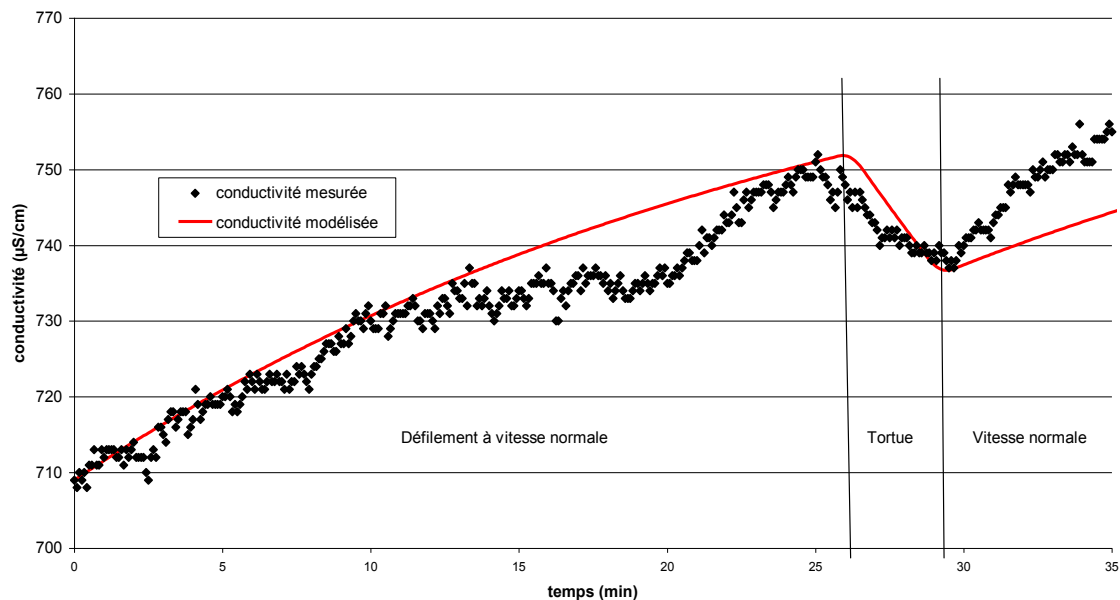
Il est possible d'évaluer la quantité de pollution d'une cuve de rinçage par le rapport de dilution R_d , Eq. 1, dont la connaissance ne nécessite qu'une simple mesure de conductivité grâce aux courbes étalons décrites en Partie 2, § II-1-i.

D'après les équations Eq. 1 et Eq. 16, la relation de récurrence représentant l'évolution du rapport de dilution dans un rinçage courant en continu est donnée par Eq. 17.

$$\frac{1}{Rd_t} = \frac{\frac{1}{Rd_{t-1}}(V - Q \cdot dt) + e \cdot L_s \cdot \alpha \cdot dt}{V} \quad \text{Eq. 17}$$

Les courbes étalons donnant la relation entre l'inverse du rapport de dilution et la conductivité permettent de transposer le résultat de Eq. 17 pour obtenir une valeur de conductivité modélisée. La Figure 44 présente la comparaison entre données réelles et estimées à l'aide du modèle défini en Eq. 17 pour l'évolution de la conductivité en fonction du temps dans un rinçage courant en continu. Dans la première partie du graphique, la conductivité augmente, ce qui signifie que le rinçage se concentre en polluants. Cela traduit le fait que le débit d'alimentation est insuffisant pour compenser le transfert de pollution, depuis le bain précédent, par entraînement. Puis la diminution de la vitesse du feuillard lors du passage en mode "tortue" provoque une diminution de la conductivité, le débit d'alimentation étant constant il est cette fois trop important par rapport à l'entraînement. Lorsque le défilement du feuillard repasse en vitesse normale, le rinçage se concentre à nouveau donc la conductivité augmente. Le modèle permet de reproduire correctement cette dynamique.

Figure 44 : Evolution de la conductivité en fonction du temps dans un rinçage courant en continu (mesures et modèle)



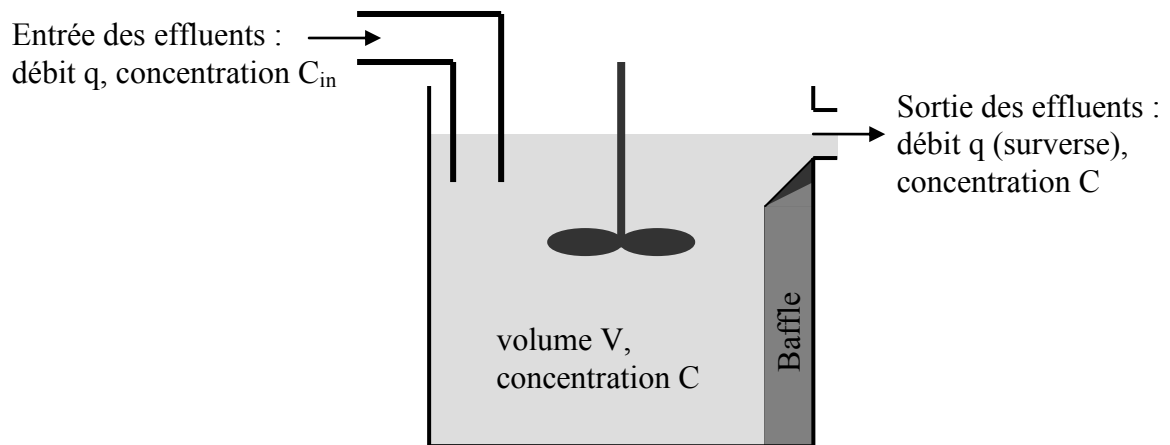
Sur la Figure 44, les écarts entre le modèle et les mesures entre 15 et 22 min, et au-delà de 30 min, peuvent être liés au fait que le débit d'alimentation des rinçages chez EDC n'est pas constant, il varie en fonction de l'utilisation du réseau d'eau dans tout l'atelier.

I-3-ii Modèles hydrauliques

Modèle du réacteur parfaitement agité

Une station d'épuration "au fil de l'eau" est pour partie constituée d'une succession de réacteurs agités à flux continu (en anglais continuous flow stirred tank reactor – CFSTR), où prennent place les traitements chimiques (décyanuration, déchromatation, mise à pH / précipitation). Les cuves, d'une contenance moyenne de 5 à 10 m³, sont généralement en poly(éthylène) haute densité (PEhd) car ce matériau résiste aux agents chimiques susceptibles d'y être déversés. L'homogénéisation se fait grâce à un agitateur rotatif et à la présence de brises-vortex (baffles) au bord des cuves, Figure 45.

Figure 45 : Schéma simplifié d'un réacteur à flux continu avec son agitateur.



De nombreux auteurs se sont penchés sur la modélisation de ces réacteurs, comme par exemple Olsson et Newell qui décrivent un modèle de connaissance hydraulique correspondant à la variation de concentration au sein d'un réacteur parfaitement agité à volume constant, Eq. 18, [Olsson 99]. Ce modèle admet l'hypothèse que la concentration d'un élément à l'instant t dans le réacteur est homogène et ne dépend que de sa concentration à l'instant $t-1$, de sa concentration dans le liquide entrant et de la quantité de liquide qui entre et sort par surverse. La relation de récurrence correspondante est donnée en Eq. 19.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{q}{V} (C_{in} - C) \quad \text{Eq. 18}$$

(où C représente la concentration en mol/L, q le débit en m³/h, V le volume en m³ et t le temps en h)

$$C_{(t)} = C_{(t-1)} + \frac{q \cdot dt}{V} (C_{in} - C_{(t-1)}) \quad \text{Eq. 19}$$

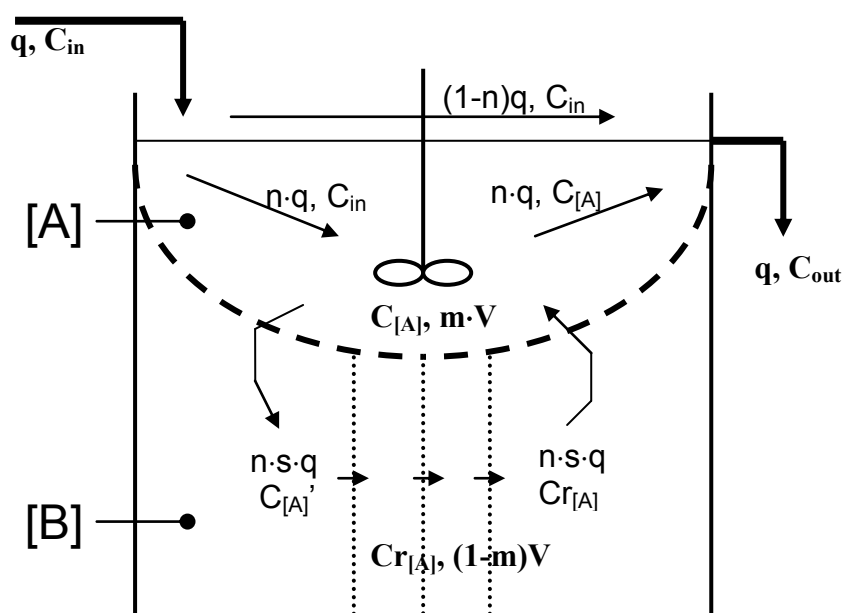
**Modèle du réacteur partiellement agité présentant un court-circuit et
une zone de stagnation avec effet piston**

Différentes théories peuvent améliorer la représentation du système réel. Par exemple, Cholette et Cloutier, [Cholette 59], se sont intéressés à l'efficacité du mélange dans les réacteurs continus, montrant qu'il existe une part de l'effluent qui passe directement à l'exutoire, une zone où l'effluent est parfaitement mélangé ($m \cdot V$) et une autre où l'effluent stagne ($(1-m)V$). Ils se sont aussi penchés sur l'effet piston dû au débit entrant qui provoque un renouvellement partiel de l'effluent stagnant, Figure 46.

Sur la Figure 46, un effluent de concentration C_{in} entre dans le réacteur à un débit q . Une fraction n du débit q gagne la zone de mélange tandis que le reste $(1-n)q$ rejoint directement la surverse. L'entrée d'effluent dans la zone de mélange provoque le déplacement d'une proportion s du débit $n \cdot q$ d'effluent de la zone de mélange, dont la concentration $C_{[A]}$ résulte du mélange précédent, vers la zone de stagnation. En contrepartie, de l'effluent de la zone de stagnation se déplace vers la zone de mélange avec un débit snq . La concentration $C_{r[A]}$ de ce liquide est égale à la concentration du liquide déplacé de la zone mélangée vers la zone de stagnation à l'instant $r = t - \Delta t$, avec $\Delta t = \frac{(1-m)V}{n \cdot s \cdot q}$. A l'exutoire, l'effluent de concentration C_{out} est composé d'une part $n \cdot q$ provenant de la zone de mélange à concentration $C_{[A]}$ et de la partie de l'effluent entrant ayant court-circuité le réacteur $(1-n)q$ de concentration C_{in} .

Figure 46: Réacteur continu imparfaitement mélangé avec effet piston selon Cholette et Cloutier.

Une fraction s de l'effluent de la zone parfaitement mélangée [A] est transférée en [B] et est remplacée
par un volume équivalent provenant de la zone de stagnation [B]



L'expression de la concentration en sortie du réacteur à l'instant t est donnée par l'Eq. 20. Elle dépend de la concentration de l'effluent qui court-circuite la cuve et de la concentration dans la zone de mélange.

$$C_{out(t)} = nC_{[A](t)} + (1-n)C_{in(t)} \quad \text{Eq. 20}$$

Notons $\alpha = \frac{q \cdot dt}{m \cdot V}$. A chaque instant, la concentration de l'effluent dans la zone de mélange [A] est la résultante des entrées et sorties de la cuve, ainsi que des transferts avec la zone de stagnation [B], Eq. 21. Elle peut être exprimée comme indiqué par l'Eq. 22.

$$C_{[A](t)} = \boxed{C_{[A](t-1)}} - \boxed{C_{[A](t-1)}(n \cdot \alpha)} - \boxed{C_{[A](t-1)}(s \cdot n \cdot \alpha)} + \boxed{C_{[A](t-\Delta t)}(s \cdot n \cdot \alpha)} + \boxed{C_{in(t)}(n \cdot \alpha)} \quad \text{Eq. 21}$$

Diagram illustrating the mass balance for concentration $C_{[A](t)}$ in zone [A]:

- Effluents présents dans [A] précédemment**: Points to the first term $C_{[A](t-1)}$.
- Effluents sortant de [A] par surverse**: Points to the second term $-C_{[A](t-1)}(n \cdot \alpha)$.
- Effluents transférés de [A] vers [B]**: Points to the third term $-C_{[A](t-1)}(s \cdot n \cdot \alpha)$.
- Effluents transférés de [B] vers [A]**: Points to the fourth term $+C_{[A](t-\Delta t)}(s \cdot n \cdot \alpha)$.
- Effluents entrant en [A] au niveau de l'alimentation**: Points to the fifth term $+C_{in(t)}(n \cdot \alpha)$.

$$C_{[A](t)} = C_{[A](t-1)}(1 - n \cdot \alpha(1 + s)) + C_{[A](t-\Delta t)}(s \cdot n \cdot \alpha) + C_{in(t)}(n \cdot \alpha) \quad \text{Eq. 22}$$

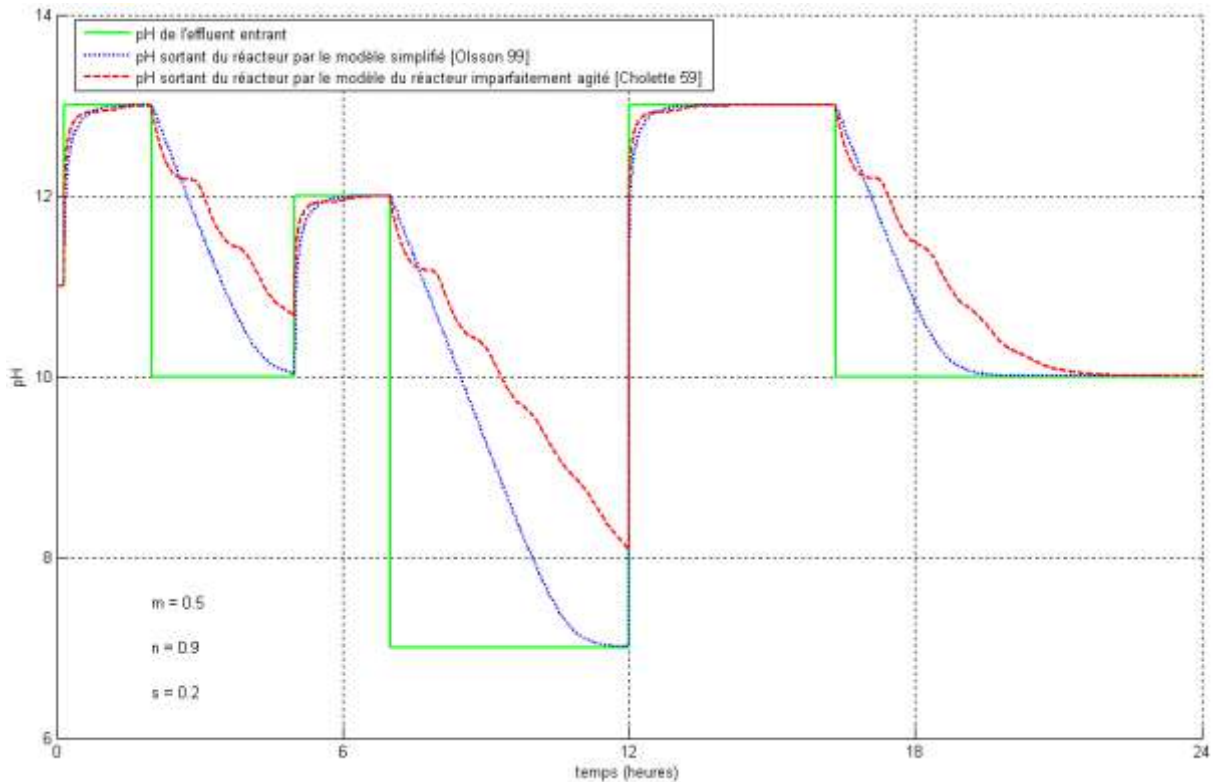
Remarque : $m, n, s \in [0,1]$.

La Figure 47 compare les résultats de simulation de l'évolution du pH dans un réacteur avec le modèle simplifié de réacteur à flux continu d'une part, [Olsson 99], et avec le modèle du réacteur imparfaitement agité avec court-circuit et effet piston d'autre part, [Cholette 59].

Il apparaît sur la Figure 47 deux phases de différenciation entre les deux modèles. La réponse du modèle du réacteur imparfaitement agité à une modification du pH entrant est d'abord plus rapide, puis rapidement elle devient plus lente que celle du modèle simplifié.

Les paramètres m, n et s ont été fixés ici respectivement à 50%, 90% et 20% afin d'obtenir un graphique suffisamment parlant pour permettre une bonne compréhension des résultats.

Figure 47 : Comparaison des modèles simple et imparfaitement agité pour la simulation de l'évolution du pH dans un les réacteur continu



Ces différences sont le résultat de l'effet conjugué du court-circuit et de l'existence d'une zone de stagnation avec effet piston. La Figure 48 et la Figure 49 présentent séparément les répercussions de ces deux phénomènes sur l'évolution du pH dans le CFSTR.

La Figure 48 montre qu'il existe une légère influence du court-circuit sur l'accélération de la réponse du modèle du réacteur imparfaitement mélangé lors des variations du pH de l'effluent entrant. Mais le principal effet du court-circuit est de provoquer un ralentissement notable du renouvellement du réacteur. En effet, le pH en sortie met plus de temps à atteindre la valeur du pH en entrée, ce qui signifie que le contenu de la cuve met plus longtemps à être entièrement remplacé par de l'effluent entrant. Ceci s'explique par le fait que la partie de l'effluent entrant qui passe par le court-circuit ne participe pas au renouvellement de la cuve.

De la même façon, la Figure 49 indique que l'existence d'une zone de stagnation avec effet piston participe en premier lieu à l'accélération de l'évolution du pH en sortie du réacteur, puis rapidement elle contribue à ralentir le renouvellement du contenu de la cuve en séquestrant plus longtemps une part de l'effluent de départ.

Figure 48 : Répercussion du court-circuit seul sur l'évolution du pH dans un CFSTR

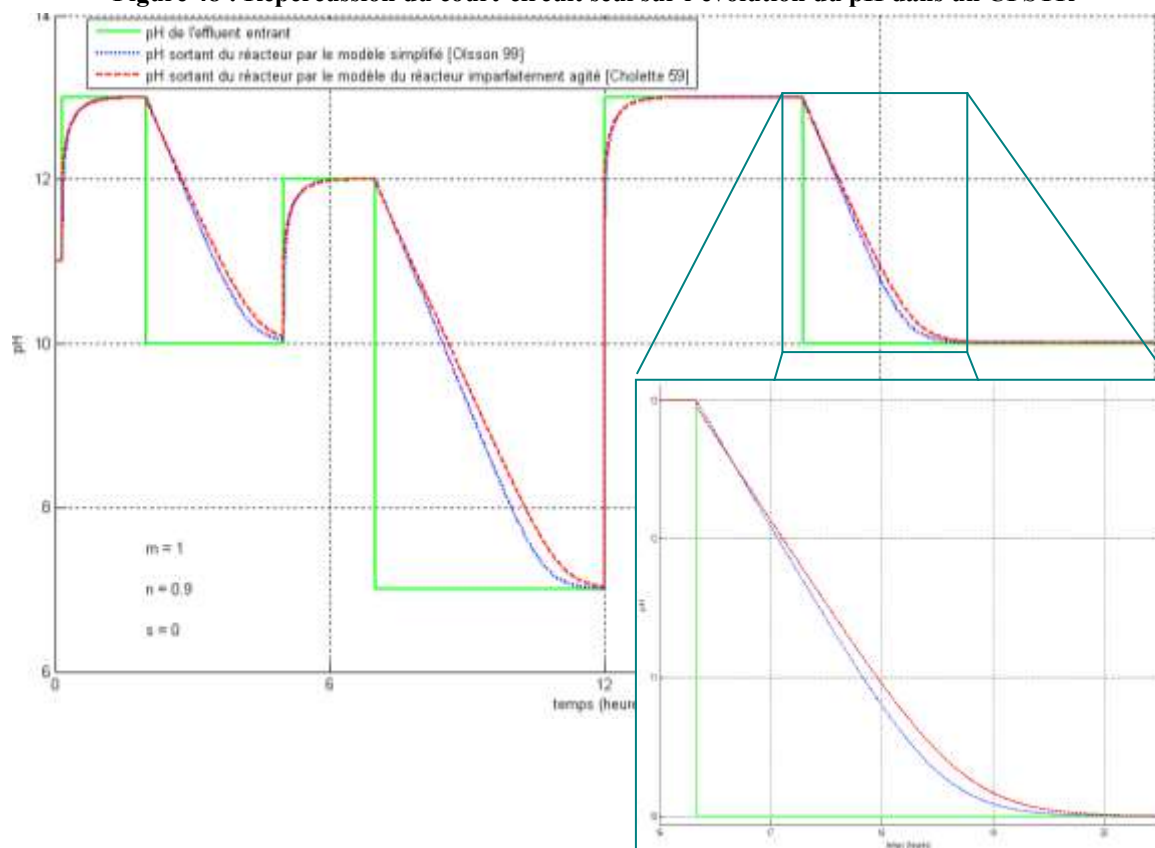
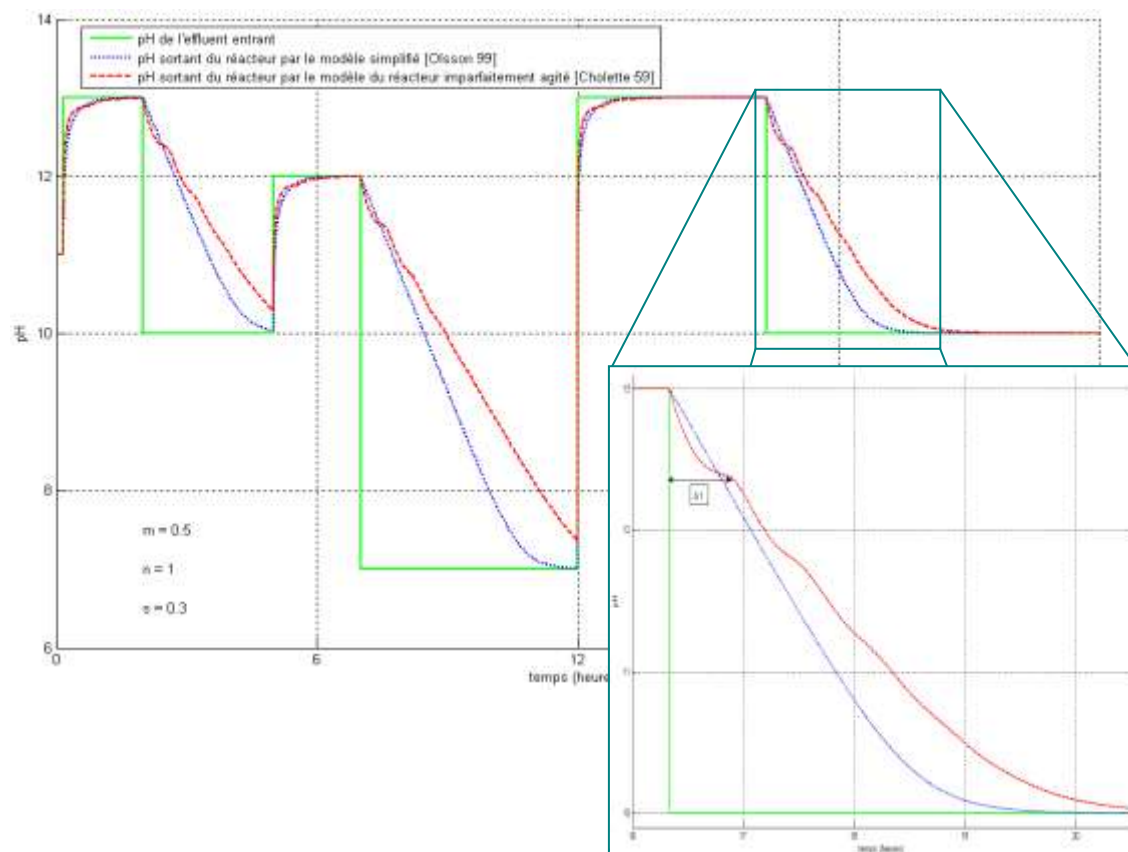


Figure 49 : Répercussion de la zone de stagnation avec effet piston sur l'évolution du pH dans un CFSTR



La principale difficulté rencontrée pour l'intégration du modèle de réacteur partiellement agité avec effet piston et court-circuit dans nos simulations est l'estimation des paramètres m , n et s . En effet, nous ne possédons pas de données industrielles correspondant, et les résultats de la simulation d'un système réel ne varient pas de façon significative avec ces paramètres.

Par ailleurs, le modèle du réacteur parfaitement agité donne des résultats de simulation satisfaisants (critère quadratique normé inférieur à 5% lors du calage du modèle, voir 3^{ème} Partie §II-1-iii). Par conséquent, nous avons choisi en première approche d'implémenter dans notre simulateur le modèle simplifié, sous hypothèse de mélange homogène [Olsson 99].

I-3-iii Modèles de calcul du pH

Il existe deux grandes tendances pour la modélisation chimique des systèmes aqueux, à savoir les modèles formulés à partir des constantes d'équilibres, et ceux basés sur l'enthalpie libre (ΔG_r^0) du système réactif, [Nordstrom 78]. Ces deux approches sont soumises aux mêmes conditions de conservation de la matière et d'équilibres chimiques. Dans l'approche par les constantes d'équilibre, les lois d'action de masse sont réécrites en fonction des conditions de conservation de la matière, ce qui résulte en un système d'équations non linéaires à résoudre simultanément. La méthode faisant appel à l'enthalpie libre consiste à minimiser la fonction ΔG_r^0 (qui est nulle à l'équilibre).

La principale contrainte pour l'implémentation de ces modèles est la nécessité de connaître soit les constantes d'équilibre intervenant dans le système chimique pour la première technique, ou alors les enthalpies libres standard pour la seconde, or il s'avère que les bases de données sur les constantes d'équilibre sont plus fournies et fiables que celles sur les enthalpies [Nordstrom 78].

Les réactions acido-basiques en solution aqueuse sont caractérisées par un échange de protons (H^+) entre un donneur (l'acide) et un accepteur (la base), Eq. 27, Eq. 28, Eq. 38, Eq. 39, Eq. 49, [Didier 81]. Elles conduisent à un équilibre faisant intervenir le comportement ampholyte du solvant eau. Le principe de l'électroneutralité, Eq. 23, régit cet équilibre. Selon le type des couples acido-basiques en jeu (forts ou faibles), cette équation peut être réécrite en fonction du principe de conservation de la matière, du produit ionique de l'eau K_e , Eq. 24, et des lois d'action de masse correspondant aux équilibres entre les acides faibles (HA) et leurs bases conjuguées (A^-), Eq. 25, et entre les bases faibles (B) et leurs acides conjugués (BH^+), Eq. 26.

$$[H_3O^+] + \sum n [Cations^{n+}] = [OH^-] + \sum m [Anions^{m-}] \quad \text{Eq. 23}$$

$$K_e = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (\text{à } 25^\circ\text{C}) \quad \text{Eq. 24}$$

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{Eq. 25}$$

$$K_b = \frac{[BH^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad \text{Eq. 26}$$

Les effluents de traitement de surface ont une composition complexe et variable dans le temps en fonction des gammes traitées par les ateliers. Cependant les acides et bases qu'ils contiennent sont forts pour la plupart, en provenance des prétraitements tels que les lessives de soude concentrée ou les décapages à l'acide sulfurique. Par souci de simplification, nous avons choisi de considérer systématiquement ces effluents comme des acides et bases forts, caractérisés par leur pH. Les réactifs quant à eux ont une composition et des caractéristiques bien déterminées, qui constitueront les paramètres du modèle de connaissance, Annexe 8.

NB : dans la suite de cette description, les concentrations des acides et bases fortes sont représentées avec une majuscule en indice (resp. C_A pour les acides forts et C_B pour les bases fortes), les concentrations des acides et bases faibles sont indiquées par une minuscule en indice (resp. C_a pour les acides faibles et C_b pour les bases faibles).

Modèle (mono-)“Acide fort / Base forte”

Si l'on considère le mélange de deux solutions diluées de mono-acide fort et/ou mono-base forte, trois cas de figure peuvent se présenter :

- Mélange de deux acides forts ;
- Réaction acide fort / base forte ;
- Mélange de deux bases fortes.

Les acides et bases fortes en solutions diluées sont considérés comme infiniment dissociés dans l'eau, c'est-à-dire que les molécules d'acide fort (HA) ou de base forte (B) n'existent pas en solution, Eq. 27 et Eq. 28, [Didier 81].



Les ions accessoires A^- et BH^+ formés par la dissociation des acides et bases fortes ne réagissent pas. D'après le principe de conservation de la matière, leurs concentrations dans la solution peuvent être directement déduites de la quantité d'acide fort ou de base forte qui a été apportée par unité de volume de la solution finale (respectivement C_A et C_B), Eq. 29 et Eq. 30.

$$C_A = [A^-] \quad \text{Eq. 29}$$

$$C_B = [BH^+] \quad \text{Eq. 30}$$

Le modèle pH pour les acides forts et bases fortes dilués est obtenu en réécrivant l'équation Eq. 23 sous la forme d'un polynôme du second degré à une seule inconnue en utilisant le produit ionique de l'eau, Eq. 24, et le principe de conservation de la matière, Eq. 29 et Eq. 30, selon le cas de figure considéré, Eq. 31 à Eq. 33.

- Mélange de deux acides forts ($HA_\alpha + HA_\beta$) ;

$$[H_3O^+]^2 - (C_{A_\alpha} + C_{A_\beta}) \cdot [H_3O^+] - Ke = 0 \quad \text{Eq. 31}$$

- Réaction acide fort / base forte ($HA + B$) ;

$$[H_3O^+]^2 + (C_B - C_A) \cdot [H_3O^+] - Ke = 0 \quad \text{Eq. 32}$$

- Mélange de deux bases fortes ($B_\gamma + B_\delta$).

$$[H_3O^+]^2 + (C_{B_\gamma} + C_{B_\delta}) \cdot [H_3O^+] - Ke = 0 \quad \text{Eq. 33}$$

Les équations Eq. 31 à Eq. 33 montrent que seul le coefficient du premier degré dépend du cas de figure considéré. Afin d'implémenter un modèle général, valable pour les trois cas de figure, nous avons défini une variable I qui représente les charges excédentaires provenant des ions accessoires A^- et BH^+ . La concentration C_I correspond à la somme des concentrations en ions accessoires affectées d'un coefficient représentant le type de charge : (-1) pour les anions (ions chargés négativement) et (+1) pour les cations (ions chargés positivement). Les différentes valeurs de C_I selon les cas de figure sont résumées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Variable C_I pour le modèle acide fort / base forte

C_I	HA_α	B_γ
HA_β	$-C_{A_\alpha} - C_{A_\beta}$	$C_{B_\gamma} - C_{A_\beta}$
B_δ	$C_{B_\delta} - C_{A_\alpha}$	$C_{B_\gamma} + C_{B_\delta}$

Les équations Eq. 31 à Eq. 33 peuvent être réécrites sous la forme d'une seule équation en fonction de C_I , Eq. 34

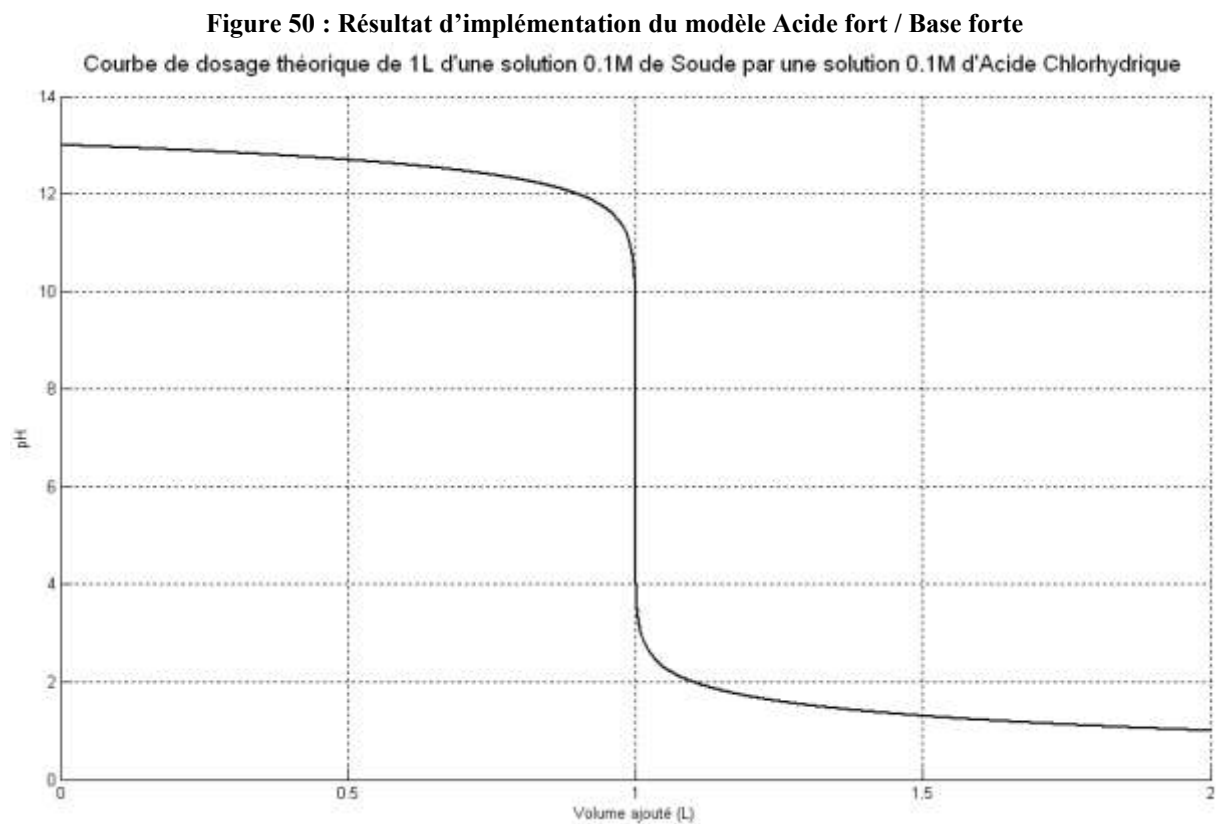
$$[H_3O^+]^2 + C_I \cdot [H_3O^+] - Ke = 0 \quad \text{Eq. 34}$$

Le polynôme du second degré Eq. 34 admet deux racines réelles opposées. La solution de cette équation représente une concentration (en ions H_3O^+), donc seule la racine positive est solution du problème, Eq. 35.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-C_I + \sqrt{C_I^2 + 4K_e}}{2} \quad \text{Eq. 35}$$

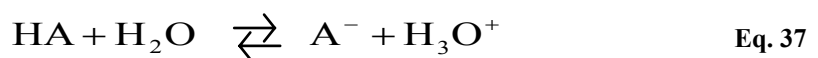
De l'Eq. 35 il est possible de déduire le pH d'un mélange acide fort / base forte dilués, il est défini selon Eq. 36. La Figure 50 présente le résultat de l'implémentation de ce modèle pour un mélange Acide fort / Base forte.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{Eq. 36}$$



Modèle général "Acides faibles"

Les acides faibles ne sont pas entièrement dissociés dans l'eau, il existe un état d'équilibre où coexistent la molécule acide (HA) et sa base conjuguée (A^-). Cet équilibre est caractérisé par une constante d'acidité K_a définie selon la loi d'action de masse, Eq. 25.



Les polyacides faibles possèdent plusieurs acidités, caractérisées chacune par une constante Ka_i , l'acide carbonique (diacide), l'acide phosphorique (triacide), etc. La dissociation des polyacides passe par une succession d'états d'équilibres entre les différentes formes acides et bases conjuguées. Les équations Eq. 38 et Eq. 39 présentent deux exemples des équilibres successifs qui existent pour un polyacide faible à n acidités ainsi que l'expression de leur constante d'acidité respective.



Le principe de conservation de la matière permet d'écrire l'Eq. 40 telle que C_a est la concentration de l'acide faible versé ramenée au volume total de solution.

$$C_a = [H_nA] + [H_{n-1}A^-] + [H_{n-2}A^{2-}] + \dots + [A^{n-}] \quad \text{Eq. 40}$$

A partir des équations Eq. 38 à Eq. 40, l'électroneutralité Eq. 23 peut être réécrite pour le cas du mélange d'un acide faible avec un acide fort et/ou une base forte de façon à faire apparaître comme seule inconnue la concentration en ions H_3O^+ comme indiqué par les équations Eq. 41 à Eq. 43. Pour un monoacide faible tel que l'acide acétique (CH_3COOH) l'équation d'électroneutralité prend la forme Eq. 41, pour un diacide faible comme l'acide carbonique (H_2CO_3) elle s'écrit Eq. 42, et dans le cas d'un triacide faible, par exemple l'acide phosphorique (H_3PO_4) elle devient Eq. 43.

$$[H_3O^+] + C_1 - \frac{Ke}{[H_3O^+]} = C_a \left(\frac{Ka_1}{[H_3O^+] + Ka_1} \right) \quad \text{Eq. 41}$$

$$[H_3O^+] + C_1 - \frac{Ke}{[H_3O^+]} = C_a \left(\frac{Ka_1[H_3O^+] + 2Ka_1Ka_2}{[H_3O^+]^2 + Ka_1[H_3O^+] + Ka_1Ka_2} \right) \quad \text{Eq. 42}$$

$$[H_3O^+] + C_1 - \frac{Ke}{[H_3O^+]} = C_a \left(\frac{Ka_1[H_3O^+]^2 + 2Ka_1Ka_2[H_3O^+] + 3Ka_1Ka_2Ka_3}{[H_3O^+]^3 + Ka_1[H_3O^+]^2 + Ka_1Ka_2[H_3O^+] + Ka_1Ka_2Ka_3} \right) \quad \text{Eq. 43}$$

En développant Eq. 41, un polynôme du troisième degré en $[H_3O^+]$ est obtenu, Eq. 44. De la même façon, Eq. 42 peut être développée sous la forme d'un polynôme du quatrième degré, Eq. 45, et Eq. 43 donne un polynôme de degré 5, Eq. 46. Les coefficients de ces polynômes

ne dépendent que du produit ionique de l'eau K_e , Eq. 24, des constantes d'acidité K_{a_i} de l'acide faible, Eq. 38 et Eq. 39, et de C_1 qui correspond à l'excès de charges portées par les ions accessoires libérés lors de la dissociation des acides et bases forts (de concentrations respectives C_A et C_B), comme décrit précédemment, Tableau 8.

$$[H_3O^+]^3 + [H_3O^+]^2(C_1 + K_{a_1}) + [H_3O^+](C_1 K_{a_1} - K_e - C_a K_{a_1}) - K_e K_{a_1} = 0 \quad \text{Eq. 44}$$

$$[H_3O^+]^4 + [H_3O^+]^3(C_1 + K_{a_1}) + [H_3O^+]^2(K_{a_1} K_{a_2} + C_1 K_{a_1} - K_e - C_a K_{a_1}) + \dots \\ \dots [H_3O^+](C_1 K_{a_1} K_{a_2} - K_e K_{a_1} - 2C_a K_{a_1} K_{a_2}) - K_e K_{a_1} K_{a_2} = 0 \quad \text{Eq. 45}$$

$$[H_3O^+]^5 + [H_3O^+]^4(C_1 + K_{a_1}) + [H_3O^+]^3(K_{a_1} K_{a_2} + C_1 K_{a_1} - K_e - C_a K_{a_1}) + \dots \\ \dots [H_3O^+]^2(K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} + C_1 K_{a_1} K_{a_2} - K_e K_{a_1} - 2C_a K_{a_1} K_{a_2}) + \dots \\ \dots [H_3O^+](C_1 K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} - K_e K_{a_1} K_{a_2} - 3C_a K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}) - K_e K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} = 0 \quad \text{Eq. 46}$$

Il est possible de généraliser ce modèle pour tout acide faible à n acidités sous la forme d'un polynôme de degré $n+2$, décrit par l'équation Eq. 47, dont les coefficients sont données par l'équation Eq. 48.

$$p_{n+1} [H_3O^+]^{n+2} + p_n [H_3O^+]^{n+1} + \dots + p_0 = 0 \quad \text{Eq. 47}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ K_{a_1} & 1 & 0 & 0 \\ K_{a_1} K_{a_2} & K_{a_1} & 1 & K_{a_1} \\ K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} & K_{a_1} K_{a_2} & K_{a_1} & 2K_{a_1} K_{a_2} \\ \vdots & K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} & K_{a_1} K_{a_2} & 3K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} \\ \prod_{i=1}^n K_{a_i} & \vdots & K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} & \vdots \\ 0 & \prod_{i=1}^n K_{a_i} & \vdots & n \prod_{i=1}^n K_{a_i} \\ 0 & 0 & \prod_{i=1}^n K_{a_i} & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 \\ C_1 \\ -K_e \\ -C_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{n+2} \\ \vdots \\ p_0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 48}$$

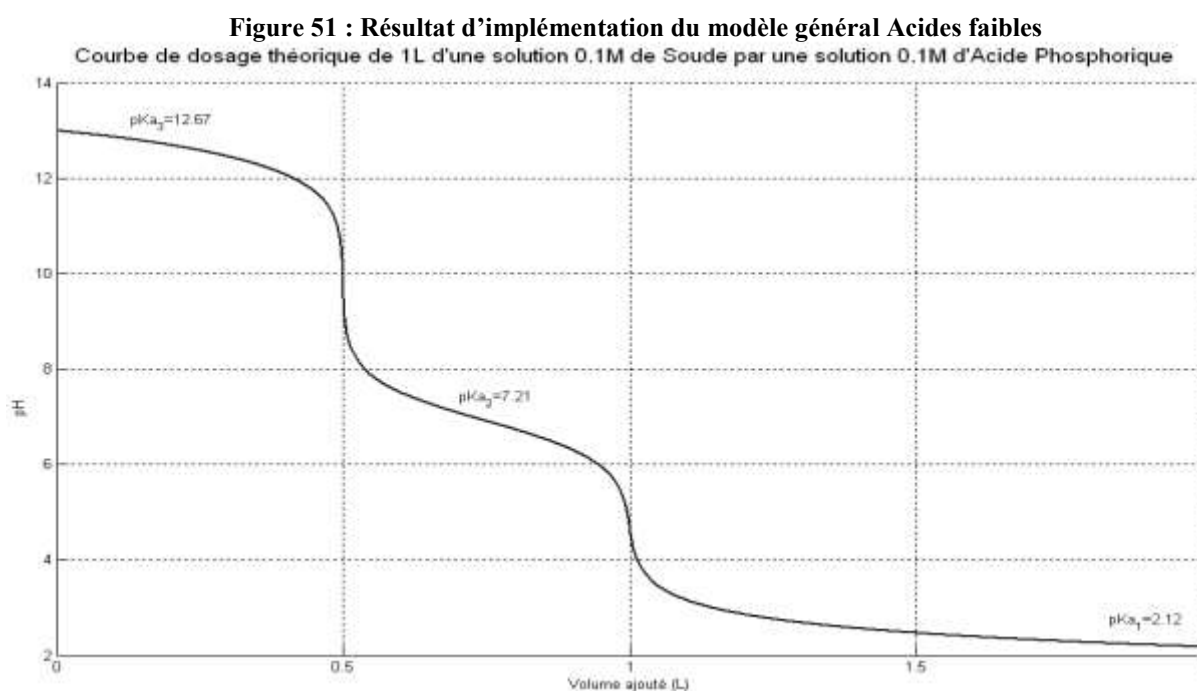
D'après Eq. 48, il apparaît que la mise à jour du polynôme pour le calcul du pH à chaque instant nécessite seulement d'actualiser les concentrations C_I et C_a , car tous les autres paramètres sont constants. Pour l'implémentation de ce modèle, de simples bilans de matière sur les différentes solutions composant le mélange (acide fort et/ou base forte, acide faible) suffisent pour le calcul du pH à chaque itération.

Il n'existe pas de méthode analytique pour la détermination des racines d'un polynôme de degré supérieur à 3. Cependant, comme pour le modèle Acide fort / Base forte, une seule des racines du polynôme peut être solution de notre problème. Or nous connaissons son ordre de grandeur car l'échelle de pH des solutions diluées va de 0 à 14, donc d'après la définition du pH la concentration en H_3O^+ se trouve dans l'intervalle $[10^{-14}; 10^0]$.

Plusieurs méthodes de recherche itératives permettent la recherche d'une racine particulière d'une fonction quelconque, nous avons implémenté deux d'entre elles : la dichotomie et la méthode de Newton-Raphson, [www.wikipedia.com]. Leur description fait l'objet du § I-5-i de cette troisième Partie.

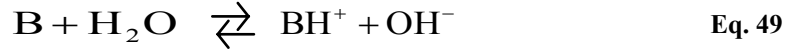
La valeur de pH est finalement déduite de la concentration en ions H_3O^+ constituant la solution du modèle polynomial selon l'équation Eq. 36. La Figure 51 montre le résultat de l'implémentation de ce modèle pour un mélange Acide faible / Base forte.

Remarque : Il suffit de considérer le K_a d'un mono-acide fort comme nul pour retrouver l'équation Eq. 34 à partir du modèle général de l'Eq. 48. Ce dernier permet donc aussi de résoudre le cas particulier du mélange Acide fort / Base forte.



Modèle général “Bases faibles”

Comme les acides faibles, les bases faibles ne sont pas entièrement dissociées dans l'eau et il existe un état d'équilibre où coexistent la molécule de base (B) et son acide conjugué (BH⁺), Eq. 49. Cet équilibre est caractérisé par une constante Kb définie selon la loi d'action de masse, Eq. 26.



Le principe de conservation de la matière pour l'exemple d'une polybase faible pouvant capter n protons s'écrit comme indiqué en Eq. 50.

$$C_b = [B] + [BH^+] + [BH_2^{2+}] + \dots + [BH_n^{n+}] \quad \text{Eq. 50}$$

En utilisant le même raisonnement que pour les polyacides faibles, nous avons défini un modèle général permettant de calculer le pH d'un mélange entre une base faible et un acide fort et/ou une base forte. Ce modèle prend la forme d'un polynôme, Eq. 51, dont l'inconnue est la concentration en ions OH⁻. La variable n représente le nombre maximal de protons H⁺ qu'une molécule de la base faible peut capter, et C_I correspond à l'excès de charges portées par les ions accessoires libérés lors de la dissociations des acides et bases forts (voir modèle Acide fort / Base forte). Les coefficients du polynôme sont estimés selon l'équation Eq. 52.

Les hypothèses pour la détermination de la solution sont les mêmes que pour le modèle acide faible, car nous pouvons déduire du produit ionique de l'eau, Eq. 24, et de l'hypothèse sur la concentration en H₃O⁺ ([H₃O⁺] ∈ [10⁻¹⁴ ; 1]), que la concentration en ions OH⁻ appartient elle aussi à l'intervalle [10⁻¹⁴ ; 1]. La racine du polynôme appartenant à cet intervalle est donc solution du problème. L'expression du pH en fonction de [OH⁻] est donnée par Eq. 53.

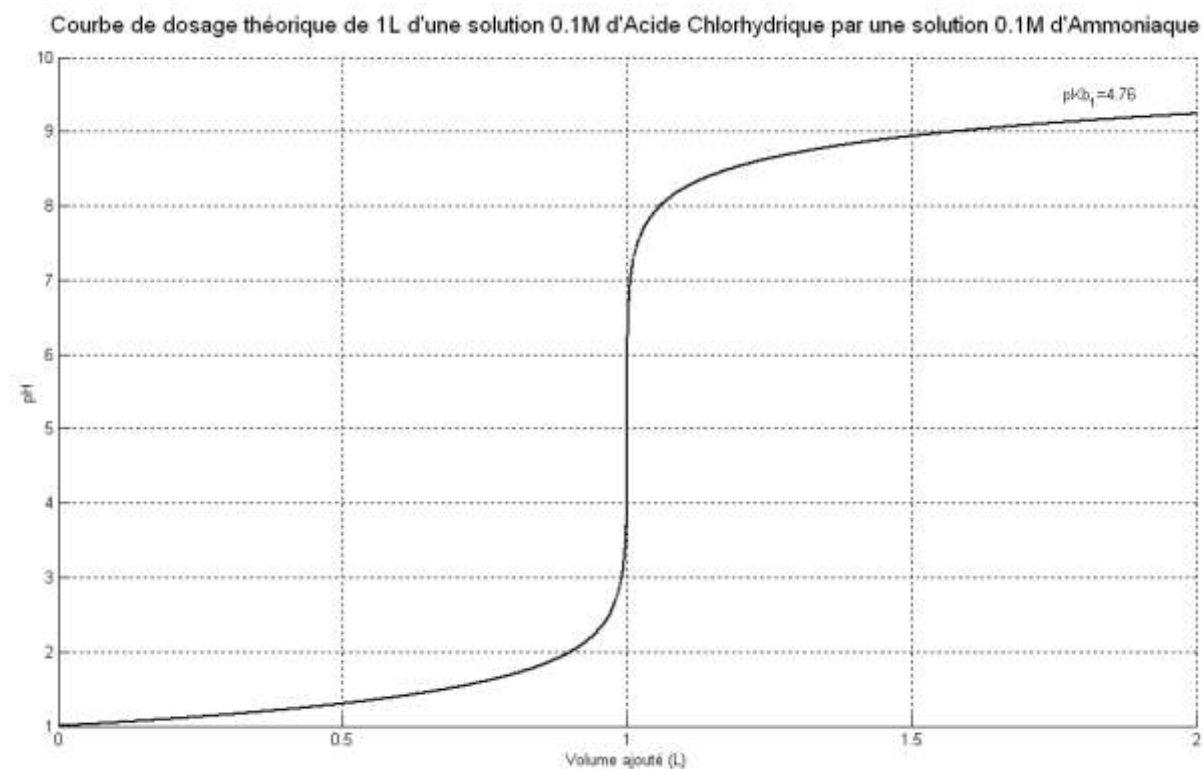
$$m_{n+1} [OH^-]^{n+2} + m_n [OH^-]^{n+1} + \dots + m_0 = 0 \quad \text{Eq. 51}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ Kb_1 & 1 & 0 & 0 \\ Kb_1 Kb_2 & Kb_1 & 1 & Kb_1 \\ \vdots & Kb_1 Kb_2 & Kb_1 & 2Kb_1 Kb_2 \\ \prod_{i=1}^n Kb_i & \vdots & Kb_1 Kb_2 & \vdots \\ 0 & \prod_{i=1}^n Kb_i & \vdots & n \prod_{i=1}^n Kb_i \\ 0 & 0 & \prod_{i=1}^n Kb_i & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -1 \\ C_I \\ Ke \\ C_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{n+2} \\ \vdots \\ m_0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 52}$$

$$\text{pH} = 14 + \log[\text{OH}^-] \quad \text{Eq. 53}$$

Le modèle Acide fort / Base forte peut là encore être retrouvé en considérant les K_b des réactifs forts comme nuls. La Figure 52 montre le résultat obtenu par l'implémentation de ce modèle pour un mélange Base faible / Acide fort.

Figure 52 : Résultat d'implémentation du modèle général Bases faibles



Modèle général “Deux réactifs faibles”

Le constat du fait que tous les modèles qui viennent d'être définis sont basés sur des calculs matriciels simples, et que leur résolution par méthode itérative ne nécessite pas de grande capacité de calcul, nous a permis d'envisager la définition d'un modèle encore plus général, qui permet d'ajouter à tous les cas de figure présentés jusqu'ici celui du mélange de deux réactifs faibles acides ou basiques (R_1 et R_2), avec un acide fort et/ou une base forte.

D'après les équations Eq. 24 à Eq. 26, Eq. 37 et Eq. 49, il apparaît que tout réactif faible est constitué d'un couple acide / base qui peut être décrit indifféremment par son K_a ou son K_b , puisque $K_a \cdot K_b = K_e$. Une précaution doit cependant être prise dans la numérotation pour les polyacides à n acidités telle qu'indiquée par l'Eq. 54.

$$\begin{aligned}
 K_{a_1} \cdot K_{b_n} &= K_e \\
 &\vdots \\
 K_{a_i} \cdot K_{b_{n-i+1}} &= K_e \\
 &\vdots \\
 K_{a_n} \cdot K_{b_1} &= K_e
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 54}$$

Nous avons choisi de construire le modèle généralisé sous la forme d'un polynôme d'inconnue $[H_3O^+]$ en ne faisant intervenir que les K_a des réactifs dans le coefficient.

NB : Un résultat tout à fait équivalent peut être obtenu avec un polynôme d'inconnue $[OH^-]$ et mettant en jeu les K_b dans ses coefficients.

Pour la suite de la description du modèle général, nous considérons un mélange contenant un acide fort de concentration C_A et/ou une base forte de concentration C_B et deux réactifs faibles, R_1 qui peut échanger n_1 protons, et R_2 qui peut échanger n_2 protons. Trois cas de figure peuvent se présenter :

- R_1 et R_2 sont deux acides faibles,
- R_1 et R_2 sont deux bases faibles,
- R_1 et R_2 sont respectivement un acide faible et une base faible.

Le modèle généralisé est un polynôme de degré n_1+n_2+2 présenté par Eq. 55, dont la racine appartenant à l'intervalle $[10^{-14} ; 1]$ est solution du problème, le pH étant alors calculé grâce à l'équation Eq. 36. Les coefficients du polynôme font intervenir le produit ionique de l'eau K_e , Eq. 24, l'excès de charges C_1 défini pour le modèle Acide fort / Base forte, Tableau 8, C_{R_1} et C_{R_2} qui représentent les concentrations des deux réactifs dans le mélange, Eq. 56, et les matrices M , M_{R_1} et M_{R_2} qui représentent la contribution des constantes d'acidité, Eq. 59.

$$\alpha_{n_1+n_2+2} [H_3O^+]^{n_1+n_2+2} + \dots + \alpha_1 [H_3O^+] + \alpha_0 = 0
 \tag{Eq. 55}$$

$$M \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ C_1 \\ -K_e \end{bmatrix} + M_{R_1} \cdot C_{R_1} + M_{R_2} \cdot C_{R_2} = \begin{bmatrix} \alpha_{(n_1+n_2+2)} \\ \vdots \\ \alpha_0 \end{bmatrix}
 \tag{Eq. 56}$$

L'écriture de l'équation d'électroneutralité pour le cas d'un mélange entre deux réactifs faibles fait apparaître toutes les combinaisons obtenues par multiplication des constantes d'acidité des deux réactifs.

Notons $\lambda_i, i \in [1, n_1]$ les constantes d'acidité de R_1 et $\phi_j, j \in [1, n_2]$ celles de R_2 .

La matrice P définie par l'équation Eq. 57, est une matrice de taille (n_1+1, n_2+1) qui contient toutes les combinaisons de produits des constantes d'acidité de R_1 et R_2 nécessaires à la détermination de la matrice M , Eq. 58, qui caractérise la partie des coefficients du polynôme qui ne dépend pas des concentrations des réactifs faibles.

$$P = \begin{bmatrix} 1 \\ \lambda_1 \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \vdots \\ \prod_{i=1}^{n_1} \lambda_i \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & \varphi_1 & \varphi_1 \varphi_2 & \cdots & \prod_{j=1}^{n_2} \varphi_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ P(\ell, c) \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 57}$$

$$M = \begin{bmatrix} \sum_{\ell+c=2} P(\ell, c) & 0 & 0 \\ \sum_{\ell+c=3} P(\ell, c) & \sum_{\ell+c=2} P(\ell, c) & 0 \\ \vdots & \sum_{\ell+c=3} P(\ell, c) & \sum_{\ell+c=2} P(\ell, c) \\ \sum_{\ell+c=n_1+n_2+2} P(\ell, c) & \vdots & \sum_{\ell+c=3} P(\ell, c) \\ 0 & \sum_{\ell+c=n_1+n_2+2} P(\ell, c) & \vdots \\ 0 & 0 & \sum_{\ell+c=n_1+n_2+2} P(\ell, c) \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 58}$$

Les paramètres C_{R_1} et C_{R_2} dépendent du type de réactif faible considéré. Le Tableau 9 résume les valeurs attribuées à C_{R_1} et C_{R_2} selon le type de réactif faible (acide ou base) correspondant à R_1 et R_2 . Pour les acides faibles, la concentration est notée C_a , pour une base faible la concentration est notée C_b .

Tableau 9 : Valeurs de C_{R_1} et C_{R_2} selon le type des réactifs R_1 et R_2

	R_1 est un acide faible	R_1 est une base faible
R_2 est un acide faible	$C_{R_1} = -C_{a_1}$ $C_{R_2} = -C_{a_2}$	$C_{R_1} = C_{b_1}$ $C_{R_2} = -C_{a_2}$
R_2 est une base faible	$C_{R_1} = -C_{a_1}$ $C_{R_2} = C_{b_2}$	$C_{R_1} = C_{b_1}$ $C_{R_2} = C_{b_2}$

Pour la détermination des matrices M_{R_1} et M_{R_2} qui correspondent aux pondérations respectives des concentrations des deux réactifs faibles dans le calcul des coefficients du polynôme, Eq. 56, il faut tenir compte du cas de figure considéré. M_{R_1} et M_{R_2} sont des matrices construites selon l'équation Eq. 59 où P' prend la forme indiquée par le Tableau 10.

$$M_{R_k} = \begin{bmatrix} 0 \\ \sum_{\ell+c=2} P'_{R_k}(\ell, c) \\ \sum_{\ell+c=3} P'_{R_k}(\ell, c) \\ \vdots \\ \sum_{\ell+c=n_1+n_2+2} P'_{R_k}(\ell, c) \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 59} \quad \text{avec } k = 1 \text{ ou } 2$$

Tableau 10 : Calculs¹⁶ de P'_{R_k} en fonction du type des réactifs R_k ($k=1$ ou 2)

	R_1 est un acide faible	R_1 est une base faible
R_2 est un acide faible	$P'_{R_1} = \left([0 \ 1 \ \dots \ n_1]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_2}] \right) \bullet P$ $P'_{R_2} = \left([0 \ 1 \ \dots \ n_2]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_1}] \right) \bullet P^T$	$P'_{R_1} = \left([n_1 \ \dots \ 1 \ 0]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_2}] \right) \bullet P$ $P'_{R_2} = \left([0 \ 1 \ \dots \ n_2]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_1}] \right) \bullet P^T$
R_2 est une base faible	$P'_{R_1} = \left([0 \ 1 \ \dots \ n_1]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_2}] \right) \bullet P$ $P'_{R_2} = \left([n_2 \ \dots \ 1 \ 0]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_1}] \right) \bullet P^T$	$P'_{R_1} = \left([n_1 \ \dots \ 1 \ 0]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_2}] \right) \bullet P$ $P'_{R_2} = \left([n_2 \ \dots \ 1 \ 0]^T \times [1^0 \ \dots \ 1^{n_1}] \right) \bullet P^T$

¹⁶ Rappel : le produit terme à terme, noté ici $\bullet$, de deux matrices de même type $A=(a_{ij})$ et $B=(b_{ij})$ est défini tel que : $A \bullet B = (a_{ij} \times b_{ij})$

Un exemple d'écriture de ce modèle pour un mélange entre deux effluents forts et deux réactifs faibles est développé en Annexe 9.

Champs d'application des modèles pH

A leur entrée en station d'épuration, les eaux usées rejetées par les lignes de traitement de surface d'un atelier sont mélangées entre elles. Le mélange constitué n'est connu que par un nombre réduit de mesures caractéristiques, principalement le pH et parfois la température. L'acheminement séparatif permet néanmoins de distinguer les effluents "potentiellement cyanurés".

Toutefois, compte tenu des types de traitements de surface effectués dans les ateliers et des réactifs utilisés, nous pouvons raisonnablement poser l'hypothèse que les effluents sont des acides forts et bases fortes, donc leur pH est indépendant des molécules d'acide ou de base qu'ils contiennent car ils sont entièrement dissociés. Il est alors possible d'appliquer le modèle Acide fort / Base forte aux mélanges entre effluents

Par contre, les réactifs utilisés pour les régulations acide et basique du pH, que ce soit dans la cuve de décyanuration, celle de mise à pH/précipitation, ou au niveau de la neutralisation finale, sont bien caractérisés. En général, leur composition et leur concentration sont connues de façon précise. Il est possible alors d'utiliser le modèle correspondant au type de mélange résultant de la régulation. Par exemple, pour la simulation du pH dans la cuve de décyanuration chez EDC, nous utilisons le modèle "Acide faible" puisque les réactifs sont l'acide carbonique (diacide faible) pour la régulation acide et la soude (base forte) pour la régulation basique.

Le modèle "Deux réactifs faibles" décrit précédemment constitue une généralisation du modèle "Acide faible". Il permet la simulation d'une régulation du pH étendue à tous les types de réactifs, forts ou faibles, mono- ou multi- acides ou bases. Pour être réellement rigoureux, ce modèle devrait faire intervenir les constantes d'acidité des ions H_3O^+ et OH^- , mais cette précision n'influence les résultats que pour les valeurs de pH proches des extrémités de l'intervalle [0 et 14] or ces zones ne sont pas intéressantes dans le cadre de la simulation de données d'épuration industrielle car elles correspondent à des conditions de concentration jamais atteintes par les effluents.

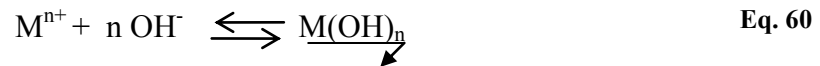
I-3-iv Modèle de calcul de la concentration résiduelle en métaux dissous après précipitation des hydroxydes métalliques (solubilité)

Equilibres en phases hétérogènes

D'après [Didier 81], les réactions de précipitation des métaux dissous sous forme d'hydroxydes sont des réactions ioniques hétérogènes, c'est-à-dire mettant en jeu deux phases : une phase liquide et une phase solide (voir Partie I, §IV-2-iii), Eq. 60.

La loi d'action de masse pour ces réactions permet de caractériser l'équilibre mis en jeu par son produit de solubilité K_{S1} . En solutions diluées, le produit de solubilité s'écrit comme indiqué par l'équation Eq. 61.

NB : la loi d'action de masse relative au produit de solubilité ne peut s'appliquer que si la solution est saturée, c'est-à-dire si le solide est en équilibre avec les espèces en solution. Dans le cas contraire, il n'y a pas de précipité et la solution est homogène.



$$K_{S1} = [M^{n+}] \cdot [OH^-]^n \quad \text{Eq. 61}$$

Les hydroxydes peuvent en outre avoir un comportement amphotère, c'est-à-dire qu'ils forment des complexes hydroxydes ioniques en solution alcaline, Eq. 62. Le produit de solubilité K_{S2} caractéristique de cet équilibre est défini en Eq. 63.



$$K_{S2} = \frac{[M(OH)_{m+n}^{m-}]}{[OH^-]^m} \quad \text{Eq. 63}$$

La quantité totale d'un métal M dans une solution aqueuse est par conséquent égale à la somme des quantités de ses formes ioniques (M^{n+} et $M(OH)_{m+n}^{m-}$) et solide ($M(OH)_n$), comme indiqué en Eq. 64.

$$n(M) = [M^{n+}] \cdot v + \frac{m(M(OH)_n)}{\mathcal{M}(M(OH)_n)} + [M(OH)_{m+n}^{m-}] \cdot v \quad \text{Eq. 64}$$

n : quantité de matière (nombre de moles)

v : volume de solution

m : masse

$\mathcal{M}$: masse molaire moléculaire

Solubilité des hydroxydes métalliques

La solubilité d'un précipité correspond à la quantité maximale de ce solide qui peut être dissoute dans une solution aqueuse donnée. Elle représente la part des métaux dissous contenus dans les effluents de traitement de surface qu'il n'est pas possible d'extraire par la méthode conventionnelle de précipitation à la soude. L'objectif de la détoxification est de minimiser cette part résiduelle de métaux dans l'effluent épuré. Pour les hydroxydes, la solubilité est égale à la somme des concentrations des formes ioniques, Eq. 65.

$$s = [M^{n+}] + [M(OH)_{m+n}^{m-}] \quad \text{Eq. 65}$$

Comme le montrent les équations Eq. 60 et Eq. 62, l'ion OH^- participe aux équilibres de solubilisation des hydroxydes métalliques, par conséquent le pH a une influence importante sur leur précipitation. A partir du produit ionique de l'eau, Eq. 24 et des lois d'actions de masse régissant les équilibres de solubilisation des hydroxydes, Eq. 61 et Eq. 63, la solubilité en fonction du pH s'écrit selon l'équation Eq. 66.

$$s = K_{S_1} \times 10^{n(14-pH)} + K_{S_2} \times 10^{m(pH-14)} \quad \text{Eq. 66}$$

Les valeurs de pK_{S_i} de quelques métaux sont présentées en Tableau 11. La Figure 53 présente les courbes théoriques de solubilité de quelques métaux lourds en fonction du pH.

D'après l'équation Eq. 66, il est important de noter que la solubilité ne dépend pas de la quantité totale des métaux dans la solution mais seulement du pH. Par conséquent quelle que soit la teneur en métaux des effluents entrants, la régulation à un pH donné permet de garantir une concentration fixe en métaux dissous dans les effluents sortants. Seule la masse de précipité formé varie, Eq. 67.

$$m(M(OH)_n) = (n(M) - s \cdot V) \cdot \mathcal{M}(M(OH)_n) \quad \text{Eq. 67}$$

n : quantité de matière (nombre de moles)

V : volume de solution

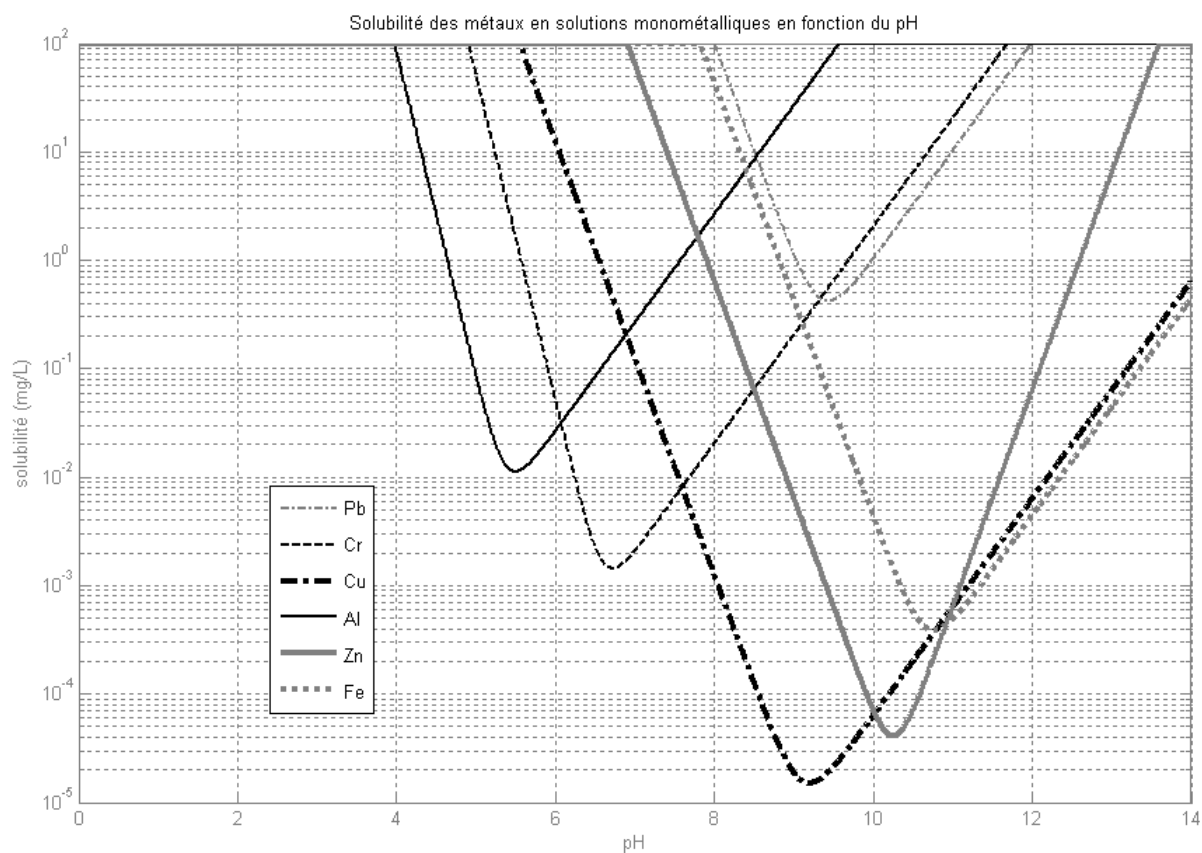
m : masse

$\mathcal{M}$: masse molaire moléculaire

Ainsi, si la concentration dans un effluent entrant en station est supérieure à sa solubilité, alors sa concentration après traitement sera égale à sa solubilité au pH fixé dans la cuve de mise à pH / précipitation. Sinon, il n'y aura pas de précipitation et la teneur en sortie sera la même qu'en entrée.

Tableau 11 : Récapitulatif des valeurs des valeurs de pK_{s_i} de quelques métaux, [Didier 81]

	pK_{s1}	pK_{s2}
Plomb	15,3	1,3
Crome ^{III}	30	0,4
Cuivre	19,7	5
Aluminium	32,5	-2
Zinc	17	16
Fer(II)	15,1	5,1

Figure 53 : Solubilité théorique des hydroxydes de métaux lourds en fonction du pH
([M_{total}] = 100 mg/L pour chacun des métaux présentés)

I-4 Exemples de modèles élémentaires de représentation

I-4-i Modèle de disparition de H_2O_2 dans le réacteur de décyanuration

La décyanuration des effluents issus des traitements de surface par le peroxyde d'hydrogène est pratiquée en milieu alcalin pour prévenir le risque de dégagement d'acide cyanhydrique toxique. L'efficacité de cette décyanuration est maximale à un pH compris entre 9 et 10, [Lacourcelle 96].

La disparition du peroxyde d'hydrogène lors de la décyanuration d'effluents chargés en cations de métaux lourds est le résultat de deux réactions parallèles qui sont l'oxydation des cyanures et la décomposition de H_2O_2 [Bonan 93]. Ces deux réactions sont fortement catalysées par les ions cuivre notamment.

L'automatisation de l'injection du réactif peroxyde d'hydrogène dans la cuve de décyanuration chez EDC est asservie à la quantité résiduelle du réactif mesurée par technique potentiométrique (voir Partie 2, § II-3). Etant donné les réactions complexes qui interviennent dans la disparition du peroxyde d'hydrogène, il paraît difficile de construire un modèle de connaissance précis.

Bonan *et al* [Bonan 93] ont développé un modèle semi-empirique incluant les réactions d'oxydation et de décomposition du peroxyde d'hydrogène mais selon eux, le fait que les constantes de leur modèle ne peuvent pas être exprimées en fonction des variables du système implique que ce modèle semi-empirique n'apporte pas d'amélioration par rapport à un modèle de représentation simple comme un modèle de premier ordre par exemple.

Par ailleurs, Leahy a décrit un modèle de représentation basé sur la corrélation de données expérimentales de l'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène, [Leahy 90].

Nous avons choisi de coupler deux modèles de représentation afin de faire apparaître séparément les deux principales réactions consommatrices de peroxyde d'hydrogène dans le réacteur de décyanuration. Le premier modèle, basé sur la cinétique réactionnelle a été décrit par Beattie et Polyblank [Beattie 95], il permet de représenter la consommation de peroxyde d'hydrogène par la réaction d'oxydation catalytique des cyanures. Le second modèle estime la décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène par un modèle de premier ordre (voir Partie II, § II-3). Ces deux modèles sont définis à partir de données expérimentales.

Modèle de l'oxydation des cyanures par H_2O_2 catalysée par le cuivre

La vitesse de la réaction d'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène, Eq. 68, est fortement influencée par la présence de cations lourds tels que Ni^{2+} ou Fe^{2+} et particulièrement par Cu^{2+} qui est considéré comme le catalyseur privilégié de la réaction, [Zumbrunn 3/69].



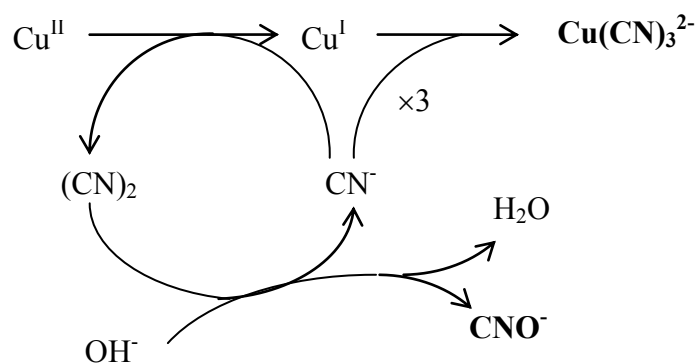
Les cations de métaux lourds sont l'un des principaux polluants rencontrés dans les effluents issus des traitements de surface. S'ils sont en quantité suffisante pour permettre la catalyse de la décyanuration il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autre catalyseur, [Zumbrunn 3/69].

Beattie et Polyblank [Beattie 95] ont décrit le mécanisme réactionnel de la réaction d'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène en solution alcaline en présence de cuivre ionique. D'après leurs expériences, l'oxydation des cyanures par le peroxyde d'hydrogène en solution alcaline se déroule en trois étapes :

- Tout d'abord le cuivre ionique à l'état d'oxydation II est réduit et participe à la formation du complexe $Cu(CN)_3^{2-}$, Figure 54. Cette phase ne nécessite pas la présence de peroxyde d'hydrogène, nous faisons l'hypothèse qu'elle est entièrement achevée dans le bassin de stockage des effluents alcalins cyanurés.

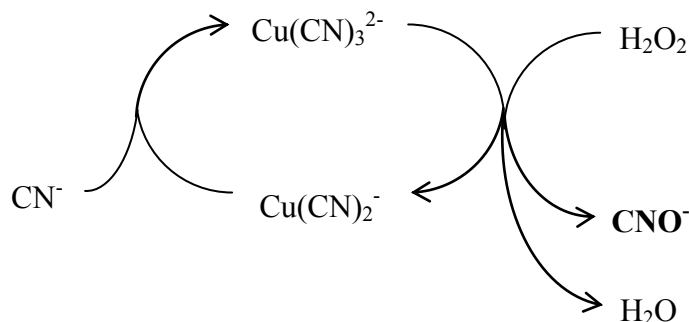
Remarque : La décyanuration commencerait donc dès le stockage des effluents.

Figure 54 : Première étape de la décyanuration au peroxyde d'hydrogène, formation des complexes $Cu(CN)_3^{2-}$



- Puis l'oxydation des $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ par le peroxyde d'hydrogène s'effectue de façon stoechiométrique, Figure 55. Cette réaction se poursuit tant qu'il reste des cyanures libres pour reformer les complexes $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$.

Figure 55 : Deuxième étape de la décyanuration au peroxyde d'hydrogène, oxydation des complexes $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ par H_2O_2



D'après ce mécanisme réactionnel, sous l'hypothèse que seuls les complexes $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ sont oxydés par le peroxyde d'hydrogène à cette étape et tant qu'il existe un excès d'ions CN^- dans la solution, la concentration en $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ est constante et indépendante de la concentration en CN^- [Beattie 95].

La vitesse de formation (apparition) de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ par complexation de CN^- et $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ est donc égale à sa vitesse d'oxydation (disparition) par H_2O_2 , ce qui permet de déduire que les vitesses de disparition de CN^- et H_2O_2 sont égales, Eq. 69.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} &= \frac{d[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}{dt} = v_1 \\ -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} &= -\frac{d[\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}]}{dt} = v_2 \end{aligned} \quad \text{Eq. 69}$$

or $v_1 = v_2$

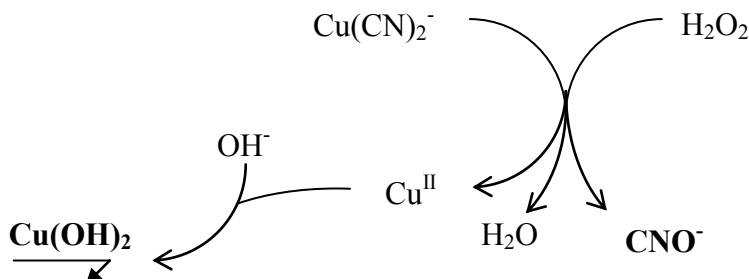
$$\text{d'où} \quad \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

Les expériences de Beattie et Polyblank [Beattie 95] montrent que la réaction d'oxydation des complexes $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ est d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 ainsi que par rapport au cuivre total, ce qui permet d'écrire la relation Eq. 70, [Didier 81]. La constante de vitesse k_{exp} de la réaction est déterminée expérimentalement (environ $0,1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), [Beattie 95].

$$-\frac{d[\text{CN}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{exp}}[\text{H}_2\text{O}_2][\text{Cu}] \quad \text{Eq. 70}$$

- Enfin, les complexes $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ sont à leur tour oxydés par le peroxyde d'hydrogène, libérant du cuivre II qui précipite sous forme d'hydroxyde, Figure 56. Cette réaction est fortement concurrencée par la réaction de décomposition catalytique du peroxyde d'hydrogène, et nécessite par conséquent un excès de peroxyde d'autant plus grand que la concentration en cuivre est importante.

Figure 56 : Troisième étape de la décyanuration au peroxyde d'hydrogène, oxydation des complexes $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ par H_2O_2



Modèle de la décomposition de H_2O_2 catalysée par les ions Cu^{2+}

L'activité catalytique du cuivre dans la réaction de dissociation du peroxyde d'hydrogène a été signalée depuis très longtemps. Un mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène catalysée par Cu^{2+} mettant en jeu des superoxydes de cuivre et les radicaux $\text{HO}_2^\bullet$, $\text{O}_2^{\bullet-}$ et $\text{OH}^\bullet$ a été décrit par Luo *et al*, [Luo 88]. Les très nombreux paramètres influents de ce mécanisme très complexe ne sont pas tous mesurables en conditions industrielles.

Nous avons donc construit un modèle de représentation, basé sur des observations de l'évolution de la teneur en peroxyde d'hydrogène en présence d'ions cuivre, dans un réacteur isolé (aucun débit entrant) ne contenant pas de cyanures (oxydation préalable des cyanures par injection d'un excès de peroxyde d'hydrogène). Ces expériences ont été effectuées sur effluents réels au sein de la station de détoxification de EDC (Partie 2, § II-3).

A partir de l'analyse des données issues de ces expériences, nous avons pu déterminer que la décroissance de la concentration en peroxyde d'hydrogène est exponentielle et tend vers une valeur non nulle. Ces observations nous ont conduits à procéder à une identification des données par un modèle linéaire de premier ordre, Eq. 71. Les résultats d'identification pour la détermination des paramètres de ce modèle sont présentés en Annexe 7.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = C \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{finale}} \quad \text{Eq. 71}$$

C : constante du modèle de premier ordre

τ : constante de temps

t : temps

$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{finale}}$: Concentration théorique du peroxyde d'hydrogène à t infini.

I-4-ii Modèles d'automatique

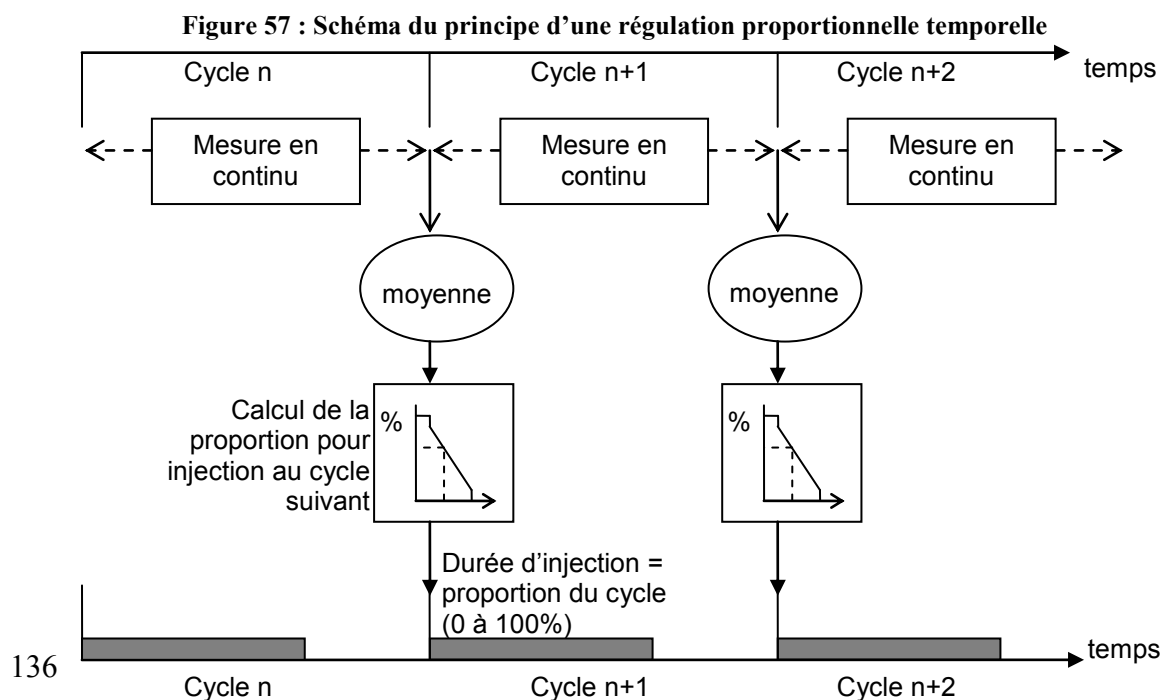
Afin d'être cohérent vis à vis du système réel considéré, le modèle doit tenir compte des dynamiques de fonctionnement des différents capteurs, contrôleurs et actionneurs. En effet, les sorties du modèle ne pourront être comparées à d'autres valeurs réelles que celles affichées par la supervision (mesures pH, potentiels redox, état des actionneurs, etc.). La modélisation de ces sous-systèmes met en jeu des structures classiques d'automatique telles que par exemple les fonctions de transfert, les réponses impulsionnelles, [Clerc 96].

Modèle de réponse des régulateurs, exemple des régulateurs Yokogawa® EXA pH400

Les régulateurs généralement utilisés pour le contrôle des réacteurs agités à flux continu en épuration des effluents industriels sont de type proportionnel. Chez EDC par exemple ce sont des contrôleurs Yokogawa® EXA pH400, configurés en fonctionnement temporel.

Les contrôleurs ont pour rôle d'ajuster la quantité de réactif à injecter en fonction du décalage entre la mesure d'une variable chimique et une valeur consigne. Une régulation stable correspond à une mesure qui s'écarte peu de la consigne (en valeur absolue) et avec une fréquence faible de permutation d'état (marche/arrêt) des pompes.

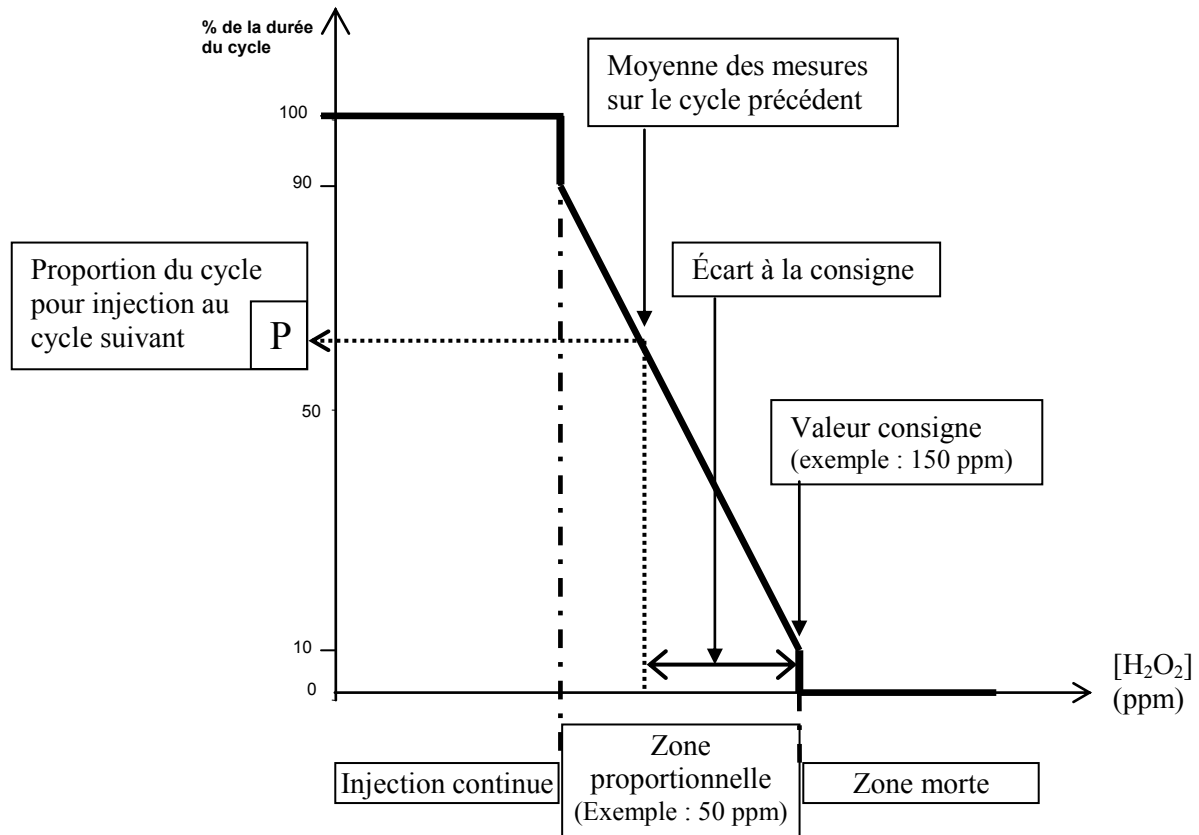
Une régulation proportionnelle consiste à calculer la quantité de réactif à injecter comme une proportion de l'écart entre la moyenne des mesures prises pendant un cycle de régulation et la consigne. En régulation proportionnelle temporelle, la quantité de réactif à injecter est ramenée à une durée d'injection à débit constant proportionnelle à la durée des cycles de régulation. La durée d'injection calculée par le contrôleur prend effet au cycle de régulation suivant, Figure 57.



Régulation à une seule consigne :

Exemple de la régulation du minimum de $[H_2O_2]$, Figure 58.

Figure 58 : Schéma d'une régulation à une seule consigne du minimum de $[H_2O_2]$



Lors d'une régulation à une seule consigne, le contrôleur déclenche l'injection du réactif lorsque la mesure de la variable chimique régulée est inférieure (ou supérieure) à une consigne.

Par exemple, si la quantité de peroxyde d'hydrogène résiduel doit être maintenue supérieure à une consigne égale à 150 ppm, alors l'injection de réactif n'est déclenchée que si la moyenne des valeurs envoyées au contrôleur par le système de mesure pendant un cycle de régulation est inférieure à 150 ppm.

Si la moyenne des mesures de la teneur en peroxyde d'hydrogène se situe dans l'intervalle correspondant à la zone proportionnelle (paramètre de réglage, fixé par un opérateur de la station, située par exemple entre 100 ppm et 150 ppm), alors la durée de l'injection de réactif au cycle suivant est inférieure à la durée du cycle.

Si la teneur en peroxyde d'hydrogène se situe en dessous de la zone proportionnelle (par exemple < 100 ppm), alors l'injection de réactif au cycle suivant est continue sur toute la durée du cycle.

Afin d'éviter les démarrages et arrêts rapprochés des pompes doseuses injectant le réactif, des garde-fous existent de part et d'autre de la zone proportionnelle. Ainsi, un écart inférieur à 10% de la zone proportionnelle ne déclenche pas d'injection, et un écart supérieur à 90% produit une injection continue. Ceci permet par exemple, pour un cycle de régulation de 10 secondes, d'éviter les fonctionnements et arrêts de pompes inférieurs à 1 secondes.

Le modèle correspondant à la régulation schématisée en Figure 58 est représenté par les règles Eq. 72.

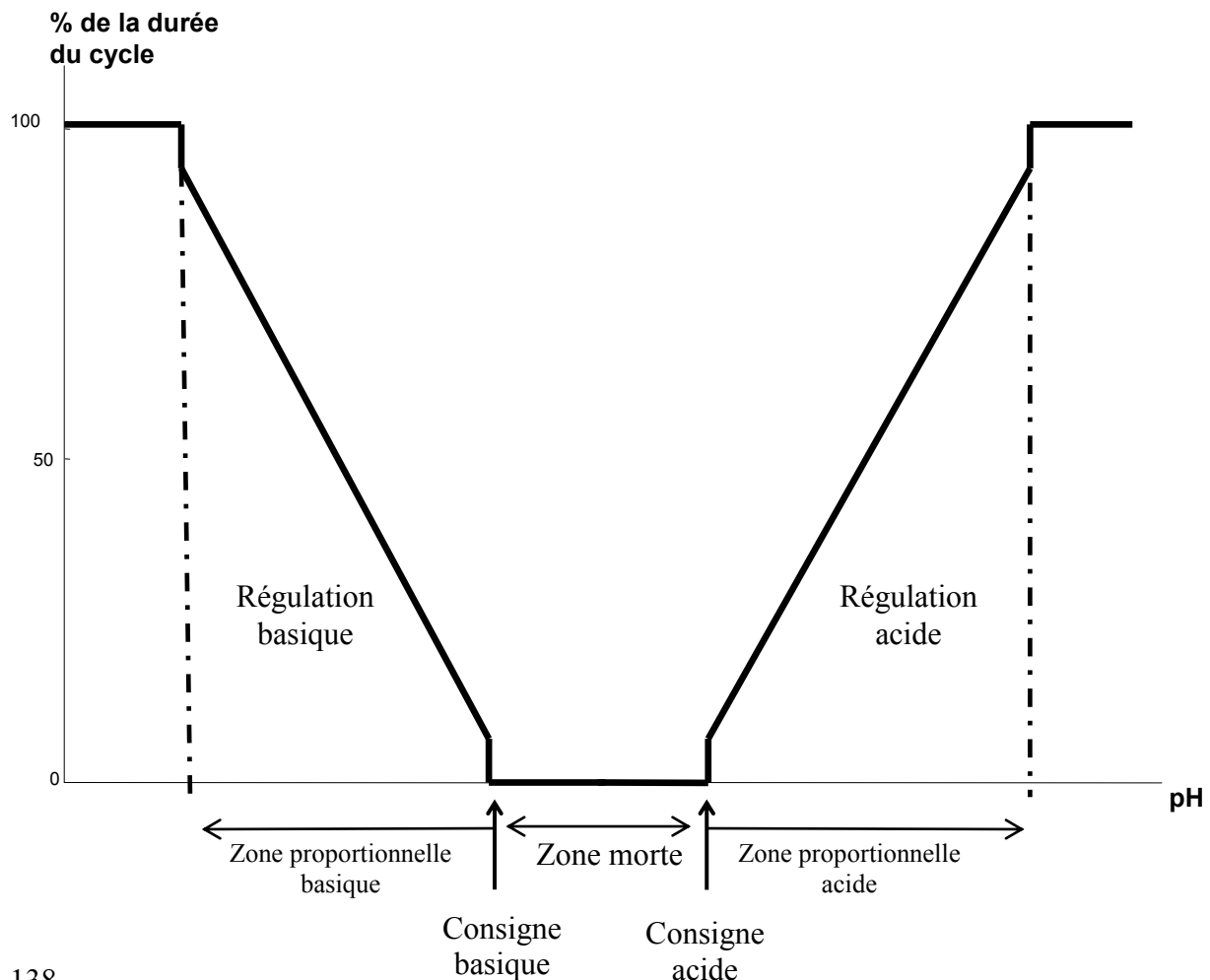
Si moyenne(mesures) > consigne, **alors** temps d'injection = 0,
Sinon,
 Si moyenne(mesures) < (consigne – zone proportionnelle),
 alors temps d'injection = durée cycle,
 Sinon temps d'injection = $\max(\min(0,9 ; P) ; 0,1) \times \text{durée cycle}$.

Eq. 72

Régulation à deux consignes :

Exemple de la régulation du pH en mise à pH / précipitation, Figure 59.

Figure 59 : Schéma d'une régulation à deux consignes pour le pH



Lors d'une régulation à deux consignes, deux contrôleurs commandent l'injection de deux réactifs afin de maintenir la valeur de la variable chimique régulée dans un intervalle précis. Par exemple la valeur du pH dans une cuve de mise à pH / précipitation doit être proche de 10 pour que la précipitation des hydroxydes métalliques (*e.g.* $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$) soit optimale. Si le pH augmente au-delà de la consigne acide, un contrôleur commande l'injection d'un réactif acide, et s'il diminue en deçà de la consigne basique le second contrôleur dirige l'injection d'un réactif basique. Le pH objectif se trouve dans la zone morte où aucun réactif n'est injecté.

Configuration des paramètres des contrôleurs industriels :

Une zone morte suffisante, ménagée entre les consignes des deux régulateurs pour une régulation à deux consignes, permet d'éviter les rebonds entre les deux régulations qui provoquent surconsommation de réactifs et usure prématurée des pompes doseuses.

Les deux contrôleurs d'une régulation à deux consignes peuvent être paramétrés différemment, en fonction des caractéristiques chimiques de leur réactif respectif (réactif fort ou faible, concentration, etc.)

Une zone proportionnelle trop grande a pour résultat une régulation plus "douce" mais lente et moins précise, incapable de pallier aux fortes perturbations et donc moins efficace. Une zone proportionnelle trop petite provoque une régulation rapide mais souvent trop "raide", proche d'un mode "tout ou rien" (TOR).

Modèles des contrôleurs proportionnel et proportionnel – intégral discrets

La mise en place d'un contrôleur proportionnel ou proportionnel – intégral suppose la mise en œuvre de vannes ou de pompes doseuses permettant de jouer sur le débit d'injection des réactifs de manière proportionnelle, et pas seulement sur l'état "marche/arrêt".

La réponse d'un contrôleur proportionnel à un écart (ε) entre une mesure et sa consigne est une proportion (Y) d'ouverture de vanne (ou de débit d'injection) en fonction du coefficient proportionnel (K_P), Eq. 73.

$$Y_{(t)} = K_P \cdot \varepsilon_{(t-1)} \quad \text{Eq. 73}$$

Le contrôleur proportionnel – intégral permet d'affiner cette régulation en intégrant l'erreur statique passée, Eq. 74. Il est plus efficace (rapide, précis) dans le rejet des perturbations de type "continu" (échelon ou créneau) que le contrôleur proportionnel pur.

$$Y_{(t)} = K_P \cdot \varepsilon_{(t-1)} + K_I \sum_{i=0}^t \varepsilon_{(i)} \quad \text{Eq. 74}$$

Modèle de comportement des sondes

Les expériences menées sur les sondes de mesure de pH (Partie 2, § II-2-iii) montrent que la réponse d'une mesure de type potentiométrique suit un modèle linéaire de premier ordre. D'après Landau [Landau 93] un modèle continu d'ordre 1 est caractérisé par la fonction de transfert Eq. 75.

$$H(s) = \frac{G \cdot e^{-sT_d}}{1 + \tau \cdot s} \quad \text{Eq. 75}$$

G : Gain

τ : Constante de temps

T_d : Retard pur

Comme nous l'avons montré expérimentalement (voir Partie 2, § II-2-iii) les sondes pH n'ont pratiquement pas de retard pur. Le temps de réponse (à 95%) des sondes industrielles est de l'ordre de 30 secondes, soit une constante de temps τ de 10 secondes.

L'expression de récurrence donnant la réponse discrète de y (*e.g* valeur de pH affichée) à un signal u (*e.g* acido-basicité de la solution) d'une sonde pH est présentée en Eq. 76, où dt représente la période d'échantillonnage.

$$y_{(t)} = G \left(1 - e^{-\frac{dt}{\tau}} \right) u_{(t-2)} + e^{-\frac{dt}{\tau}} y_{(t-1)} \quad \text{Eq. 76}$$

I-5 Outils mathématiques

I-5-i Recherche d'une racine réelle d'un polynôme

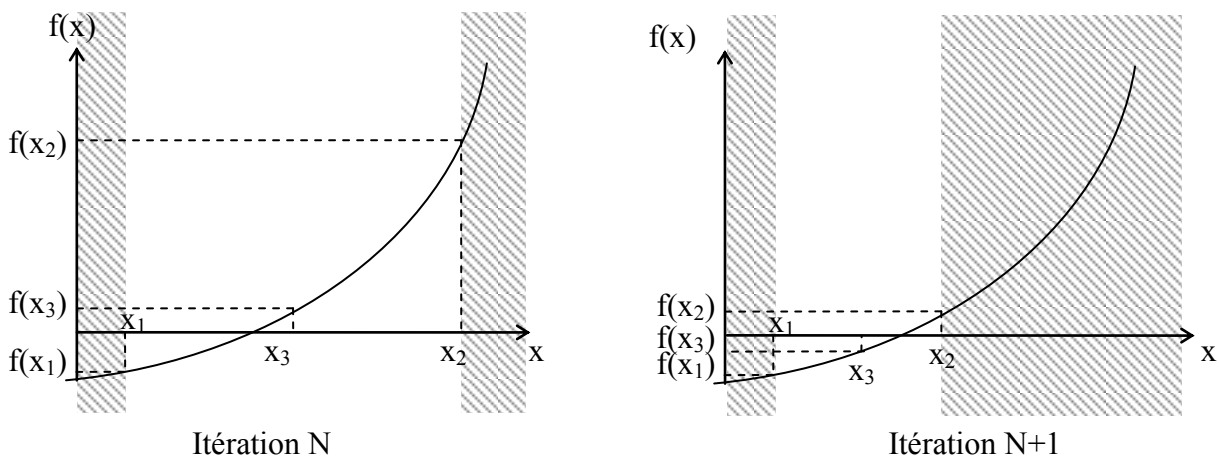
Comme nous l'avons vu en § I-3-iii, le calcul du pH fait appel à la recherche d'une racine particulière d'un polynôme qui constitue le sous-modèle. Pour assurer la transposabilité de notre modèle nous avons décidé d'y intégrer une fonctionnalité permettant la recherche de cette racine quel que soit l'environnement informatique (plateforme et logiciel). Nous avons choisi de tester deux algorithmes qui ont fait leurs preuves dans le même genre de problématique, à savoir la dichotomie et la méthode dite de Newton-Raphson, [www.wikipedia.org].

Dichotomie

Du grec “couper en deux”, la dichotomie est un processus itératif qui restreint à chaque étape un espace fini de recherche à l'une de ses deux moitiés : en supposant bien entendu qu'il existe un élément unique dans l'espace de recherche qui soit solution du problème, le principe de la méthode est de couper l'espace de recherche en son milieu, et d'éliminer la partie où la solution ne se trouve pas grâce à un test élémentaire, et ainsi de suite pour chaque itération N .

Ainsi, pour la recherche de racine d'un polynôme, le test élémentaire est de déterminer le signe de la valeur en x ($f(x)$) du polynôme pour chacune des extrémités de l'espace de recherche $[x_1 ; x_2]$, dont on sait qu'il contient une racine unique, ainsi que pour sa médiane (x_3). La racine se trouve dans la partie de l'espace bordée par les deux valeurs dont les solutions sont de signes différents, Figure 60. Cette méthode est décrite par les règles présentées en Eq. 77.

Figure 60 : Exemple de recherche d'une racine par dichotomie.



L'interruption de la recherche est déclenchée soit quand le nombre maximal d'itérations ($N_{\max}$) fixé est atteint, soit lorsque la précision (p) voulue est acquise. Pour l'arrêt par la précision, la taille de l'espace de recherche résiduel ($x_2 - x_1$) doit donc être évaluée à chaque itération. Sa moitié correspondant à la distance maximale entre la solution réelle et les bornes cet l'intervalle, elle est comparée à la précision désirée, Eq. 77.

Tant que $N < N_{\max}$

$$dx = \frac{x_2 - x_1}{2}$$

Si $dx \geq p$

$$x_3 \leftarrow x_1 + dx$$

Si $f(x_1)$ et $f(x_3)$ sont de signe opposé, **alors** $x_2 \leftarrow x_3$,

Sinon $x_1 \leftarrow x_3$

Si $N > N_{\max}$ **OU** $dx \leq p$, **alors** arrêt de la recherche

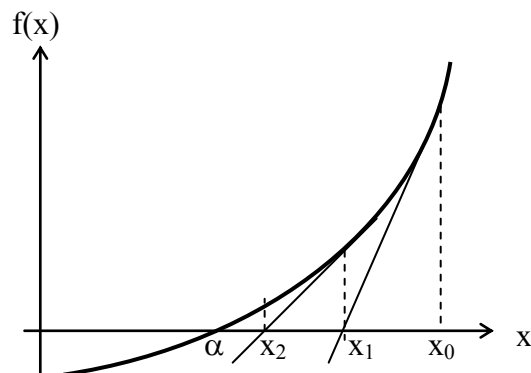
Eq. 77

Méthode de Newton-Raphson

Définition :

C'est un algorithme de premier ordre bien connu pour la recherche d'une racine réelle d'une fonction définie et dérivable. Elle consiste à remplacer de manière itérative la fonction par l'estimée de sa tangente. A chaque étape, le zéro de l'approximation affine associée à la tangente est calculé, ce zéro étant généralement plus proche de la racine de la fonction qu'à l'itération précédente.

Figure 61 : Exemple de recherche de racine par la méthode de Newton-Raphson.



Formulation de la méthode de Newton-Raphson :

Pour une fonction f définie, dérivable et à valeurs réelles, on définit par récurrence pour chaque nombre naturel n , Eq. 78 :

$$X_{n+1} = X_n - \frac{f(X_n)}{f'(X_n)} \quad \text{où } f' \text{ est la dérivée première de } f. \quad \text{Eq. 78}$$

Comme pour la dichotomie, la recherche est interrompue quand le nombre maximal d'itération ($N_{\max}$) fixé est atteint, afin d'écartier le risque de boucle infini qui peut survenir si la recherche est initialisée trop loin de la racine. Lorsque la précision (p) est atteinte, c'est-à-dire quand $\left| \frac{f(X_n)}{f'(X_n)} \right| \leq p$, la recherche s'arrête.

Tant que $N < N_{\max}$

$$dx = - \frac{f(x)}{f'(x)}$$

Si $f'(x) \neq 0$ **ET** $|dx| \geq p$

$$x \leftarrow x + dx$$

Si $N > N_{\max}$ **OU** $f'(x) = 0$ **OU** $|dx| \leq p$, **alors** arrêt de la recherche

Eq. 79

Remarques :

L'abscisse de départ doit être raisonnablement proche de la solution réelle (α) car sinon l'algorithme risque de diverger. Cette méthode peut donc difficilement être mise en œuvre si l'on n'a pas une idée suffisamment précise de la solution à trouver.

Par contre, c'est une méthode qui converge très rapidement si les bonnes conditions sont réunies (valeur de départ x_0 suffisamment proche de α , fonction strictement monotone entre x_0 et α et de dérivée non nulle en α). La convergence est alors quadratique, ce qui signifie que le nombre de chiffres corrects est approximativement doublé à chaque itération.

Dans les cas où la dérivée ne peut pas être calculée et doit être estimée par la pente entre deux points de la fonction, cette méthode est appelée méthode de la sécante, et elle est moins efficace.

Application au calcul de pH

Choix de la précision

Comme nous l'avons vu en Partie II § II-2-i, la précision d'une mesure pH se situe au mieux sur le chiffre des centièmes, il n'est pas nécessaire alors que nos estimations aient une précision de moins de 1% pour pouvoir les comparer aux bases de données industrielles. La valeur minimale pouvant être attribuée à la racine cherchée dans notre cas étant 10^{-14} , une précision de 10^{-16} aura l'avantage d'être valable sur tout l'intervalle de recherche $[10^{-14}; 1]$ mais aura l'inconvénient de ralentir fortement le calcul dans les cas où la concentration en ions H_3O^+ recherchée est plus importante (c'est à dire pour des pH bas).

Initialisation de la recherche

Comme nous l'avons vu plus tôt, quel que soit le problème dont on cherche la solution et la méthode utilisée, il est indispensable de s'assurer que cette solution est unique dans l'espace de recherche défini.

Dans le cas du modèle de calcul du pH, la racine recherchée correspond à une concentration en ions H_3O^+ dans le domaine d'existence du pH $[0; 14]$: cette valeur appartiendra donc à l'intervalle $[10^{-14}; 1]$.

Pour la dichotomie, l'espace de recherche initial sera donc choisi tel que $x_1=10^{-14}$ et $x_2=1$.

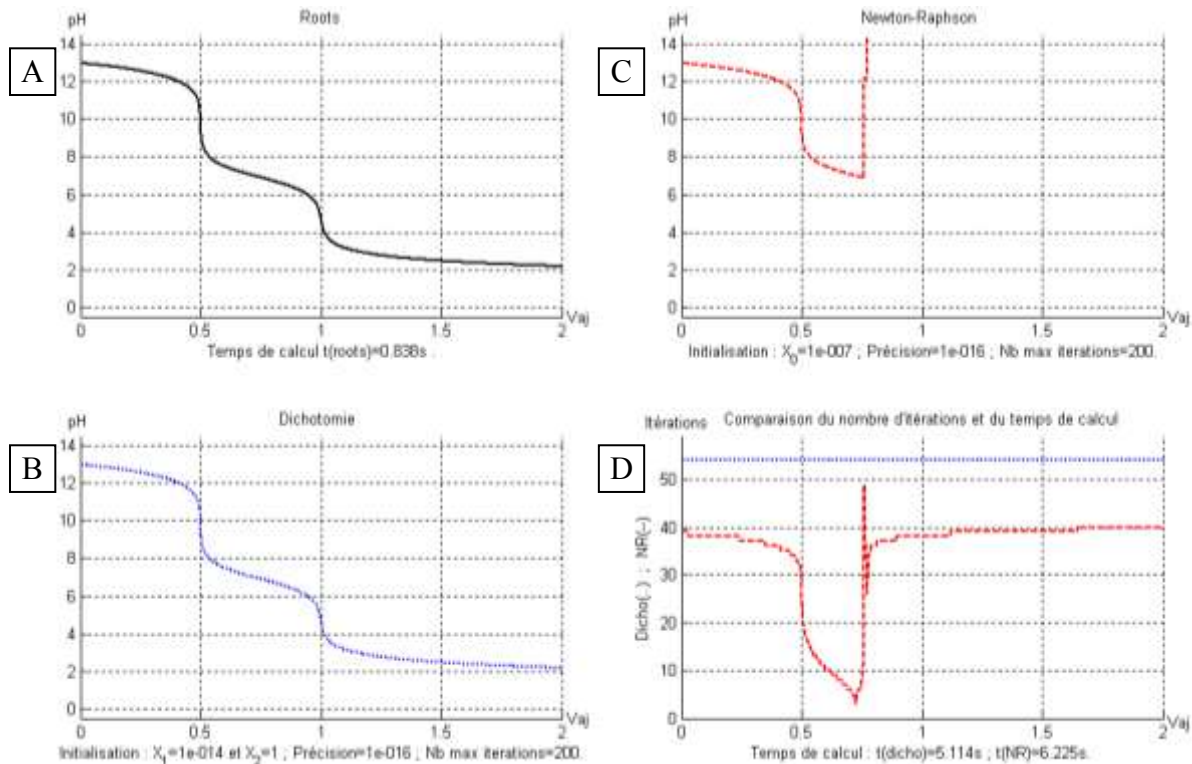
En ce qui concerne la méthode de Newton-Raphson, le point de départ peut *a priori* être choisi au "milieu" de l'intervalle logarithmique, c'est à dire à 10^{-7} (soit pH=7) afin de réduire d'emblée l'espace de recherche.

Résultats

Ces deux méthodes ont été implémentées en tant que fonctions en langage interprété de Matlab® afin que leurs performances (justesse des résultats mais aussi vitesse de calcul) puissent être comparées. La courbe de référence est obtenue avec la routine 'roots' de Matlab® (utilitaire de recherche des racines d'un polynôme ; écrit et compilé en C).

La Figure 62 montre les réponses des deux méthodes présentées lors de la simulation du dosage d'une base forte (soude 0,1M) par un triacide faible (acide phosphorique 0,1M) avec une précision de 10^{-16} pour la recherche des racines et une initialisation à 10^{-7} pour la méthode de Newton-Raphson.

Figure 62 : Résultats de simulation du dosage de la soude par l'acide phosphorique en fonction de la méthode de recherche de racine d'un polynôme (Newton-Raphson initialisée à 10^{-7})

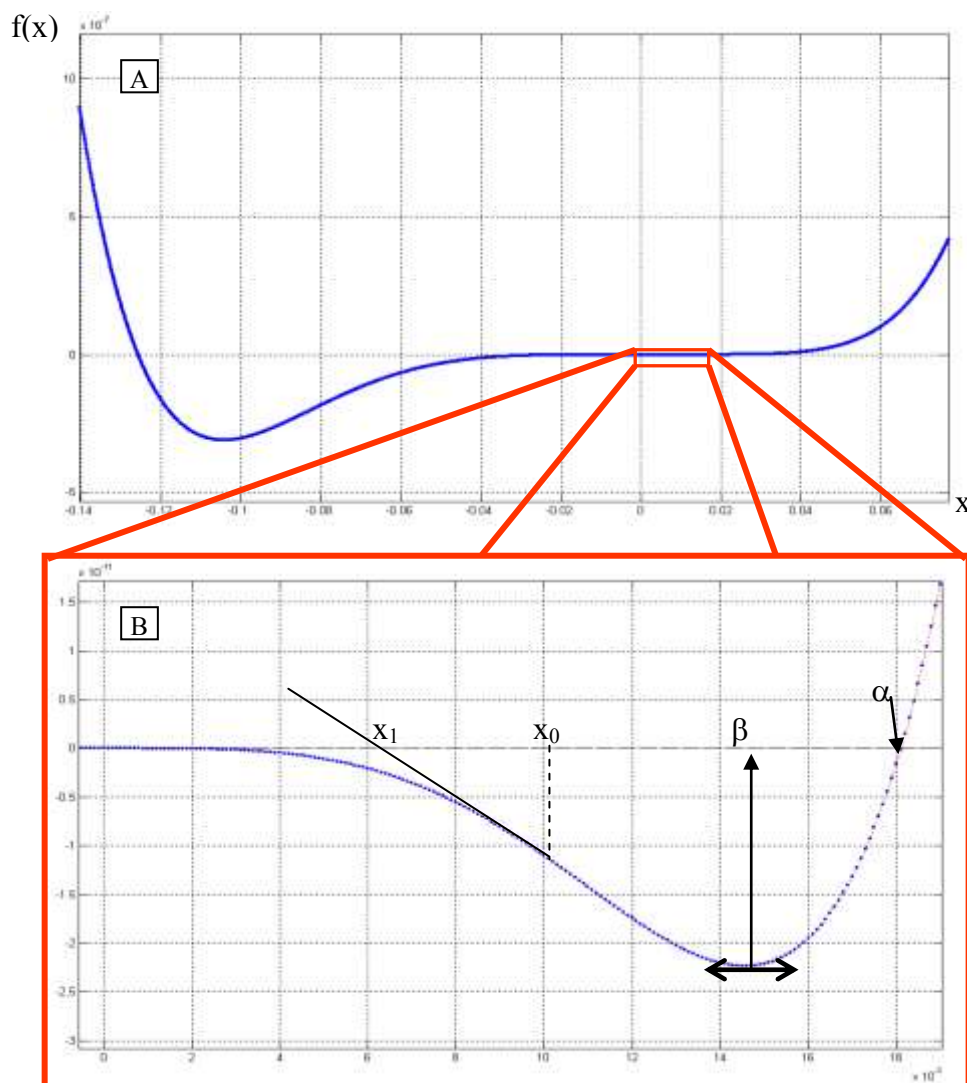


- Le graphique Figure 62 **A** présente la courbe de référence obtenue avec 'roots', le temps de calcul est inférieur à 1 seconde pour l'ensemble de la courbe, soit 2000 points (avec un ordinateur équipé d'un processeur Pentium 4 (3GHz) et de 512 Mo DDRAM).
- Le graphique Figure 62 **D** est une comparaison des performances de la dichotomie et de la méthode de Newton-Raphson. Il présente le nombre d'itérations utilisées par les deux méthodes pour parvenir à une réponse pour chaque point de la courbe de dosage. Les temps de calcul globaux pour chaque méthode sont indiqués sous le graphique. Au premier abord, il apparaît que la méthode de Newton-Raphson nécessite un plus petit nombre d'itérations pour le calcul de chaque point de la courbe mais les calculs sont plus longs.
- Le graphique Figure 62 **C** présente la courbe de dosage obtenue par la méthode de Newton-Raphson. La première partie de la courbe, pour laquelle les racines du polynôme sont inférieures à la valeur d'initialisation (10^{-7}), la méthode de Newton-Raphson permet d'obtenir une réponse comparable à la routine 'roots'. Cependant, pour la seconde partie de la courbe (racines supérieures à l'initialisation), cette méthode donne des réponses erronées (racines hors du domaine de recherche, nombres complexes). Il semble que la méthode de Newton-Raphson ne soit performante sur le type de polynômes considéré (voir § I-3-iii, modèle acide faible) que dans le cas où la valeur de x_0 est supérieure à α .

- Le graphique Figure 62 **B** est le résultat obtenu avec la méthode de la dichotomie. Bien que moins rapide, cette méthode est plus robuste que celle de Newton-Raphson. La courbe de dosage est comparable à celle obtenue avec 'roots', et le nombre d'itérations est le même (54) pour tous les points.

Afin de déterminer pourquoi la méthode de Newton-Raphson donne des résultats erronés lorsque x_0 est inférieure à α , nous avons analysé le comportement du polynôme aux abords de la réponse donnée par les deux autres méthodes ('roots' et dichotomie), Figure 63. Sur cet exemple, la racine recherchée α est égale à 0,018 d'après la méthode dichotomique.

Figure 63 : Comportement du polynôme (modèle général "acide faible") au voisinage de la racine réelle cherchée

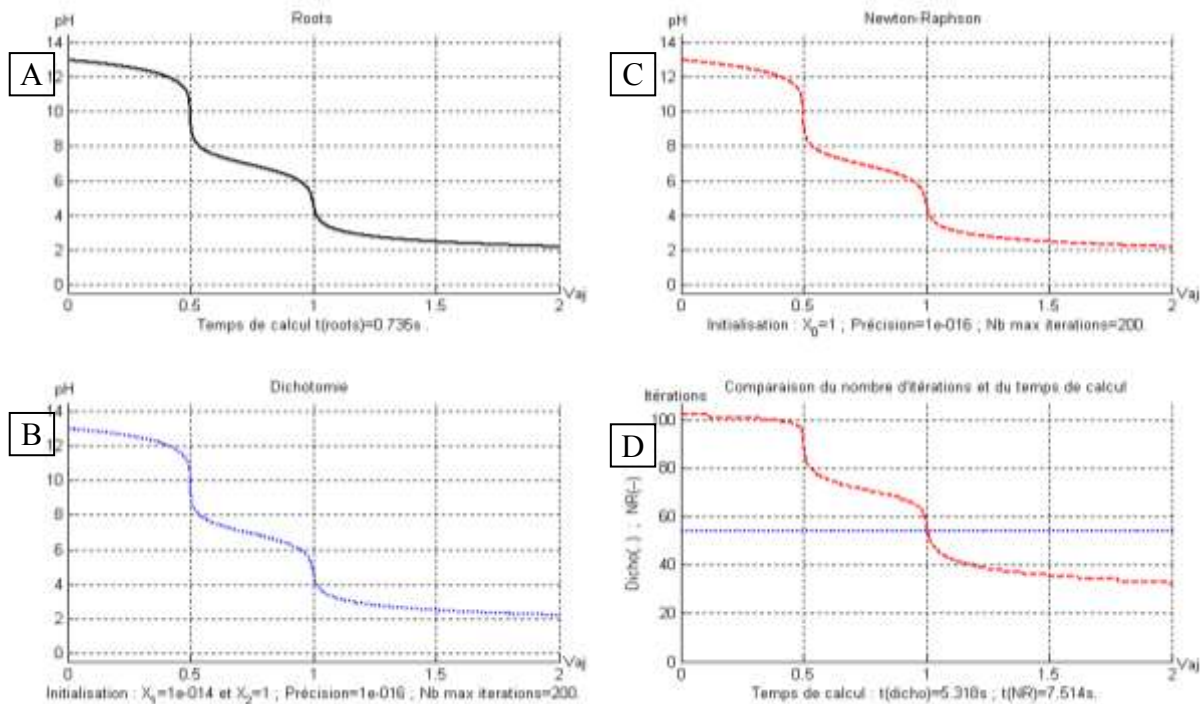


Il apparaît sur la Figure 63 **A** que la pente pour les x compris entre -0,04 et 0,04 est très faible et on pourrait situer à première vue un point d'inflexion pour $x = 0$, laissant supposer que sur l'intervalle de recherche considéré $[10^{-14}; 1]$ la fonction est strictement croissante.

Mais en se rapprochant de la valeur de α , il apparaît que la fonction atteint un minimum en β , situé dans l'intervalle $[0 ; \alpha]$, Figure 63 [B]. Par conséquent, si le point x_0 est choisi dans l'intervalle $[10^{-14} ; \beta]$, la méthode de Newton-Raphson trouve une valeur de dx négative et s'oriente vers la racine du polynôme inférieure (située à -0,13 environ sur la Figure 63 [A]). En outre, si x_0 se situe au voisinage de β , dx devient très grand en valeur absolue donc x_1 sera très éloigné.

Afin de garantir que la racine du polynôme trouvée par la méthode de Newton-Raphson soit toujours celle qui se situe dans l'intervalle $[10^{-14} ; 1]$, il faut choisir un x_0 qui soit toujours situé sur la branche parabolique à droite de α . Il suffit pour cela de choisir $x_0 \geq 1$.

Figure 64 : Résultats de simulation du dosage de la soude par l'acide phosphorique en fonction de la méthode de recherche de racine d'un polynôme (Newton-Raphson initialisée à 1)



La Figure 64 montre que la méthode de Newton-Raphson initialisée à 1 (soit $\text{pH}=0$) est encore moins rapide que la dichotomie. De plus, le nombre d'itérations nécessaires dans la partie de la courbe des pH supérieurs à 7 est plus important avec la méthode de Newton-Raphson que par dichotomie. Or dans le cadre de la simulation du pH en décyanuration ou en mise à pH / précipitation, le pH objectif est la plupart du temps supérieur à 7.

La méthode de Newton-Raphson ne présente par conséquent aucun avantage par rapport à la dichotomie dans le cadre de notre projet. Nous avons choisi d'utiliser désormais la dichotomie pour les simulations qui nécessitent la recherche d'une racine de polynôme, pour sa robustesse et la régularité de ses performances (précision, rapidité).

I-5-ii Recherche opérationnelle

L'optimisation ou recherche opérationnelle regroupe l'ensemble des techniques disponibles pour trouver les valeurs des paramètres à appliquer à un processus industriel pour que son fonctionnement soit optimal. Il s'agit de déterminer l'extremum d'une fonction objectif qui peut-être : le rendement opératoire (maximum), le coût de fonctionnement (minimum), l'occurrence d'une caractéristique du produit (maximum, minimum, ou valeur nominale selon les cas), etc.

Par exemple, dans le cas d'un procédé chimique d'épuration, l'optimisation peut consister à déterminer les paramètres de régulation qui permettent de minimiser l'écart entre la réponse du système aux perturbations qu'il subit et sa consigne.

Il existe plusieurs types d'algorithmes permettant d'atteindre cet objectif. Les plus communément utilisés sont :

- ✓ la méthode du simplex modifié, d'ordre 0, [Nelder 65] ;
- ✓ la méthode du gradient ou de la plus grande pente (steepest descent), d'ordre 1, [Rosenbrock 65] ;
- ✓ la méthode de Newton, d'ordre 2, [Levary 88].

Pour résoudre un problème d'optimisation, il est important de trouver un compromis entre la complexité, la rapidité et l'efficacité des méthodes de résolution. Parce que les modèles implémentés dans le simulateur requièrent déjà une capacité de calcul importante, nous avons choisi d'utiliser la méthode du simplex qui est à la fois robuste et la moins "gourmande" en effort calculatoire. En effet, l'utilisation de la méthode de la plus grande pente nécessite d'alourdir le calcul par l'estimation du gradient de la fonction objectif (estimation des dérivées premières), et celle de la méthode de Newton par l'estimation de l'inverse du Hessien de la fonction objectif (estimation des dérivées secondes).

En outre, nous ne connaissons pas *a priori* le conditionnement des problèmes d'optimisation que nous avons à traiter, particulièrement en commande prédictive (par exemple présence de discontinuités d'ordre 1 ou 2). Il vaut mieux alors commencer la recherche avec une méthode ne faisant appel qu'aux évaluations de la fonction estimée.

La méthode du simplexe

L'objectif de l'optimisation est de trouver les valeurs des paramètres d'un processus qui permettent d'atteindre une réponse optimale de la fonction objectif. Le principe de la méthode du simplexe est de réaliser une suite de transformations géométriques d'un ensemble de points, appelé simplexe, de façon à cerner un voisinage restreint de l'optimum de la fonction objectif.

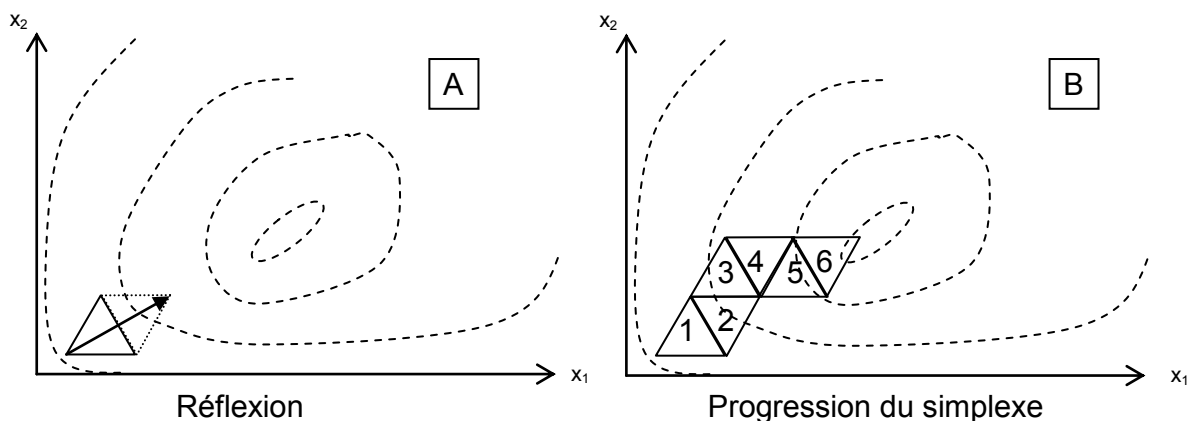
Le simplexe est une figure géométrique dont les sommets sont définis par des points représentant les expériences, c'est-à-dire que leurs coordonnées sont les valeurs des paramètres et la réponse de la fonction objectif qui en résulte, [Porte 02(1)]. Pour un processus à k paramètres, une expérience est définie par un point dans l'espace à $k+1$ dimensions et le simplexe est une figure à $k+1$ sommets correspondant à $k+1$ expériences. Par exemple, pour un processus à deux paramètres, le simplexe est un triangle dans un espace à trois dimensions.

Le principe de la méthode est de s'éloigner du point du simplexe qui est le plus "mauvais" (réponse de la fonction objectif la moins satisfaisante) par des transformations géométriques. Pour cela, un nouveau simplexe est formé en remplaçant le point le plus mauvais par son symétrique par rapport au barycentre des deux autres, cette transformation est appelée réflexion, Figure 65 **A**.

Si le nouveau point est meilleur qu'au moins un des deux autres, le simplexe progresse par remplacement du point le plus mauvais de ce nouveau simplexe par son symétrique, et ainsi de suite, Figure 65 **B**.

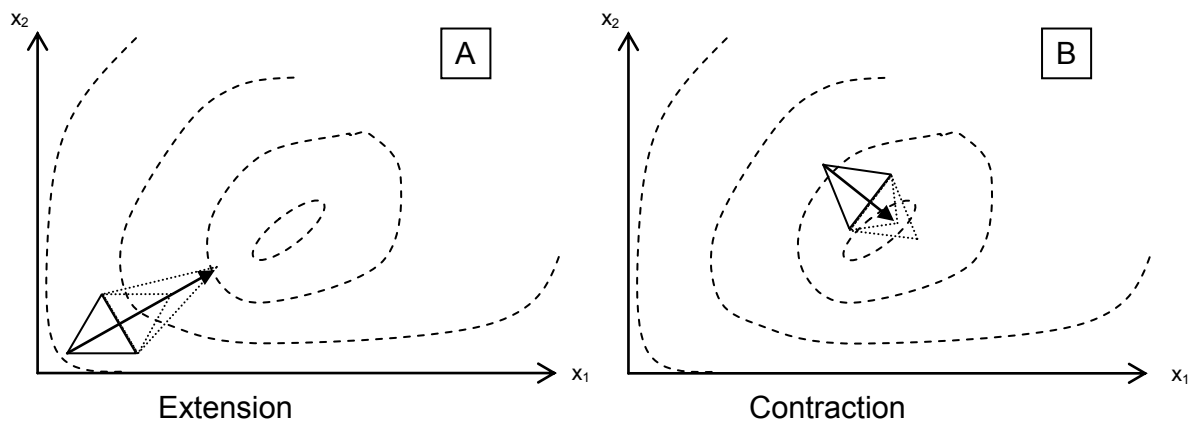
Si le nouveau point est à son tour le plus mauvais point du nouveau simplexe, la progression est bloquée (oscillation perpétuelle entre les deux points symétriques). C'est alors le symétrique du "second plus mauvais point" dans le "meilleur des deux simplexe" qui est utilisé.

Figure 65 : Méthode du simplexe, exemple d'optimisation à deux paramètres



La méthode de Nelder et Mead [Nelder 65] est une méthode du simplex modifiée par l'ajout de deux transformations géométrique : l'extension et la contraction, [Porte 02(2)]. L'extension, Figure 66 [A], permet d'accélérer la progression du simplexe lorsque la bonne direction a été trouvée, c'est-à-dire lorsque le symétrique est le meilleur point dans le nouveau simplexe. La contraction permet de revenir sur ses pas si l'optimum a été dépassé, Figure 66 [B].

Figure 66 : Méthode de Nelder et Mead, progression du simplex par extension ou contraction



Au cours de notre étude, la méthode du simplex modifié de Nelder et Mead a été implémentée pour la recherche des coefficients optimaux de l'interpolation linéaire des mesures expérimentales de conductivité en fonction du rapport de dilution lors de la constitution des courbes étalon, voir Partie II § II-1-i, ainsi que pour la détermination des paramètres de régulation optimaux en commande prédictive, voir Partie III § II-1-iv.

CHAPITRE II : BASE DE CONNAISSANCES POUR LA SUPERVISION DE PROCÉDES EN CONTINU

II-1 Notions de simulation

II-1-i Définition et objectifs de la simulation

Définitions

D'après Jolival, « *toute activité peut être représentée par des algorithmes, c'est-à-dire des modèles théoriques qui reproduisent ou résument le comportement du modèle dans la réalité* », [Jolival 95]. ces modèles permettent donc de simuler les processus industriels.

La simulation est devenue un outil très performant grâce à l'implémentation informatique des modèles.

Objectifs

Jolival distingue différents objectifs poursuivis par la simulation, parmi lesquels nous nous intéressons, dans le cadre de cette étude, [Jolival 95] :

- à la simulation d'études, qui permet grâce à la modélisation mathématique, d'évaluer les performances d'un système en cours de conception. Il s'agit là d'une sorte de prototypage virtuel qui contribue à accélérer la conception et le dimensionnement d'un système complexe tout en limitant les coûts et les délais ;
- à la simulation d'entraînement, qui a pour vocation d'assurer une formation ou le perfectionnement des opérateurs devant intervenir sur le système réel, sans immobiliser le matériel, et en excluant tous les dangers liés à la manipulation, elle inclut l'aide à la décision ;
- à la simulation scientifique, qui est un outil de formation et d'enseignement, par le fait que le simulateur reproduit les aspects de la réalité, les procédures et les équipements nécessaires à l'appréhension d'un contexte industriel. Elle permet d'éviter des essais réels sur site auxquels sont liés des coûts et parfois des risques.

II-1-ii Simulation discrète à partir de données réelles

Sur la plupart des systèmes récents de supervision des unités de traitement des effluents qui nous intéressent il est possible de recueillir des données pour la modélisation et la simulation. En effet, en règle générale l'automate enregistre les variables de surveillance du système de façon périodique et les archive dans des bases de données. Ces dernières se présentent donc sous la forme de séries chronologiques multivariées (i.e. plusieurs variables sont observées et enregistrées simultanément dans le temps).

La simulation discrète utilise ces bases de données pour définir les variables d'entrée des modèles discrets visant à reproduire le comportement des systèmes réels (voir Partie 3, Chapitre 1). Les variables obtenues en sortie des modèles sont comparées à leurs homologues contenues dans les bases de données.

Le pas de temps discret de la simulation doit coïncider avec l'intervalle d'échantillonnage des données réelles.

II-1-iii Evaluation des résultats de simulation

La simulation à partir de données réelles présente deux niveaux où il est intéressant de tester la qualité statistique de la réponse des modèles.

Tout d'abord, au cours de la modélisation du système ; il est important de vérifier la cohérence entre la réponse simulée, tous les paramètres du système étant fixés comme dans le cas réel (paramètres contrôleurs, états des actionneurs, etc.) et le comportement réel des variables de sortie du système. C'est le calage du modèle.

Ensuite, lorsque il est admis que la simulation reflète bien le comportement du système, il est possible d'évaluer la performance de ce dernier par rapport aux objectifs qu'il vise (consignes, consommations, stabilité, robustesse de la régulation, etc.).

Calage des modèles

Le critère quadratique normé Q_{mes} permet d'évaluer l'écart entre un ensemble $\hat{X}$ de valeurs estimées par simulation et son homologue X mesuré *in situ*, Eq. 80.

$$Q_{\text{mes}} = \frac{\text{norme}_2(X - \hat{X})}{\text{norme}_2(X)} \quad \text{Eq. 80}$$

norme₂ étant une norme quadratique, Q_{mes} représente l'écart quadratique normé entre le modèle et la mesure. On considère qu'un modèle de simulation est validé pour un critère Q_{mes} de l'ordre de (ou inférieur à) 10%, [Szafnicki 91].

Evaluation de performance

Le critère quadratique normé $Q_{\text{réel}}$ permet d'évaluer l'écart entre les mesures d'une variable de supervision (X) et la consigne (X^*) qui s'y applique, Eq. 81.

$$Q_{\text{réel}} = \frac{\text{norme}_2(X^* - X)}{\text{norme}_2(X^*)} \quad \text{Eq. 81}$$

Ce critère permet d'évaluer les performances de la régulation d'un procédé. Un système est considéré comme performant en régulation pour un critère Q_{cons} inférieur à 10%.

De la même façon, le critère quadratique normé Q_{cons} permet d'évaluer l'écart entre une valeur estimée par simulation ($\hat{X}$) et l'objectif visé (consigne) par le système (X^*), Eq. 82.

$$Q_{\text{cons}} = \frac{\text{norme}_2(X^* - \hat{X})}{\text{norme}_2(X^*)} \quad \text{Eq. 82}$$

Pour un modèle validé, l'estimation d'une variable par simulation est peu différente de sa valeur réelle. Le critère Q_{cons} représente l'écart quadratique normé entre le modèle et la consigne. Ce critère permet d'évaluer la performance de la régulation simulée d'un procédé, par exemple au cours de la phase de conception d'un système.

En conditions normales de fonctionnement, dans le cas de modèles validés, les critères $Q_{\text{réel}}$ et Q_{cons} sont peu différents. Leur comparaison peut permettre de détecter un dysfonctionnement, car toute divergence de leurs valeurs respectives entre elles doit faire suspecter un fonctionnement anormal.

II-1-iv Commande prédictive

Il est possible d'extrapoler l'évaluation de performance d'un procédé à un système identique mais configuré différemment. En effet, la simulation permet d'intégrer des modifications par exemple sur le réglage des contrôleurs, les caractéristiques des réactifs, etc., afin de tester la possibilité d'améliorer le système réel.

La commande prédictive consiste à minimiser l'écart entre la valeur désirée (consigne) de la variable régulée et sa valeur simulée grâce au modèle, [Richalet 93] [Chagneau 00], c'est-à-dire à minimiser Q_{cons} en jouant sur les paramètres du système modélisé.

A cette fin les techniques de recherche opérationnelle peuvent intervenir pour faciliter la recherche d'une configuration optimale. En effet, les paramètres des systèmes que nous simulons sont le plus souvent interdépendants, l'optimisation doit par conséquent être menée par une approche multicritère.

Nous avons choisi d'utiliser la méthode du simplex modifiée de Nelder et Mead [Nelder 64] dans le cadre de cette étude pour sa robustesse et sa commodité d'implémentation (voir Partie 3, § I-5-ii).

II-2 Systèmes interactifs d'aide à la décision (SIAD)

II-2-i Définition

Apparus au début des années 70, les “Systèmes Interactifs d'Aide à la Décision” (SIAD) ou *decision support systems (DSS)* sont aujourd’hui largement utilisés dans les entreprises. Ce sont des logiciels dont la vocation est d'aider au traitement de l'information et à la prise de décision. La principale caractéristique des SIAD est l'interactivité. En effet, la demande des utilisateurs a poussé vers la conception de systèmes conviviaux, simples d'utilisation. Une qualité importante des SIAD est qu'ils peuvent à la fois se présenter comme des systèmes avancés pour utilisateurs confirmés, et comme des systèmes simples pour utilisateurs novices.

Parmi les SIAD, on peut distinguer ceux qui sont basés sur la recherche opérationnelle, donc qui ont un objectif d'optimisation, de ceux qui gèrent des flux d'informations, des fichiers, ou des bases de données. Les systèmes experts quant à eux font appel à la connaissance humaine, formalisée par des règles et faits. Un système expert est conçu pour une tâche précise au sein d'une entreprise, comme par exemple le diagnostic de panne ou la maintenance d'un matériel donné [Benchimol 90].

II-2-ii Rôle des systèmes d'aide à la décision

Comme nous l'avons vu, les processus chimiques industriels sont majoritairement automatisés, ce qui permet aux opérateurs chargés de la surveillance d'obtenir des informations sur les paramètres du système. Mais les informations fournies par l'automate sont souvent très abondantes, et parfois redondantes, ce qui ne facilite pas leur analyse en temps réel, particulièrement pour des opérateurs occasionnels qui n'ont ni l'expérience ni une connaissance du système très approfondie. Le rôle des systèmes d'aide à la décision est d'assister les utilisateurs dans le traitement de l'information et la prise de décision *in situ*, en temps réel.

La décision est un processus qui ne peut pas être entièrement automatisé, car elle est le résultat d'une succession d'événements, qui peuvent être résumés en quatre phases: la prise d'informations, la conception de scénario, la phase de choix et la phase d'évaluation du choix. Les deux phases préparatoires à la prise de décision ainsi que l'évaluation de cette décision peuvent être facilitées par l'utilisation d'un SIAD. Celui-ci, en augmentant la rapidité d'accès aux informations pertinentes, ou en fournissant, par le biais de la simulation, des indicateurs pour l'évaluation des scénarii choisis, va rendre le travail de l'opérateur plus efficace. La phase de choix, par contre, ne relève en général que du décideur seul, [Lévine 89].

II-3 L'outil RESPECTS

Le SIAD RESPECTS (Rationalisation Et Supervision des Procédés d'Épuration en Continu en Traitement de Surface) est né de la collaboration entre le centre SITE de l'Ecole Nationale Supérieure de Mines de Saint-Étienne et deux entreprises de traitement de surface partenaires. L'objectif était de développer un logiciel de simulation (des rinçages et de la station de détoxification) qui puisse à la fois servir de système d'aide à la décision et d'outil de communication pour la formation et l'information environnementale. Cette étude représente la première phase de développement du logiciel RESPECTS qui se limite à l'heure actuelle à la simulation des étapes chimiques de décyanuration et mise à pH / précipitation de la détoxification des effluents.

Le développement de RESPECTS a dû prendre en compte le fait que les stations de détoxification des effluents en traitement de surface sont toutes différentes, du point de vue des procédés qui la composent ainsi que dans les modes et formats d'archivage des données de supervision.

Afin que le logiciel RESPECTS puisse être adapté au cas particulier de chaque entreprise, nous l'avons conçu de façon modulaire, ce qui le rend facilement compréhensible, adaptable et modifiable. Il a tout d'abord été développé sous Matlab[®], Annexe 10, puis transposé en Java[™] pour une raison de portabilité et d'accessibilité par internet, [Szafnicki 3/05].

Les trois objectifs de simulation présentés précédemment (simulation scientifique, simulation d'entraînement et simulation d'études, cf. Partie 3, § II-1-i) peuvent être atteints avec RESPECTS, et différents degrés d'informations sont disponibles selon le niveau de compétences de l'utilisateur. Il peut de ce fait être à la fois un outil de sensibilisation à la problématique de l'épuration en milieu industriel, un outil d'apprentissage, un outil d'optimisation et d'aide à la décision.

II-3-i Structure modulaire de RESPECTS

Les phénomènes chimiques intervenant dans la détoxification des effluents seront simulés sous forme de modules :

- ✓ Régulation du pH en décyanuration ;
- ✓ Oxydation des cyanures ;
- ✓ Réduction du chrome^{VI} ;
- ✓ Régulation du pH en mise à pH / précipitation ;
- ✓ Précipitation des métaux ;
- ✓ etc.

Chaque module constitue un système dont l'utilisateur peut déterminer les paramètres : qualité et quantité des effluents entrant, caractéristiques des réactifs, paramétrage des contrôleurs, etc.

Des bases de données industrielles sont également disponibles, permettant d'effectuer des simulations sur cas réels.

II-3-ii Interface utilisateur

Nous ne présenterons ici que l'interface de la version Java™ de RESPECTS qui est plus conviviale et permet à l'utilisateur d'intervenir en temps réel sur la simulation (contrairement à la version Matlab® qui a servi au développement et à la validation des modèles). Nous décrirons particulièrement la simulation de l'évolution du pH dans un réacteur mélangé à flux continu (Continuous flow stirred tank reactor : CFSTR).

L'interface utilisateur du logiciel RESPECTS est entièrement graphique, son utilisation ne nécessite donc aucune connaissance en programmation.

Le lancement du logiciel avec un navigateur Internet quelconque ouvre la page html principale, Figure 67. Elle présente tout d'abord le schéma synoptique d'un CFSTR pouvant recevoir deux effluents distincts (effluents A et B) alimentés chacun par deux pompes de relevage "tout ou rien" (resp. a1, a2 et b1, b2). Deux réactifs sont disponibles pour la régulation du pH, un acide et une base, injectés par des pompes doseuse.

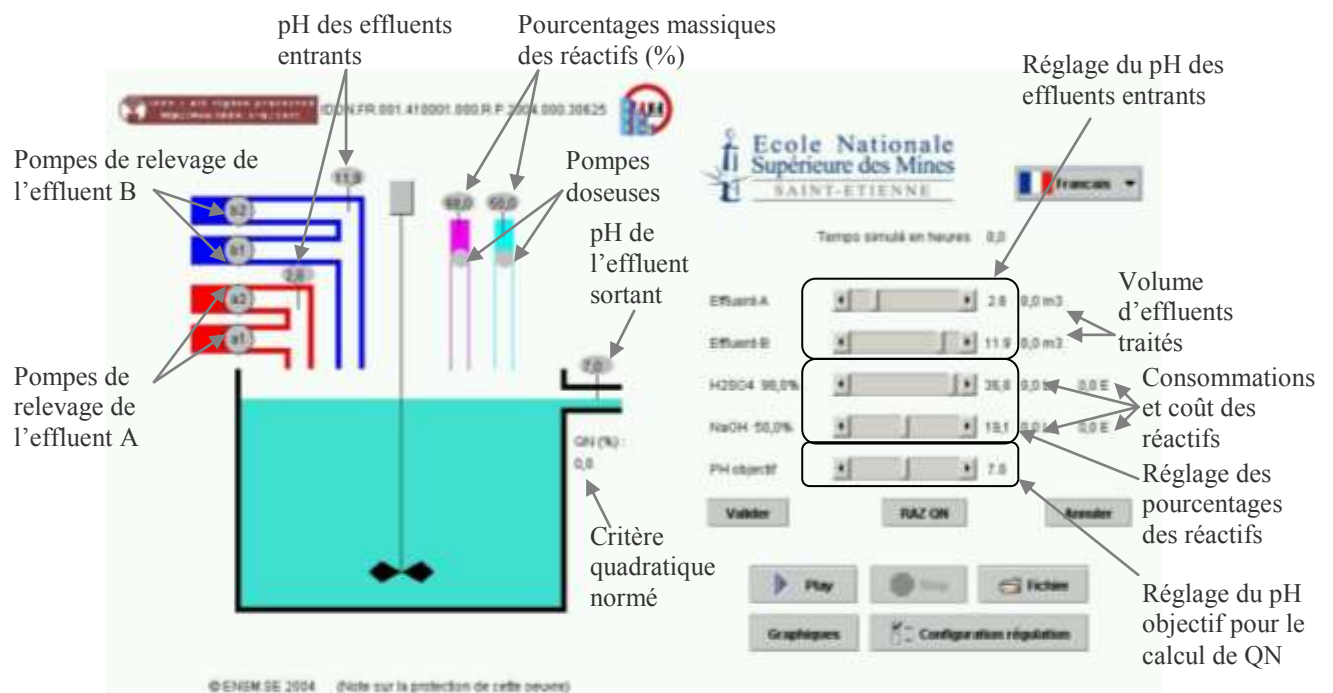
Sur ce schéma apparaissent aussi les valeurs de pH des effluents entrant et sortant du CFSTR, ainsi que les pourcentages en masse des réactifs. Le schéma du CFSTR est animé, les différentes pompes peuvent ou être déclenchées par un clic simple en mode manuel, ou afficher les fonctionnements issus soit des bases de données industrielles (*e.g.* pour les pompes de relevage), soit calculées par la simulation de la régulation en mode automatique (*e.g.* les injections des pompes doseuses).

La seconde partie de la fenêtre fait apparaître plusieurs variables (pH des effluents entrants, concentrations en masse des réactifs, pH objectif), que l'utilisateur peut ajuster directement grâce à des "Scroll bars". D'autres informations sont affichées en temps réel durant la simulation comme le temps de fonctionnement de la station simulé, les volumes d'effluents traités (en m^3), les volumes de réactifs consommés (en L) et le coût estimé engendré par cette consommation (en €), le critère quadratique normé représentant l'efficacité de la régulation.

Les actions de mise en marche de la simulation, arrêt, remise à zéro, validation des modifications, sont commandées par un clic sur des boutons dédiés dans la fenêtre principale.

La simulation de l'évolution du pH dans un CFSTR en fonctionnement manuel (déclenchement manuel des pompes de relevage et pompes doseuses) avec les réactifs par défaut (acide sulfurique et soude) est possible à partir de cette fenêtre principale.

Figure 67 : Fenêtre principale de RESPECTS

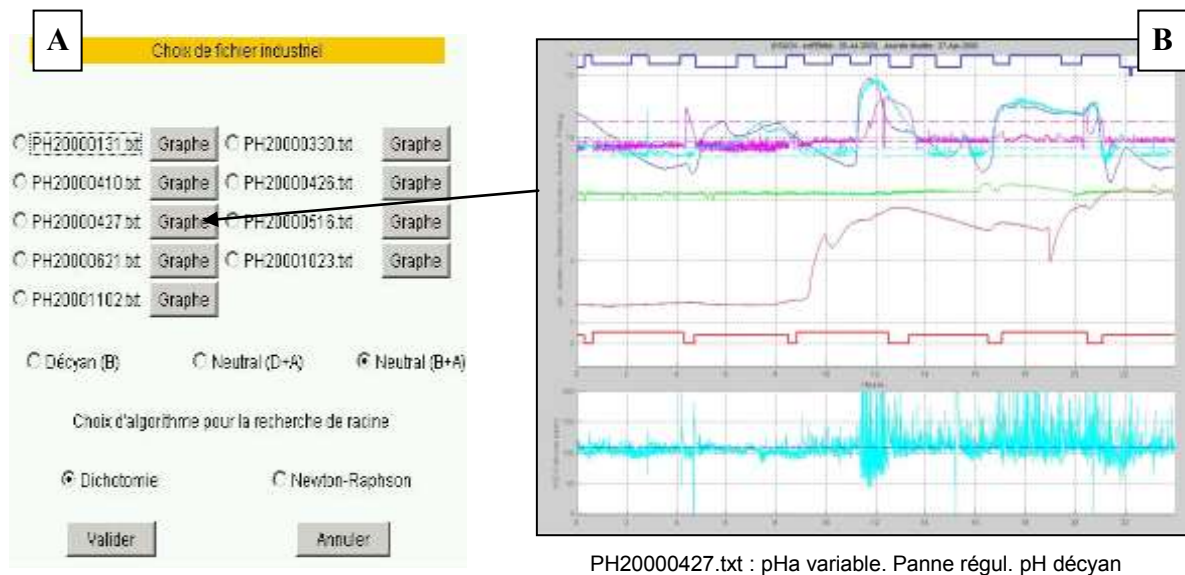


Pour les utilisateurs intéressés par la simulation sur données réelles, le bouton “Fichier” de la fenêtre principale donne accès à un choix de bases de données, archivées par date, correspondant à des journées de fonctionnement de la station de EDC comportant un ou plusieurs aléas intéressants, Figure 68 [A], par exemple un pH inférieur à 7 dans le bassin de stockage des effluents alcalins et/ou cyanurés, un pH d’effluent entrant extrême (acide à $\text{pH} < 2$ ou base à $\text{pH} > 12$), une panne d’injection d’un réactif de régulation, Figure 68 [B], etc. L’utilisateur peut visionner des graphiques commentés correspondant aux fichiers industriels, qui présentent de façon synthétique leur contenu et résument les aléas présents.

Cette fenêtre, Figure 68 [A], permet aussi à l’utilisateur de déterminer la configuration de cuve qu’il souhaite simuler en déterminant le type des effluents entrant. Ainsi, l’interface donne le choix entre une cuve de décyanuration reçoit seulement des effluents basiques, une cuve de mise à pH / précipitation après décyanuration qui reçoit des effluents acides et des effluents décyanurés, ou une cuve de mise à pH / précipitation sans décyanuration alimentée par des effluents acides et des effluents alcalins.

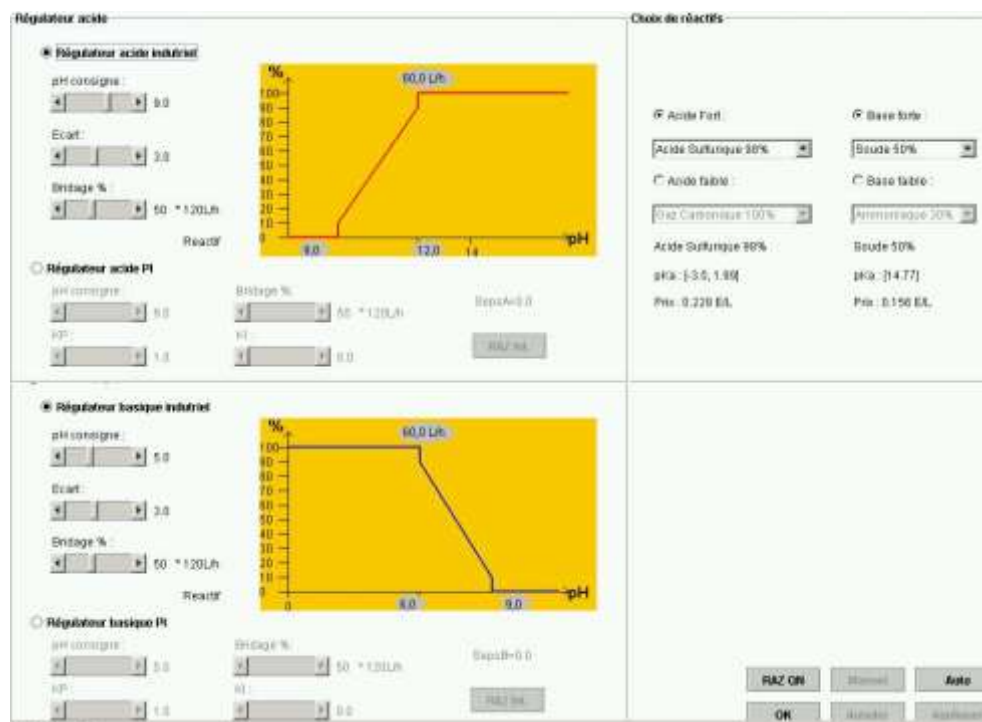
Enfin, cette le choix de l’algorithme de calcul de racine des polynômes pour le calcul pH, entre la méthode de la dichotomie et la méthode de Newton Raphson, est possible sur cette fenêtre Figure 68 [A].

Figure 68 : Fenêtre “Fichier” de RESPECTS



Tous les paramètres et réglages ayant trait à la régulation sont regroupés dans une fenêtre “Configuration régulation” accessible depuis la fenêtre principale par un bouton dédié. Les types (industriel ou PI) et paramètres (consigne et écart, KP et KI) des contrôleurs acide et basique peuvent être modifiés de façon indépendante. Les réactifs acide et basique sont à choisir dans des listes déroulantes. La sélection par un clic d’un réactif permet d’afficher ses caractéristiques (pourcentage massique, constante(s) d’acidité, estimation de prix), Figure 69.

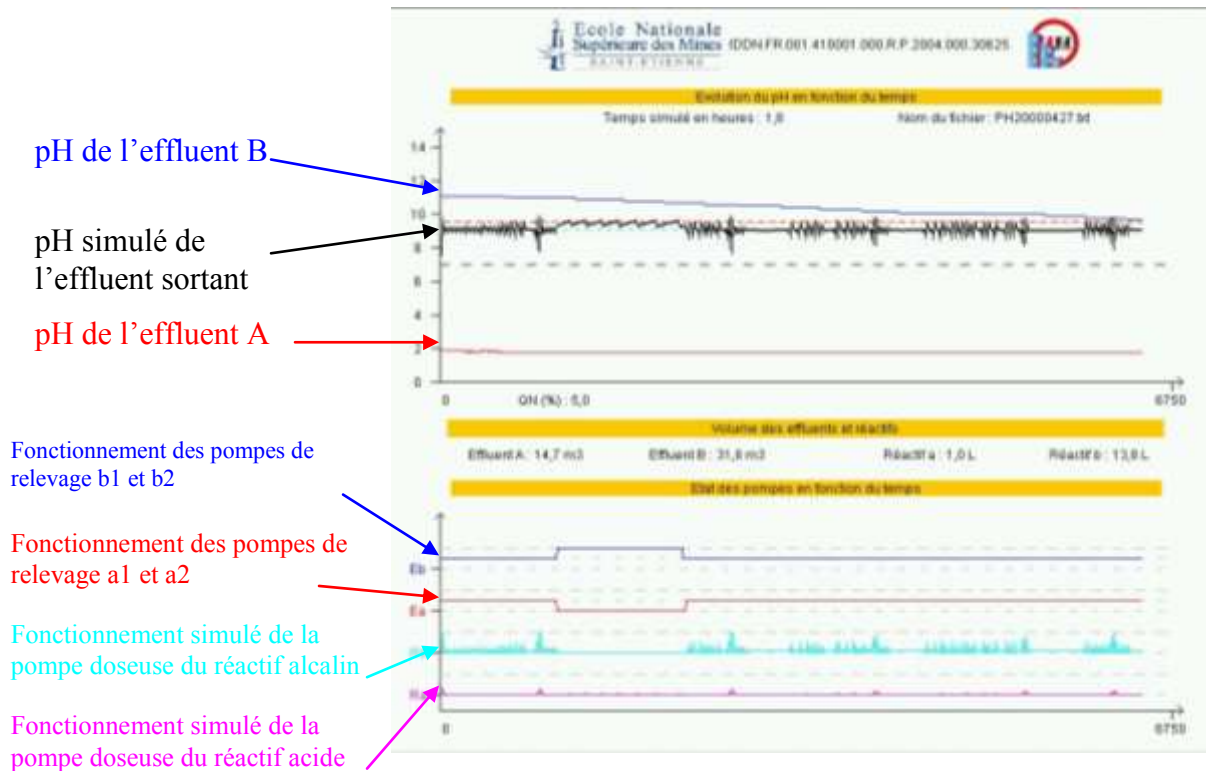
Figure 69 : Fenêtre “Configuration régulation” de RESPECTS



Les résultats de simulation sont récapitulés sur une fenêtre dédiée (accessible par le bouton “Graphiques” de la fenêtre principale), Figure 70. Le graphique est similaire à ce qui peut être vu sur un écran de supervision. Les courbes d’évolution des paramètres chimiques en fonction du temps s’affichent au fur et à mesure de la progression de la simulation

Les informations présentées sur la fenêtre “Graphiques” à chaque itération de la simulation sont celles affichées en temps réel au niveau du synoptique de la fenêtre principale. L’utilisateur peut donc choisir de suivre les données dans leur contexte et de manière instantanée, comme s’il intervenait dans une station de détoxification réelle, avec pour seules informations les valeurs affichées sur les systèmes de mesure des variables chimiques, ou de suivre leur évolution comme il le ferait à un poste de supervision.

Figure 70 : Fenêtre “Graphiques” de RESPECTS



II-3-iii Organisation du logiciel

La valeur de chaque variable du système à un instant donné dépend de sa valeur à l'instant précédent et des perturbations intervenues dans l'intervalle de temps entre les deux. Par conséquent l'évolution des variables est simulée par itérations successives.

Les différents modules sont programmés en blocs, facilement repérables dans le code source. Ils peuvent être activés ou désactivés selon le contexte à simuler.

Les fonctions élémentaires (calcul pH, recherche de racine, etc.) sont programmées sous forme de fonctions, ainsi elles peuvent être appelées par plusieurs modules au cours d'une même itération.

Les différentes fonctionnalités du logiciel seront détaillées sur des cas d'application en quatrième partie.

MODELE ET SYSTEME INTERACTIF D'AIDE A LA DECISION

Dans cette partie, nous avons présenté notre démarche de modélisation pour aboutir à la construction d'un logiciel de simulation. Nous avons abordé les types de modèles utilisés (modèles de connaissance, modèles de représentation) et leur structuration au sein du SIAD.

Nous avons décrit les systèmes élémentaires composant les procédés étudiés (par exemple réacteur, réaction chimique, système de mesure, etc., pour un procédé chimique de détoxification) et les modèles que nous utilisons pour leur simulation.

Le résultat matériel de cette étude est la création du logiciel RESPECTS, qui (en l'état) est un outil interactif de simulation du traitement chimique des effluents aqueux issus du traitement de surface. Ses possibilités d'application sont nombreuses. Il a particulièrement été développé pour remplir des fonctions d'aide à la décision, mais il peut aussi être utilisé comme outil d'enseignement. C'est ce que nous nous proposons de développer dans la partie qui suit.

Le logiciel RESPECTS a été référencé par l'APP (Agence pour la Protection des Programmes) au n° IDDN.FR.001.410001.000.R.P.2004.000.30625

QUATRIEME PARTIE :
APPLICATIONS DE L'OUTIL
DE SIMULATION

CHAPITRE I : APPLICATIONS DIDACTIQUES

I-1 Problématique et objectifs de formations

Par nature, l'enseignement est un phénomène très complexe qui fait intervenir deux parties, l'enseignant et l'apprenant, qui ont des points de vue différents sur le cours ou la formation qui est dispensée. Il peut être utile d'apporter un catalyseur pour les faire concorder, et c'est un rôle qui peut être joué par un simulateur.

Comme l'écrit Ramsden [Ramsden 92], il existe une dissemblance entre le message que cherche à transmettre le formateur et ce que les apprenants acquièrent comme connaissance. Tandis que les derniers ont tendance à considérer qu'apprendre se résume à mémoriser une grande quantité de connaissances nouvelles comme un lexique approprié, des formules, des méthodes, des procédures, le premier essaie en général de leur transmettre une vision plus conceptuelle, une compréhension plus globale des phénomènes. Cette distinction est d'autant plus forte que le niveau académique des apprenants est bas, car ils ne sont alors pas habitués à conceptualiser le discours qu'ils entendent.

En proposant l'utilisation d'un outil de simulation pour l'apprentissage, notre objectif n'est pas de remplacer les cours en présentiel. Il ne s'agit pas de mettre les apprenants seuls devant un logiciel qui tiendrait lieu de formateur, mais au contraire d'enrichir les échanges entre formateur et apprenants réunis autour du simulateur, ainsi qu'au sein du groupe d'apprenants, en développant les mises en situation et le travail collaboratif. Ramsden indique à ce sujet, [Ramsden 92], que l'utilisation d'une simulation par ordinateur peut inciter les étudiants à travailler ensemble, à tester leurs connaissances, à chercher l'information qui leur fait défaut, etc.

« Dis-moi et j'oublierai, montre-moi et je me souviendrai, implique-moi et je comprendrai »

Confucius (551-479 av. J.-C.) [www.confucius.org]

Pour être efficace l'apprentissage doit être actif, il faut mettre l'apprenant dans une situation où il veut apprendre. Pour créer ce besoin d'apprendre, le simulateur place l'apprenant devant un problème qui est en lien direct avec des connaissances qu'il doit acquérir pour résoudre le problème. Ce schéma didactique met en place une dynamique, une motivation par un mécanisme d'appropriation du savoir, comme le confirment les deux expériences développées plus loin dans ce chapitre.

Le travail en groupe autour du simulateur permet aussi de dynamiser l'acquisition de connaissances et la compréhension, car il conduit les apprenants à reformuler leurs connaissances pour les transmettre aux autres, ce qui nécessite une bonne appropriation préalable des savoirs.

Nous avons distingué, dans le cadre de cette étude, trois objectifs didactiques pouvant intéresser différents publics : La sensibilisation, qui a pour vocation de présenter sommairement les procédés pour mettre en exergue les problématiques de sécurité et de protection de l'environnement ; l'entraînement, qui s'adresse à des professionnels qualifiés du domaine souhaitant se perfectionner et se préparer à réagir à des événements particuliers ; et la formation, qui apporte des connaissances de base et/ou approfondies sur les procédés et les techniques à un public novice.

I-1-i Sensibilisation aux problèmes d'épuration en milieu industriel et diminution des mauvaises pratiques

Dans toute entreprise industrielle, le secteur production représente en général la majorité de l'effectif et surtout la principale source de déchets solides et liquides. La quantité et la qualité des effluents produits dépendent des habitudes de travail et méthodes appliquées au sein des ateliers de production et elles influencent directement le fonctionnement de la station d'épuration. De ce fait, lors de la mise en place d'une politique environnementale par exemple dans une entreprise de traitement de surface, les opérateurs de production sont les principaux acteurs concernés par la modification de leurs pratiques.

Cependant il n'est pas aisé de changer les habitudes, particulièrement dans des domaines où les méthodes de production sont historiquement ancrées comme dans les traitements de surface. La mise en œuvre de nouvelles pratiques nécessite la participation de tous les intervenants sur les outils de production, des chefs d'ateliers aux opérateurs sur machines. Toutefois en conditions industrielles, le temps imparti à la formation doit être réduit pour ne pas ralentir la cadence de production et pour accélérer le processus, elle se limite souvent à répondre à une question essentielle : « Comment changer ? ». Cependant, pour obtenir une réelle implication de la part de tous les acteurs, il serait nécessaire avant tout de répondre à une autre interrogation légitime : « Pourquoi changer ? »

Une responsabilisation des personnels travaillant dans les ateliers peut être obtenue avec l'utilisation d'un outil de simulation. En effet, il permet de sensibiliser les opérateurs aux conséquences sur le procédé d'épuration de leurs actions effectuées dans l'atelier. L'interactivité du SIAD autorise les utilisateurs à simuler des situations qui les concernent, leurs propres pratiques ou des cas de figure sur lesquels ils s'interrogent. Exemples : « Pourquoi ne pas déverser un effluent dans le mauvais réseau si cela me fait gagner du temps et augmente ma productivité ? » « Pourquoi prévenir quand j'ai fait une erreur de dépotage puisque je prendrai alors le risque de me faire réprimander ? »

D'une simple augmentation des coûts de détoxication à l'arrêt total de l'usine, d'un rejet non autorisé à une émanation toxique, les conséquences des mauvaises pratiques sur l'efficacité et la sécurité du personnel de la station et/ou du processus d'épuration sont nombreuses. Leur simulation permet de donner une représentation concrète des effets d'un acte pour responsabiliser ceux qui pourraient en être les auteurs.

I-1-ii Entraînement des opérateurs et des ingénieurs à la supervision d'une station d'épuration

La simulation d'entraînement a pour objectif la formation ou le perfectionnement d'opérateurs devant intervenir sur le procédé [Jolivalt 95]. L'outil de simulation est un moyen largement utilisé dans de très nombreux domaines (simulateurs de vol, simulateurs de conduite d'unité de production électrique nucléaire, etc.) pour tester les comportements et réactions des hommes face à des situations particulières, que ce soit en fonctionnement normal ou en cas de défaillance. Il permet par exemple de préparer les opérateurs en charge de la station d'épuration à détecter les signes de fonctionnements anormaux pouvant conduire à une situation accidentelle, afin de les familiariser avec les procédures d'urgence par exemple.

I-1-iii Formation aux techniques d'épuration chimique sous contraintes industrielles

Célestin Freinet pose le "tâtonnement expérimental" comme principe fondamental de l'apprentissage naturel, [Legrand 96]. Cette pédagogie alternative place l'apprenant en tant qu'acteur de son apprentissage, contrairement aux méthodes "classiques" qui en font plutôt un spectateur. L'élève construit lui-même son savoir en trouvant des réponses aux questions sollicitées par un problème posé. Pour cela il doit être guidé par le formateur, qui met à disposition les ressources et oriente ses pistes de recherches.

Concernant l'apprentissage du fonctionnement d'un procédé d'épuration industriel, il est très difficile de mettre en place des sessions d'expérimentation en conditions réelles pour les étudiants, pour des raisons évidentes de sécurité, de logistique et de coûts. La simulation scientifique [Jolivalt 95] peut apporter une réponse à ce problème par le fait que le "tâtonnement expérimental" dans une station d'épuration virtuelle permet aux étudiants de découvrir le comportement des procédés de détoxification dans les situations qu'ils provoquent et en tenant compte des contraintes industrielles. De ce point de vue, l'outil de simulation trouve sa place au sein de l'enseignement académique parmi les nouvelles technologies de l'enseignement (NTE).

Outre son utilisation comme laboratoire d'expériences virtuelles, le simulateur a la particularité, par son aspect convivial et ludique, d'inciter à la communication et les échanges entre les apprenants. Il facilite la mise en place spontanée d'un apprentissage coopératif, où les étudiants n'hésitent pas à échanger des informations. Ils sont responsables de leur apprentissage et impliqués dans celui des autres.

I-2 Caractérisation des publics visés

Selon l'objectif didactique visé, l'outil de simulation s'adresse à des publics très différents par leurs compétences initiales. Par exemple dans le cas du perfectionnement des opérateurs station nous avons affaire à des apprenants qui connaissent très bien le procédé d'épuration, les contraintes industrielles, etc., mais qui sont assez peu familiers avec les outils informatiques ; alors que dans le cadre d'un cours en génie des procédés sur l'épuration industrielle pour des élèves ingénieurs, les apprenants ont peu de connaissances des procédés mais maîtrisent bien les outils informatiques. C'est pourquoi l'outil RESPECTS est construit de façon à permettre à l'utilisateur de choisir lui-même le niveau de précision et la quantité des informations affichées.

I-2-i Les publics professionnels

Opérateurs production

Les opérateurs travaillant dans les ateliers de production ont un rôle non négligeable à jouer pour optimiser le fonctionnement et les performances de la station d'épuration. En effet, une bonne gestion des rinçages, une exécution consciencieuse des procédures de dépotage, etc., sont des conditions nécessaires pour un fonctionnement sûr et efficace de la station d'épuration.

Mais dans un contexte dominé par la contrainte de production et du fait de l'absence de connaissances a priori de la problématique de détoxification, les opérateurs de production ont tendance à donner la priorité à la qualité de production et au rendement. De plus, les entreprises de traitement de surface, qui sont soumises à des fluctuations importantes de leur charge de travail en fonction des marchés, ont souvent recours à l'embauche d'ouvriers intérimaires. Ces personnes ne restent que peu de temps dans l'entreprise, c'est pourquoi elles doivent être opérationnelles le plus rapidement possible.

L'intégration d'un module de sensibilisation à la problématique d'épuration des effluents dans les formations sur l'hygiène et la sécurité sur le lieu de travail, dispensées à chacun des salariés des entreprises de traitement de surface, permettrait de toucher l'ensemble des personnes intervenant en production.

Le niveau académique des ouvriers travaillant sur les chaînes de traitement de surface est souvent assez bas, ils sont de ce fait assez réticents devant des formations traditionnelles de type cours magistral où ils ont tendance à rester des auditeurs passifs. De plus ils peuvent éprouver une gêne à poser des questions devant une assemblée, et leur apprentissage reste très superficiel.

Opérateurs station

Les techniciens qui travaillent de façon habituelle dans la station d'épuration sont en général peu nombreux et ils ont un niveau de qualification et de spécialisation important, ils sont par conséquent très difficiles à remplacer en cas d'absence (maladie, congés, formations, etc.) Il peut donc être intéressant pour l'entreprise d'avoir la possibilité de former rapidement un autre opérateur. L'utilisation du simulateur pour ce type de formation a l'avantage de permettre à l'apprenant de voir en un temps restreint, grâce à la simulation en temps accéléré, un panel important des situations auxquelles il aura à faire face. Il peut par exemple apprendre à réagir à une arrivée d'effluent hors normes, ou encore apprendre à détecter certaines défaillances du système.

Par ailleurs, les intervenants usuels à la station peuvent exprimer un besoin d'entraînement face à des circonstances exceptionnelles. En effet, il leur est possible avec l'outil de simulation de tester la stabilité et la robustesse du procédé mais aussi de se familiariser avec certaines procédures et protocoles, comme par exemple un fonctionnement en "mode dégradé" en cas de pannes.

Responsables sécurité / environnement

Comme les techniciens qualifiés intervenant habituellement dans les stations, les ingénieurs responsables de la sécurité et de l'environnement dans les entreprises de traitement de surface peuvent souhaiter s'entraîner à réagir en cas de crise au niveau de la station. Le simulateur leur donne un accès rapide à l'ensemble des données archivées du fonctionnement de la station, leur permettant de s'entraîner à résoudre plus rapidement des problèmes déjà rencontrés. Il leur permet en outre de tester des situations qui n'ont jamais eu lieu mais qui pourraient présenter des risques, afin d'en tenir compte par exemple dans l'organisation du travail dans les ateliers (*e.g.* vidanges de bains échelonnées, alternance des gammes, etc.)

I-2-ii Les étudiants en formation initiale

Comme nous venons de le mentionner concernant les publics professionnels, divers degrés d'apprentissage sont envisageables avec l'outil de simulation RESPECTS, en tenant compte des différents niveaux de compétences préalables. Pour les élèves en formation initiale aussi, différents niveaux de formation sont possibles, permettant l'utilisation de l'outil à tous les degrés académiques : CAP (certificat d'aptitude professionnelle) suivi par de futurs opérateurs, Baccalauréat professionnel et BTS (brevet de technicien supérieur) préparant aux postes de chef d'équipe ou de chef d'atelier, Ecole d'ingénieur, etc.

Dès la parution dans Galvano-Organo (revue mensuelle spécialisée destinée aux professionnels du traitement de surface) d'un article présentant le logiciel RESPECTS [Szafnicki 3/05], un enseignant de filière "traitement de surface" dans un lycée professionnel nous écrit : « [...] *cela fait quelques années déjà que je cherche à acquérir un logiciel simulant un système d'épuration des eaux [...]* ». Le besoin d'un outil de simulation utilisable dans le cadre d'une formation dans le domaine du traitement de surface est donc réel, puisque des enseignants en sont demandeurs mais ne trouvent pas d'offre adéquate sur le marché.

Comme l'ont affirmé Crampes et Saussac, le simulateur pédagogique permet de « *développer certaines compétences des apprenants en les plaçant en situation d'opérateur* », [Crampes 99]. C'est un outil qui séduit les élèves, car il leur « *permet de changer des habituels travaux dirigés écrits et de se rapprocher de cas d'utilisation concrets* », comme nous l'a écrit un élève ayant suivi le module de formation en axe PSI (voir plus loin, § II-4).

Les sessions de formation avec le simulateur doivent être accompagnées d'une présentation du contexte sur l'industrie des traitements de surface et l'épuration des effluents qui doit être adaptée au niveau des élèves. Puis le corps de l'apprentissage se construit comme un jeu de rôle scénarisé, où le simulateur guide les apprenants dans leur recherche d'informations en les incitant par exemple à poser des questions aux encadrants pour résoudre un problème.

Les étudiants, que ce soit dans le secondaire ou dans l'enseignement supérieur, sont habitués à suivre des cours structurés, présentant un plan et une logique propre à l'enseignant. Le jeu de rôle assisté par un simulateur permet aux élèves de suivre leur propre logique, de structurer eux-mêmes leur cheminement par le principe du "tâtonnement expérimental".

Cette méthodologie peut dérouter certains étudiants qui n'arrivent pas à se détacher de la dialectique linéaire d'un cours traditionnel. Un élève par exemple nous a demandé "*une correction du simulateur*", voulant connaître "*la logique de raisonnement la plus judicieuse*" pour résoudre le problème, alors que le principe même d'une telle formation est de laisser les apprenants trouver leur propre méthodologie selon leur propre raisonnement (avec l'aide de l'encadrant si besoin est), il n'existe donc pas de "meilleure solution universelle".

I-3 Expérimentation de RESPECTS pour l'initiation à la supervision d'un processus chimique en continu

I-3-i Séance d'initiation en cycle ISTP

Dans le cadre du module de chimie de l'option environnement, dispensée en deuxième année aux élèves en formation alternée (FA) de l'Institut Supérieur des Techniques de Productique (ISTP, www.istp-france.com), nous avons mis en place pour la session 2005 une séance d'initiation à la supervision d'un processus chimique en continu utilisant le simulateur RESPECTS.

Le module de chimie comporte 32 heures de cours magistraux reprenant les bases de chimie générale dont 12 heures de chimie en solution. Ce module insiste particulièrement sur les aspects environnementaux et sécuritaires de la chimie en milieu industriel. Les cours magistraux sont illustrés par des travaux dirigés sous forme d'exercices (4 heures). Treize élèves de ce module ont participé à la séance de simulation avec l'outil RESPECTS.

Cette séance d'initiation à la supervision de processus en continu dure deux heures :

Elle débute par une présentation/discussion d'une quinzaine de minutes sur le traitement de surface et l'épuration afin de déterminer les connaissances préalables des élèves sur le sujet.

Après une brève explication du fonctionnement du simulateur, les élèves doivent optimiser le fonctionnement d'une cuve de mise à pH/précipitation virtuelle en choisissant les réactifs appropriés et en configurant les régulateurs pour un objectif donné de pH en sortie. Pour l'optimisation ils doivent tenir compte de l'efficacité, des coûts, et de la robustesse de leur procédé virtuel.

I-3-ii Caractéristiques des apprenants ISTP

Les élèves en FA de l'ISTP sont de jeunes professionnels, occupant en alternance un poste de technicien supérieur dans le secteur production ou dans le bureau d'étude d'une entreprise industrielle. Le recrutement à l'ISTP se fait à Bac+2 sans discrimination de discipline ou sur le type de diplôme (Diplômes universitaires, BTS, etc.)

Le cursus FA de l'ISTP permet l'obtention en trois ans d'un diplôme d'ingénieur généraliste. Il est basé sur l'alternance de périodes de formation académique et de périodes de travail en entreprise. Les acquis professionnels sont évalués au même titre que les apprentissages académiques pour la délivrance du diplôme d'ingénieur.

Le profil des élèves de l'ISTP est très différent des élèves ingénieurs en formation initiale de l'Ecole des Mines, qui sont eux aussi recrutés à Bac+2, mais majoritairement après deux années de classes préparatoires aux grandes écoles. Chez les élèves de l'ISTP, le processus d'apprentissage est fortement influencé par leur expérience, ils essaient de ramener systématiquement les notions qu'ils découvrent à une réalité qu'ils connaissent afin de s'approprier la connaissance et de comprendre ses applications potentielles. Durant les séances de cours magistraux, ce sont des élèves très réactifs, qui posent de nombreuses questions pratiques et sont demandeurs d'exemples concrets d'applications.

Par ailleurs, les élèves de l'ISTP sont issus de cursus très divers, les uns plutôt axés sur la mécanique et la productique, d'autres entièrement spécialisés en chimie, etc. Il est en général délicat d'enseigner à des groupes aussi hétérogènes car il est difficile de trouver un rythme approprié. Certains élèves sont très rapidement dépassés tandis que d'autres s'ennuient, ce qui peut conduire à une perte de motivation, pour les uns comme pour les autres.

Dans le cas de la formation qui nous concerne, au contraire, cette diversité est un atout très intéressant à exploiter car les multiples aspects de la supervision de procédé chimique en continu font appel aux diverses connaissances du groupe : les “chimistes” décrivent les réactions aux “mécaniciens” qui en retour leur expliquent le fonctionnement des automates, actionneurs (pompes, électrovannes, ...), etc.

I-3-iii Bilan de la formation

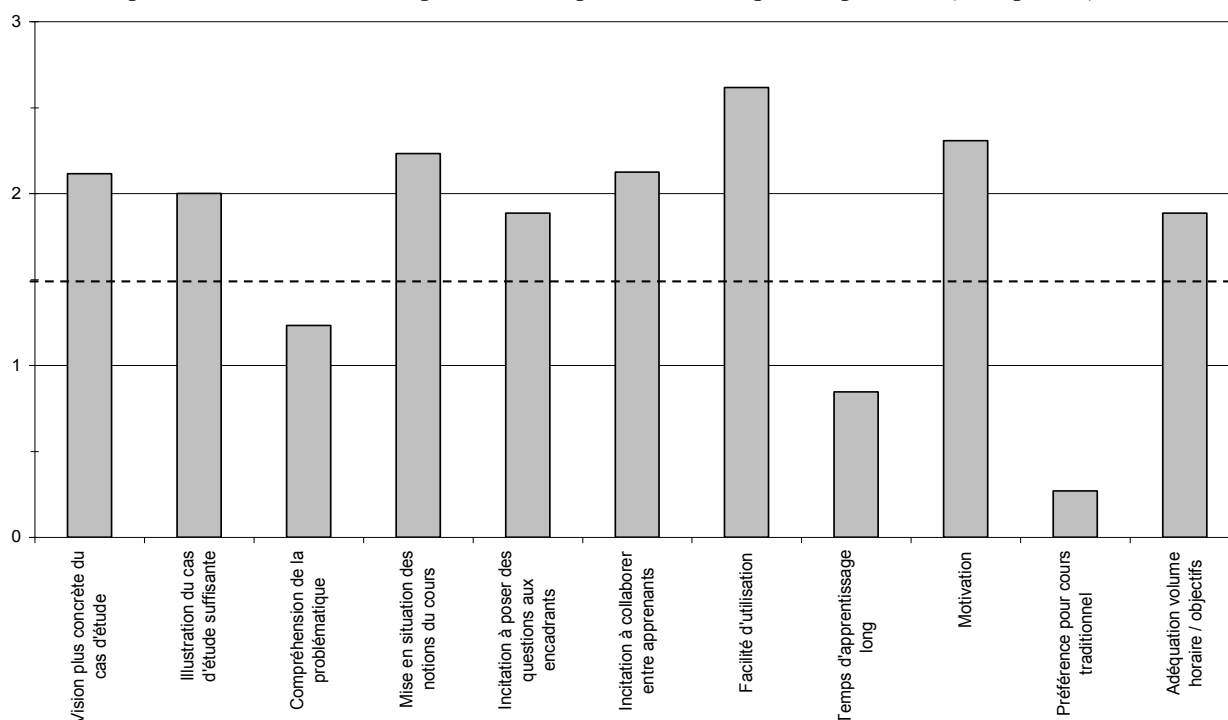
A la fin de la séance, les treize élèves ont été invités à remplir un questionnaire anonyme (Annexe 11) pour donner leur avis sur l'utilisation de l'outil RESPECTS dans le cadre de leur formation. Cette démarche de questionnement a été inspirée d'une large étude menée auprès d'étudiants et enseignants de plusieurs établissements européens sur leurs habitudes d'utilisation des outils multimédias, dans le cadre du projet EuPACE.net (projet européen de recherche sur le e-learning dans l'enseignement du génie des procédés et du génie chimique).

Il a été demandé aux étudiants de noter de 0 (pas d'accord du tout) à 3 (tout à fait d'accord) leur agrément vis-à-vis de différentes affirmations portant sur plusieurs aspects de l'utilisation du simulateur pour une initiation à la supervision des procédés chimiques d'épuration. Les moyennes des réponses à ce questionnaire (Annexe 12) sont présentées en Figure 71.

Tous les élèves ont affirmé trouver l'utilisation d'un outil de simulation adapté aux objectifs du cours. La Figure 71 montre que les élèves ont dans l'ensemble apprécié la séance puisqu'une note supérieure à 2 est attribuée à la motivation induite par l'utilisation du simulateur.

D'un point de vue pédagogique, le simulateur a provoqué de nombreuses interactions entre les étudiants et les enseignants, ainsi qu'au sein du groupe d'étudiants (notes de 1,9 et 2,1 respectivement). En effet, la séance s'est rapidement orientée, à partir des premiers résultats de simulation, vers un échange de connaissances visant à résoudre le problème d'optimisation, c'est-à-dire vers un apprentissage coopératif défini par Lopriore comme une *« activité d'apprentissage en groupe, organisée de façon à ce que l'apprentissage soit dépendant de l'échange d'informations socialement structuré qui s'effectue entre les apprenants du groupe. C'est également une activité dans laquelle l'apprenant est responsable de son propre apprentissage et motivé pour participer à l'apprentissage des autres »* [Lopriore 99].

Figure 71 : Moyennes des réponses des élèves FA-ISTP au questionnaire sur l'utilisation d'un simulateur pour une initiation à la supervision des procédés chimiques d'épuration (13 réponses).



En ce qui concerne l'initiation à la supervision, le simulateur a globalement rempli ses objectifs puisque les élèves trouvent qu'il leur a permis de mettre en situation les notions apprises en cours (note de 2,2), d'avoir une vision plus concrète du procédé industriel (note de 2,1) et qu'il illustre de façon satisfaisante le cas d'étude (note égale à 2).

Seule la compréhension des différents aspects de la problématique d'épuration (efficacité, coûts, risques) ne paraît pas avoir été atteinte (note de 1,2), un élève nous précisant que les contraintes liées aux risques n'apparaissaient pas suffisamment clairement. Cet aspect doit être amélioré au niveau de l'interface du logiciel. L'affichage de messages d'alerte, comme par exemple ceux utilisés pour la détection de pannes, constitue une possibilité d'amélioration.

Sur les aspects plus fonctionnels de l'outil RESPECTS, les élèves n'ont dans l'ensemble eu aucun mal à utiliser le simulateur (note de 2,6) et la familiarisation avec les commandes a été assez rapide (note égale à 0,8 pour un temps d'apprentissage long). Tous les élèves ont préféré l'utilisation du simulateur à l'apprentissage des mêmes connaissances à travers des exercices écrits seulement (0,2 point attribué à un TD classique).

Bien que les élèves aient trouvé la durée du cours adéquate (note égale à 2), leurs remarques et propositions d'amélioration montrent qu'ils auraient apprécié pouvoir aller plus loin dans leur apprentissage par cette méthode. Certains d'entre eux par exemple proposent la mise en place d'un projet plus construit, scénarisé, comportant un cahier des charges et des objectifs, c'est-à-dire une véritable formation approfondie telle que celle proposée aux élèves de l'axe PSI du cycle ICM et qui est présentée dans le paragraphe suivant. D'autres élèves proposent « *d'automatiser des événements aléatoires (pollution...) pour qu'on apprenne à réagir, trouver les solutions pour être les plus efficaces possibles* », ce qui ne s'apparente pas à de l'initiation mais bien à un entraînement avancé, y compris à la conduite en cas de pannes.

I-4 Expérimentation de RESPECTS pour la formation aux techniques d'épuration chimique sous contraintes industrielles

I-4-i Session de formation en cycle ICM

Une vingtaine d'élèves ingénieurs suivent chaque année l'axe de Procédés des systèmes industriels (PSI) de deuxième année du cycle d'Ingénieur civil des mines (ICM) à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. C'est dans le cadre du module de supervision de procédés de cet axe que nous avons utilisé l'outil RESPECTS.

Ce module compte 18 heures réparties en six séances de trois heures chacune.

■ Première séance :

Présentation des procédés d'épuration industriels utilisés en traitement de surface

- source et types d'effluents rencontrés ;
- les prétraitements chimiques (déchromatation, décyanuration, etc.) ;
- les traitements physico-chimiques (mise à pH/précipitation, coagulation, floculation) ;
- la séparation physique (décantation, filtration)

Présentation des objectifs du module : « Formation à la conduite et à l'optimisation du fonctionnement d'un réacteur de mise à pH/précipitation sous contraintes industrielles »

■ Deuxième séance :

Prise en main de l'outil de simulation.

Caractérisation à l'aide de l'outil de simulation des notions de chimie utiles : réactifs faibles et forts, pouvoir tampon, point d'équivalence, etc.

Analyse des caractéristiques des différents réactifs industriels disponibles (concentrations, prix, etc.)

Objectif de la séance : savoir justifier le choix d'un couple de réactifs pour la régulation du pH en fonction des caractéristiques des effluents entrant et des objectifs fixés (performance, coût, robustesse du traitement).

■ Troisième séance :

Détermination à l'aide de l'outil de simulation de l'effet des différents paramètres des contrôleurs (écart, zone morte, bridage, etc.)

Objectif de la séance : savoir justifier la configuration des automates en fonction des caractéristiques des effluents entrant et des objectifs fixés (performance, coût, robustesse du traitement).

■ Quatrième séance :

Optimisation du fonctionnement du réacteur de mise à pH/précipitation pour des effluents entrant à pH fixe en conditions normales et détermination des limites d'efficacité en conditions extrêmes.

Objectif de la séance : savoir justifier le choix d'une régulation (réactifs et configuration des automates), ses performances et ses limites.

■ Cinquième et sixième séances :

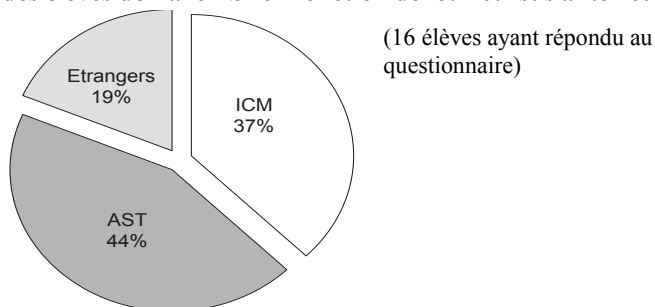
Optimisation du fonctionnement du réacteur en conditions réelles (quantités et pH des effluents entrant issus des bases de données industrielles).

Pour les deux dernières séances, un scénario a été proposé aux élèves : « Vous êtes ingénieur environnement dans une PME de traitement de surface. Votre patron vous enjoint d'améliorer les performances de la station d'épuration, à moindre coût. Vous devez lui présenter une étude de faisabilité contenant une analyse des caractéristiques des effluents à traiter, le contexte (législation, risques, etc.) et les objectifs à atteindre, ainsi que votre proposition justifiée de modification du traitement (coût d'exploitation, performances, etc.) »

I-4-ii Caractéristiques des élèves ICM

Les étudiants en deuxième année de cycle ICM viennent principalement de trois types de cursus différents, Figure 72. Sur les 20 élèves dans l'axe PSI (2004-2005), 16 ont accepté de répondre à notre questionnaire d'évaluation à la suite du module de formation avec RESPECTS qu'ils ont suivi en novembre 2004. Parmi eux, six (37%) sont des élèves ingénieurs issus des classes préparatoires et recrutés sur concours. Ils ont suivi une première année de tronc commun du cycle ICM à l'Ecole des Mines de Saint-Étienne. Sept (44 %) sont admis sur titre (AST) en deuxième année de cycle ingénieur, après validation d'un autre cursus dans l'enseignement supérieur (pharmacie, mécanique) d'un niveau au moins équivalent à Bac+3. Enfin, trois (19%) sont des élèves étrangers appartenant à des programmes d'échanges internationaux (de type Erasmus par exemple).

Figure 72 : Répartition des élèves de l'axe PSI en fonction de leur cursus antérieur



Les élèves ingénieurs de l'Ecole des Mines de Saint-Étienne sont familiers des méthodes pédagogiques basées sur l'utilisation de simulateurs, particulièrement dans le domaine de l'environnement. En effet depuis 1975, sous l'impulsion du Professeur Philippe Davoine, de nombreux simulateurs pédagogiques ont été développés au sein du centre SITE (Sciences, informations et technologies pour l'environnement) et utilisés pour la formation des élèves ingénieurs (Water game, MISE [Graillot 86], PROMISE [Cres 89], LORREATS [Laforest 99]).

Contrairement aux étudiants de l'ISTP, les élèves de l'Ecole des Mines n'ont aucune (ou peu) d'expérience professionnelle dans l'industrie, ils ont par conséquent conservé un esprit et des méthodes de travail plutôt scolaires. Ils s'attendent à devoir rendre une production écrite au terme de leur formation, et leur intérêt pour ce "travail à rendre" prend rapidement le pas sur le "travail à faire" pendant la session. Ils ont ainsi tendance à confondre le rapport à produire et les connaissances et compétences à acquérir, si bien qu'ils oublient par exemple, lors de la dernière séance de formation, de jouer le jeu de rôle énoncé par le scénario donné en début de formation.

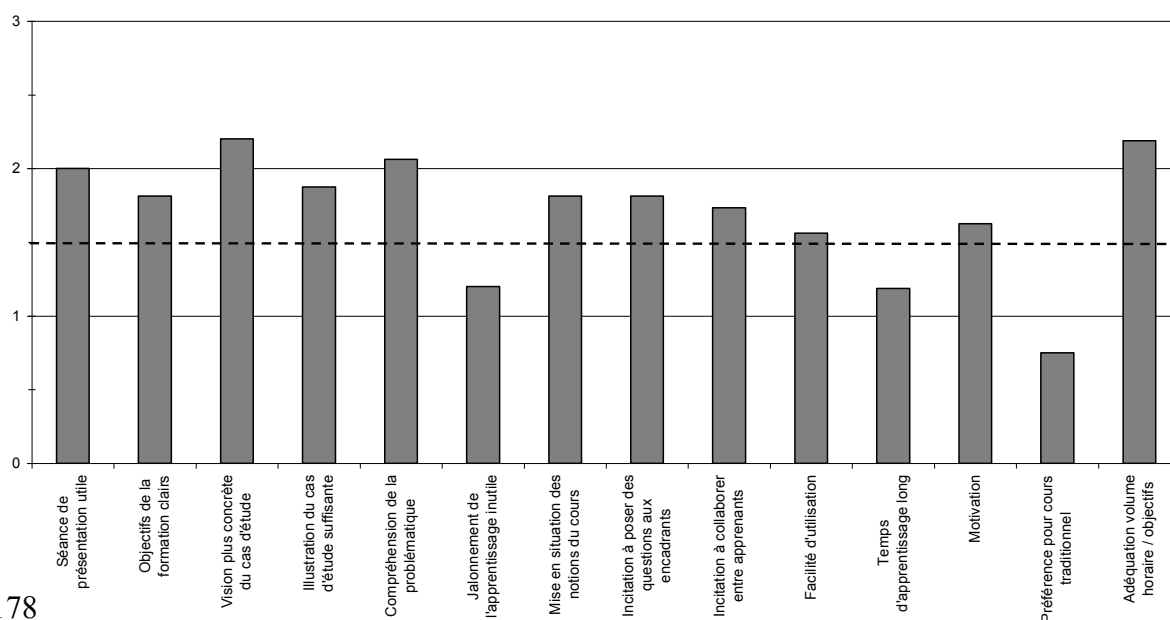
I-4-iii Bilan de la formation

A la suite du module de supervision des procédés, les élèves de l'axe PSI ont été invités à répondre à un questionnaire (Annexe 13) permettant de donner leur avis sur le déroulement de la formation, et l'intérêt de l'utilisation d'un simulateur pédagogique. Ce questionnaire comprend quatorze affirmations auxquelles les élèves devaient attribuer une note de 0 (pas d'accord du tout) à 3 (tout à fait d'accord), ainsi que trois questions ouvertes leur permettant de s'exprimer plus librement. Les moyennes des notes attribuées par l'ensemble des élèves aux affirmations sont récapitulées sur la Figure 73.

Tous les élèves ayant répondu à la question « l'utilisation d'un simulateur vous paraît-elle adaptée à une formation sur la supervision des processus dynamiques ? » l'ont fait par l'affirmative. Un élève a précisé que l'approche par simulation « *permet de voir un certain nombre de situations en temps restreint et de comparer rapidement les différents processus entre eux.* » Un autre ajoute que cette étude « *faite de façon "expérimentale" [...] était plus motivante qu'une simple étude théorique.* »

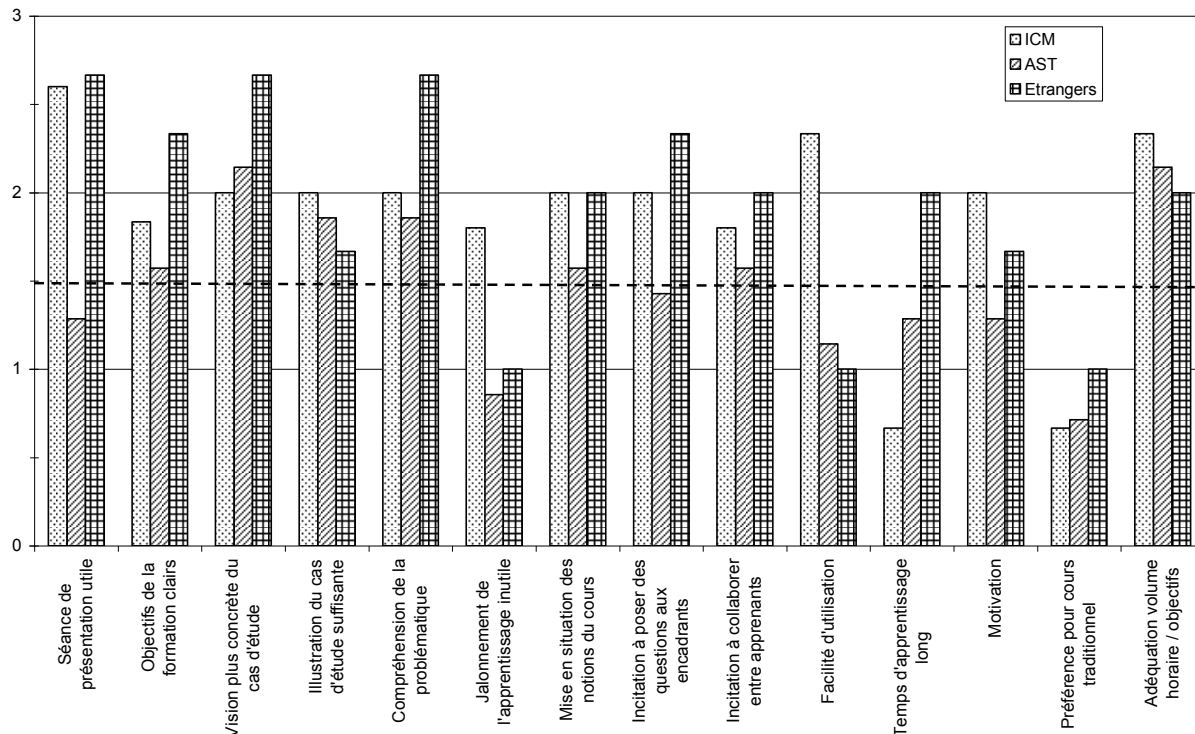
La Figure 73 montre des résultats moyens (moyennes des notes comprises entre 1 et 2) pour la plupart des points soumis à l'évaluation des élèves, exemples : mise en situation professionnelle 1,8 ; questions aux encadrants 1,8 ; collaboration entre apprenants 1,7 ; facilité d'utilisation 1,6 ; longueur du temps d'apprentissage 1,2 ; motivation 1,6. Or il apparaît que les réponses des élèves (Annexe 14) sont beaucoup plus tranchées que cela (peu de notes moyennes –note 1 ou 2- ont été attribuées) et qu'il existe des divergences d'appréciation en fonction des cursus antérieurs (ICM, AST, étranger), Figure 74.

Figure 73 : Moyennes des réponses des élèves PSI-ICM au questionnaire sur l'utilisation d'un simulateur pour une formation à la supervision des procédés chimiques d'épuration (16 réponses).



Parce qu'ils n'ont pas les mêmes méthodes de travail, ni les mêmes connaissances préliminaires sur le sujet, les élèves n'ont pas perçu les mêmes intérêts dans cette formation. Par exemple, l'utilité de la séance de présentation des procédés d'épuration obtient des notes très hautes de la part des élèves ICM et des étrangers (supérieure à 2,5) tandis que les élèves AST n'ont globalement pas vu l'intérêt de ce "briefing" (note inférieure à 1,5). Soit les informations données au cours de cette séance faisaient déjà partie de leurs connaissances, soit elles ont été présentées trop rapidement pour qu'ils puissent combler leurs lacunes. De la même façon, les élèves ICM n'ont pas vu d'intérêt au fait de dissocier l'apprentissage en étapes (note de 1,8 pour un jalonnement inutile) alors que les AST et étrangers sont favorables à cette méthodologie (notes inférieures ou égales à 1). Il est à noter aussi que les élèves ICM, plus habitués à l'utilisation de simulateurs, ont trouvé facile et rapide l'apprentissage de l'utilisation du logiciel, tandis que les AST et étrangers ont eu moins de facilités, avec en plus pour les étrangers le problème de la langue car le logiciel est en français. Tout ceci montre l'importance d'adapter chaque session de formation en fonction du public concerné, selon ses acquis et ses attentes.

Figure 74 : Moyennes des réponses au questionnaire des élèves PSI-ICM en fonction de leur cursus antérieur



I-5 Conclusion

L'utilisation de RESPECTS comme simulateur pédagogique est envisageable pour des formations de différents niveaux et à des fins diverses. En effet, du simple survol rapide de la problématique d'épuration à une formation poussée à la conduite d'opération, le principe du simulateur pédagogique se caractérise par sa grande capacité d'adaptation et d'évolution. Les expériences déjà menées nous ont en outre permis de mettre en avant l'intérêt d'impliquer les élèves dans leur apprentissage et les possibilités offertes par le simulateur pour y parvenir.

CHAPITRE II : SURVEILLANCE DES SYSTEMES DE DETOXICATION EN CONTINU

II-1 Définitions

II-1-i Surveillance d'un procédé

Selon Cassar et Staroswiecki « *la surveillance vise à assurer l'intégrité du système* » [Cassar 96]. Au sens littéral du terme, elle évoque une “*observation attentive*”, visant à “*contrôler et vérifier*”, mais aussi une observation destinée à “*s'assurer que rien de dangereux ou d'interdit ne se produit*” (définition du Grand Larousse Universel 85).

D'après Maquin et Ragot, [Maquin 96], la surveillance de procédé ne consiste pas seulement à centraliser et visualiser les paramètres d'un système, mais elle doit aussi permettre de détecter et localiser les défauts ou dysfonctionnements, de les diagnostiquer par l'estimation de leur gravité, l'explication de leur(s) cause(s), et enfin de décider d'une intervention permettant de compenser ou réparer une éventuelle panne, afin que le système puisse continuer à être efficace.

L'application de l'outil RESPECTS à la surveillance des stations d'épuration industrielles vise à assister les opérateurs en charge de la station en effectuant une détection précoce des défaillances et en proposant des pistes pour le diagnostic et la localisation des pannes éventuelles.

II-1-ii Détection et diagnostic

Historiquement, la recherche dans le domaine de la détection et du diagnostic de pannes est issue des travaux sur l'analyse de cohérence des données. Au départ, les méthodes consistaient à rechercher les valeurs aberrantes d'une série d'observations, sans essayer d'en expliquer les causes. En parallèle, la détection d'événement s'est développée en traitement du signal, extension de l'application puis adaptation d'algorithmes tels que l'algorithme GLR (*Generalized Likelihood Ratio*), les détecteurs FD (*Filtered Derivatives Detectors*) ou le test de Page et Hinkley, déjà utilisés dans d'autres domaines comme les statistiques, [Basseville 83]. A partir des années 80, les techniques de diagnostic ont été de plus en plus appliquées aux processus physiques à des fins de détection de pannes. L'établissement du diagnostic conduit tout naturellement à la mise en œuvre de stratégies réparatrices, particulièrement en ce qui concerne les procédés qui présentent un facteur de risque, [Maquin 96].

Maquin et Ragot, définissent le diagnostic de défaillance comme l'ensemble des mécanismes menant à une prise de décision qui vise à maintenir l'efficacité de fonctionnement du système. Il est classiquement décrit en quatre étapes, [Maquin 96] :

- La détection met en évidence des événements qui affectent le fonctionnement du procédé, un événement pouvant être défini, dans le cas général, comme une modification de l'évolution du système, qu'elle soit normale (car due à l'intervention d'un opérateur) ou anormale (car liée à une perturbation extérieure).
- La localisation de la défaillance permet de déterminer le (ou les) composant(s) défaillant(s) au sein du processus.
- L'identification quantifie la défaillance en terme de nature et de gravité.
- La reconfiguration concerne l'action qui doit être mise en œuvre pour corriger ou réparer le(s) composant(s) à l'origine de la défaillance.

II-1-iii Pannes et dysfonctionnements

D'après Brunet [Brunet 90], tout processus industriel, qu'il soit chimique ou non, peut-être défini à un instant donné par un certain nombre de variables qui le caractérisent. Ces variables peuvent être réparties en trois types distincts:

- les variables d'état, qui permettent de résumer le passé et de prédire le comportement futur immédiat du système, telles que les concentrations en polluants dans les différentes cuves, les flux, les taux de mélange des réacteurs, etc. ;
- les observations (ou sorties), représentées par les valeurs mesurées au sein du système comme le pH, la teneur en peroxyde d'hydrogène résiduel, etc. ;
- les sollicitations ou commandes (ou entrées), telles que les débits des réactifs, consignes, mesures des paramètres chimiques des effluents entrant, etc.

Les variables d'un système sont en permanence liées entre elles par des relations de cause à effet. En fonctionnement normal, toutes ces variables ont leur valeur au voisinage du point d'état nominal.

Lorsque les relations de cause à effet sont modifiées, le système se trouve alors en situation de fonctionnement transitoire et/ou anormal. Il est nécessaire de se fixer une gradation sémantique pour la définition des anomalies de fonctionnement d'un processus. Ainsi, un défaut caractérise les situations où il existe une non-conformité des relations de cause à effet par rapport au fonctionnement normal, une détérioration intervient dès lors qu'il y a perte de performance, et une panne indique un cas d'arrêt ou de non-fonctionnement, [Brunet 90].

II-1-iv Typologie des pannes

Les défauts, dégradations ou pannes peuvent être distingués selon qu'ils ont un caractère totalement aléatoire, ils sont alors qualifiés de cataleptiques, ou s'ils sont progressifs car liés à l'usure ou au vieillissement, ce sont alors des défauts évolutifs. On peut encore les classer selon leur origine, [Brunet 90] :

- défaut ou panne de capteur (*e.g.* dérive de pHmètre);
- défaut ou panne de la transmission de mesure (*e.g.* câble sectionné)
- défaut ou panne d'organe de commande (*e.g.* pompe doseuse hors service);
- défaut ou panne de processus (*e.g.* présence d'un inhibiteur de la réaction chimique ou concentration en catalyseur insuffisante);
- défaut ou panne de l'unité d'acquisition et de traitement de signaux ou de commande (*e.g.* ordinateur hors service).

Il existe par ailleurs certaines situations pour lesquelles, alors qu'aucun défaut n'apparaît sur le système, le processus présente néanmoins un fonctionnement anormal. En effet, les procédés industriels sont dimensionnés pour des valeurs d'entrées (débit, pH, etc.) nominales, il est donc possible, lorsque les entrants possèdent des caractéristiques très inhabituelles, que les limites d'efficacité du processus soient atteintes (cas par exemple d'une arrivée d'effluents ayant une très forte charge polluante à un débit très important). Dans ces conditions, le système n'est plus efficace, il peut être en dysfonctionnement.

II-2 Calcul des résidus

La méthode de détection des pannes appliquée dans les stations d'épuration de nos partenaires industriels est une méthode de détection directe par seuillage qui consiste à tester l'hypothèse de cohérence entre l'état observé du système chimique et l'objectif d'efficacité qui lui est fixé. Techniquement, cela correspond à comparer la valeur mesurée d'une variable caractéristique du traitement chimique suivi et la consigne qui s'y applique. Une alarme (visuelle ou sonore) est déclenchée lorsque l'écart dépasse une valeur déterminée appelée seuil de détection.

Nous proposons ici une méthodologie plus élaborée, permettant une détection plus rapide ainsi qu'un diagnostic des événements en temps réel. Cette méthodologie, basée sur l'analyse de l'évolution de la moyenne pour la détection et l'utilisation d'un modèle analytique pour la localisation des défaillances, est l'une des applications possibles de l'outil RESPECTS.

II-2-i Génération de résidu par observation directe

Comme nous l'avons évoqué plus tôt, les systèmes de détection industriels sont basés sur la comparaison directe des valeurs visées $y^*(t)$, appelées consignes, et des valeurs mesurées $y(t)$ des variables chimiques.

Un résidu $r(t)$ est défini comme l'écart entre la valeur objectif (ou consigne) d'une variable $y^*(t)$ et sa valeur mesurée $y(t)$, Eq. 83.

$$r(t) = y(t) - y^*(t) \quad \text{Eq. 83}$$

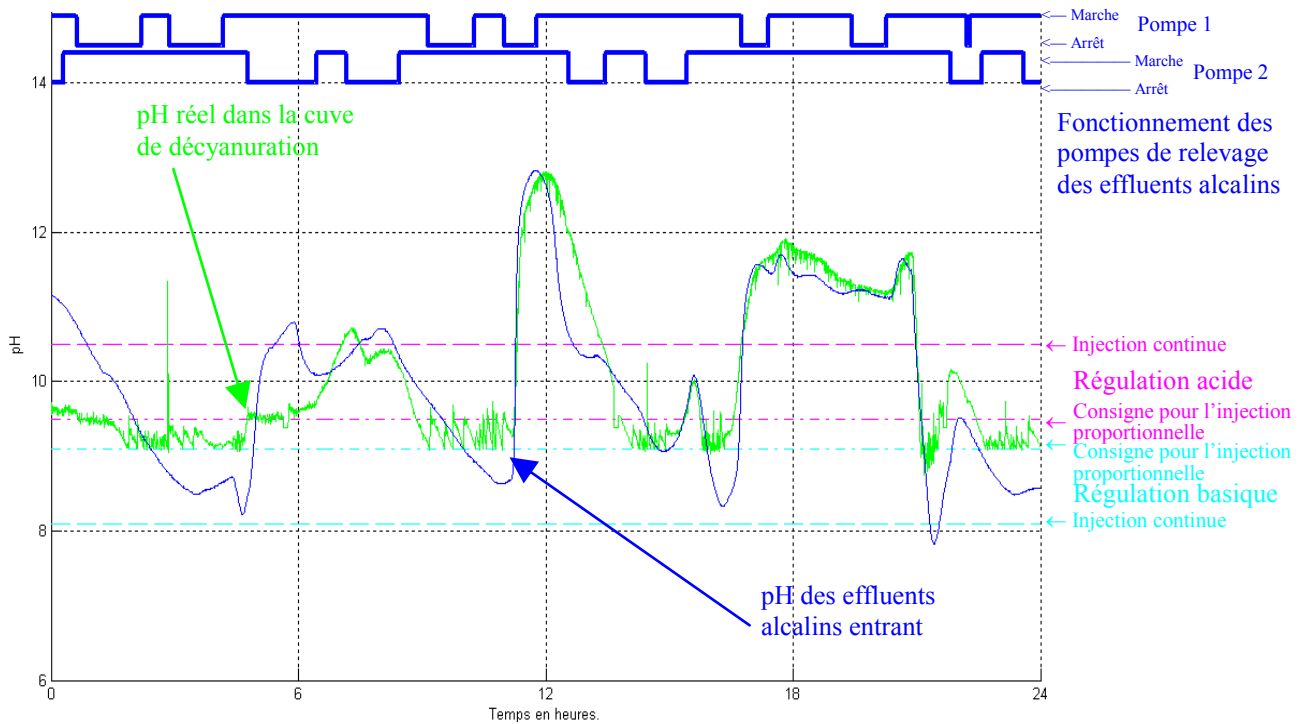
II-2-ii Génération des résidus à partir du modèle analytique

L'instrumentation d'un procédé, allouée à la commande (boucle de régulation), à la supervision (information aux opérateurs), à la sécurité (chaînes de réflexe), à la gestion (compteurs de production), représente un ensemble de variables a priori utilisables pour la surveillance, [Staroswiecki 96].

Comme nous l'avons montré en seconde et troisième partie de ce mémoire, la quantité d'informations sur le système d'épuration disponible à travers les bases de données de supervision est suffisante pour que soit mise en place une description satisfaisante du processus par un modèle de type analytique [Frank 96]. La Figure 75 présente les données de supervision nécessaires à une surveillance du pH dans la cuve de décyanuration utilisant un modèle analytique :

- caractéristiques des effluents entrant (état de marche des pompes ; pH) ;
- consignes de régulation ;
- pH réel mesuré dans le réacteur de décyanuration.

Figure 75 : Affichage des données de supervision influençant le pH dans le réacteur de décyanuration



Dans le cas d'une procédure de surveillance à partir d'un modèle analytique, trois types de résidus permettent d'obtenir une connaissance approfondie de l'événement en faisant intervenir l'estimation $\hat{y}(t)$ de la variable considérée par un modèle. Le vecteur des résidus ainsi disponible est présenté en Eq. 84.

$$\vec{r}(t) = \begin{pmatrix} y(t) - y^*(t) \\ y(t) - \hat{y}(t) \\ \hat{y}(t) - y^*(t) \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 84}$$

Dans l'Eq. 84, la comparaison entre la variable estimée et la mesure permet par exemple de caractériser les défauts de matériels (organes de commande ou de mesure), tandis que la comparaison entre la variable estimée et sa consigne indique les défauts de processus (fonctionnement en conditions extrêmes).

L'utilisation du modèle analytique permet donc d'étendre les possibilités de détection et d'envisager la localisation des défaillances. Outre la possibilité de tester la cohérence entre l'état réel et l'état objectif du système, cette méthode donne l'opportunité de comparer l'état réel et un état virtuel (simulé) dont les caractéristiques de fonctionnement sont connues (fonctionnement normal ou défaillant, conditions nominales ou extrêmes, etc.).

II-3 Méthodes de détection

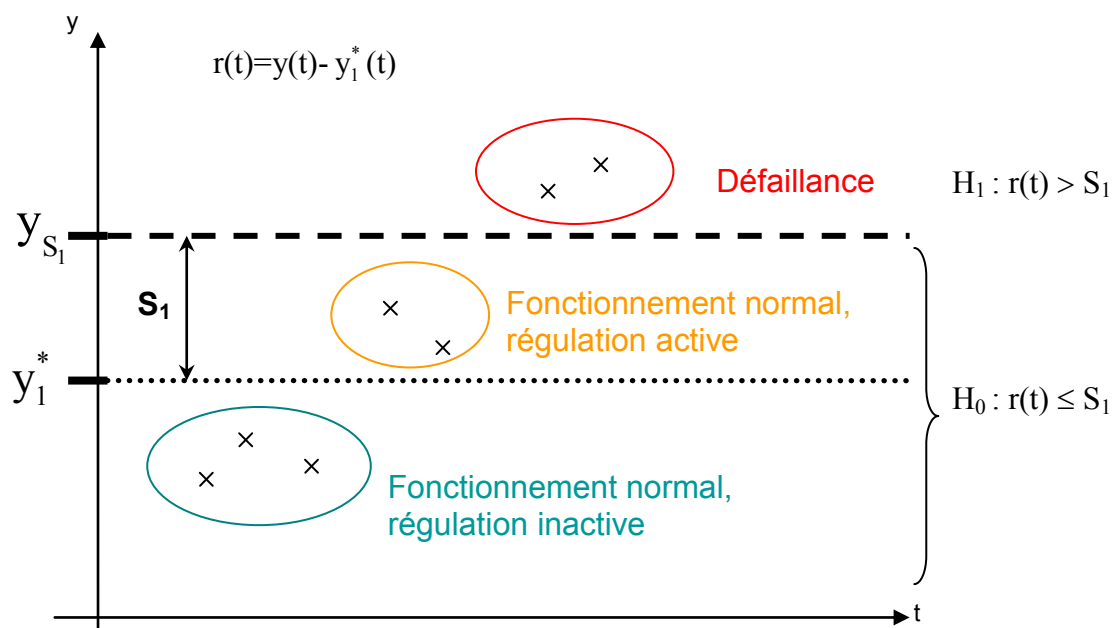
II-3-i Détection par seuillage

Détection directe

Comme nous l'avons montré en Partie I, § IV-3-iii, la régulation de processus chimiques industriels peut se faire vers le bas (consigne supérieure à ne pas dépasser), vers le haut (consigne inférieure à ne pas dépasser), ou entre deux consignes. La détection de défaillance dans ce cas consiste à tester si la régulation est efficace. Elle intervient lorsque la variable chimique régulée dépasse la consigne au-delà d'un seuil de détection $y_s(t)$ (aussi appelé alarme). La valeur S définie comme l'écart entre la consigne et le seuil de détection, Eq. 85, permet de tester l'hypothèse de fonctionnement normal H_0 ou anormal (resp. H_1 vers le haut et H_2 vers le bas), Figure 76.

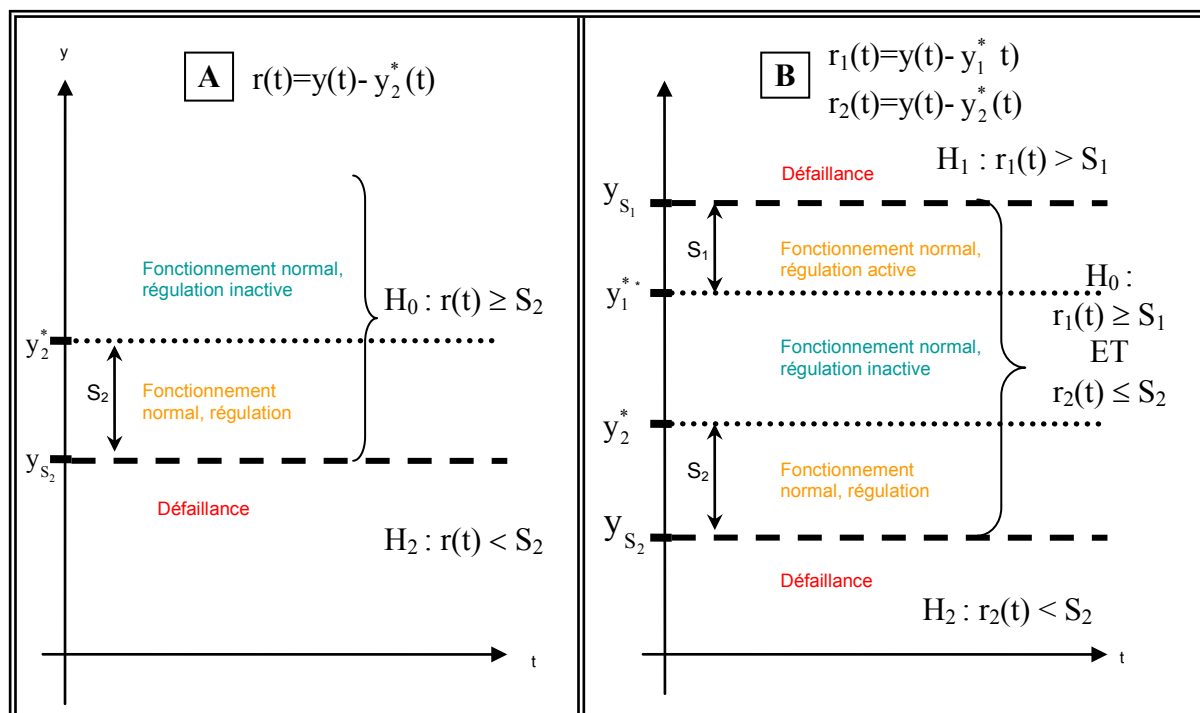
$$S = y_s(t) - y^*(t) \quad \text{Eq. 85}$$

Figure 76 : Représentation graphique d'un test de défaillance par seuillage, cas d'une régulation vers le bas



La Figure 77 présente la méthode et les hypothèses de fonctionnement normal H_0 ou anormal : H_1 pour le cas d'une régulation vers le haut (Figure 77 **A**), et H_1 ou H_2 pour celui d'une régulation entre deux consignes (Figure 77 **B**).

Figure 77 : Représentation graphique d'un test de défaillance par seuillage, cas d'une régulation vers le haut et d'une régulation entre deux consignes



Dans le cas de la détection de défaillance sur des systèmes chimiques régulés comme l'épuration chimique des effluents issus des traitements de surface, le choix d'un seuil de détection s'avère très difficile, car une valeur de seuil faible conduit à un très grand nombre de fausses alarmes, les sorties du système étant en général très agitées et/ou bruitées, tandis qu'un seuil haut provoque un retard important de la détection qui laisse la perturbation s'amplifier au risque d'altérer significativement l'efficacité et de la sécurité du procédé d'épuration.

La plupart du temps, les opérateurs font coïncider le seuil de détection avec les paramètres de régulation. Chez EDC par exemple, le seuil de détection est, dans la plupart des cas, égal au seuil d'injection continu des régulateurs industriels. Mais cette technique a l'inconvénient de provoquer une détection tardive, dans la mesure où elle intervient alors que le système de régulation en place est utilisé à son maximum. Une détection plus précoce laisserait à l'opérateur une marge de manœuvre plus importante lui donnant par exemple la possibilité de tenter de résoudre le problème par une amélioration des réglages, lui évitant ainsi une intervention directe sur le procédé comme un ajout manuel de réactif (qui présente toujours un risque pour les procédés chimiques) ou la nécessité d'un arrêt d'urgence.

Utilisation du modèle analytique pour la détection

La détection est basée sur la comparaison entre le fonctionnement réel du système et son comportement virtuel calculé grâce au modèle analytique.

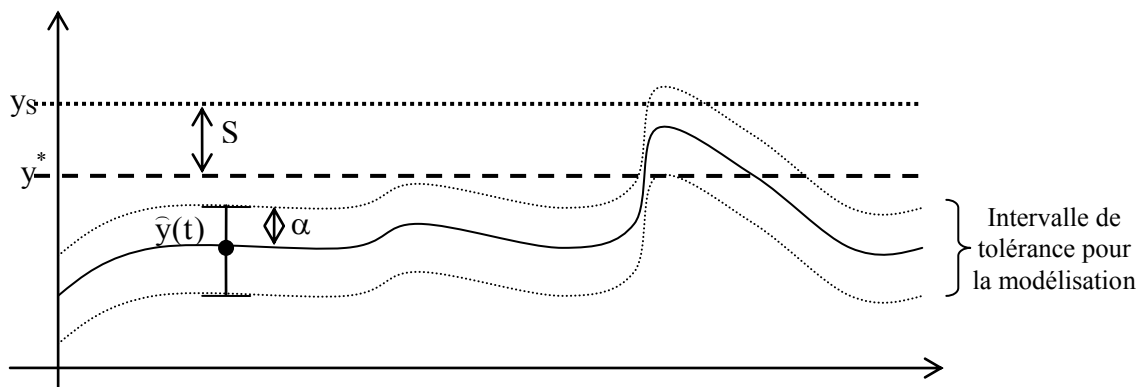
Les résidus issus d'un modèle analytique, Eq. 84, sont des variables dont la valeur est nulle en fonctionnement idéal, c'est-à-dire lorsque les variables d'état du système sont directement observables et la simulation n'est soumise à aucune erreur de modélisation, [Staroswiecki 96].

Pour la surveillance de processus industriels, le système est observé à travers des variables mesurées, qui sont intrinsèquement entachées d'une erreur de mesure et soumises aux aléas (bruits) et aux dérives du matériel de mesure. De plus la construction d'un modèle analytique repose en général sur des hypothèses simplificatrices (*e.g.* homogénéité de la solution dans une CFSTR) qui conduisent à une erreur de modélisation difficilement quantifiable. Les résidus ne seront ainsi jamais nuls même en fonctionnement nominal.

Afin de s'acquitter de ces erreurs systématiques ou biais¹⁷ liés à la mesure et au modèle sur la valeur du résidu, ils doivent pouvoir être différenciées de l'écart résultant d'un événement. Pour les mesures, un ajustement du seuil S défini plus tôt permet d'écarter les bruits de mesure. En ce qui concerne le rejet des erreurs de modélisation, il est nécessaire de déterminer un intervalle de tolérance $[-\alpha ; \alpha]$ autour de la valeur $\hat{y}(t)$ simulée, Figure 78. Par conséquent, d'après l'équation Eq. 84, le test d'hypothèse H_1 de fonctionnement anormal devient, Eq. 86.

$$H_1 : |\vec{r}(t)| > \begin{pmatrix} S \\ \alpha \\ S + \alpha \end{pmatrix} \quad \text{Eq. 86}$$

Figure 78 : Intervalle de tolérance pour le rejet des erreurs de modélisation



¹⁷ Différence entre l'espérance mathématique d'un estimateur et la grandeur à estimer.

Bilan sur la détection par seuillage

La détection de défaillance sur un système chimique tel que l'épuration des effluents de traitement de surface par la méthode du seuillage présente un inconvénient majeur du fait de la difficulté à déterminer un seuil adéquat. L'importante variabilité de la réponse du système chimique due aux nombreux bruits et biais inciterait à fixer une valeur de S assez large pour limiter les déclenchement de fausses alarmes, mais le risque de propagation rapide vers l'aval de tout dysfonctionnement encourage au contraire à réduire S .

Pour tenter de résoudre ces difficultés, nous avons étudié l'utilisation d'une méthode de détection basée sur l'analyse de l'évolution de la moyenne des résidus dans le temps. Les biais étant des écarts qui s'appliquent de façon systématique à chaque estimation de la même grandeur, leur influence s'exerce sur chaque valeur des résidus en provoquant un décalage systématique de ces valeurs, mais ils n'ont aucun effet sur l'évolution des résidus - que représente l'écart entre $r(t)$ et $r(t+1)$.

Une méthode de détection basée sur l'évolution des résidus ne subira par conséquent pas l'influence des biais et ne nécessitera pas d'appliquer un intervalle de tolérance, ce qui devrait permettre d'observer et de détecter les défaillances plus précocement.

Par extension, une méthode basée sur l'analyse de l'évolution des résidus permettra de détecter les défaillances avant même le dépassement d'un seuil, si la tendance indique qu'il devrait survenir dans un futur proche donnant ainsi la possibilité de détecter aussi les anomalies de faible amplitude qui peuvent être le signe annonciateur d'une défaillance plus importante.

II-3-ii Détection par analyse de l'évolution de la moyenne

Calcul de la moyenne sur une fenêtre glissante

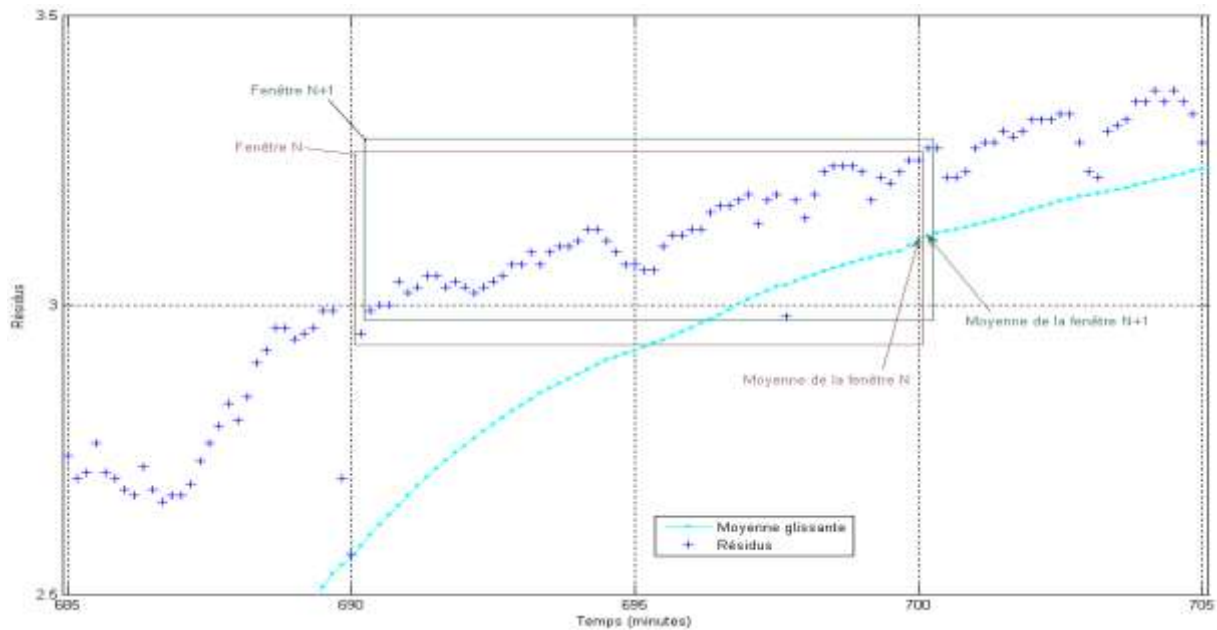
La dynamique des éléments du système chimique comme l'homogénéisation des réacteurs, la réponse des capteurs, etc., provoque des variations de hautes fréquences des résidus calculés. Il est donc utile d'utiliser un lissage des valeurs des résidus pour suivre leur évolution au niveau des tendances générales, c'est-à-dire des fréquences basses. Une technique simple est d'utiliser un lissage des valeurs instantanées des résidus par leur moyenne qui permet d'observer les variations de l'état du système dans son ensemble.

La méthode de détection que nous avons choisi d'implémenter est inspirée du test de Page et Hinkley, [Page 54], qui permet de détecter une augmentation ou une diminution de la moyenne des résidus. Ce test suppose que la distribution des résidus, en fonctionnement nominal, est gaussienne, de variance connue et de moyenne nulle, jusqu'à l'instant du passage à un état anormal, où la moyenne devient non nulle. Ces conditions ne sont jamais remplies dans notre cas, car la variance des résidus ne peut ni être connue ni estimée facilement du fait de la non-linéarité des phénomènes simulés. Il nécessite par ailleurs la détermination d'un seuil de détection difficile à choisir, pour les raisons évoquées plus tôt. C'est pourquoi nous avons adapté la méthode de façon à détecter non pas une augmentation ou une diminution ponctuelle du résidu, mais une dérive continue sur un intervalle de temps déterminé.

Contrairement au test de Page et Hinkley qui intègre la totalité des données dans le temps, nous utilisons une fenêtre de détection glissante qui a pour objectif de ne pas laisser un historique trop important influencer la détection. En effet, le processus étant continu et non linéaire, l'influence des perturbations intervenant à un instant donné dans une cuve n'excède pas le temps de résidence de l'effluent dans cette cuve. Par exemple, pour la détection dans la cuve de décyanuration de EDC, nous avons choisi d'utiliser une fenêtre de 10 minutes (soit 60 valeurs de la base de données, voir 2^{ème} Partie, § I-1-i) car le débit maximal entrant dans ce réacteur est de 30 m³/h et son volume 10 m³, ce qui correspond à un temps de résidence de 20 minutes.

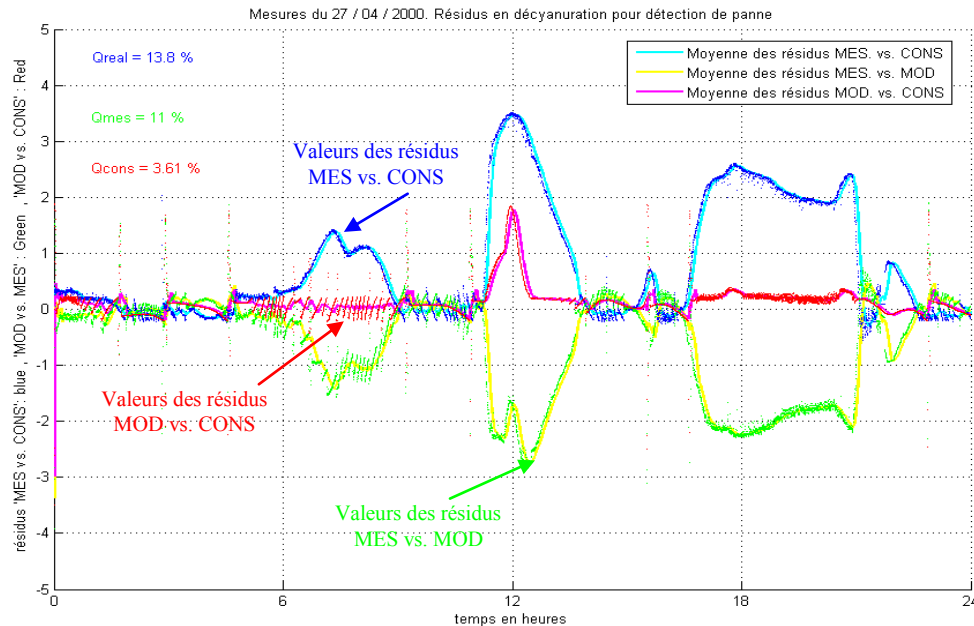
A chaque instant t , toutes les valeurs de résidus $r(t)$ comprises à l'intérieur de la fenêtre servent à calculer la moyenne $\bar{r}(t)$, puis la fenêtre se décale d'une valeur et la moyenne est à nouveau calculée sur l'ensemble des résidus compris dans la fenêtre, Figure 79.

Figure 79 : Schéma de la fenêtre glissante (10 minutes) pour le lissage des résidus



La Figure 80 présente les résultats de calcul du vecteur résidu issu du modèle analytique, Eq. 84, et l'évolution des moyennes glissantes correspondantes, pour le pH dans le réacteur de décyanuration sur l'ensemble des données d'une journée de fonctionnement.

Figure 80 : Exemple des résidus calculés pour le pH en décyanuration.

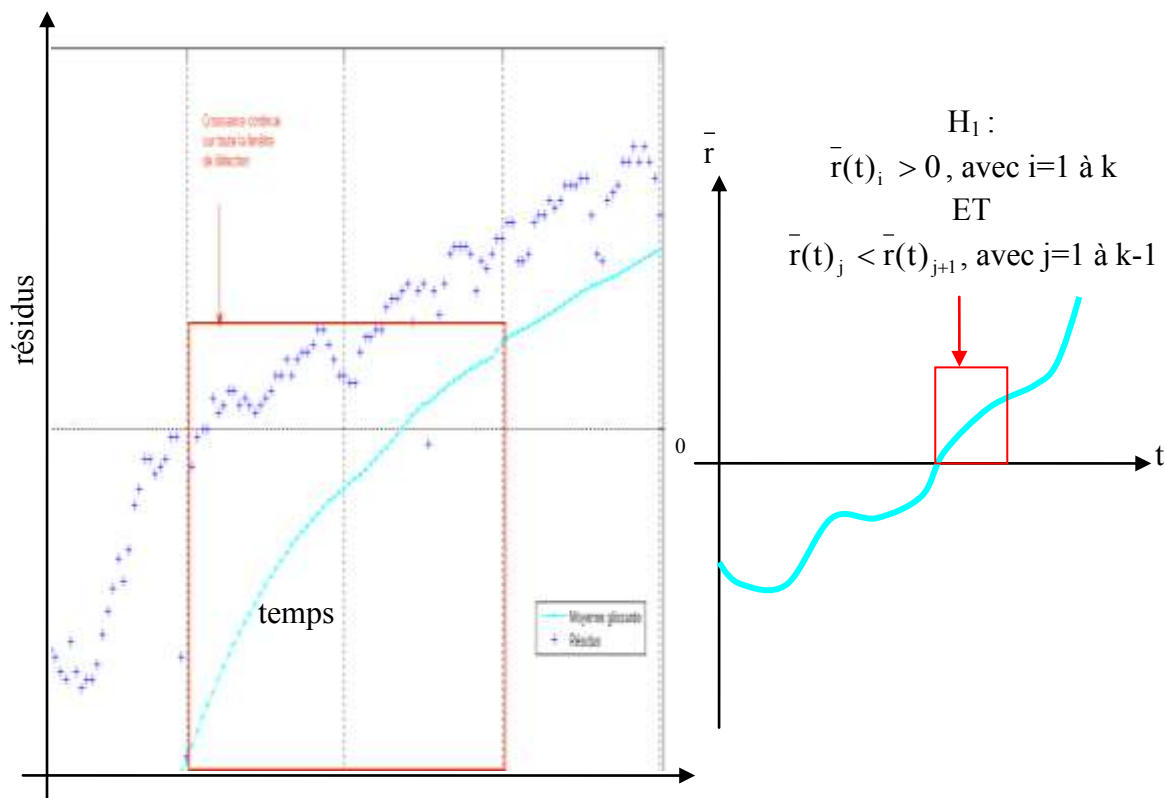


Remarque : Les critères quadratiques normés $Q_{réal}$, Q_{mes} et Q_{cons} indiquent l'écart global entre les données mesurées et la consigne, les données mesurées et les données simulées, les données simulées et la consigne respectivement, sur l'ensemble d'une base de données journalière.

Détection directe

La détection de défaillance d'un système chimique régulé intervient lorsque, sur toute la durée de la fenêtre de détection, $y(t)$ dépasse la consigne et $\bar{r}(t)$ suit une évolution continue et monotone. Dans le cas d'une détection de défaillance pour une régulation vers le bas par exemple, avec une fenêtre de détection contenant k valeurs de $r(t)$, une anomalie de fonctionnement (H_1) se traduit par k valeurs de $\bar{r}(t)$ positives et une croissance continue de $\bar{r}(t)$, Figure 81. Pour une régulation vers le haut, k valeurs $\bar{r}(t)$ négatives et $\bar{r}(t)$ strictement décroissante vérifient l'hypothèse H_2 .

Figure 81 : Détection de défaillance par analyse de l'évolution de la moyenne des résidus,



exemple pour une régulation vers le bas.

Le choix de la taille de la fenêtre de détection est déterminant pour la qualité de la détection, en particulier sous l'angle du meilleur compromis possible entre les non-détections (trop d'inertie) et les fausses détections (trop de sensibilité).

Ce choix dépend de la phase de traitement considérée à cause de la dynamique propre à chaque étape et des risques de propagation d'un incident ou accident. Ainsi, une durée excédant le temps de renouvellement du réacteur considéré permet aux effluents mal ou non

traités de se propager aux réacteurs suivants en cas de panne, perturbant alors les autres phases du traitement. Par contre, une fenêtre de détection de trop courte durée peut conduire à détecter de petits événements contextuels non liés à un défaut tels que le déclenchement d'une pompe de relevage supplémentaire ou l'arrivée d'une petite bouffée d'effluent concentré en station.

En pratique, nous avons pu déterminer qu'une fenêtre de l'ordre d'une dizaine de minutes pour la détection dans le réacteur de décyanuration par exemple permet de détecter les pannes avant qu'elles ne puissent se propager irrémédiablement tout en évitant un trop grand nombre de fausses alarmes.

Utilisation du modèle analytique pour la détection

Il existe des cas d'événements où la détection directe d'anomalies sur un procédé chimique conduit à un diagnostic inexact. Parmi ceux-là, nous nous intéresserons plus particulièrement ici aux défaillances du système de mesure et aux conditions de fonctionnement extrêmes.

Dans le cas d'un défaut ou d'une panne du système de mesure ou de transmission de l'information, des mesures erronées peuvent être fournies au système de supervision. Deux cas de figure peuvent se présenter alors : soit la mesure erronée conduit à une détection alors que le système fonctionne normalement, soit la mesure reste fixée dans un domaine faisant croire à un fonctionnement normal alors qu'une anomalie se produit, laissant la défaillance se propager en aval du système sans que l'alarme soit déclenchée.

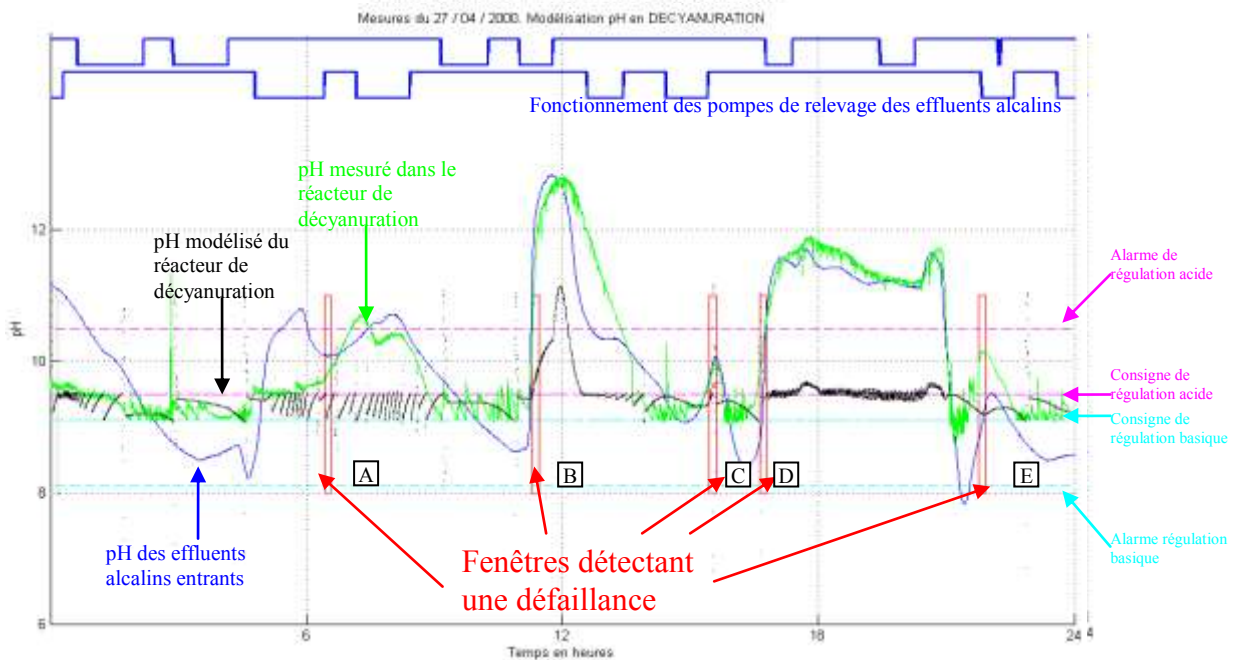
Dans le cas d'un fonctionnement en conditions extrêmes d'un procédé d'épuration chimique par exemple, l'évolution de la variable régulée peut déclencher l'alarme, laissant alors supposer qu'il existe une défaillance (*e.g.* panne mécanique) sur le système lui-même alors qu'il s'agit d'une arrivée d'effluents aux caractéristiques inhabituelles et extrêmes. L'opérateur risque alors de perdre du temps à chercher une panne fictive.

Pour ces cas de détection erronée, la comparaison entre le fonctionnement réel du système et le comportement virtuel issu du modèle analytique permet de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse H_0 de fonctionnement normal ou H_1 et H_2 de fonctionnement anormal issues de la détection directe.

Exemple de détection de défaillances avec l'outil RESPECTS

La Figure 82 présente les données recueillies au cours d'une journée où des défaillances sur la régulation du pH dans la cuve de décyanuration ont eu lieu. La fenêtre de détection, fixée à 10 minutes, conduit l'outil à détecter cinq événements.

Figure 82 : Détection d'anomalies sur la régulation pH dans le réacteur de décyanuration

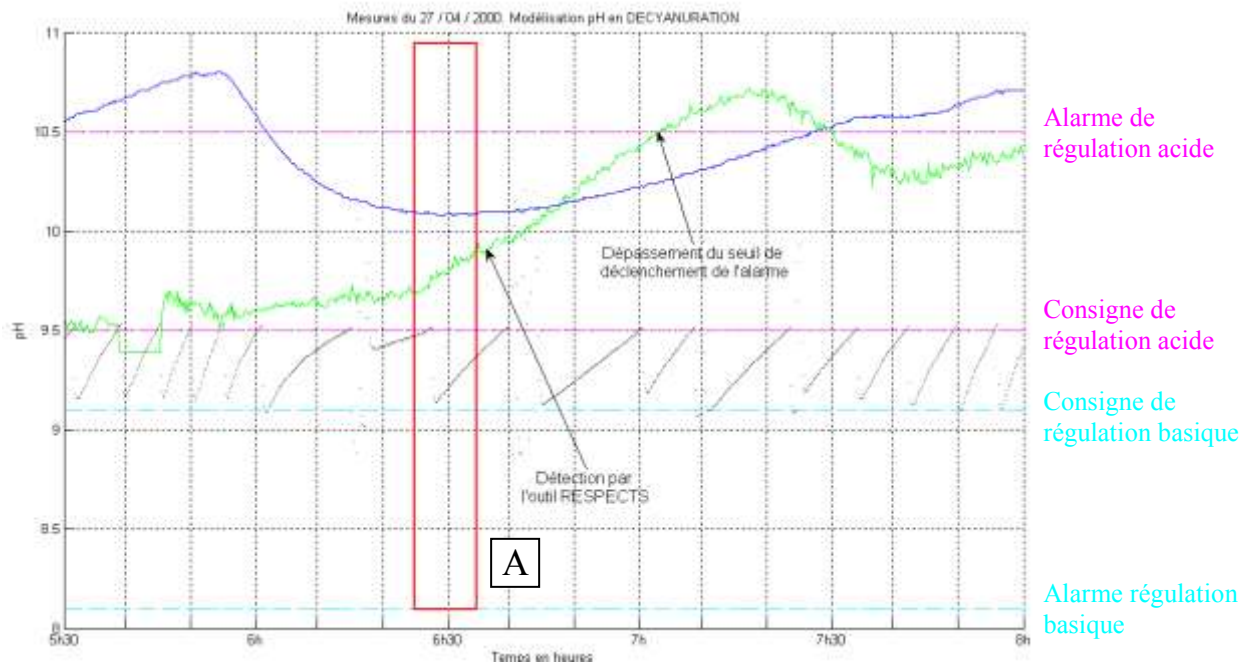


Plusieurs cas de figure peuvent être distingués :

- Cas **A** et **D**, le comportement modélisé est normal (la courbe noire figurant le pH modélisé oscille entre les deux consignes de régulation) tandis que le comportement réel est anormal (le pH réel représenté par la courbe verte dépasse la consigne de régulation acide puis continu à augmenter, avec plus loin un dépassement du seuil d'alarme), Figure 82.

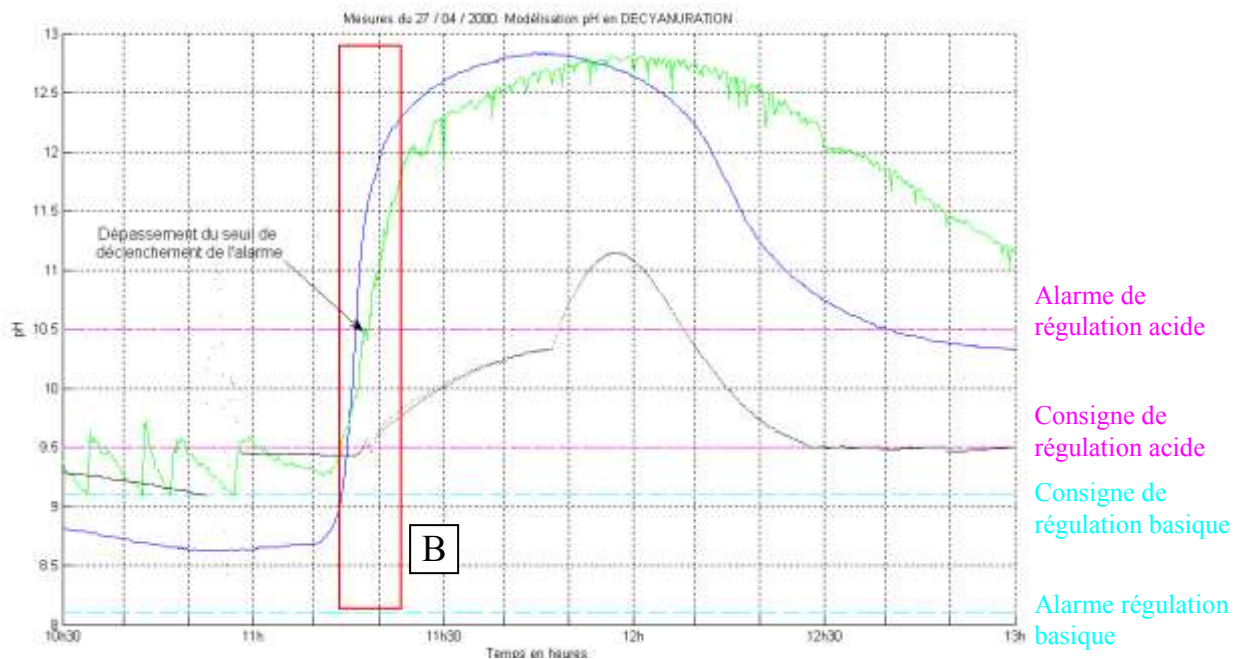
Dans ces deux cas il existe manifestement une défaillance du système de régulation chimique que l'outil RESPECTS peut permettre de détecter plus précocément. Dans le cas **A** par exemple, les opérateurs ont été avertis d'une défaillance sur le système par le déclenchement de l'alarme à 7h03 (dépassement du seuil d'alarme fixé à 10,5). L'outil quant à lui signale le dysfonctionnement dès 6h35 car il a détecté une croissance continue du pH réel au-delà de la consigne de régulation acide (fixée à 9,5) pendant 10 minutes alors que le pH simulé reste inférieur à cette consigne dans ce même intervalle de temps, Figure 83.

Figure 83 : Détection précoce de défaillances du système de régulation chimique



- Cas **B**, le comportement du pH réel (courbe verte) conduit au déclenchement de l'alarme, mais le comportement modélisé (courbe noire) montre qu'il peut s'agir d'une évolution normale, sans doute lié à des conditions extrêmes (ici, pH entrant supérieur à 12), car le pH simulé augmente lui aussi de façon continue au-delà de la consigne, Figure 84.

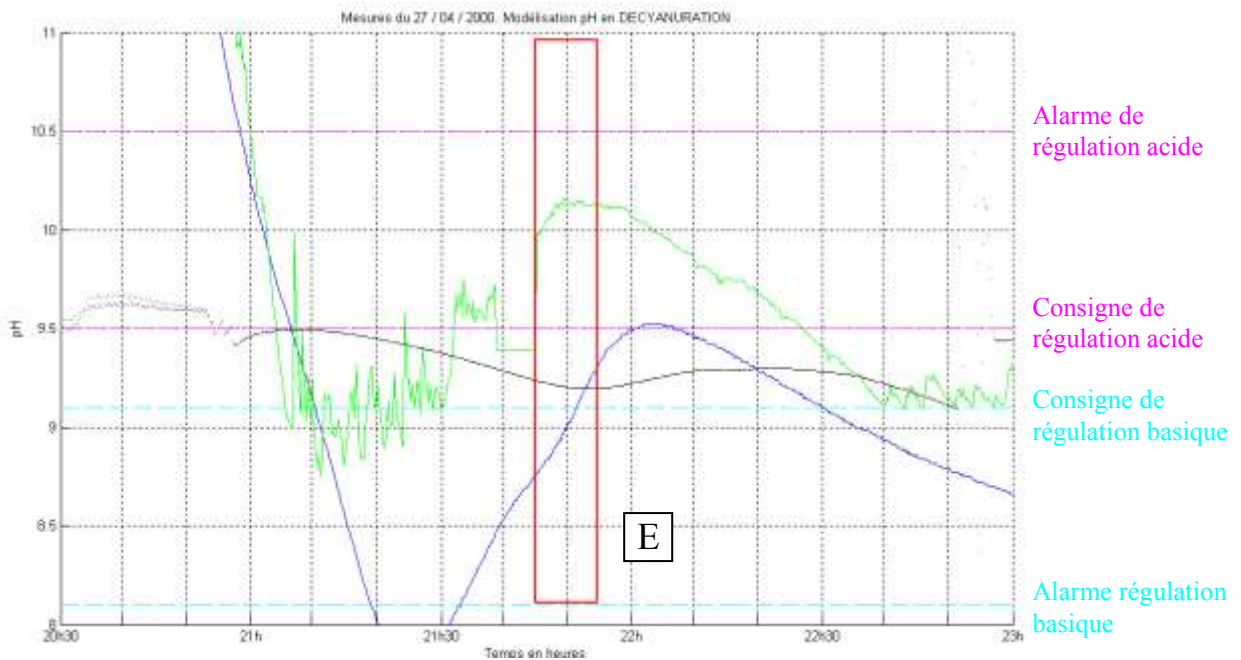
Figure 84 : Détection d'une anomalie de de fonctionnement liée aux conditions



- Cas **C** et **E**, le comportement du système réel (courbe verte) est anormal car il diffère du comportement modélisé (courbe noire), bien que l'alarme ne soit pas déclenchée car les durées et les amplitudes des anomalies sont trop faibles. En effet il apparaît, au niveau de la fenêtre détectant une anomalie, que le pH réel évolue au-delà de la consigne de régulation acide, tandis que pH simulé reste entre les deux consignes de régulation.

De plus, dans le cas **E**, le pH réel (courbe verte) dans le réacteur de décyanuration dépasse celui des effluents entrant (courbe bleue) ce qui suggère une défaillance du matériel de mesure du pH dans le bassin de stockage des effluents alcalins ou dans le réacteur de décyanuration, Figure 85.

Figure 85 : Détection d'un dysfonctionnement donnant une anomalie de faible amplitude



La caractérisation de ces anomalies de fonctionnement du système fait l'objet de la phase de localisation.

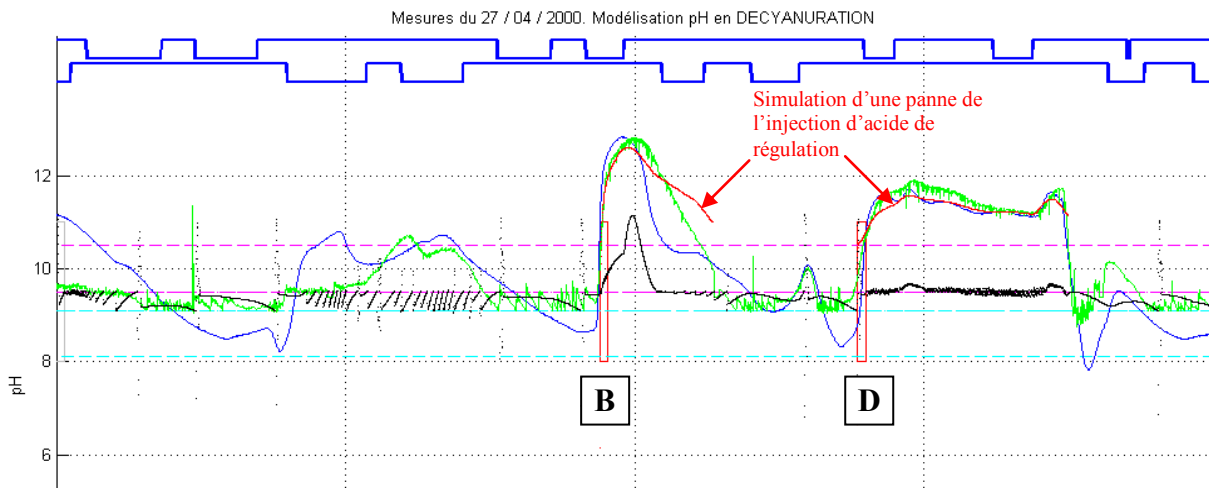
II-4 Localisation d'événement

Partant de l'observation qu'une même défaillance produit toujours une évolution de la valeur des composantes du vecteur résidu issu du modèle analytique, Eq. 84, dans la même direction (ce qui constitue une signature théorique de l'événement) l'analyse de ces dérives et leur comparaison permet d'effectuer un premier tri dans les scénarios de panne.

Par exemple, les événements détectés vers 11 heures **B** et 17 heures **D** le 27 avril 2000, Figure 82, correspondent à une croissance continue du résidu entre la mesure et la consigne alors que le résidu entre le modèle et la consigne reste stable, Figure 80. Ceci est probablement le résultat d'une insuffisance du système d'injection du réactif acide.

La simulation parallèle du système dans les différentes configurations de panne possibles permet de tester la cohérence de chaque scénario avec les données observées. Par exemple, la simulation parallèle considérant une injection hors service du réactif acide permet de confirmer l'hypothèse d'une défaillance de l'injection du réactif acide, Figure 86. En effet, les valeurs de pH correspondant à la panne simulée sont très proches des valeurs réelles, il est donc raisonnable de penser que les incidents **B** et **D** sont causés par une défaillance du système d'injection de l'acide de régulation.

Figure 86 : Confirmation d'une panne d'injection de l'acide de régulation par simulation



Remarque : Certaines défaillances ne sont pas différenciables entre elles car elles ont la même signature théorique, [Staroswiecki 96]. Seule l'observation directe du système réel par l'opérateur permettra de les distinguer.

CHAPITRE III : PERSPECTIVES D'AMELIORATION DES SYSTEMES

III-1 Simulation parallèle pour l'analyse de l'efficience¹⁸ des procédés en vue de leur rationalisation

La simulation d'étude décrite par Jolivald [Jolivald 95] constitue une application potentielle de l'outil RESPECTS. Elle sert à l'évaluation des performances d'un système par le biais d'une expérimentation virtuelle reproduisant le comportement du système en fonction de différentes configurations et réglages.

Nous développons ici trois cas d'application à titre d'exemple parmi les nombreuses utilisations possibles par les entreprises : la rationalisation d'un rinçage, la détection de consommations parasites et l'optimisation des réglages de contrôleurs.

III-1-i Exemple de rationalisation d'un rinçage cascade en continu

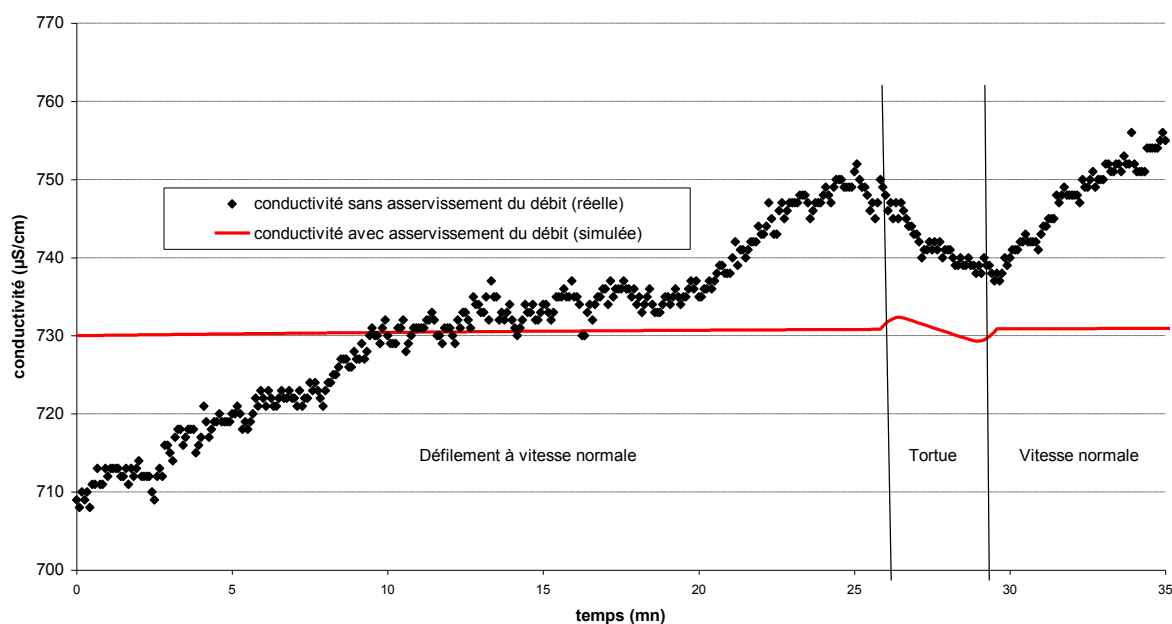
Comme nous l'avons évoqué en Seconde Partie (§ III-1-i), il peut exister un problème de surconsommation en eau, dans les rinçages cascades en continu, lié à un apport de pollution qui varie avec la vitesse de défilement des feuillards tandis que le débit d'alimentation en eau industrielle dans les rinçages reste constant. Ce phénomène est particulièrement sensible lors du déclenchement du mode dit "tortue", lorsque la vitesse de défilement est automatiquement ralentie (à environ 60% de la vitesse normale) pour permettre une intervention des opérateurs sur la chaîne (incidents de désadhésivage, raboutage, etc.).

En effet, afin de garantir une qualité de rinçage suffisante en fonctionnement normal, le débit d'alimentation est maintenu assez important, et ce même pendant les périodes où le feuillard est ralenti. La conséquence évidente est que de l'eau est inutilement dépensée pendant les périodes de "tortue".

Dans un domaine où les automatismes tiennent déjà une place importante dans la production, il est possible d'envisager la mise en œuvre d'un asservissement du débit d'alimentation des rinçages au déclenchement du mode "tortue". Mais il est difficile de quantifier a priori les effets d'une telle modification qui présente un coût à la mise en œuvre important (mise en place de systèmes de contrôle automatique du débit sur chaque rinçage) et il existe par ailleurs un risque d'hétérogénéité du rinçage sur la longueur du feuillard. La simulation est dans ce contexte un outil intéressant car elle permet d'effectuer une étude préliminaire virtuelle dont La Figure 87 présente un exemple.

¹⁸ Le terme d'efficience est pris ici dans le sens du rapport entre le résultat obtenu et les moyens mis en œuvre par opposition à l'efficacité prise comme rapport entre le résultat obtenu et l'objectif visé.

Figure 87 : Simulation de l'asservissement du débit d'alimentation des rinçages au déclenchement du mode "tortue"



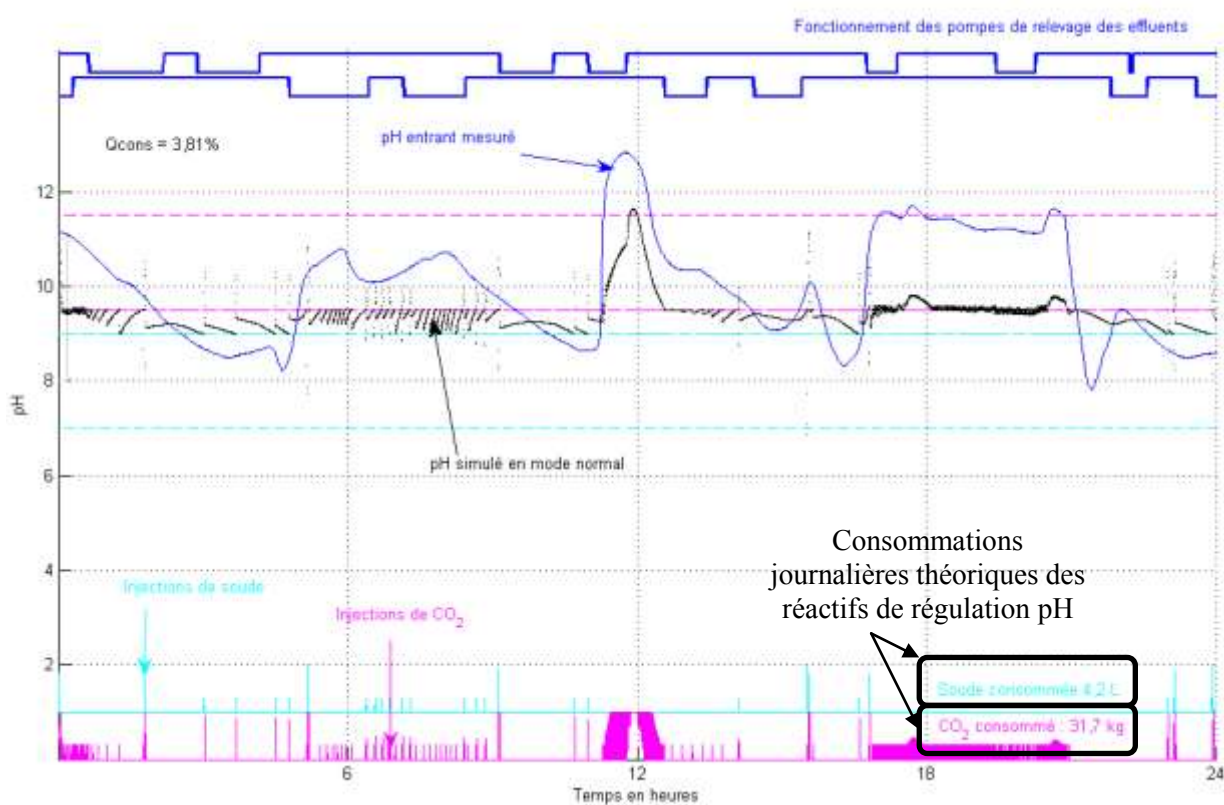
La Figure 87 représente un essai de détermination des débits appropriés pour le fonctionnement à vitesse normale et le mode "tortue". Cette figure montre qu'en diminuant le débit de 17%, par rapport au débit utilisé pendant l'acquisition des données, lors du mode "tortue" et en l'augmentant de 8% en fonctionnement normal, la conductivité qui représente le taux de pollution dans le rinçage (voir Première Partie, § IV-1-ii) reste très stable ($\pm$ quelques $\mu\text{S/cm}$), ce qui correspond à une qualité et une efficacité de rinçage quasiment constantes.

Seule une analyse sur des données correspondant à une période de fonctionnement suffisamment représentative peut permettre de confirmer ou d'infirmer l'intérêt de la mise en place de la procédure d'asservissement pour une chaîne de traitement, car la détermination des débits optimaux dépend de la fréquence des périodes de ralentissement, et de leur durée. L'outil RESPECTS peut apporter une aide importante lors de la phase d'étude.

III-1-ii Exemple de la détection des consommations parasites

Une part importante des coûts d'exploitation d'une station de détoxification correspond à la consommation des réactifs chimiques. Il est par conséquent économiquement intéressant d'éviter toute consommation inutile. La simulation permet de calculer les consommations théoriquement nécessaires, Figure 88, et de les comparer aux consommations réelles, tout écart déraisonnable entre les deux valeurs devant conduire à rechercher un dysfonctionnement dans le processus.

Figure 88 : Calcul des consommations théoriques en réactifs par simulation



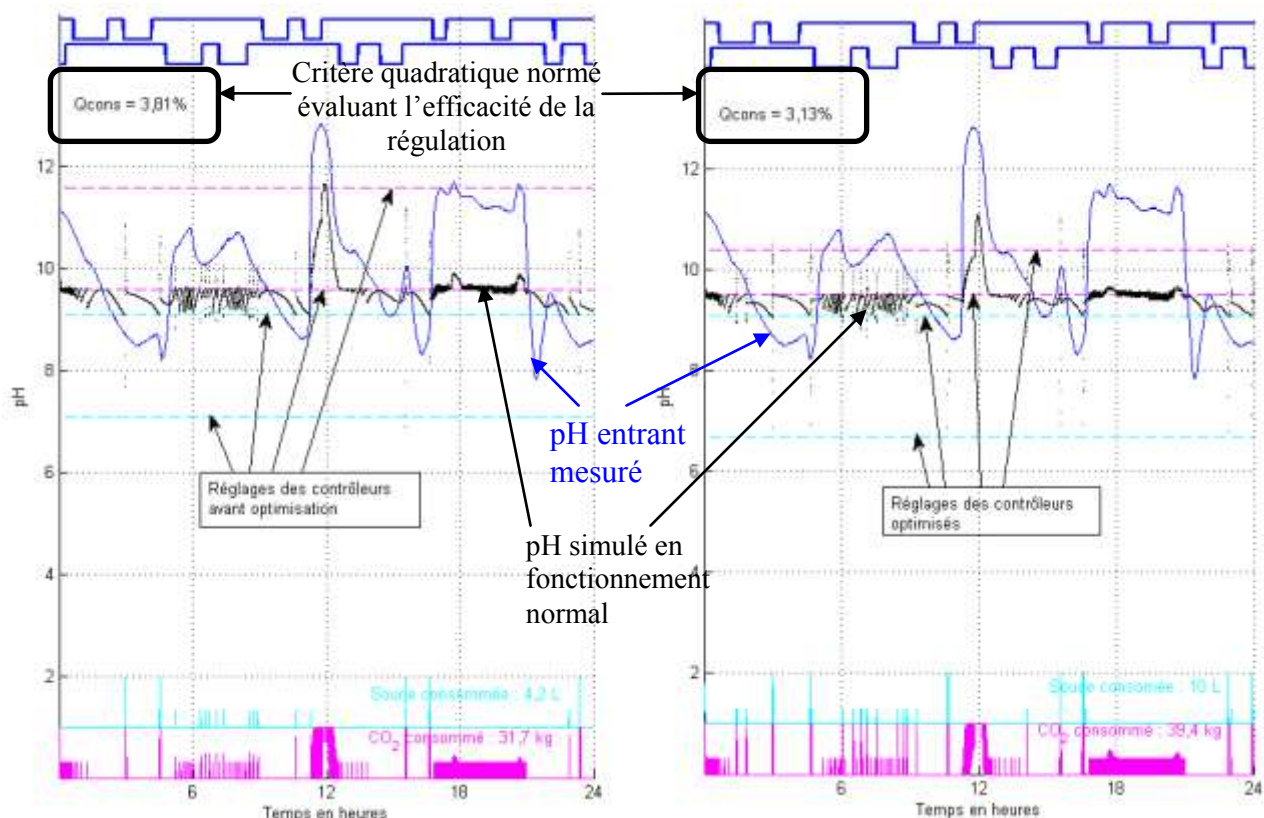
Sur la Figure 88 apparaissent les injections simulées des réactifs de régulation, en proportion de l'injection continue sur chaque intervalle de temps. A partir de ces données, le simulateur calcule la quantité totale de chacun des réactifs qui a été injectée sur la durée de la simulation (ici sur une journée).

III-1-iii Exemple de réglage des automates de régulation

La simulation en temps accéléré disponible grâce à l'outil RESPECTS permet d'expérimenter virtuellement la modification des paramétrages des régulateurs, [Szafnicki 6/05]. De plus, du fait de la structure modulaire de RESPECTS, la simulation peut être couplée à une méthode de recherche opérationnelle conventionnelle qui permet de déterminer une configuration optimale des régulateurs.

Par exemple pour effectuer une optimisation du réglage des contrôleurs industriels de type Yokogawa® qui commandent la régulation du pH chez EDC, nous avons testé une optimisation, par la méthode du simplexe [Nelder 64], du critère de performance Q_{cons} (écart quadratique entre la valeur simulée et la consigne visée) en fonction des consignes d'injection et écarts ainsi que les durées de cycle des deux régulations concernées (acide et basique), [Narce 01].

Figure 89 : Simulation de l'évolution du pH dans la cuve de décyanuration pour l'optimisation des réglages des contrôleurs industriels



La Figure 89 montre qu'il est possible d'améliorer le traitement en reconfigurant les contrôleurs sur l'exemple d'une journée où ont eu lieu des incidents sur la régulation du pH en décyanuration (arrivées d'effluents fortement basiques et déclenchement simultané des deux pompes d'alimentation). Le graphique de gauche présente une simulation avec les

réglages en vigueur chez l'industriel, et le graphique de droite une simulation tenant compte de l'optimisation. Il apparaît une réduction importante de la durée et de l'amplitude des dépassements de consigne autour de 12 heures, et entre 17 et 21 heures (le critère quadratique Q_{cons} diminue de 3,8% à 3,1%), mais au prix de fortes augmentations des consommations en réactif basique (+140%) et acide (+25%).

Il existe de très nombreux autres cas où l'utilisation de la simulation d'étude permettrait d'améliorer le fonctionnement des procédés tels qu'ils sont implantés, par de simples modifications procédurales ou de réglages. Ces besoins d'étude sont différents d'une entreprise à l'autre, ils sont déterminés par l'usage et les circonstances dans chaque unité de production ou d'épuration. Il apparaît jusqu'ici possible de configurer l'outil de simulation RESPECTS pour répondre à la plupart des cas envisagés. Il pourrait en outre être envisageable, à terme, d'utiliser les modèles développés dans RESPECTS pour la mise en œuvre de procédures de commande adaptative, [Dugard 88].

III-2 Simulation prédictive pour l'implantation de nouvelles technologies

La simulation est considérée par Jolivalt comme un laboratoire d'expérimentation virtuelle, [Jolivalt 95]. Elle donne la possibilité d'effectuer certaines études préliminaires à l'implantation de procédés dont les modèles de fonctionnement sont disponibles. Elle permet notamment de prévoir l'ordre de grandeur des économies envisageables après changement d'un procédé pour évaluer le temps de retour sur investissement. Elle offre en outre la possibilité de tester l'efficacité de procédures d'urgence destinées à faire face à des événements particuliers tels que des pannes (mises en mode dégradé) ou déversements d'effluents inhabituels dans la station d'épuration.

III-2-i Exemple de tests de techniques différentes pour le contrôle des régulations

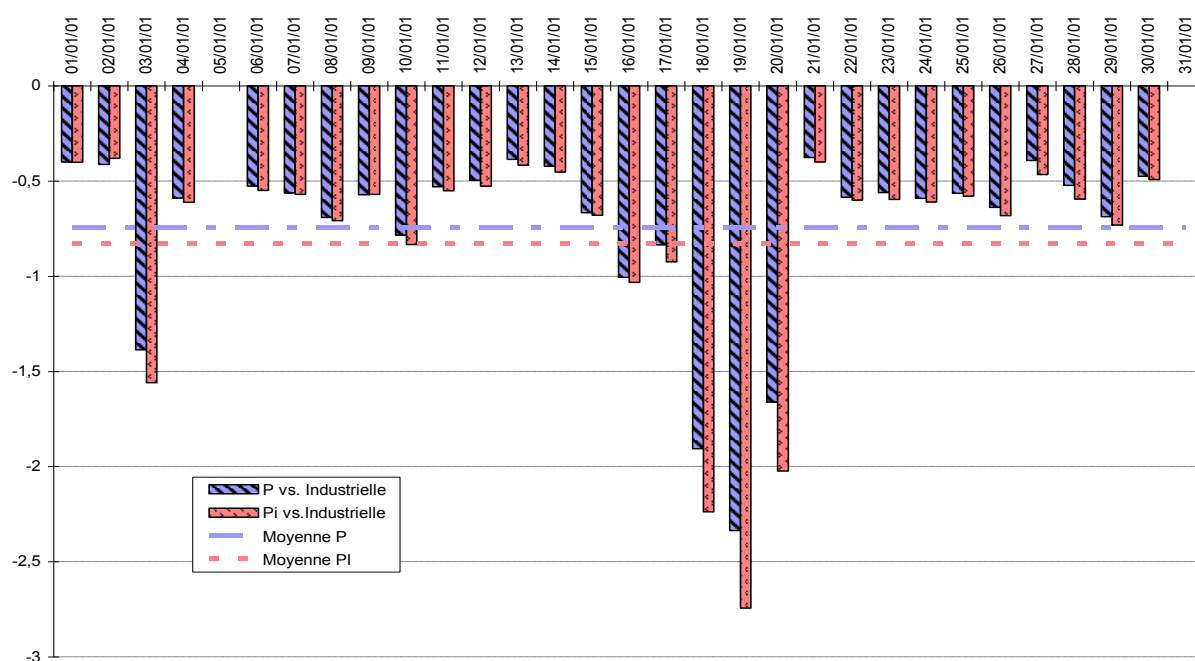
Dans les différentes stations d'épuration d'entreprises de traitement de surface que nous avons visitées, nous avons noté le fait que les plus récentes étaient majoritairement équipées de systèmes de régulation chimique proportionnelle-intégrale (PI), décrite en Partie 3, § I-4-ii. Par contre, chez notre partenaire EDC dont la station a été l'une des pionnières du domaine, sont toujours utilisés des régulateurs industriels de type Yokogawa[®] (type EXA pH400).

Afin d'évaluer le bien-fondé de l'utilisation massive des régulateurs PI, nous avons voulu tester l'hypothèse de leur mise en place sur les données de la station d'épuration de EDC. Nous avons expérimenté deux types de configuration : une régulation proportionnelle simple, et une régulation proportionnelle-intégrale, Annexe 15.

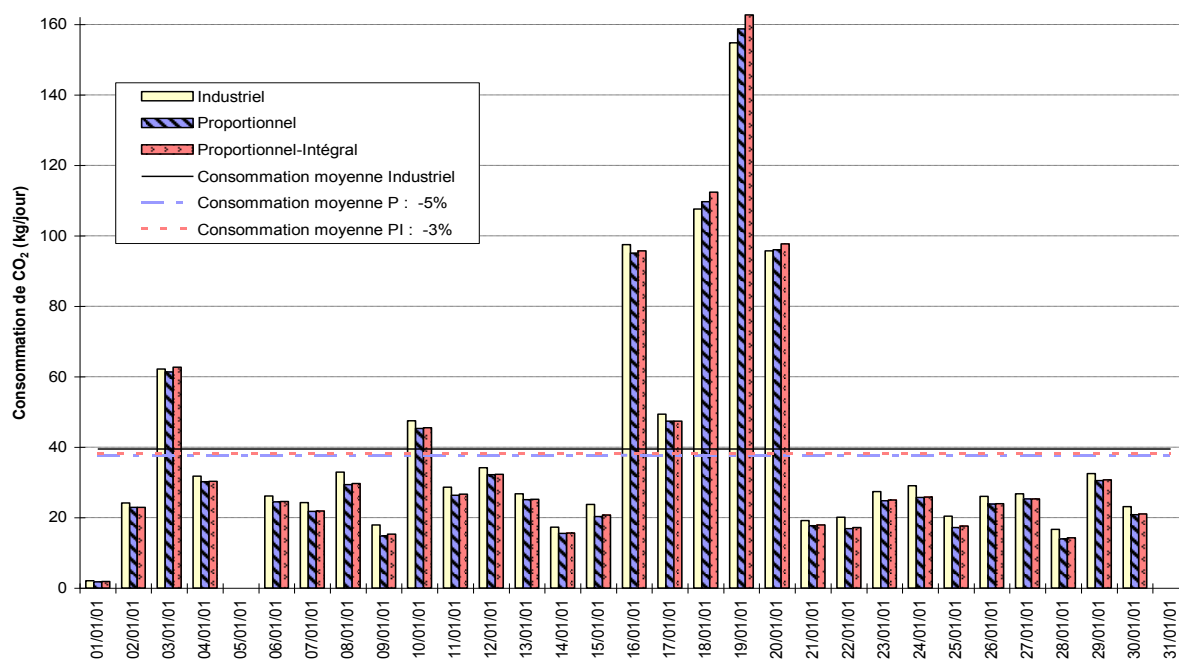
Les figures suivantes (Figure 90 à Figure 92) présentent les conséquences sur les performances et les consommations en réactifs prévues par simulation pour le cas de la régulation du pH en décyanuration. Les données présentées correspondent à la simulation de un mois de fonctionnement de la station en situation globalement normale (données de janvier 2001). Les paramètres (coefficients) des contrôleurs sont constants sur toute la simulation.

La Figure 90 indique que la simulation envisage une amélioration systématique des performances de la régulation du pH en décyanuration par l'implantation d'un contrôle P ou d'un contrôle PI avec un léger avantage en faveur du PI.

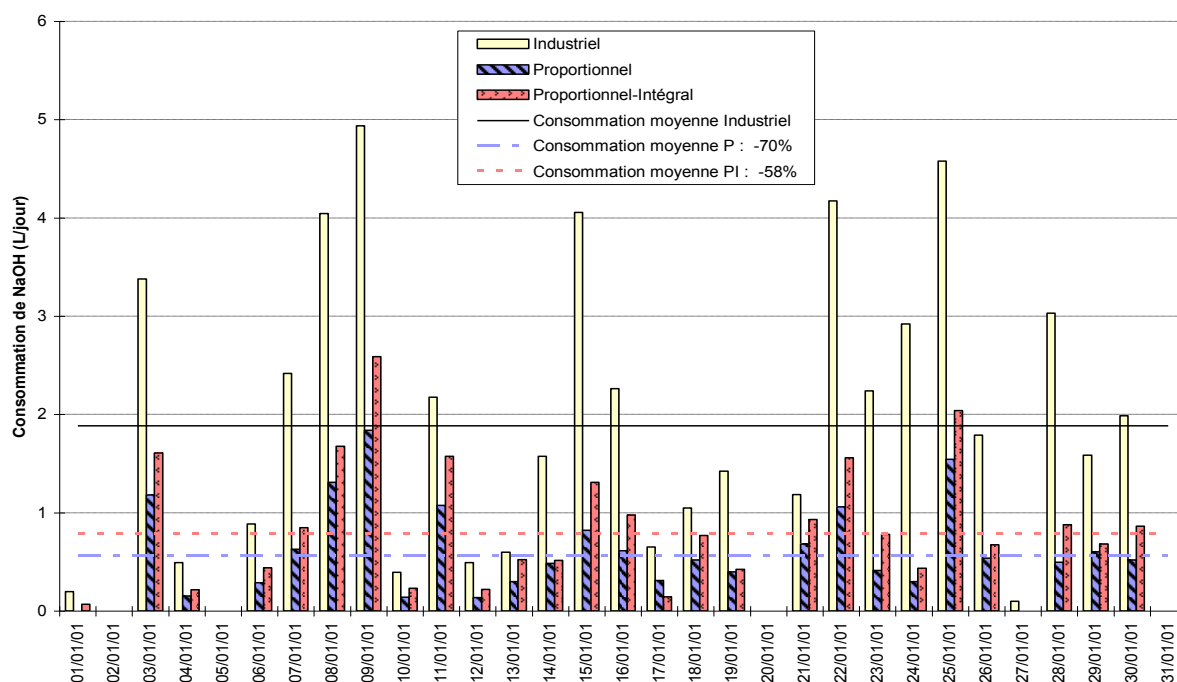
Figure 90 : Ecart de valeur du critère de performance Q_{cons} entre une régulation industrielle et une régulation P ou PI



La Figure 91 montre les économies simulées en CO_2 (acide de régulation en décyanuration chez EDC) qu'il est possible d'envisager. Ici encore la simulation prévoit une amélioration du système par l'implantation d'une régulation proportionnelle. La régulation PI est ici équivalente en consommation à la régulation P.

Figure 91 : Consommations de CO₂ (en kg/jour) selon le type de régulateur simulé (industriel, P ou PI)

La Figure 92 indique les consommations en soude (base de régulation en décyanuration chez EDC) simulées selon la technique de régulation envisagée. Cette figure montre que la régulation proportionnelle garde un net avantage en permettant une économie moyenne de 70% du réactif utilisé mensuellement. La régulation PI par contre présente ici un léger inconvénient par rapport à P puisqu'elle implique une consommation de soude plus importante que PI. Elle reste toutefois avantageuse par rapport à la régulation industrielle.

Figure 92 : Consommations de soude 50% w/w (en L/jour) selon le type de régulateur simulé (industriel, P ou PI)

Les résultats de simulation ont permis de montrer les avantages que présente une régulation proportionnelle et donc de justifier sa mise en œuvre dans les stations les plus récentes. Ils nous ont en outre démontré le fait que la partie intégrale peut apporter une légère amélioration du contrôle, mais au prix d'une surconsommation des réactifs par rapport à P, ce que les professionnels semblent avoir déjà implicitement remarqué puisque les régulateurs PI de TST sont tous configurés par défaut en proportionnel simple (voir Première partie, § IV-3-iii).

III-2-ii Aide à l'élaboration d'une procédure de secours (dite "mode dégradé")

Dans les entreprises de traitement de surface, le flux continu de pollution arrivant à la station de détoxification doit être traité en temps réel car les capacités de stockage des effluents dépassent rarement le volume d'effluents correspondant à une ou deux heures de fonctionnement des ateliers de production. Toute panne importante et durable sur l'un des organes de la station est donc très souvent synonyme d'un arrêt complet de toute l'activité de l'entreprise, pour pallier au risque d'envoyer les effluents non traités dans le milieu récepteur.

Parce qu'il est impossible de prévenir toutes les pannes, il est intéressant de réfléchir à la mise en œuvre de procédures permettant un fonctionnement satisfaisant en l'absence du réacteur qui subit un incident. La simulation permet d'expérimenter virtuellement les conséquences sur le traitement de la suppression d'une cuve et le transfert du traitement afférent dans l'un des réacteurs amont ou aval.

Cette procédure est qualifiée de "mode dégradé" car elle correspond à un fonctionnement dans des conditions non optimales. Ceci est particulièrement envisageable au niveau de certains traitements chimiques, qui sont pratiqués dans des conditions similaires, comme la décyanuration et la précipitation des métaux par exemple. La faisabilité de la mise en place d'une telle procédure a été expérimentée en grandeur réelle chez EDC, [Bernard 99].

Le transfert d'un traitement dans une autre cuve consiste à déplacer les tuyaux d'alimentation en effluents et en réactifs ainsi que les organes de mesure nécessaires aux régulations correspondantes. Il implique aussi la plupart du temps une modification des paramètres des régulateurs afin de permettre aux étapes du traitement ainsi regroupées de se dérouler dans les meilleures conditions possibles.

Ainsi par exemple, si la cuve de décyanuration doit être momentanément arrêtée, les effluents alcalins peuvent être dirigés vers la cuve de mise à pH / précipitation avec le réactif d'oxydation et son système de mesure. Les consignes de régulation du pH dans le réacteur de précipitation doivent alors être modifiées pour tenir compte des nouvelles contraintes apportées par la réaction d'oxydation des cyanures.

Comme nous l'avons montré précédemment, la simulation permet de déterminer rapidement les meilleurs réglages à mettre en œuvre en fonction de la nature des effluents. Elle permet aussi de détecter un risque de dégradation trop importante de l'efficacité du traitement à cause d'une procédure de "mode dégradé" mal adaptée.

III-3 Perspectives : dimensionnement de procédés et promotion des MTD

Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, l'outil de simulation RESPECTS a été construit de façon modulaire afin de lui permettre d'évoluer facilement. Le travail présenté dans ce mémoire constitue une amorce pour le développement de cet outil, qui pourra être amélioré notamment par l'adjonction de modèles pour la représentation d'autres traitements chimiques, comme par exemple l'oxydation de phosphites et hypophosphites, la réduction du chrome VI, la co-précipitation des métaux lourds en mélange ; par l'introduction de modèles reproduisant les traitements physiques (décantation, filtration,...) ; par l'intégration de modules pour la commande adaptative ; etc.

Un objectif à terme pourrait être d'offrir la possibilité de dimensionner une installation complète en fonction des caractéristiques envisagées pour les effluents à traiter. L'outil de simulation permettrait en effet d'accélérer les étapes de calculs nécessaires au dimensionnement des installations, mais aussi de choisir le plus adapté parmi différents procédés. Il pourra être utilisé aussi bien pour la construction de novo d'une station d'épuration que pour l'optimisation ou la réhabilitation d'une station existante, devenue vétuste ou trop petite.

En proposant une simulation prévisionnelle des coûts de fonctionnement et des performances d'une station virtuelle, l'outil RESPECTS pourra participer à la mise en évidence des avantages économiques à moyen / long terme de la mise en œuvre de procédés plus onéreux à l'investissement, par un retour sur investissement plus rapide et/ou par de meilleurs rendements épuratoires. Il offrira la possibilité de tester des techniques ou technologies nouvelles que les industriels seraient a priori peu enclins à expérimenter dans leur usine, souvent par méconnaissance de leurs avantages sur l'efficacité des systèmes, et à

cause des inconvénients que constituent un investissement financier un peu plus lourd et un temps de prise en main / configuration des systèmes légèrement plus long (*e.g.* la mise en place d'une régulation proportionnelle-intégrale suppose l'installation d'actionneurs proportionnels en lieu et place des actionneurs "tout ou rien"). Il permettra ainsi de participer à la promotion des technologies propres et à la mise en œuvre des meilleures technologies disponibles (MTD)

Une autre application envisageable de l'outil RESPECTS concerne l'optimisation des réseaux d'alimentation en eau de rinçage des chaînes de traitement de surface. Il pourra particulièrement être utile en cas d'extension de l'entreprise et de construction de nouvelles chaînes de traitement, qui pourrait mettre en jeu l'efficacité des rinçages de plusieurs chaînes de traitement. Il permettra de déterminer si un réseau existant peut être géré de façon plus efficace par une organisation systémique des gammes de traitement comme par exemple une alimentation alternée des différents rinçages, avec gestion des priorités en fonction du type de traitement.

UN OUTIL POUR LES PROFESSIONNELS

Le contact avec les industriels du traitement de surface a été prépondérant dans la définition des objectifs de notre projet car la demande de matériel interactif pouvant à la fois servir d'aide à la décision et d'outil de formation est venue directement d'eux.

Le logiciel RESPECTS vise à faciliter le travail des opérateurs en leur proposant un module de détection et de localisation des anomalies sur le système de détoxification chimique. Il offre en outre la possibilité d'une expérimentation virtuelle de procédures pour l'amélioration du fonctionnement des systèmes.

Cet outil de simulation est aussi un terrain d'entraînement et d'expérimentation virtuel très utile pour les professionnels du traitement de surface comme pour les enseignants du domaine. Il s'adapte facilement au public et permet de développer une grande quantité de sessions de formation différentes, de tous niveaux, avec des objectifs didactiques divers.

Les perspectives de développement de RESPECTS sont très vastes, grâce à sa nature conceptuelle et modulaire il est susceptible d'intégrer à terme des capacités de dimensionnement et de validation de nouvelles technologies.

CONCLUSIONS

L'objectif initial de ce travail de recherche était de proposer aux professionnels des traitements de surface par voie aqueuse un outil capable de les aider à gérer au mieux les questions de consommation en eau et de pollution dans leur entreprise. Plusieurs points ont été distingués pour permettre une gestion plus efficace :

- l'utilité d'un outil d'aide à la décision pour épauler les opérateurs dans leurs tâches de détection et de localisation des anomalies de fonctionnement de la station de détoxification ;
- l'intérêt de la mise en place de procédure d'évaluation des performances et d'optimisation des procédés d'épuration ;
- l'importance d'une communication sur les risques chimiques et les problématiques d'économie en eau et de détoxification des effluents auprès des ouvriers.

Une première phase d'observation et de compréhension des processus a été nécessaire avant d'aboutir à leur modélisation. Les modèles ont été, dans la mesure du possible, développés à partir de modèles de connaissance, afin qu'ils soient génériques et donc transposables à d'autres entreprises du secteur.

Certains de ces modèles ont d'ores et déjà été implémentés en un système interactif d'aide à la décision, permettant la simulation du fonctionnement de plusieurs procédés d'épuration chimique d'effluents de traitement de surface. Il est l'ébauche d'un outil plus complet qui nécessitera des études complémentaires et l'implication d'autres partenaires pour nous permettre de proposer la simulation d'un panel le plus exhaustif possible des techniques existant dans le domaine.

Les simulations déjà disponibles ont toutes été validées sur des données industrielles, elles permettent de reproduire aussi bien le fonctionnement normal d'une station qu'en condition de défaillances, ce qui permet d'utiliser cet outil pour la caractérisation de panne.

Le logiciel pourra à terme être utilisé aussi bien en couplage avec un système de supervision classique pour les tâches de détection et d'aide à la décision pour les cas de défaillances que seul dans le cadre d'études pour le dimensionnement et l'optimisation d'installations d'épuration.

Néanmoins, la version actuelle du logiciel de simulation est dès à présent utilisable pour la mise en place de sessions d'information ou de formation, de tous les niveaux. Cet aspect de l'outil est destiné à la fois aux industriels et aux enseignants des filières professionnelles.

BIBLIOGRAPHIE

[Arrêté 85] **Arrêté du 26 septembre 1985** relatif aux ateliers de traitement de surfaces, JO du 16 novembre 1985.

[Arrêté 98] **Arrêté du 2 février 1998** 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, JO du 3 mars 1998.

[Arrêté 02] **Arrêté du 24 décembre 2002** relatif à la déclaration annuelle des émissions polluantes des installations classées soumises à autorisation, JO du 7 mars 2003.

[Bamo 01] **Bamo™**, Catalogue 11/2001

[Basseville 83] **Basseville M., Benveniste A.**, *Design and comparative study of some sequential jump detection algorithms for digital signals*, IEEE transactions on acoustics, speech, and signal processing, vol. ASSP 31, N°3, 1983, pp 521-535.

[Becquette 91] **Becquette B.W.**, *Nonlinear Control of chemical processes: a review*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 30, (1991), pp 1391-1413.

[Benchimol 90] **Benchimol G., Lévine P., Pomerol J.C.**, *Systèmes experts dans l'entreprise*, Ed. Hermès, collection Traité des Nouvelles Technologies, série Décision assistée par ordinateur, 1990, 261 pp.

[Bernard 99] **Bernard S.**, *Bilans et modes de fonctionnement d'une station d'épuration des effluents industriels de traitement de surface – étude des modes dégradés*, Rapport de Stage de fin d'études, IUT de Saint-Etienne, ENSM de Saint-Etienne, Juillet 1999.

[Boeglin 99a] **Boeglin J.-C.**, *Pollution industrielle de l'eau: Caractérisation, classification, mesure*, Techniques de l'Ingénieur, G 1 210, 1999, 12 pp.

[Boeglin 99b] **Boeglin J.-C.**, *Lutte contre la pollution de l'eau: Inventaires et traitements*, Techniques de l'Ingénieur, G 1 250, 1999, 10 pp.

[Bonan 93] **Bonan A., Teixeira L.A., Hohler H.M.**, *Kinetics of the oxidation of free and copper cyanides in aqueous solutions with hydrogen peroxide*, Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.

[Bonner 02] **Bonner O.**, *Analyse des flux de pollution liquides dans un atelier de traitement de surfaces*, Rapport de DEA, INSA de Lyon et ENSM de Saint-Etienne, Juillet 2002.

[Bonnet 04] **Bonnet F.**, *Méthodes d'analyse des effluents industriels appliquées au traitement de surface*, Mémoire de Maîtrise, Université Claude Bernard Lyon, juillet 2004.

[Bourgois 00] **Bourgois J., Debray B., Laforest V.**, *Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets*, Techniques de l'Ingénieur, Doc. G 2 070, 2000, 20 pp.

[Brunet 90] **Brunet J., Jaume D., Labarrère M., Rault A., Vergé M.**, *Détection et diagnostic de pannes, Approche par modélisation*, Ed. Hermès, collection Traité des Nouvelles Technologies, série Diagnostic et Maintenance, 1990, 234 pp.

[Buchholt 79] **Buchholt F., Kümmel M.**, *Self-tuning control of a pH-neutralization process*, Automatica, vol. 15, 1979, pp 665-671.

[Buerge 97] **Buerge I. J., Hug S. J.**, *Kinetic and pH Dependence of Chromium(VI) Reduction by Iron(II)*, Environmental Science & Technology, vol. 31, n° 5, 1996, pp. 1426-1432.

[Butler 98] **Butler N.J.**, *Ionic equilibrium, solubility and pH calculation*, Ed. John Wiley & Sons, 1998, 559 p.

[Cassar 96] **Cassar J.Ph., Staroswiecki M.**, *Pour une approche unifiée de la surveillance*, Ecole d'été d'Automatique de Grenoble (LAG-ENSIEG): Surveillance des systèmes continus, Tome 1, sept.1996, 26 pp.

[Chagneau 00] **Chagneau G., Lepreux J.-L., Vanuxem F., Leclercq J.-J., Papon J., Rochon M.**, *La commande prédictive au service de la qualité de l'eau*, L'eau, l'industrie, les nuisances, N°234, 2000, p 47 à 50.

[Chevalier 97] **Chevalier F.**, *Restructuration d'un atelier de galvanoplastie*, Galvanoplastie, 1997, pp. 61-64.

[Chunhua Yang 01] **Chunhua Yang, Min Wu, Deyao Shen, Deconinck G.**, *Hybrid intelligent control of gas collectors of coke ovens*, Control Engineering Practice, vol.9, 2001, pp 725-733.

[Circulaire 00] **Circulaire du 10 janvier 2000** relatives aux installations classées pour la protection de l'environnement : industrie de traitement de surface (rubrique n°2565)

[Circulaire 85] **Circulaire DPP/SEI/JFD/CN n°5518 du 5 novembre 1985** relatives aux installations classées pour la protection de l'environnement industrie de traitement de surface

[Clerc 96] **Clerc P.**, *Automatique continue et échantillonnée*, Masson, 1996, 198 pp.

[Corriou 01] **Corriou J.-P.**, *Commande de procédés chimiques*, Ed. Hermès, (2001), pp 201-228.

[Crampes 99] **Crampes M., Saussac G.**, *Facteurs de qualité et composantes de scénario pour la conception de simulateurs pédagogiques à vocation comportementale*, Hermès Science Publications, Sciences et techniques éducatives, Paris, 1999.

[Cres 89] **Cres F.-N.**, *Contribution des systèmes à base de connaissances en sciences de l'eau; PROMISE : un simulateur de projet; Moïse : un système de diagnostique en assainissement autonome*, Thèse de Doctorat Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 1989.

[Dean 72] **Dean J. A. (Ed.)**, *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill Book Company, 13th edition, 1972, 1792 pp.

[Décret 77] **Décret n°77-1133 du 21 septembre 1977** modifié pris pour l'application de la loi n°76-663 du 19 juillet 1976, JO du 8 octobre 1977.

[Degrémont 91] **Degrémont**, - *Water treatment handbook*, 6th edition, vol. 1 & 2, Ed. Lavoisier, 1991, 1459 p.

[Dhanpat Rai 87] **Dhanpat Rai, Sass B. M., Moore D. A.**, *Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide*, *Inorganic Chemistry*, 26, 1987, pp. 345-349

[Didier 81] **Didier R.**, - *Chimie générale*, Ed. J.-B. Baillière, (1981), p.204-223.

[Directive 76] **Directive 76/769/CEE du Conseil des communautés européennes, du 27 juillet 1976**, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses, JO n° L 262 du 27 septembre 1976, pp. 0201-0203.

[Directive 96/61] **Directive 96/61/CE du Conseil des communautés européennes du 24 septembre 1996** relative à la prévention et à la réduction intégrées des pollutions, JO n° L 257 du 10 octobre 1996, pp. 26-40.

[Directive 96/82] **Directive 96/82/CE (Directive SEVESO II) du Conseil des communautés européennes du 9 décembre 1996** concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses, JO n°L 10 du 14 janvier 1997, pp. 13-33.

[Djerahian 03] **Djerahian Y.**, *Analyse des données d'une station d'épuration industrielle*, Mémoire de Maîtrise, Université de la Méditerranée Aix-Marseille, juillet 2003.

[Droste 97] **Droste R.L.**, *Theory and practice of water and wastewater treatment*, Ed. John Wiley & Sons, 1997, 800 p.

[Dugard 88] **Dugard L., Landau I.D.**, *Commande adaptative – Méthodologie et applications*, Traité des Nouvelles Technologies, série Automatique, Hermès, 1988.

[Duverneuil 97] **Duverneuil P., Fenouillet B., Chaffot C.**, *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents*, Lavoisier, Technique et Documentation, 1997.

[Eary 88] **Eary L. E., Dhanpat Rai**, *Chromate Removal from Aqueous Wastes by reduction with Ferrous Ions*, *Environmental Science & Technology*, vol. 22, n° 8, 1988, pp. 972-977.

[Elbelkacemi 01] **Elbelkacemi M., Lachhab A., Limouri M., Dahhou B., Essaid A.**, *Adaptive control of a water supply system*, *Control Engineering Practice*, vol.9, 2001, pp 343-349.

[EPA 82] **EPA, Effluent Guidelines Division**, *Development document for effluent limitations guidelines and standards for the metal finishing, Point source category*, 1982.

[Fendorf 96] **Fendorf S. E., Guangchao Li**, *Kinetic of Chromate Reduction by Ferrous Iron*, *Environmental Science & Technology*, vol. 30, n° 5, 1996, pp. 1614-1617.

[Fisher 74] **Fisher J., Knorr H., Pohl G.**, *Process for detoxification of cyanides and nitriles with peroxygen compounds*, US Patent, Oct. 16, 1974.

[Frank 96] **Frank P.M.**, *Robust model-based fault detection in dynamic systems*, Ecole d'été d'Automatique de Grenoble (LAG-ENSIEG) : Surveillance des systèmes continus, Tome 2, sept.1996, 13 pp.

[Gallard 99] **Gallard H., De Laat J., Legube B.**, *Etude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes $Fe(III)/H_2O_2$, $CU(II)/H_2O_2$, $Fe(III)/CU(II)/H_2O_2$* , *Revue des sciences de l'eau*, 12/4, 1999, pp. 713-728.

[García-Sanz 01] **García-Sanz M., Guillén J.C., Ibarrola J.J.**, *Robust controller design for uncertain systems with variable time delay*, *Control Engineering Practice*, vol.9, 2001, pp 961-972.

[Goedecke 79] **Goedecke R., Eiermann K., Knorre H., Mewes D.**, *Contrôle et régulation en continu de la décontamination à l'aide de H_2O_2 des eaux résiduaires contenant du cyanure*, (traduit de l'allemand), Dechema-Monogr., 1979.

[GTZ 90] **Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH, Collectif**, *Technologie des eaux résiduaires: Production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires*, Ed. Springer-Verlag, 1990, 1137 p.

[Gustafsson 83] **Gustafsson T.K., Waller K.V.**, *Dynamic modelling and reaction invariant control of pH*, *Chemical Engineering Science*, vol. 38, No. 3, 1983, pp 389-398.

[Gustafsson 92] **Gustafsson T.K., Waller K.V.**, *Nonlinear and adaptive control of pH*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 31, (1992), pp 2681-2693.

[Graillot 86] **Graillot D., Davoine P.**, *Un modèle pédagogique assisté par ordinateur MISE Modèle intégré de stratégie de l'eau*. *European Journal of Engineering Education*, vol. 11, pp. 177-185, 1986.

[Heidenreich 71] **Heidenreich H.**, *Verfahren zur Entgiftung cyanidhaltiger Abwässer*, Deutsches Patentamt, 22 Februar 1973.

[Henry 71] **Henry C., Boeglin J.-C.**, *Théorie et pratiques d'épuration des eaux résiduaires contenant des composés cyanurés, issus de l'industrie minérale et organique*, Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, Etudes et Mémoires, Progrès apportés par le procédé de décyanuration aux produits peroxydés, Juin-Juillet 1971, N° 331-332, pp. 282-294.

[Henson 94] **Henson M.A., Seborg D.E.**, *Adaptive nonlinear control of a pH neutralization process*, *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, vol. 2, n° 3, (1994), pp 169-182.

[Hiroya Seki 01] **Hiroya Seki, Morimasa Ogawa, Satoshi Ooyama, Kouji Akamatsu, Masahiro Ohshima, Wang Yang**, *Industrial application of a nonlinear model predictive control to polymerization reactors*, *Control Engineering Practice*, vol.9, 2001, pp 819-828.

- [Horch 01] **Horch A., Isaksson A.J.**, *Assessment of the sampling rate in control systems*, Control Engineering Practice, vol.9, 2001, pp 533-544.
- [Hu 99] **Hu Q., Rangaiah G.P.**, *Strategies for enhancing nonlinear internal model control of pH processes*, Journal of Chemical Engineering of Japan, vol. 32, No. 1, (1999), pp 59-68.
- [Jones 99] **Jones C. W.**, *Applications of Hydrogen Peroxide and derivatives*, RSC, 1999.
- [Krishnamurthy 94] **Krishnamurthy S., Wilkens M. M.**, *Environmental Chemistry of Chromium*, Northeastern Geology, vol. 16, no. 1, 1994, pp. 14-17.
- [Kushner 94] **Kushner J.B., Kushner A.S.**, *Water and waste control for the plating shop*, 3rd edition, Gardner Publication inc., 1994, 284 p.
- [Labat 00] **Labat N.**, *Optimisation de la consommation d'eau – Application aux procédés de traitement de surface en continu et aux moyens d'épuration*, Rapport de DEA, INSA de Lyon et ENSM de Saint-Etienne, Juillet 2000.
- [Lacourcelle 96] **Lacourcelle L.**, *Traité de Galvanotechnique*, Galva-conseil Edition, 1996, 569 p.
- [Laforest 99] **Laforest V.**, *Technologies propres: Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitements de surface*, Thèse de Doctorat INSA Lyon et ENSM-SE, 1999.
- [Lamy 96] **Lamy Environnement l'Eau**, *Eaux douces et eaux marines Gestion et police de l'eau Redevances et fiscalité Assurance et responsabilités*, Lamy S.A., 1996.
- [Lancy 72] **Lancy L. E.**, *Integrated waste water treatment for reusage after cyanide type plating*, US Patent, Aug. 8, 1972
- [Landau 93] **Landau I. D.**, *Identification et commande des systèmes, Traité des nouvelles technologies*, Série automatique, Ed. Hermes, 1993, 535 p.
- [Leahy 90] **Leahy C. D.**, *The oxidation by peroxides of cyanides, cyanide complexes and related species*, Thèse, Imperial College, University of London, 1990, 241 pp.
- [Legrand 81] **Legrand L., Poirier G., Leroy P.**, *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, 1981.
- [Legrand 96] **Legrand L.**, *La notion de tâtonnement expérimental*, Le Nouvel éducateur, PUF, sept. 1996.
- [Levary 88] **Levary R.R.**, *Engineering design: Better results through operations research methods*, Operations Research Society series, Ed. North-Holland, 1988.
- [Lévine 89] **Lévine P., Pomerol J.C.**, *Système interactif d'aide à la décision et système expert*, Ed. Hermès, collection Traité des Nouvelles Technologies, série Décision assistée par ordinateur, 1989

- [Levine 96] **Levine W.S.**, *The control Handbook*, CRC Press, (1996).
- [Ljung 87] **Ljung J.**, *System identification : Theory for the user*, Prentice-Hall information and system sciences series, Thomas Kailath Ed., 1987.
- [Loi 64] **Loi n°64-1245 du 16 décembre 1964** relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution, JO du 18 déc. 1964.
- [Loi 76] **Loi n°76-663 du 19 juillet 1976** modifiée relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, JO du 20 juillet 1976.
- [Loi 1/92] **Loi n°92-3 du 3 janvier 1992** sur l'eau, JO du 4 jan. 1992.
- [Loi 7/92] **Loi n°92-646 du 13 juillet 1992** relative à l'élimination des déchets et la récupération des matériaux, JO du 14 juil. 1992.
- [Lopriore 99] **Lopriore L.**, *L'apprentissage coopératif: un défi pour les professeurs de langue*, Le français dans le monde, recherches et applications, Numéro spécial "Apprendre les langues étrangères autrement", pp 134-141..
- [Luo 88] **Luo Y., Kustin K., Epstein R.** *Kinetics and mechanism of H₂O₂ decomposition catalysed by Cu²⁺ in alkaline solution*, Inorganic Chemistry, Vol 27, 1988, pp. 2489-2496.
- [Maquin 96] **Maquin D., Ragot J.**, *Méthodes de base de la surveillance : systèmes statiques et dynamiques*, Ecole d'été d'Automatique de Grenoble (LAG-ENSIEG) : Surveillance des systèmes continus, Tome 1, sept.1996, 38 pp.
- [Massové 00] **Massové F.**, *Meilleures techniques disponibles en traitement d'eau, Traitement de surfaces*, Environnement & Techniques, n° 201, 2000, pp. 69-73.
- [MATE 85] **Ministère de l'Environnement, Agence de Bassin Loire-Bretagne**, *Traitement de surface: dépollution à la source*, Cahier technique n°18 de la Direction de la Prévention des Pollutions, 1985.
- [Mathre 71] **Mathre O. B., E. I. du Pont de Nemours and Company**, *Destruction of cyanide in aqueous solutions*, US Patent, Nov. 2, 1971.
- [Mesplède 90] **Mesplède J., Queyrel J.-L.**, - *Précis de Chimie*. Ed. Bréal, (1990), p.95.
- [MinEFI 97] **Ministère de l'économie, des finances et de l'industrie, Division nationale des eaux minérales et thermales, Bureau de recherches géologiques et minières**, *Les eaux minérales et le gaz carbonique*, Note technique n°10, oct. 1997.
- [Mohler 82] **Mohler J.B.**, *Water rinsing*, in: *Metal Finishing Guidebook and Directory Issue: '82*, Metal Finishing, 1982, pp.498-510
- [Monnier 02] **Monnier C.**, *Analyse des données de supervision d'une station de détoxification d'effluents industriels – Application au traitement de surface*, Mémoire de Maîtrise, Université de la Méditerranée Aix-Marseille, juillet 2002.

- [Narce 01] **Narce C.**, *Analyse du fonctionnement de l'épuration des effluents industriels par la modélisation et la simulation – Application au traitement de surface*, mémoire de DEA, Ecole des Mines de Saint-Etienne – INSA Lyon, juillet 2001.
- [Nelder 65] **Nelder J.A., Mead R.**, *A simplex method for function minimization*, Computer Journal, vol. 7, 1965, pp 308-313.
- [Nordstrom 78] **Nordstrom D.K., Plummer L.N., Wigley M.L., Wolery T.J., Ball J.W., Jenne E.A., Bassett R.L., Crerar D.A., Florence T.M., Fritz B., Hoffman M., Holdren G.R., Lafon G.M., Mattigod S.V., McDuff R.E., Morel F., Reddy M.M., Sposito G., Thraillkill J.**, *A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems*, in "Chemical modeling in Aqueous systems, Speciation, Sorption, Solubility, and kinetics" chap 38, American Chemical Society symposium series, 1978, pp. 857-892.
- [Olsson 99] **Olsson G., Newell B.**, *Wastewater treatment systems, Modelling, Diagnosis and Control*, IWA publishing, 1999, 648 pp.
- [phpcodeur.net] <http://phpcodeur.net/articles/php/dates>, *Manipuler les dates avec PHP*, visité en juin 2005.
- [Pibolleau 02] **Pibolleau Th.**, *Optimisation de la consommation en eau en amont d'une station de détoxification, dans une entreprise de traitement de surface*, Mémoire de Maîtrise, Université Claude Bernard Lyon, Juin 2002.
- [Page 54] **Page E.S.**, *Continuous inspection schemes*, Biometrika, vol.41, 1954, pp. 100-115.
- [Pigeron 96] **Pigeron B., Mullot H., Chaix A., Felix L., Aubert Y.**, *Boucles de régulation – Etude et mise au point*, Bhaly Autoédition, 1996, 333 p.
- [Podhorecki 87] **Podhorecki R., Moniuk W.**, *Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions*, Chemical Engineering Science, Vol. 43, No. 7, pp. 1677-1684, 1987.
- [Porte 02(1)] **Porte C.**, *Méthodes directes d'optimisation – Méthodes à une variable et simplex*, Techniques de l'Ingénieur, P228, Décembre 2002, 18 pp.
- [Porte 02(2)] **Porte C.**, *Méthodes directes d'optimisation – Méthodes dérivées de la méthode du simplex*, Techniques de l'Ingénieur, P229, décembre 2002, 14 pp.
- [Prominent 97] **Prominent Dosiertechnik GmbH**, *Mode d'emploi DULCOMETER DIC, Partie 3 / PM*, version 6, Edition 05/97.
- [Ramsden 92] **Ramsden P.**, *Learning to teach in higher education*, Routledge, London, 1992, 290 pp.
- [Rhin-Meuse 98] **Agence de l'eau Rhin-Meuse**, *Etat de la technique, Industrie du traitement de surface*, novembre 1998, 47 pp.
- [Richard 91] **Richard F. C., Bourg A. C. M.**, *Aqueous Geochemistry of Chromium: a review*, Water Research, vol. 25, n° 7, 1991, pp. 807-816.

[Rigaud 98] **Rigaud J., Girard L.-M.**, *Traitement de surface - Epuration des eaux*, Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse, SITS, 1998, 253 p.

[Rochaix 96] **Rochaix C.**, *Electrochimie, Thermodynamique – Cinétique*, Nathan, 1996, 239 pp.

[Roques 90] **Roques H.**, *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*, vol. 1 et 2, Lavoisier, 1990, 519 p, p.

[Rosenbrock 65] **Rosenbrock H.H.**, *An automatic method for finding the greatest or least value of a function*, The computer Journal, volume 3, 1965, pp. 175-184.

[Roux 01] **Roux J.-P.**, *[Physique] : Solubilité du CO₂*. Académie de Lyon, Liste Physique, Apr. 2001, <http://www2.ac-lyon.fr/mhonarc/physique/msg02229.mhmsg.->

[Schlautman 01] **Schlautman M. A., Ihnsup Han.**, *Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems*, Water research, Vol. 35, n° 6. pp 1534-1546, 2001.

[Schwitzgebel 92] **Schwitzgebel K.**, *Integrated process for cyanide and heavy metal removal from plating process waste stream*, US patent, Apr. 21, 1992.

[SESSI 11/04] **Sessi**, *La sous-traitance en chiffres – métaux, plastiques, caoutchouc, électronique – Edition 2004*, Midest 2004, ISSN 1625-1555, pp 12-13, nov. 2004, téléchargeable sur <http://www.industrie.gouv.fr/sessi/> (visitée mai 2005)

[SESSI 04/05] **Sessi**, *Enquête dépenses pour protéger l'environnement 2003*, éditée le 15 avril 2005, <http://www.industrie.gouv.fr/sessi/observat/chiffres/sessi/enquetes/antipol.htm> (visitée mai 2005)

[SESSI EAE03] **Sessi**, *Enquête annuelle d'entreprise 2003*, NAF: 285A, consultable sur <http://www.industrie.gouv.fr/sessi/> (visitée mai 2005)

[Shinsky 96] **Shinsky F.G.**, *Control of pH, The control handbook*, CRC Press, pp. 1205-1217, 1996

[Solvay Interlox 01] **Solvay Interlox Inc.**, *Les fiches signalétiques: Peroxyde d'hydrogène*, www.solvayinterlox.com.

[Staroswiecki 96] **Staroswiecki M., Cassar J.Ph.**, *Approche structurale pour la conception des systèmes de surveillance*, Ecole d'été d'Automatique de Grenoble (LAG-ENSIEG) : Surveillance des systèmes continus, Tome 1, sept.1996, 38 pp.

[Stephenson 98] **Stephenson R.L., Blackburn J.B.**, *The industrial wastewater systems handbook*, Lewis Publishers, 1998, 495 p.

[Struckul 92] **Struckul G. (ed.)**, *Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant*, Catalysis by metal complexes, Vol. 9, Kluwer Academic Publishers, 1992.

[Stumm 96] **Stumm W., Morgan J.J.**, *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd edition, Ed. John Wiley & Sons, 1996, 1022 p.

[Szafnicki 91] **Szafnicki K.**, *Système à base de connaissances pour l'identification des procédés*, Thèse de Doctorat, INP Grenoble, 1991.

[Szafnicki 3/05] **Szafnicki K., Narce C.**, *Aide à la détoxification des effluents aqueux*, Galvano-Organo, N°746, mars 2005, pp.22-23.

[Szafnicki 6/05] **Szafnicki K., Narce C., Bourgois J.**, *Toward an integrated tool for control, supervision and operator training –application to industrial wastewater detoxication plants*, Control Engineering Practice, June 2005, Vol. 13, Issue 6, pp. 729-738.

[Tschiri 94] **Tschiri, A.**, *Aktivchlor – Problemstoff im Gewässerschutz*, Oberflächen Werkstoffe, vol. 35 (1/2), 1994, pp.10-13.

[Vetter 92] **Vetter M.**, *Modélisation des données, Approche globale et orientée objets*, traduit de l'allemand(“*Aufbau betrieblicher Informationssysteme*”, 1991) par Baudraz F., Dunod Informatique, 1992, 494 pp.

[Van Lith 01] **Van Lith P.F., Witteveen H., Betlem B.H.L., Roffel B.**, *Multiple nonlinear parameter estimation using PI feedback control*, Control Engineering Practice, vol.9, 2001, pp 517-531.

[Van Luik 78] **Van Luik A. E., Jurinak J. J.**, *Equilibrium Chemistry of Heavy Metals in Concentrated Electrolyte Solution*, Chemical Modeling in aqueous systems, 1978, 28 pp.

[Virnig 96] **Virnig M. J., Mattison P. L., Wolfe G. A., Sierakoski J. M., Mackenzie M., Weerts K. E.**, *Process for the removal of toxic cyanide and heavy metal species from alkaline solutions*, US patent, Jun. 4, 1996.

[Volland 00] **Volland W.**, *Solubility of gases in liquids*, Online Introductory Chemistry, Nov. 2000, <http://www.scidiv.bcc.ctc.edu/wv/09/0009-006-henry.html>

[Weiner 75] **Weiner R.**, *Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux*, Eyrolles, 1975.

[Weisenberger 96] **Weisenberger S., Schumpe A.**, *Estimation of gas solubilities in salt solutions at temperatures from 273 K to 363 K*, AI Ch E Journal, Vol. 42, No. 1, pp. 298-300, 1996.

[Weisz 76] **Weisz H., Pantel S., Meiners W.**, *Eine thermometrisch-kinetisch Methode zur Bestimmung von Kupfer und Cyanid mit Hilfe der Kupfer-Katalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid*, Analytica Chimica Acta, 82, 1976, pp. 145-153.

[Williams 90] **Williams G.L., Rhinehart R.R., Riggs J.B.**, *In-line process-model-based control of wastewater pH using dual base injection*, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 29, (1990), pp 1254-1259.

[Winkel 92] **Winkel P.**, *Wasser und Abwasser: Behandlung und Kreislaufführung in der Galvanotechnik und Metallindustrie*, Leuze Verlag, (1992).

[Wright 91] **Wright R.A., Soroush M., Kravaris C.**, *Strong acid equivalent control of pH processes: an experimental study*, Ind. Eng. Chem. Res, vol. 30, (1991), pp 2437-2444.

[WTW 02] **WTW**, *Multi 340i pH / Dissolved oxygen / Conductivity measuring instrument, Operating manual*, 03/2002.

[www.confucius.org]

[www.gregorybraun.com] **Braun G.**, *Logiciel FxEdit* téléchargeable sur : www.gregorybraun.com/FxEdit.html ; dernière consultation de la page en septembre 2003

[www.sfc.fr] *Peroxyde d'hydrogène*, http://www.sfc.fr/Vignes/Vig3_h2o2.htm

[www.wikipedia.org] **Wikipédia, l'encyclopédie libre**,
Article : Dichotomie, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Dichotomie>,
dernière modification de la page 17 août 2004
Article : Méthode de Newton, http://fr.wikipedia.org/wiki/Méthode_de_Newton,
dernière modification de la page 30 août 2004

[Zumbrunn 2/69] **Zumbrunn J.-P.**, *l'Air liquide, Procédé de décyanurisation des eaux résiduaires*, Brevet d'invention, 10 février 1969.

[Zumbrunn 3/69] **Zumbrunn J.-P.**, *l'Air liquide, Procédé de détoxification des eaux résiduaires*, Brevet d'invention, 17 mars 1969.

[Zumbrunn 71] **Zumbrunn J.-P.**, *l'Air liquide, Epuration des eaux résiduaires cyanurées*, Chimie et Industrie – Génie Chimique, Vol. 104, N° 20, décembre 1971, pp. 2573-2584

[Zumbrunn 73] **Zumbrunn J.-P.**, *l'Air liquide, Nouvelles applications des produits peroxydés pour l'épuration des eaux résiduaires*, Informations Chimie, N° 124, octobre 1973, pp. 189-194.

ANNEXES

ANNEXE 1 : GRANDEURS SUPERVISEES A LA STATION D'EPURATION DE EDC	225
ANNEXE 2 : VARIABLES SUPERVISEES A LA STATION D'EPURATION DE TST	229
ANNEXE 3 : FICHIERS D'ARCHIVAGE DES ALARMES DE LA STATION D'EPURATION DE TST (EXTRAIT)	233
ANNEXE 4 : EXTRAIT D'UNE BASE DE DONNEES EDC APRES EXTRACTION	237
ANNEXE 5 : COURBES EXPERIMENTALES DE DILUTION DES BAINS DE TRAITEMENT D'UNE LIGNE D'ELECTRODEPOSITION EN CONTINU DE EDC	241
ANNEXE 6 : BASES DE DONNEES SUR LA DECROISSANCE DE LA CONCENTRATION EN PEROXYDE D'HYDROGENE EN DECYANURATION (EN MODE "BATCH") ET INTERPOLATION LINEAIRE D'ORDRE 1	247
ANNEXE 7 : IDENTIFICATION DE LA DECROISSANCE DE LA CONCENTRATION EN PEROXYDE D'HYDROGENE	253
ANNEXE 8 : TABLEAU DES CARACTERISTIQUES DE QUELQUES REACTIFS ACIDES-BASES INDUSTRIELS	255
ANNEXE 9 : EXEMPLE DE CALCUL PH : ECRITURE DU MODELE GENERAL "DEUX REACTIFS FAIBLES" POUR UN MELANGE ENTRE UN TRIACIDE (H_3PO_4), UNE DIBASE (Na_2CO_3), UN ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE (EFFLUENTS DE COMPOSITION INCONNUE)	259
ANNEXE 10 : CODE DU PROGRAMME RESPECTS SOUS MATLAB®	267

ANNEXE 11 : QUESTIONNAIRE POSE AUX ELEVES FA-ISTP POUR L'EVALUATION DU MODULE D'INITIATION UTILISANT L'OUTIL RESPECTS.....	299
ANNEXE 12 : REPONSES DES ELEVES FA-ISTP AU QUESTIONNAIRE POUR L'EVALUATION DU MODULE D'INITIATION UTILISANT L'OUTIL RESPECTS	303
ANNEXE 13 : QUESTIONNAIRE POSE AUX ELEVES PSI-ICM POUR L'EVALUATION DU MODULE DE FORMATION UTILISANT L'OUTIL RESPECTS.....	307
ANNEXE 14 : REPONSES DES ELEVES PSI-ICM AU QUESTIONNAIRE POUR L'EVALUATION DE LA FORMATION UTILISANT L'OUTIL RESPECTS.....	311
ANNEXE 15 : RESULTATS DE SIMULATION : TEST DE PERFORMANCES ET CONSOMMATIONS EN FONCTION DU TYPE DE REGULATION (INDUSTRIELLE, P, PI). DONNEES DU MOIS DE JANVIER 2001 (BASES DE DONNEES EDC).....	315

ANNEXE 1 :
GRANDEURS SUPERVISEES A LA
STATION D'EPURATION DE EDC

: Grandeurs utilisées pour la modélisation et la simulation des procédés chimiques de détoxication

Paramètre mesuré	nom	unité	période de mesure	période d'échantillonnage
PH DECYANURATION	PHLU1		24:00:00	00:00:10
VALEUR PEROXYDE	PHLU2		24:00:00	00:00:10
PH NEUTRALISATION	PHLU3		24:00:00	00:00:10
PH EFFLUENTS ALCALINS	PHLU4		24:00:00	00:00:10
PH EFFLUENTS ACIDES	PHLU5		24:00:00	00:00:10
TEMPERATURE SOUDE	TEMPLU	deg	24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH DECYANURATION (SOUDE)	CONP1		24:00:00	00:00:10
PH MINI DECYANURATION (SOUDE)	MINP1		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PEROXYDE	CONP2		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE MINI PEROXYDE DECYANURATION	MINP2		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH NEUTRALISATION (ACIDE)	CONP3		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH MAXI NEUTRALISATION (ACIDE)	MAXP3		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH MINI NEUTRALISATION (SOUDE)	MINP4		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE TEMPERATURE MINI SOUDE	MINTE	deg	24:00:00	00:00:10
CONSIGNE TEMPERATURE MAXI SOUDE	MAXTE	deg	24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH DECYANURATION (CO2)	CONCO2		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE MAXI DECYANURATION (CO2)	MAXCO2		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH NEUTRAL SOUDE	CONP4		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH FINAL SOUDE	CONP7		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH EFF ACIDE CO2	CONP8		24:00:00	00:00:10
DEBIT ENTREE	DEBE_LU	m3/H	24:00:00	00:00:10
CONSIGNE MAX PEROXYDE DECYANURATION	MAXP2		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE MAX PH EFF ACIDE	MAXP5		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE MAX PH CONTROLE FINAL	MAXP7		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH MINI EFF ACIDE	MINP5		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH MINI NEUTRAL ACIDE	MINP6		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH MINI CONTROLE FINAL	MINP7		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH MINI EFF ALCALIN	PHMIN		24:00:00	00:00:10
CONSIGNE PH MAXI EFF ALCALIN	PHMAX		24:00:00	00:00:10
TEMPERATURE EAU CONTROLE FINAL	TEMPLU1	deg	24:00:00	00:00:10
MARCHE AGITATEUR DECYANURATION	CRAG1		24:00:00	00:00:10
MARCHE AGITATEUR	CRAG2		24:00:00	00:00:10

NEUTRALISATION

MARCHE AGITATEUR				
PREPARATION FLOCULATION	CRAG3		24:00:00	00:00:10
MARCHE AGITATEUR				
FLOCULATION	CRAG4		24:00:00	00:00:10
Paramètre mesuré	nom	unité	période de mesure	période d'échantillonnage
MARCHE AGITATEUR				
CONCENTRATEUR	CRAG5		24:00:00	00:00:10
MARCHE AGITATEUR PREPA				
CHLORURE CALCIUM	CRAG6		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE BAINS USES				
ACIDES	CRBU1		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE BAINS USES				
ACLALINS CYANURES	CRBU2		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE PD10 SOUDE NEUTRAL	CRpd10		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE 1 ACIDES	CRP1		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE 2 ACIDES	CRP2		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE 3 BASES	CRP3		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE 4 BASES	CRP4		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE 5 FS	CRP5		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE 6 FILTRES A SABLE	CRP6		24:00:00	00:00:01
MARCHE POMPE 7 LAGUNES	CRP7		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE 8 LAGUNES	CRP8		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE CHAUX	CRPCH		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE DOSEUSE 1 SOUDE DECYAN	CRPD1		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE DOSEUSE 3 H2O2 DECYAN	CRPD3		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE DOSEUSE 4 H2O2 DECYAN	CRPD4		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE DOSEUSE 5 SULFURIQUE NEUTRAL	CRPD5		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE DOSEUSE 6 ACIDE EFF ALCALIN	CRPD6		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE DOSEUSE 7 FLOCULANT	CRPD7		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE DOSEUSE 8 FLOCULANT	CRPD8		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE LAVAGE FILTRE	CRPFS		24:00:00	00:00:10
MARCHE POMPE CIRCULATION CO2	CRcircul		24:00:00	00:00:10
REGENERATION EAU DEIO	DF5		24:00:00	00:00:10
PH FINAL	PHLU6		24:00:00	00:00:10
TEMPERATURE FINAL	TEMLU1	deg	24:00:00	00:00:10
DEBIT FILTRES A SABLE	deblu	m3/H	24:00:00	00:00:10
Temperature Peroxyde	TEMP_H2O2	deg	24:00:00	00:00:10
Temperature Maxi Peroxyde	MAX_H2O2	deg	24:00:00	00:30:00
Temperature Mini Peroxyde	MIN_H2O2	deg	24:00:00	00:30:00
Bit enregistrement des consignes	save_cons		24:00:00	00:30:00
SEUIL DE CHANGEMENT DES FILTRES A SABLE	CHGFLT	m3/H	24:00:00	00:00:10
MARCHE SURPRESSEUR	CRSUP		24:00:00	00:00:10

ANNEXE 2 :
VARIABLES SUPERVISEES A LA
STATION D'EPURATION DE TST

			439	0.01	600
			649	544	600
			650	166	600
			651	166544	600
Identifiant	Mesure	Secondes	431	325	900
431	328	0	434	6.85	900
428	2.1	0	444	20.18	900
433	8.85	0	442	0.01	900
444	2.25	0	441	0.25	900
443	17.58	0	433	9	900
429	347	0	436	7.24	900
432	3.95	0	438	8.7	900
438	8.67	0	440	2.64	900
440	0.01	0	432	4.01	900
441	20.19	0	428	2.1	900
434	6.84	0	429	347	900
442	0.02	0	430	12.1	900
435	952	0	435	951	900
430	12.1	0	437	255	900
436	7.25	0	439	0.01	900
437	255	0	443	17.49	900
439	0.01	0			
649	542	0			
650	166	0			
651	166542	0			
431	325	300			
433	8.88	300			
444	14.3	300			
443	17.69	300			
436	7.24	300			
429	347	300			
440	2.67	300			
442	0.02	300			
438	8.7	300			
441	20.25	300			
428	2.09	300			
434	6.84	300			
430	12.1	300			
432	4.11	300			
435	951	300			
437	255	300			
439	0.01	300			
434	6.84	600			
444	18.99	600			
443	17.66	600			
436	7.25	600			
440	2.65	600			
442	0.02	600			
431	325	600			
435	951	600			
441	0.25	600			
433	9.08	600			
430	12.09	600			
428	2.1	600			
429	347	600			
432	4.11	600			
437	255	600			
438	8.7	600			

ANNEXE 3 :
FICHIERS D'ARCHIVAGE DES
ALARMES DE LA STATION
D'EPURATION DE TST (EXTRAIT)

Quelques exemples d'alarmes possibles

Niveau 1 : approvisionnement (voyant lumineux bleu)

Niveau 2 : secondaire (voyant lumineux orange + alarme sonore)

Niveau 3 : important (voyant lumineux rouge + alarme sonore)

Désignation	Causes possibles	Cibles concernées	Niveau de gravité
Niveau approvisionnement	• Cuve presque vide • Détecteur et/ou raccordement électrique défectueux	Stockages des réactifs : - acide sulfurique, - lessive de soude, - bisulfite de sodium, - eau de javel, - lait de chaux, - coagulant, - flocculant.	1
Niveau haut alarme	• Cuve pleine • Détecteur et/ou raccordement électrique défectueux	Stockages réactifs, stockages bains usés, stockages rinçages, stockage eaux de sols, reprise eaux décantées.	2
Défaut pH trop bas	• Points de consigne mal ajustés • Pompe doseuse réactif basique arrêtée ou pompe doseuse réactif acide en marche forcée • Effluent à traiter trop acide • Electrode pH encrassée ou cassée	Déchromatation, décyanuration, coagulation, précipitation.	2
Défaut pH trop haut	• Points de consigne mal ajustés • Pompe doseuse réactif acide arrêtée ou pompe doseuse réactif basique en marche forcée • Effluent à traiter trop alcalin • Electrode pH encrassée ou cassée	Déchromatation, coagulation, précipitation.	2
Alarme rétention	• Débordement de la cuve de stockage • Fuites au niveau de la cuve, des pompes, des tuyauteries • Détecteur et/ou raccordement électrique défectueux	Stockages réactifs, stockages bains usés, stockages rinçages, stockage eaux de sols, reprise eaux décantées.	3
Défaut pH final		Contrôle final	3
Défaut mesure	Absence de signal analogique vers l'automate	Toutes variables de supervision	3

Exemple d'alarmes archivées

START_SEC	END_TIME	ACK_NAME	SEVERITY	TEXT	Correspondance date début	Correspondance date fin
1000432141	1000441169	OPE	20	Débit bas pompe PC314-02	14/09/2001 01:49:01	14/09/2001 04:19:29
1000458860	1000459462	OPE	10	Niveau haut alarme Preparat. de floculant	14/09/2001 09:14:20	14/09/2001 09:24:22
1000969833	1000970019	OPE	20	Pression haute filtre presse	20/09/2001 07:10:33	20/09/2001 07:13:39
1001408703	1001410613	OPE	20	pH dechromatation trop haut	25/09/2001 09:05:03	25/09/2001 09:36:53
1001563287	1001566777	OPE	20	Defaut rH decyanuration trop bas	27/09/2001 04:01:27	27/09/2001 04:59:37
1001565213	1001567325	OPE	20	Niveau haut alarme stock.rincages cyanur	27/09/2001 04:33:33	27/09/2001 05:08:45
1001567373	1001567639	OPE	20	Defaut rH decyanuration trop bas	27/09/2001 05:09:33	27/09/2001 05:13:59
1001567624	1001567636	OPE	30	Defaut mesure rH decyanuration	27/09/2001 05:13:44	27/09/2001 05:13:56
1001568643	1001569324	OPE	20	Defaut rH decyanuration trop bas	27/09/2001 05:30:43	27/09/2001 05:42:04

Remarques :

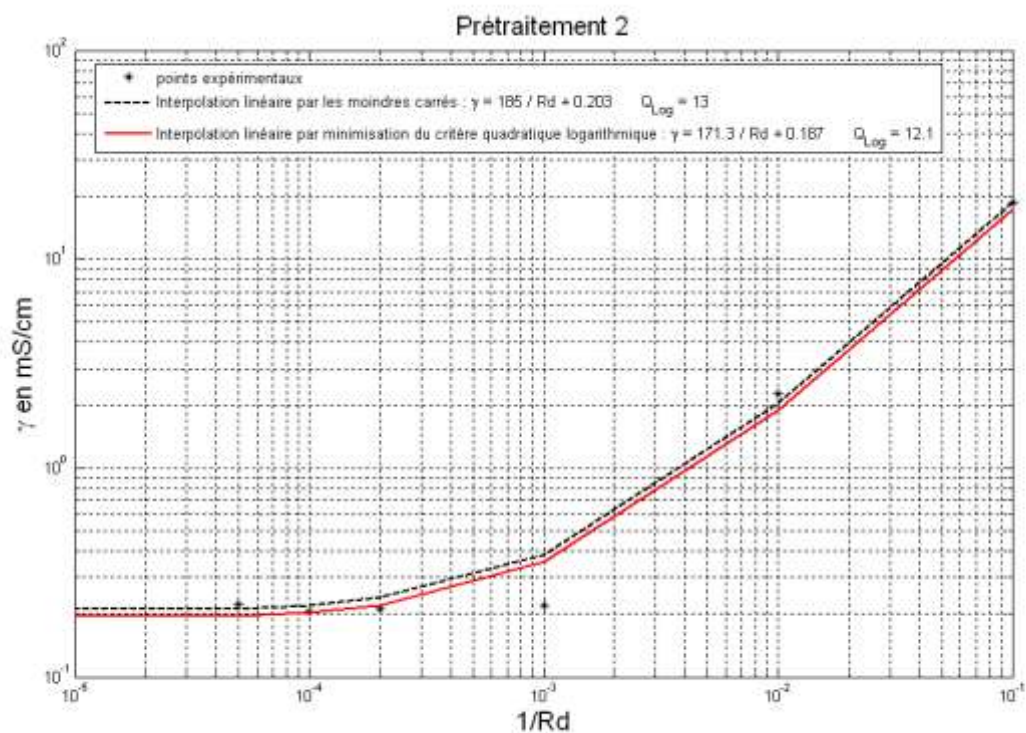
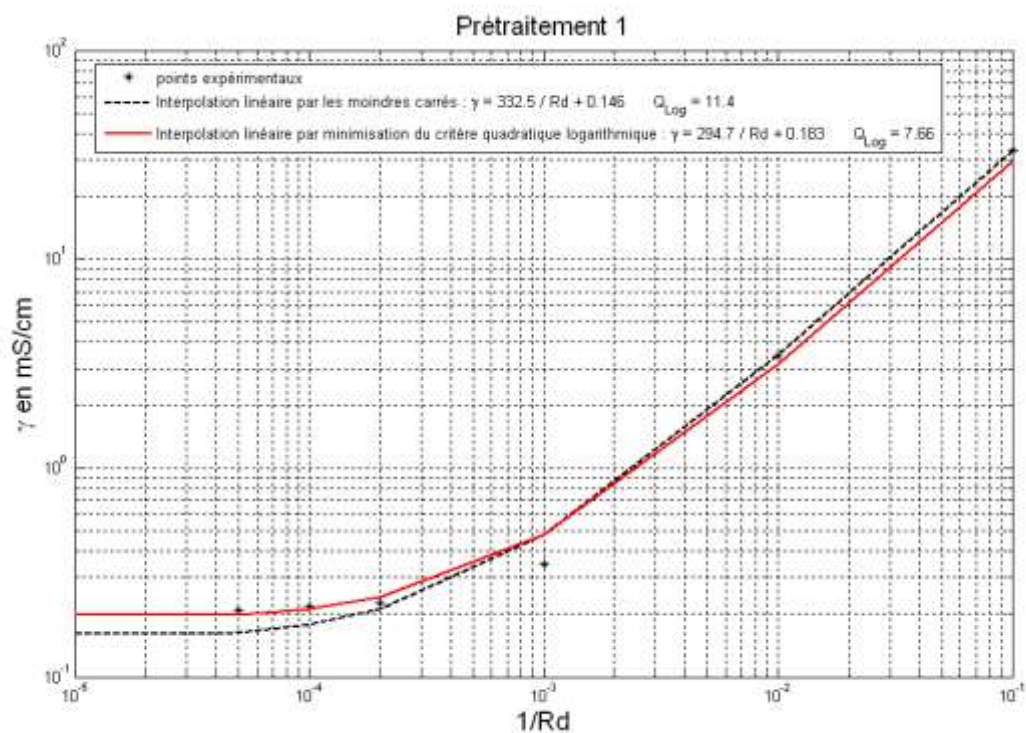
“ACK_NAME” exprime le mode d’acquiescement de l’alarme (en général effectué manuellement par l’opérateur : “OPE”)

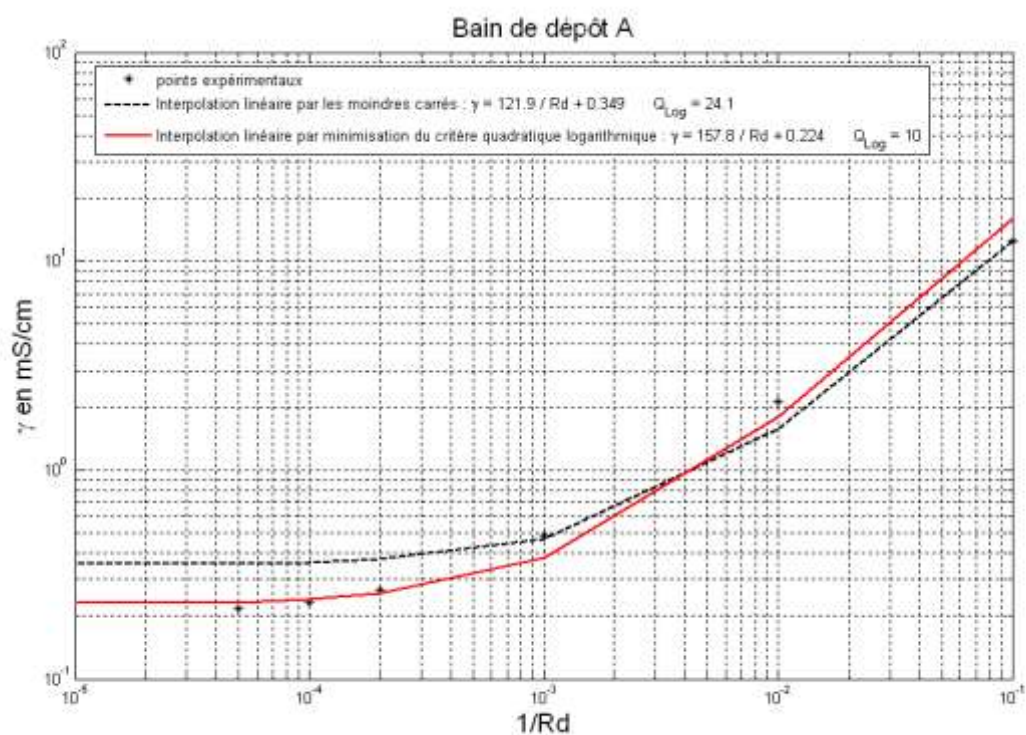
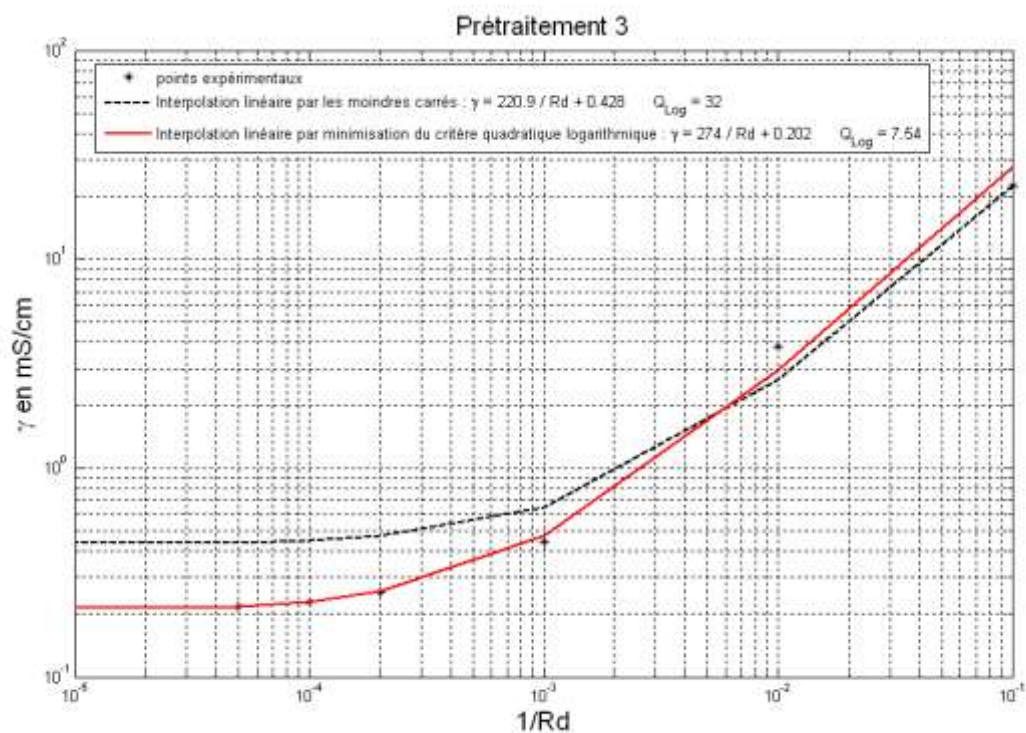
“SEVERITY” exprime le niveau de gravité ($\times 10$)

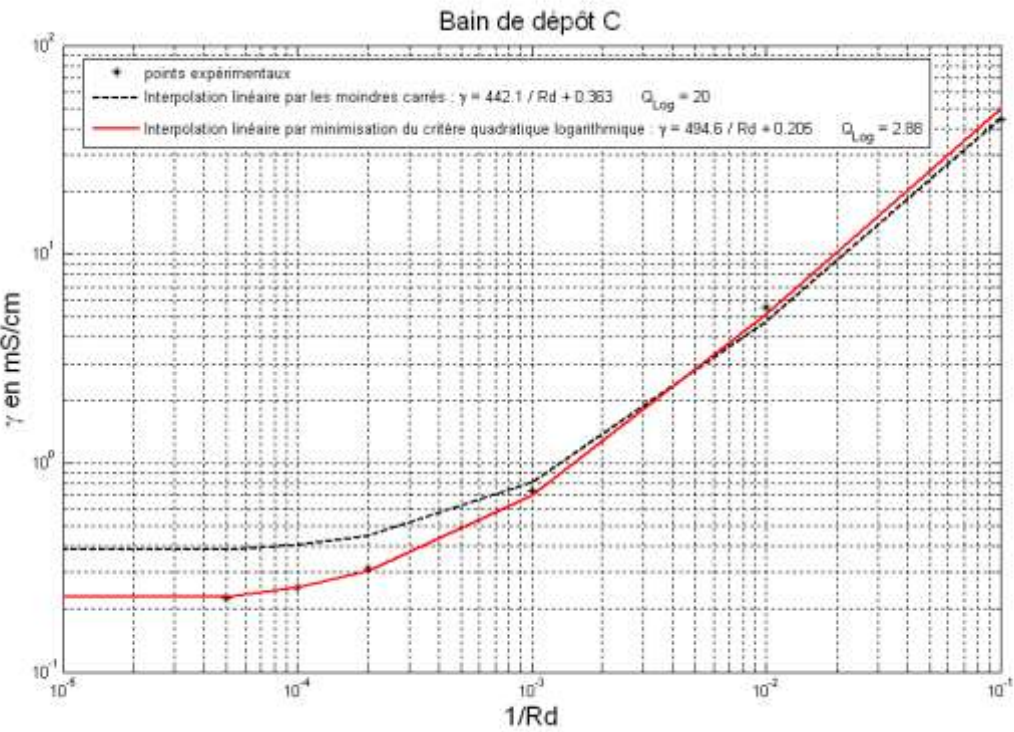
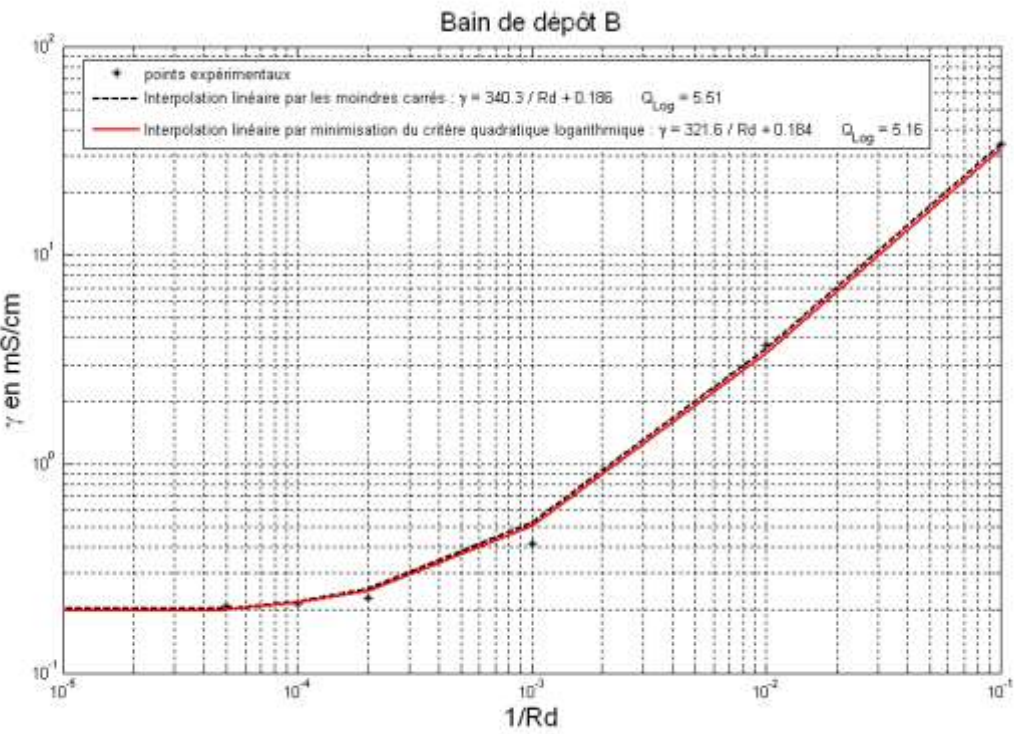
ANNEXE 4 :
EXTRAIT D'UNE BASE DE DONNEES
EDC APRES EXTRACTION

CRP1	CRP2	MAXP5	PHU5	CRP3	CRP4	CRP6	PHU4	PHMAX	PHMIN	CONC02	COMP1	CRPD1	MAXC02	MINP1	PHU1	MAXP3	COMP3	CRPD10	CRPD5	CONP4	MINP4	PHU3	COMP2	CRPD3	CRPD4	MINP2	PHU2
1	0	168	204	1	0	0	9.17	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.19	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.57	110	0	0	80	116
1	0	168	205	1	0	0	9.17	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.2	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.54	110	1	0	80	109
1	0	168	205	1	0	0	9.17	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.19	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.59	110	0	0	80	104
1	0	168	204	1	0	0	9.17	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.2	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.59	110	0	0	80	101
1	0	168	205	1	0	0	9.16	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.18	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.59	110	1	0	80	96
1	0	168	205	1	0	0	9.15	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.17	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.68	110	1	0	80	91
1	0	168	204	1	0	0	9.15	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.15	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.59	110	0	0	80	96
1	0	168	204	1	0	0	9.14	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.14	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.56	110	1	0	80	101
1	0	168	204	1	0	0	9.14	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.13	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.57	110	0	0	80	105
1	0	168	205	1	0	0	9.14	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.14	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.55	110	0	0	80	114
1	0	168	204	1	0	0	9.14	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.13	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.68	110	0	0	80	115
1	0	168	204	1	0	0	9.13	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.12	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.72	110	0	0	80	117
1	0	168	204	1	0	0	9.12	12.5	5.5	9.5	9.1	1	10.5	8.1	9.1	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.64	110	0	0	80	129
1	0	168	204	1	0	0	9.12	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.1	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.63	110	0	0	80	130
1	0	168	204	1	0	0	9.12	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.1	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.68	110	0	0	80	131
1	0	168	205	1	0	0	9.12	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.2	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.61	110	0	0	80	130
1	0	168	204	1	0	0	9.11	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.1	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.6	110	0	0	80	123
1	0	168	205	1	0	0	9.1	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.5	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.65	110	0	0	80	122
1	0	168	205	1	0	0	9.1	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.59	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.6	110	0	0	80	113
1	0	168	204	1	0	0	9.1	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.66	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.56	110	0	0	80	107
1	0	168	205	1	0	0	9.1	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.66	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.62	110	0	0	80	105
1	0	168	204	1	0	0	9.09	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.58	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.74	110	0	0	80	103
1	0	168	205	1	0	0	9.08	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.5	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.67	110	1	0	80	104
1	0	168	204	1	0	0	9.07	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.55	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.65	110	0	0	80	101
1	0	168	204	1	0	0	9.07	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.55	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.63	110	0	0	80	101
1	0	168	205	1	0	0	9.07	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.47	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.64	110	1	0	80	89
1	0	168	205	1	0	0	9.06	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.36	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.58	110	1	0	80	91
1	0	168	204	1	0	0	9.05	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.39	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.54	110	0	0	80	102
1	0	168	205	1	0	0	9.05	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.39	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.65	110	1	0	80	105
1	0	168	205	1	0	0	9.05	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.36	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.58	110	0	0	80	105
1	0	168	205	1	0	0	9.05	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.36	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.5	110	0	0	80	114
1	0	168	205	1	0	0	9.03	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.38	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.51	110	0	0	80	122
1	0	168	204	1	0	0	9.03	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.38	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.52	110	0	0	80	125
1	0	168	205	1	0	0	9.03	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.41	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.6	110	0	0	80	133
1	0	168	205	1	0	0	9.03	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.43	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.76	110	0	0	80	133
1	0	168	205	1	0	0	9.02	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.43	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.72	110	0	0	80	132
1	0	168	205	1	0	0	9.01	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.38	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.84	110	0	0	80	135
1	0	168	204	1	0	0	9.01	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.38	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.8	110	0	0	80	130
1	0	168	204	1	0	0	9	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.36	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.8	110	0	0	80	128
1	0	168	205	1	0	0	9	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.35	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.72	110	0	0	80	131
1	0	168	205	1	0	0	8.99	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.39	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.69	110	0	0	80	126
1	0	168	204	1	0	0	8.99	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.4	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.71	110	0	0	80	117
1	0	168	205	1	0	0	8.98	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.39	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.62	110	0	0	80	117
1	0	168	205	1	0	0	8.98	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.36	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.65	110	0	0	80	122
1	0	168	204	1	0	0	8.98	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.38	10.8	9.8	1	0	118	8.8	9.63	110	0	0	80	122
1	0	168	205	1	0	0	8.97	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.33	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.62	110	0	0	80	117
1	0	168	205	1	0	0	8.97	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.33	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.69	110	0	0	80	117
1	0	168	205	1	0	0	8.96	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.3	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.67	110	0	0	80	113
1	0	168	205	1	0	0	8.96	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.29	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.62	110	0	0	80	111
1	0	168	205	1	0	0	8.96	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.28	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.64	110	0	0	80	113
1	0	168	205	1	0	0	8.94	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.29	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.61	110	0	0	80	116
1	0	168	205	1	0	0	8.93	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.28	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.62	110	0	0	80	117
1	0	168	205	1	0	0	8.93	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.27	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.57	110	0	0	80	112
1	0	168	205	1	0	0	8.93	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.24	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.73	110	0	0	80	109
1	0	168	205	1	0	0	8.93	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.22	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.68	110	0	0	80	105
1	0	168	205	1	0	0	8.92	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.26	10.8	9.8	0	0	118	8.8	9.67	110	0	0	80	108
1	0	168	205	1	0	0	8.91	12.5	5.5	9.5	9.1	0	10.5	8.1	9.23	10.8	9.8	0</									

ANNEXE 5 :
COURBES EXPERIMENTALES DE
DILUTION DES BAINS DE
TRAITEMENT D'UNE LIGNE
D'ELECTRODEPOSITION EN CONTINU
DE EDC







**Tableau récapitulatif des interpolations linéaires de $\gamma = f\left(\frac{1}{Rd}\right)$
en vue de la constitution d'un abaque de dilution**

Traitement	Moindres Carrés		Minimisation de Q_{Log}	
	Equation (γ en mS/cm)	Q_{Log}	Equation (γ en mS/cm)	Q_{Log}
Prétraitement 1	$\gamma_1 = \frac{332,5}{Rd} + 0,146$	11,4	$\gamma_1 = \frac{294,7}{Rd} + 0,183$	7,66
Prétraitement 2	$\gamma_2 = \frac{185,0}{Rd} + 0,203$	13	$\gamma_2 = \frac{171,3}{Rd} + 0,187$	12,1
Prétraitement 3	$\gamma_3 = \frac{220,9}{Rd} + 0,428$	32	$\gamma_3 = \frac{274,0}{Rd} + 0,202$	7,54
Dépôt A	$\gamma_A = \frac{121,9}{Rd} + 0,349$	24,1	$\gamma_A = \frac{157,8}{Rd} + 0,224$	10
Dépôt B	$\gamma_B = \frac{340,3}{Rd} + 0,186$	5,51	$\gamma_B = \frac{321,6}{Rd} + 0,184$	5,16
Dépôt C	$\gamma_C = \frac{442,1}{Rd} + 0,363$	20	$\gamma_C = \frac{494,6}{Rd} + 0,205$	2,88

ANNEXE 6 :

BASES DE DONNEES SUR LA

DECROISSANCE DE LA

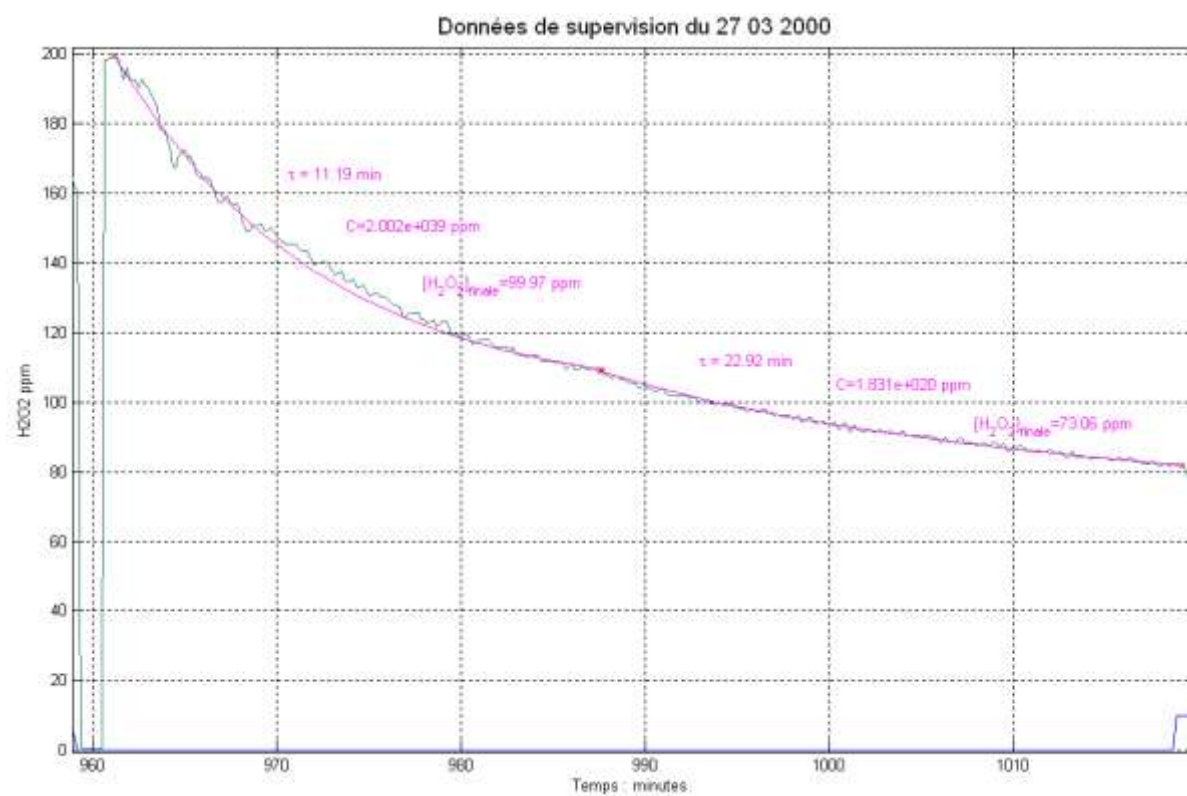
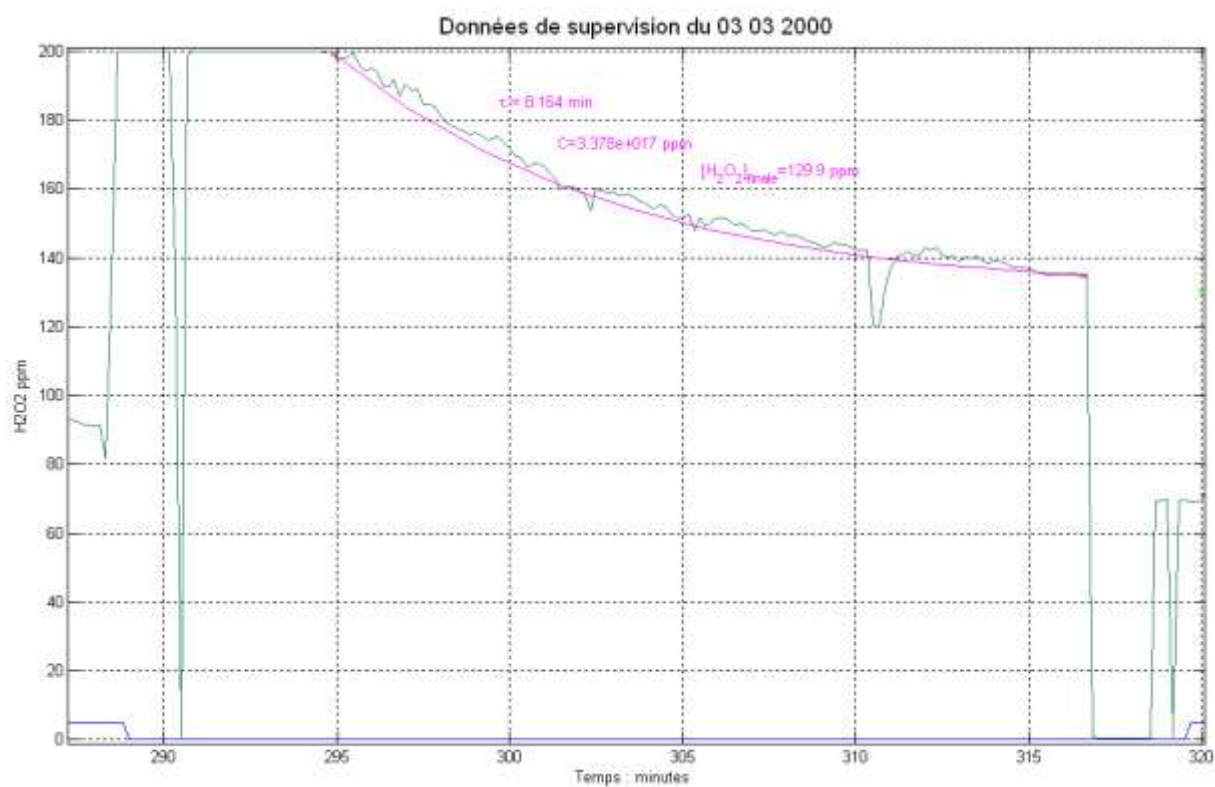
CONCENTRATION EN PEROXYDE

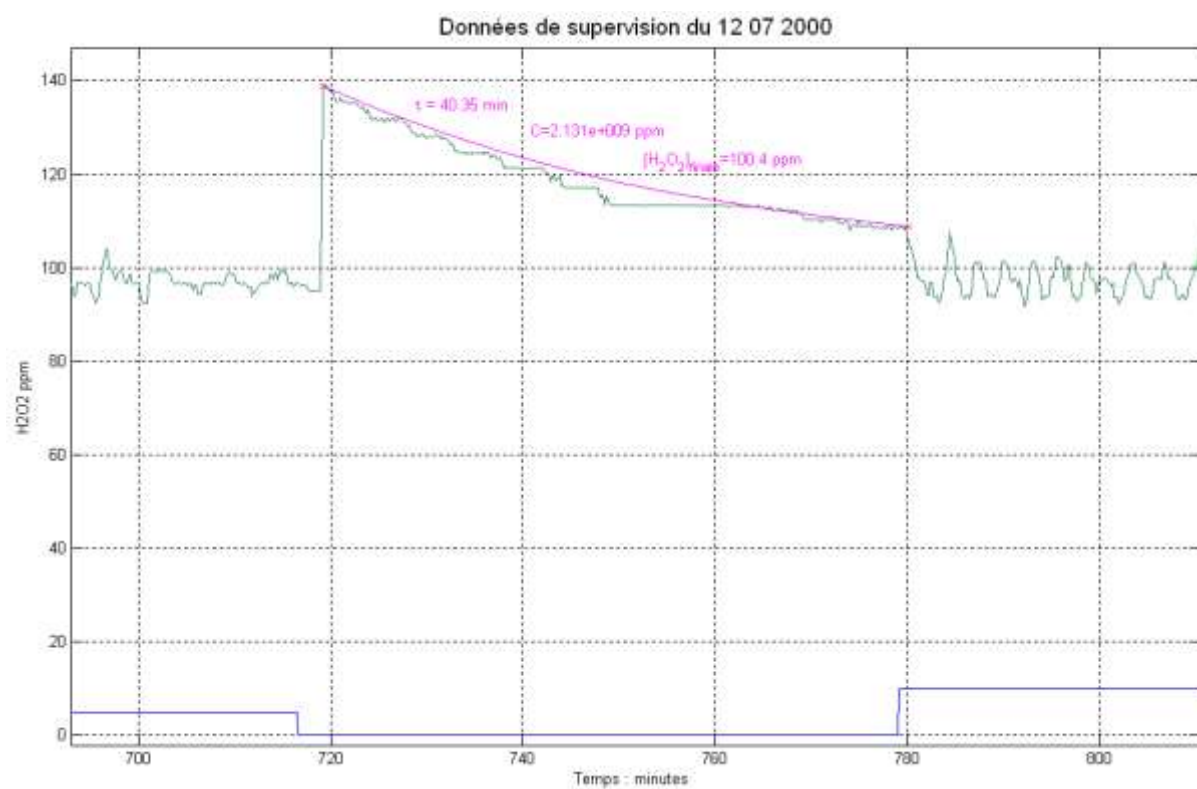
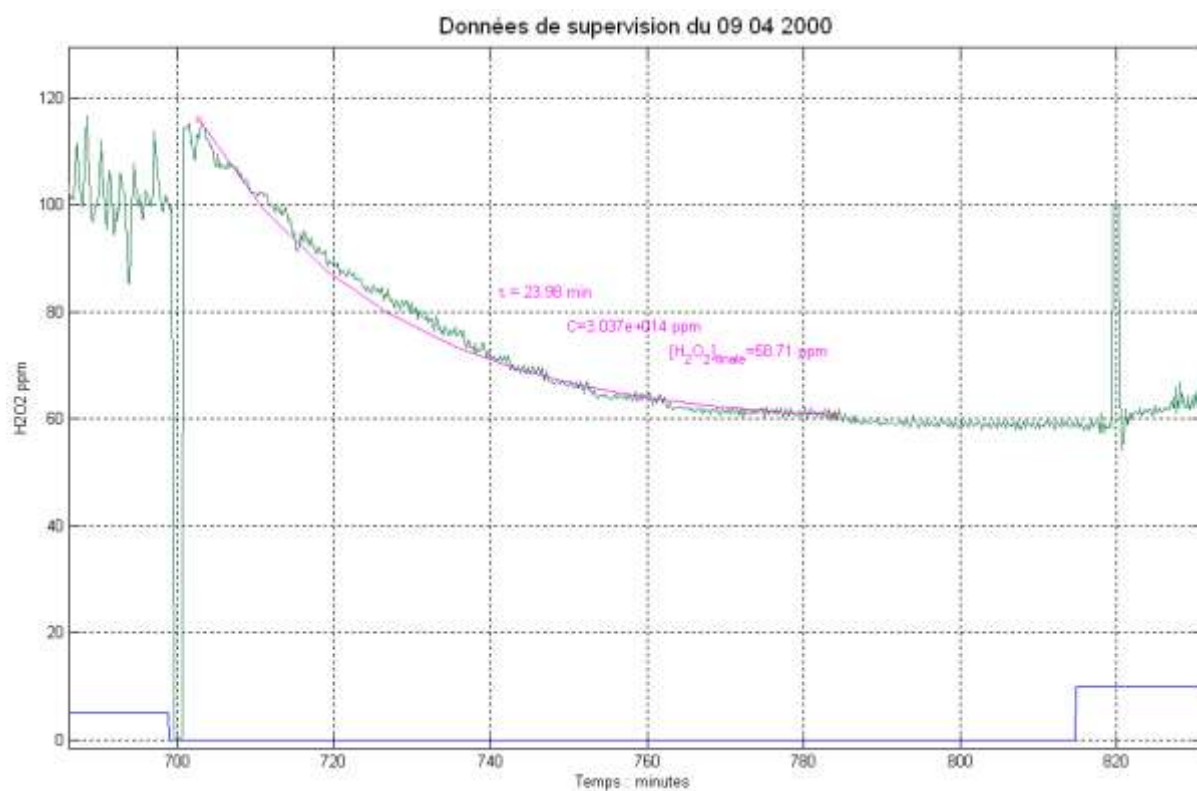
D’HYDROGENE EN DECYANURATION

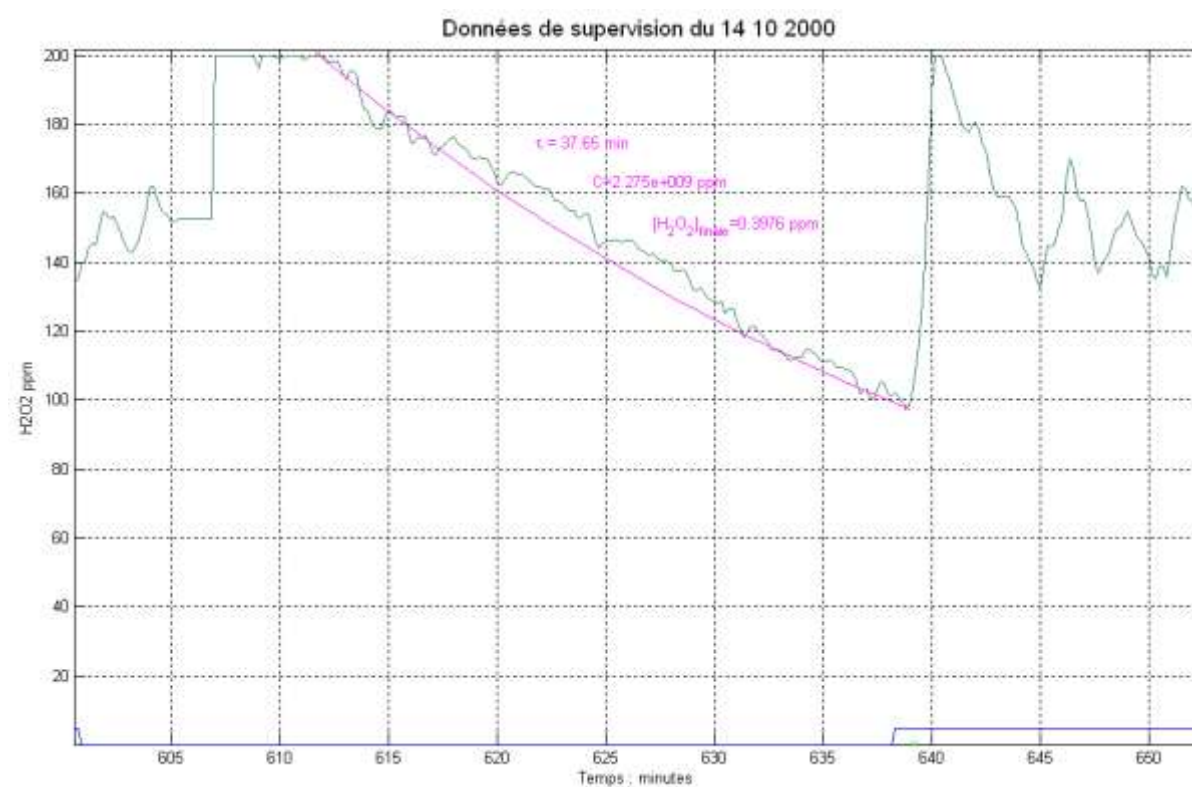
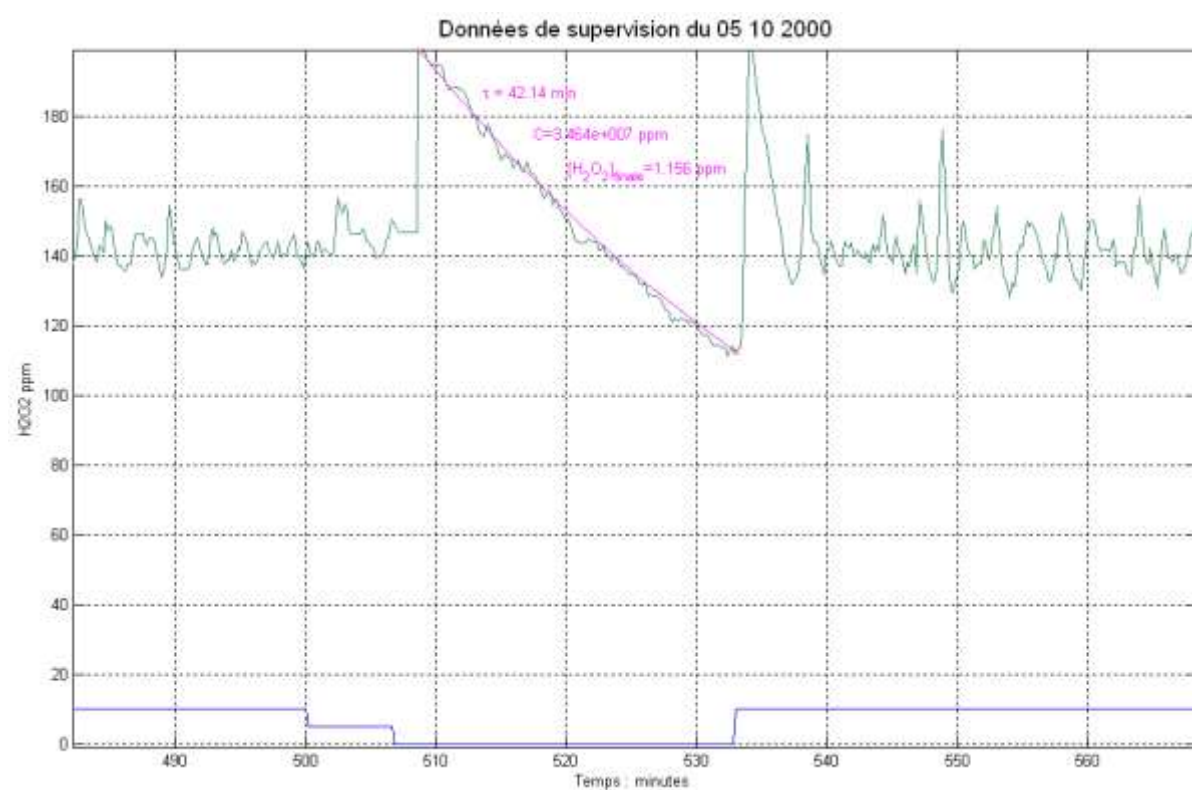
(EN MODE “BATCH”) ET

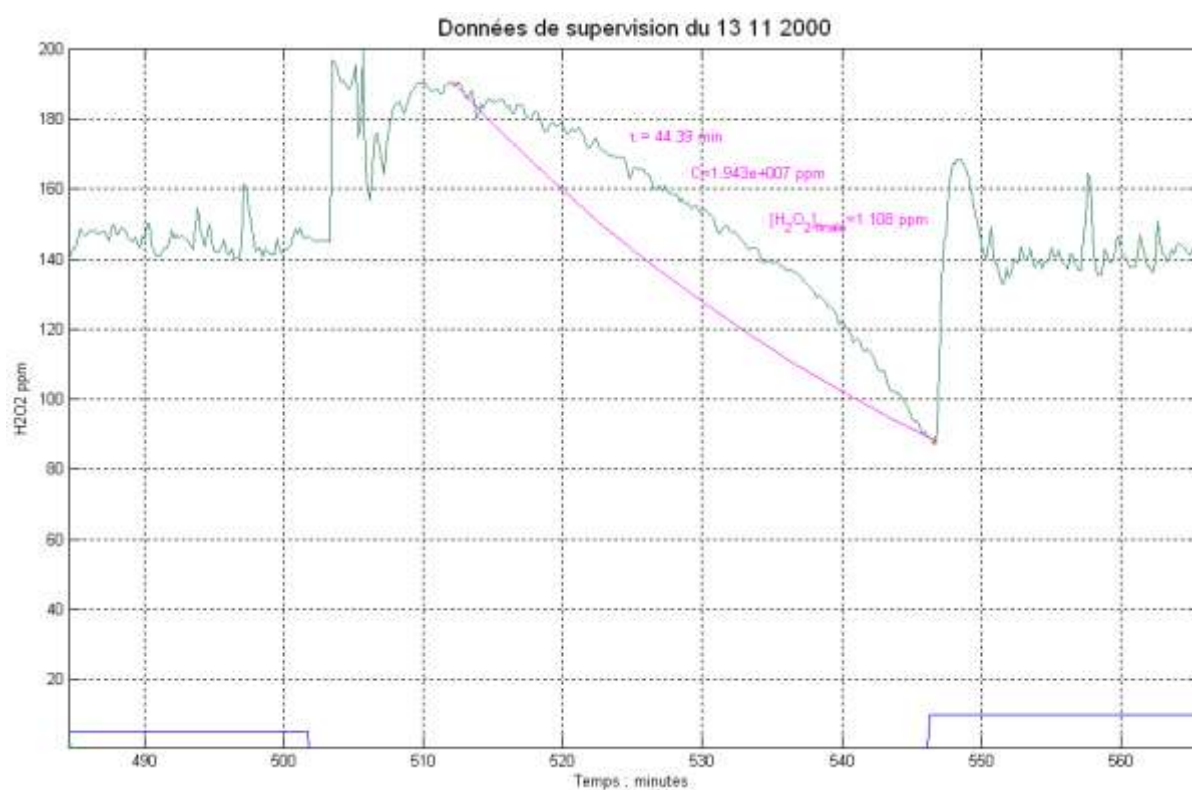
INTERPOLATION LINEAIRE

D’ORDRE 1









ANNEXE 7 :

IDENTIFICATION DE LA DECROISSANCE DE LA CONCENTRATION EN PEROXYDE D'HYDROGENE

$$[H_2O_2]_t = C \cdot e^{\frac{-t}{\tau}} + [H_2O_2]_{finale}$$

Date	τ (min)	C (ppm)	$[H_2O_2]_{finale}$ (ppm)
03/03/2000	8,16	$3,38 \cdot 10^{17}$	129,9
27/03/2000	11,19	$2 \cdot 10^{39}$	100
01/11/2001	17,4	$2,58 \cdot 10^{14}$	65,2
27/03/2000	22,92	$1,8 \cdot 10^{20}$	73,1
09/04/2000	23,98	$3,04 \cdot 10^{14}$	58,7
14/10/2000	37,65	$2,28 \cdot 10^9$	0,4
12/07/2000	40,35	$2,13 \cdot 10^9$	100,4
05/10/2000	42,14	$3,46 \cdot 10^7$	1,2
13/11/2001	44,39	$1,94 \cdot 10^7$	1,1

ANNEXE 8 :
TABLEAU DES CARACTERISTIQUES
DE QUELQUES REACTIFS
ACIDES-BASES INDUSTRIELS

	Réactif (%w/w)	Formule	Densité	Masse molaire (g/mol)	Molarité (mol/L)	pKa	Prix (€/L)	Prix (€/kg)
Acides Forts	Acide Chlorhydrique 37%	HCl	1,17	36,46	11,87	[-6,1]	0,133	
	Acide Sulfurique 98%	H ₂ SO ₄	1,84	98,08	18,38	[-3 ; 1,99]	0,228	
	Acide Nitrique 65%	HNO ₃	1,42	63,02	14,65	[-1,38]	0,264	
Acides Faibles	Acide carbonique	CO ₂ , H ₂ O	gaz	44,01		[6,36 ; 10,33]		
	Acide Phosphorique 84%	H ₃ PO ₄	1,71	98	14,66	[2,15 ; 7,2 ; 12,38]	0,43	
	Acide Acétique 96%	CH ₃ COOH	1,05	60,05	16,79	[4,76]	0,185	
	Acide Formique 95%	HCOOH	1,246	46,03	25,72	[3,75]	0,154	
Bases Fortes	Soude 50%	NaOH	1,53	40,01	19,12	[14,77]	0,156	
	Potasse 45%	KOH	1,5	56,11	12,03	[16,5]	0,229	
	Chaux éteinte 95%	Ca(OH) ₂	solide	74,09		[12,8 ; 12,8]		0,219
Base Faible	Ammoniaque 30%	NH ₃	0,88	17,03	15,50	[9,24]	0,236	

ANNEXE 9 :

EXEMPLE DE CALCUL PH : ECRITURE

DU MODELE GENERAL “DEUX

REACTIFS FAIBLES” POUR UN

MELANGE ENTRE UN TRIACIDE

(H₃PO₄), UNE DIBASE (Na₂CO₃), UN

ACIDE FORT ET UNE BASE FORTE

(EFFLUENTS DE COMPOSITION

INCONNUE)

Problème :

Déterminons le pH d'un mélange formé à partir des quatre solutions suivantes :

- Un effluent acide (assimilé à un monoacide fort) de $\text{pH}_A=4$;
- Un effluent basique (assimilé à une monobase forte) de $\text{pH}_B=11,5$;
- Un réactif acide faible (H_3PO_4 84% w/w) ;
- Un réactif basique faible ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$ 99% w/w, en poudre).

Le mélange est effectué dans un réacteur agité de volume $V = 8 \text{ m}^3$. Il contient V_A volume d'effluent acide et V_B volume d'effluent basique (ratio $V_A:V_B$ égal à 1:2 en moyenne et les volumes des réactifs injectés sont négligeables devant le volume du réacteur).

V_a (L) volume d'acide phosphorique et m_b (g) de carbonate de sodium ont été injectés.

Définitions :

Un acide fort est entièrement dissocié, donc $C_A = \frac{V_A}{V} 10^{-\text{pH}_A}$ (en mol/L).

Une base forte est entièrement dissociée, donc $C_B = \frac{V_B}{V} 10^{\text{pH}_B-14}$ (en mol/L)

Considérons R_1 l'acide phosphorique (H_3PO_4) :

- c'est un triacide donc $n_1=3$,
- ses constantes d'acidité sont $\lambda_1=10^{-2,12}$; $\lambda_2=10^{-7,21}$; $\lambda_3=10^{-12,67}$
- sa densité $d=1,71$ à 20°C , sa masse molaire $M_a=98 \text{ g/mol}$
- sa concentration dans le mélange $C_a = \frac{V_a}{V} \left(\frac{d \times 84\%}{M_a} \right)$

Considérons R_2 le carbonate de sodium hydraté ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 10\text{H}_2\text{O}$) :

- c'est une dibase donc $n_2=2$,
- ses constantes d'acidité sont $\varphi_1=10^{-6,37}$; $\varphi_2=10^{-10,25}$
- sa masse molaire $M_b=286 \text{ g/mol}$
- sa concentration dans le mélange $C_b = \frac{m_b}{V \cdot M_b}$

D'après Eq. 55, l'équation du modèle de calcul de la concentration en ions H_3O^+ dans le mélange est un polynôme de degré $n_1+n_2+2=7$.

D'après le Tableau 8, $C_I = C_B - C_A$

$$\text{Application numérique : } C_I = \frac{2}{3}10^{-2,5} - \frac{1}{3}10^{-4} = 2,075.10^{-3} \text{ mol/L}$$

D'après le Tableau 9, $C_{R_1} = -C_a$ et $C_{R_2} = C_b$

$$\text{Applications numériques : } C_{R_1} = -\frac{V_a}{8.10^3} \left(\frac{1,71.10^3 \times 84.10^{-2}}{98} \right) = -1,8.10^{-3} V_a \text{ (en mol/L)}$$

$$\text{et } C_{R_2} = \frac{m_b}{8.10^3 \times 286} = 4,37.10^{-7} m_b \text{ (en mol/L)}$$

$$\text{D'après Eq. 57, } P = \begin{bmatrix} 1 \\ \lambda_1 \\ \lambda_1 \lambda_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} 1 & \varphi_1 & \varphi_1 \varphi_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \varphi_1 & \varphi_1 \varphi_2 \\ \lambda_1 & \lambda_1 \varphi_1 & \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 & \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 & \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 \end{bmatrix}$$

$$\text{Application numérique : } P = \begin{bmatrix} 1 & 4,27.10^{-7} & 2,4.10^{-17} \\ 7,59.10^{-3} & 3,24.10^{-9} & 1,82.10^{-19} \\ 4,68.10^{-10} & 2.10^{-16} & 1,12.10^{-26} \\ 10^{-22} & 4,27.10^{-29} & 2,4.10^{-39} \end{bmatrix}$$

D'après Eq. 58,

$$M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ \lambda_1 + \varphi_1 & 1 & 0 \\ \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1 + \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 + \varphi_1 & 1 \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1 + \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 + \varphi_1 \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1 + \varphi_1 \varphi_2 \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2 \\ 0 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2 \\ 0 & 0 & \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 \end{bmatrix}$$

$$\text{Application numérique : } M = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 7,59.10^{-3} & 1 & 0 \\ 3,7.10^{-9} & 7,59.10^{-3} & 1 \\ 2.10^{-16} & 3,7.10^{-9} & 7,59.10^{-3} \\ 1,13.10^{-26} & 2.10^{-16} & 3,7.10^{-9} \\ 2,4.10^{-39} & 1,13.10^{-26} & 2.10^{-16} \\ 0 & 2,4.10^{-39} & 1,13.10^{-26} \\ 0 & 0 & 2,4.10^{-39} \end{bmatrix}$$

D'après le Tableau 10,

$$P'_{R_1} = \left(\begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} \times [1 \quad 1 \quad 1] \right) \bullet P = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \\ 3 & 3 & 3 \end{bmatrix} \bullet P = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \lambda_1 & \lambda_1 \varphi_1 & \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2 \\ 2\lambda_1 \lambda_2 & 2\lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 & 2\lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2 \\ 3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 & 3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 & 3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 \end{bmatrix}$$

$$\text{Application numérique : } P'_{R_1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 7,59.10^{-3} & 3,24.10^{-9} & 1,82.10^{-19} \\ 9,35.10^{-10} & 4.10^{-16} & 2,24.10^{-26} \\ 3.10^{-22} & 1,3.10^{-28} & 7,2.10^{-39} \end{bmatrix}$$

$$\text{D'après Eq. 59, } M_{R_1} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \lambda_1 \\ 2\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1 \\ 3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + 2\lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2 \\ 3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + 2\lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2 \\ 3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{Application numérique : } M_{R_1} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 7,59.10^{-3} \\ 4,17.10^{-9} \\ 4.10^{-16} \\ 2,26.10^{-26} \\ 7,2.10^{-39} \\ 0 \end{bmatrix}$$

D'après le Tableau 10,

$$\mathbf{P}'_{R_2} = \left(\begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}^T \times [1 \ 1 \ 1 \ 1] \right) \bullet \mathbf{P}^T = \begin{bmatrix} 2 & 2 & 2 & 2 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \bullet \mathbf{P}^T = \begin{bmatrix} 2 & 2\lambda_1 & 2\lambda_1\lambda_2 & 2\lambda_1\lambda_2\lambda_3 \\ \varphi_1 & \lambda_1\varphi_1 & \lambda_1\lambda_2\varphi_1 & \lambda_1\lambda_2\lambda_3\varphi_1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{Application numérique : } \mathbf{P}'_{R_2} = \begin{bmatrix} 2 & 1,52 \cdot 10^{-2} & 9,35 \cdot 10^{-10} & 2 \cdot 10^{-22} \\ 4,27 \cdot 10^{-7} & 3,24 \cdot 10^{-9} & 2 \cdot 10^{-16} & 4,27 \cdot 10^{-29} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{D'après Eq. 59, } \mathbf{M}_{R_2} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 2\lambda_1 + \varphi_1 \\ 2\lambda_1\lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\varphi_1 \\ 2\lambda_1\lambda_2\lambda_3 + \lambda_1\lambda_2\varphi_1 \\ \lambda_1\lambda_2\lambda_3\varphi_1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{Application numérique : } \mathbf{M}_{R_2} = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 1,52 \cdot 10^{-2} \\ 4,17 \cdot 10^{-9} \\ 2 \cdot 10^{-16} \\ 4,27 \cdot 10^{-29} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

D'après Eq. 56, les coefficients du polynôme sont :

$$\begin{bmatrix} \zeta_7 \\ \zeta_6 \\ \zeta_5 \\ \zeta_4 \\ \zeta_3 \\ \zeta_2 \\ \zeta_1 \\ \zeta_0 \end{bmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{bmatrix} 1 \\ C_1 \\ -Ke \end{bmatrix} + \mathbf{M}_{R_1} \cdot (-C_a) + \mathbf{M}_{R_2} \cdot (C_b)$$

$$\begin{bmatrix} r_7 \\ r_6 \\ r_5 \\ r_4 \\ r_3 \\ r_2 \\ r_1 \\ r_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ \lambda_1 + \varphi_1 + C_1 + 2C_b \\ \lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1 + \varphi_1 \varphi_2 + C_1 (\lambda_1 + \varphi_1) - Ke - C_a \lambda_1 + C_b (2\lambda_1 + \varphi_1) \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2 + C_1 (\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1 + \varphi_1 \varphi_2) - Ke (\lambda_1 + \varphi_1) - C_a (2\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1) + C_b (2\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1) \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2 + C_1 (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2) - Ke (\lambda_1 \lambda_2 + \lambda_1 \varphi_1 + \varphi_1 \varphi_2) - C_a (3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + 2\lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2) + C_b (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1) \\ \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 + C_1 (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2) - Ke (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 + \lambda_1 \varphi_1 \varphi_2) - C_a (3\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + 2\lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2) + C_b (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1) \\ C_1 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 - Ke (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 + \lambda_1 \lambda_2 \varphi_1 \varphi_2) - C_a \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 \\ - Ke \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \varphi_1 \varphi_2 \end{bmatrix}$$

Le modèle pour le calcul de la concentration en ions H_3O^+ dans le mélange est défini par le

$$\varepsilon_7 [H_3O^+]^7 + \varepsilon_6 [H_3O^+]^6 + \varepsilon_5 [H_3O^+]^5 + \varepsilon_4 [H_3O^+]^4 + \varepsilon_3 [H_3O^+]^3 + \varepsilon_2 [H_3O^+]^2 + \varepsilon_1 [H_3O^+] + \varepsilon_0 = 0$$

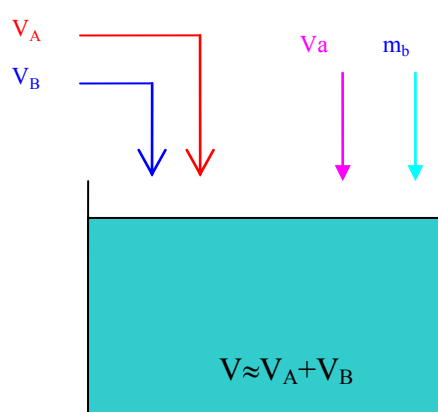
polynôme suivant :

La racine de ce polynôme appartenant à l'intervalle $[10^{-14}; 1]$ représente la concentration en ions H_3O^+ dans le mélange. Elle permet d'en déduire le pH.

Application numérique :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_7 \\ \varepsilon_6 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 7,59 \cdot 10^{-3} + C_1 + 2C_b \\ 3,7 \cdot 10^{-9} + 7,59 \cdot 10^{-3} C_1 - 7,59 \cdot 10^{-3} C_a + 1,5 \cdot 10^{-2} C_b \\ 1,24 \cdot 10^{-16} + 3,7 \cdot 10^{-9} C_1 - 4,17 \cdot 10^{-9} C_a + 4,17 \cdot 10^{-9} C_b \\ -3,7 \cdot 10^{-23} + 2 \cdot 10^{-16} C_1 - 4 \cdot 10^{-16} C_a + 2 \cdot 10^{-16} C_b \\ -2 \cdot 10^{-30} + 1,13 \cdot 10^{-26} C_1 - 2,26 \cdot 10^{-26} C_a + 4,3 \cdot 10^{-29} C_b \\ -1,13 \cdot 10^{-40} + 2,4 \cdot 10^{-39} C_1 - 7,2 \cdot 10^{-39} C_a \\ -2,4 \cdot 10^{-53} \end{bmatrix}$$

Application à la modélisation du pH dans un réacteur fermé :



Le mélange dans un réacteur fermé est constitué :

- ✓ d'un volume V_A d'effluent acide,
 - ✓ d'un volume V_B d'effluent basique,
- } $V_A : V_B = 1 : 2$
- ✓ Aucun, 1 ou 2 réactifs (resp. V_a le volume d'acide phosphorique et m_b la masse de carbonate de sodium)

Bilans de matière :

$$C_1 = \frac{V_B \cdot 10^{pH_B - 14} - V_A \cdot 10^{-pH_A}}{V}$$

$$C_a = \frac{V_a \cdot 0,84 \cdot d}{V \cdot M_a}$$

$$C_b = \frac{dm_B}{V \cdot M_b}$$

Exemples :

Si aucun réactif n'est ajouté aux effluents :

$$\begin{array}{l}
 C_I = 2,1 \cdot 10^{-3} \\
 C_a = 0 \\
 C_b = 0
 \end{array}
 \Rightarrow
 \begin{bmatrix}
 x_7 \\
 x_6 \\
 x_5 \\
 x_4 \\
 x_3 \\
 x_2 \\
 x_1 \\
 x_0
 \end{bmatrix}
 =
 \begin{bmatrix}
 1 \\
 9,66 \cdot 10^{-3} \\
 1,57 \cdot 10^{-5} \\
 7,68 \cdot 10^{-12} \\
 4,14 \cdot 10^{-19} \\
 2,14 \cdot 10^{-29} \\
 -1,08 \cdot 10^{-40} \\
 -2,4 \cdot 10^{-53}
 \end{bmatrix}
 \Rightarrow [H_3O^+] = 4,79 \cdot 10^{-12} \Rightarrow \text{pH} = 11,32$$

Si 1 L de solution d'acide sulfurique est ajouté : pH=6,39

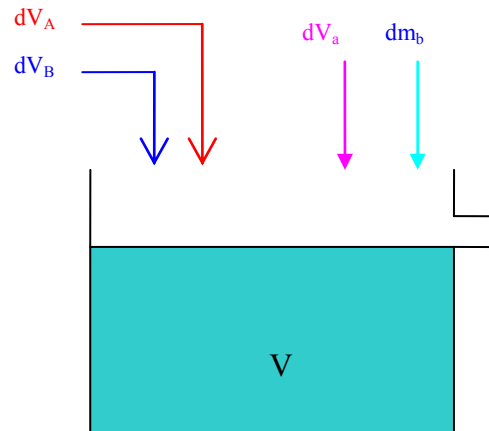
Si 2,5 kg de carbonate de sodium sont ajoutés : pH=11,33

Si 1 L de solution d'acide sulfurique et 2,5 kg de carbonate de sodium sont ajoutés : pH=7,69

Application à la modélisation discrète du pH dans un CFSTR :

A chaque itération, correspondant à un intervalle de temps dt :

- ✓ un volume dV_A d'effluent acide et dV_B d'effluent basique entrent dans le réacteur ;
- ✓ un volume $(dV_A + dV_B)$ du mélange formé dans le réacteur à l'intervalle dt précédent sort par surverse ;
- ✓ Aucun, 1 ou 2 réactifs sont injectés (resp. dV_a volume d'acide phosphorique ou dm_b masse de carbonate de sodium).



Bilans de matière :

$$C_{I(t)} = C_{I(t-1)} \cdot \left(1 - \frac{dV_A + dV_B}{V} \right) + dV_B \cdot 10^{\text{pH}_B - 14} - dV_A \cdot 10^{-\text{pH}_A}$$

$$C_{a(t)} = C_{a(t-1)} \cdot \left(1 - \frac{dV_A + dV_B}{V} \right) + \frac{dV_a \cdot 0,84 \cdot d}{V \cdot M_a}$$

$$C_{b(t)} = C_{b(t-1)} \cdot \left(1 - \frac{dV_A + dV_B}{V} \right) + \frac{dm_b}{V \cdot M_b}$$

ANNEXE 10 :
CODE DU PROGRAMME RESPECTS
SOUS MATLAB[®]


```

% respects.m
%
% Simulateur de procédé d'épuration en continu
% pour les traitements de surface.
%
% C. Narce
% 15.03.2005

clear all; close all;

%%----- Choix de la base de données par date-----
bdd_EDC;
if isempty(matdon)==1,
    return;
else

%%-----Initialisation de la simulation-----
inireact; %% Choix des réactifs et initialisation des modèles chimiques
inicontr; %% Initialisation des contrôleurs
inidetct; %% Initialisation de l'aprocédure de détection d'événements
inifigur; %% Initialisation de l'affichage des figures
%%-----
%%-----Boucle de Calcul principale-----
%%-----
for ii=2:1:ldat;
lectbdd; %%établit les paramètres du "petit batch" (volumes, pH,
consignes...)

    if regul==2,
        %%-----Régulation YOKOGAWA-----
        % Cuve de Décyanuration
        [ACdectour, pHmACdec, v_nACdec, v_YYOKOACdec, nACdec
, injACdec]=yokogawa(dt, ACdectour, ndtACdec, pHmACdec, pHdec, pHconsACdec,
ecartACdec, 1, Mol_reacAC1, Q_reacAC1, v_nACdec, v_YYOKOACdec);
        [BAdec, pHmBAdec, v_nBAdec, v_YYOKOBAdec, nBAdec,
, injBAdec]=yokogawa(dt, BAdec, ndtBAdec, pHmBAdec, pHdec, pHconsBAdec,
ecartBAdec, -1, Mol_reacBA1, Q_reacBA1, v_nBAdec, v_YYOKOBAdec);
        % Cuve de Mise à pH / précipitation
        [ACneuttour, pHmACneut, v_nACneut, v_YYOKOACneut, nACneut
, injACneut]=yokogawa(dt, ACneuttour, ndtACneut, pHmACneut, pHneut,
pHconsACneut, ecartACneut, 1, Mol_reacAC2, Q_reacAC2, v_nACneut,
v_YYOKOACneut);
        [BAneut, pHmBAneut, v_nBAneut, v_YYOKOBAneut, nBAneut,
, injBAneut]=yokogawa(dt, BAneut, ndtBAneut, pHmBAneut, pHneut,
pHconsBAneut, ecartBAneut, -1, Mol_reacBA2, Q_reacBA2*5/12, v_nBAneut,
v_YYOKOBAneut);
    elseif regul>=3,
        %%-----Régulation P ou PI-----
        % Cuve de Décyanuration
        [nACdec, injACdec, YIACdec]=prop_int(pHdec, KPACdec, KIIACdec,
Q_reacAC1, pHconsdec, Ecartdec, 1, YIACdec, dt, Mol_reacAC1);
        [nBAdec, injBAdec, YIBAdec]=prop_int(pHdec, KPBAdec, KIIBAdec,
Q_reacBA1, pHconsdec, Ecartdec, -1, YIBAdec, dt, Mol_reacBA1);
        % Cuve de Mise à pH / précipitation
        [nACneut, injACneut, YIACneut]=prop_int(pHneut, KPACneut, KIIACneut,
Q_reacAC2, pHconsneut, Ecartneut, 1, YIACneut, dt, Mol_reacAC2);
        [nBAneut, injBAneut, YIBAneut]=prop_int(pHneut, KPBAneut, KIIBAneut,
Q_reacBA2, pHconsneut, Ecartneut, -1, YIBAneut, dt, Mol_reacBA2);
    end;
end;

```

```

%%-----
%% Consommation totale des réactifs (à partir de 10 min = temps de
stabilisation des modèles)
if ii >= 60, nACdectot=nACdectot+nACdec; end;
if ii >= 60, nBAdecot=nBAdecot+nBAdec; end;
if ii >= 60, nACneuttot=nACneuttot+nACneut; end;
if ii >= 60, nBAneuttot=nBAneuttot+nBAneut; end;

%%-----Calcul du pH en mise à pH / précipitation-----
%% !! Fait intervenir pH en décyanuration précédent = Effluent basique
!!
    if reacAC2==4,
        if (nACneut/Vm1)+Cgaz2 > s2, nACneut=(s2-Cgaz2)*Vm1; end;
        if reacAC1==4, C2neut=C1neut+C2neut; C1neut=0; end;
    end;
    [pHmodneut, CAnneut, CCatneut, C1neut, C2neut]=mod2fai(Cdec, CAnec,
    CCatdec, C1neut, C2neut, CAnneut, CCatneut, pHacid, pHdec, Vacid, Vdecyan,
    V2, ke, coeffneut, nACneut, nBAneut*N_reacBA2);
    if reacAC2==4,
        Cgaz2=(C2neut*(10^-pHmodneut)^3)/polyval(prodka_reacAC2,10^-
    pHmodneut);
        if Cgaz2 > satm, C2neut=satm+C2neut-Cgaz2; end;
    end;

%%-----Calcul du pH en décyanuration-----
-----
    if reacAC1==4,
        if (nACdec/Vm1)+Cgaz1 > s1, nACdec=(s1-Cgaz1)*Vm1; end;
    end;
    [pHmoddec, CAnec, CCatdec, Cdec]=mod_fai( Cdec, CAnec, CCatdec, 7,
    pHalca, 0, Valcalin, V1, coeffdec, ke, nACdec, nBAdec*N_reacBA1);
    if reacAC1==4,
        Cgaz1=(Cdec*(10^-pHmoddec)^3)/polyval(prodka_reacAC1,10^-
    pHmoddec);
        if Cgaz1 > satm, Cdec=satm+Cdec-Cgaz1; end;
    end;

%%-----Réponse des sondes au signal pH modélisé-----
[pHneut]=sondepH(pHmodneut, pHneut, 10, dt);
[pHdec]=sondepH(pHmoddec, pHdec, 10, dt);

%%-----Résidus(%), historiques et critères quadratiques-----
%%-----Mise à pH / précipitation-----
premescons2=lissmescons2; premodmes2=lissmodmes2;
premodcons2=lissmodcons2;

[pcmescons2,histomescons2,lissmescons2,Qreal2]=calresid(ldetect,pHconsneut,
matdon(ii,23),histomescons2,lissmescons2,Qreal2);

[pcmodmes2,histomodmes2,lissmodmes2,Qmes2]=calresid(ldetect,matdon(ii,23),p
Hneut,histomodmes2,lissmodmes2,Qmes2);

[pcmodcons2,histomodcons2,lissmodcons2,Qcons2]=calresid(ldetect,pHconsneut,
pHneut,histomodcons2,lissmodcons2,Qcons2);
%%-----Décyanuration-----
premescons1=lissmescons1; premodmes1=lissmodmes1;
premodcons1=lissmodcons1;

[pcmescons1,histomescons1,lissmescons1,Qreal1]=calresid(ldetect,pHconsdec,m
atdon(ii,16),histomescons1,lissmescons1,Qreal1);

[pcmodmes1,histomodmes1,lissmodmes1,Qmes1]=calresid(ldetect,matdon(ii,16),p
Hdec,histomodmes1,lissmodmes1,Qmes1);

```

```

[pcmodcons1,histomodcons1,lissmodcons1,Qcons1]=calresid(ldetect,pHconsdec,p
Hdec,histomodcons1,lissmodcons1,Qcons1);
%%-----

%%-----Détection de pannes-----

if ii > ldetect+1,
    defautdec_pre=defautdec;
    defautneut_pre=defautneut;

[defautdec,nomdefaut]=detection(defautdec_pre,lissmescons1,lissmodmes1,liss
modcons1,premescons1,premodmes1,premodcons1,ZMdec/2);
    %if any(defautdec) & ~any(defautdec_pre),
    if defautdec ~= defautdec_pre & defautdec~=0,
        disp ('Cuve de décyanuration :');
        disp(nomdefaut);
        figure(figDECYAN); hold on; rectangle('Position',[xt(ii-
ldetect),8,xt(ldetect),3], 'Edgecolor','red');
        pHmoddecpann=pHmoddec; CAndecpann=CAndec; CCatdecpann=CCatdec;
Cdecpann=Cdec;
        end;

[defautneut,nomdefaut]=detection(defautneut_pre,lissmescons2,lissmodmes2,li
ssmodcons2,premescons2,premodmes2,premodcons2,ZMneut/2);
    %if any(defautneut) & ~any(defautneut_pre),
    if defautneut ~= defautneut_pre & defautneut~=0,
        disp ('Cuve de mise à pH / précipitation :');
        disp(nomdefaut);
        figure(figNEUTRAL); hold on; rectangle('Position',[xt(ii-
ldetect),8,xt(ldetect),3], 'Edgecolor','red');
        pHmodneutpann=pHmodneut;
        CAnneutpann=CAnneut; CCatneutpann=CCatneut; Clneutpann=Clneut;
C2neutpann=C2neut;
        end;
    end;

%%-----Localisation de pannes-----
--
if ii > ldetect+1,
    if defautdec==1,
        [pHmoddecpann, CAndecpann, CCatdecpann, Cdecpann]=mod_fai(
Cdecpann, CAndecpann, CCatdecpann, 7, pHalca, 0, Valcalin, V1, coeffdec,
ke, 0, nBAdec*N_reacBA1);
    elseif defautdec==2,
        [pHmoddecpann, CAndecpann, CCatdecpann, Cdecpann]=mod_fai(
Cdecpann, CAndecpann, CCatdecpann, 7, pHalca, 0, Valcalin, V1, coeffdec,
ke, nACdec, 0);
    else pHmoddecpann=0;
    end;

    if any(pHmoddecpann);
        [pHdecpann]=sondepH(pHmoddecpann, pHdecpann, 10, dt);
    else pHdecpann=0;
    end;

%
[defautdec,nomdefaut]=detection(defautdec_pre,lissmescons1,lissmodmes1,liss
modcons1,premescons1,premodmes1,premodcons1,ZMdec/2);
    % if defautdec==1 & defautdec_pre==0, disp ('Cuve de décyanuration
:'); disp(nomdefaut); figure(figDECYAN); hold
on;rectangle('Position',[xt(ii-
ldetect),8,xt(ldetect),3], 'Edgecolor','red'); end;

```



```

%
[defautneut,nomdefaut]=detection(defautneut_pre,lissmescons2,lissmodmes2,li
ssmodcons2,premescons2,premodmes2,premodcons2,ZMneut/2);
% if defautneut>=1 & defautneut_pre==0, disp ('Cuve de mise à pH /
précipitation :'); disp(nomdefaut); figure(figNEUTRAL); hold on;
rectangle('Position',[xt(ii-ldetect),8,xt(ldetect),3],'Edgecolor','red');
end;
end;

%%-----tracage des courbes-----

ipas=60; %%60 échantillons * 10s = 10min
iimm=mod(ii,ipas);

figure(figDECYAN); hold on;
if 1,
plot(xt(ii),14.5+matdon(ii,6).*0.4,'b-','EraseMode','none','linewidth', 3);
%%CRP4 (relevage alca 2)
plot(xt(ii),14.0+matdon(ii,5).*0.4,'b-','EraseMode','none','linewidth', 3);
%%CRP3 (relevage alca 1)
plot(xt(ii),13.0+matdon(ii,13).*0.4,'m-','EraseMode','none','linewidth',
2); %%CRPD1 (Pompe doseuse soude)
end;
plot(xt(ii),1.0+injBAdec*1.0,'m-','EraseMode','none'); %%Fonctmt injection
de BASE en décyan modélisée
plot(xt(ii),2.0+injACdec*1.0,'c-','EraseMode','none'); %%Fonctmt injection
d'ACIDE en décyan modélisée
plot(xt(ii),pHdec,'K-','EraseMode','none'); %%trace pH décyan modélisé
if any(pHdecpann), plot(xt(ii),pHdecpann,'r-','EraseMode','none'); end;
%%trace pH décyan mode panne
plot(xt(ii),matdon(ii,16),'g-','EraseMode','none'); %%trace pH décyan
mesuré
plot(xt(ii),matdon(ii,8),'b-','EraseMode','none'); %%trace pH bassin
alcalin
drawnow;
if ii>ldetect,
if rem(ii,30)==0, delete(fen1);
fen1=rectangle('Position',[xt(ii-
ldetect),8,xt(ldetect),3],'Edgecolor',[0.8,0.8,0.8]); end;
end;

figure(figRESDEC); hold on;
plot(ii,pcmescons1,'k-','EraseMode','none');
plot(ii,pcmodcons1,'r-','EraseMode','none');
drawnow;
if ii>ldetect,
if rem(ii,30)==0, delete(fen2);
fen2=rectangle('Position',[ii-ldetect,-
20,ldetect,40],'Edgecolor',[0.8,0.8,0.8]); end;
end;
if iimm==10 | ii==ldat,
delete(tx0);
tx0=text(360,+85,['Qreal = ',num2str(Qreal1(1),3),' %']);
set(tx0,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
delete(tx1);
tx1=text(360,+75,['Qmes = ',num2str(Qmes1(1),3),' %']);
set(tx1,'Color',[0.3 0.3 0.3]);

```

```

delete(tx2);
tx2=text(360,+65,['Qcons = ',num2str(Qcons1(1),3),' %']);
set(tx2,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
end;

figure(figNEUTRAL); hold on;
if 1,
plot(xt(ii),13.5+matdon(ii,2).*0.4,'r-','EraseMode','none','linewidth',3);
%%CRP2 (relevage acide 2)
plot(xt(ii),13.0+matdon(ii,1).*0.4,'r-','EraseMode','none','linewidth',3);
%%CRP1 (relevage acide 1)
plot(xt(ii),14.5+matdon(ii,6).*0.4,'b-','EraseMode','none','linewidth',3);
%%CRP4 (relevage alca 2)
plot(xt(ii),14.0+matdon(ii,5).*0.4,'b-','EraseMode','none','linewidth',3);
%%CRP3 (relevage alca 1)
end;
plot(xt(ii),matdon(ii,4),'r-','EraseMode','none'); % trace pH du bassin
acide
plot(xt(ii),matdon(ii,16),'g-','EraseMode','none'); % trace pH decyan
mesuré
plot(xt(ii),pHneut,'K-','EraseMode','none'); % trace pH en neutral modélisé
plot(xt(ii),matdon(ii,23),'y-','EraseMode','none'); % trace pH neutral
mesuré
plot(xt(ii),injBAneut*0.9,'m-','EraseMode','none'); %%Fonctmt injection de
BASE en neutral modélisée
plot(xt(ii),1.0+injACneut*0.9,'c-','EraseMode','none'); %%Fonctmt injection
d'ACIDE en neutral modélisée
drawnow;
if ii>lndetect,
    if rem(ii,30)==0, delete(fen3);
        fen3=rectangle('Position',[xt(ii-
lndetect),8,xt(lndetect),3],'Edgecolor',[0.8,0.8,0.8]); end;
end;

figure(figRESNEUT); hold on;
plot(ii,pcmescons2,'k-','EraseMode','none');
plot(ii,pcmodcons2,'r-','EraseMode','none');
drawnow;
if ii>lndetect,
    if rem(ii,30)==0, delete(fen4);
        fen4=rectangle('Position',[ii-lndetect,-20,lndetect,40],'Edgecolor',[0.8
0.8 0.8]); end;
end;
if iimm==10 | ii==lndat,
delete(tx3);
tx3=text(360,+85,['Qreal = ',num2str(Qreal2(1),3),' %']);
set(tx3,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
delete(tx4);
tx4=text(360,+75,['Qmes = ',num2str(Qmes2(1),3),' %']);
set(tx4,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
delete(tx5);
tx5=text(360,+65,['Qcons = ',num2str(Qcons2(1),3),' %']);
set(tx5,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
end;

end;%%-----FIN DE BOUCLE PRINCIPALE-----

ACdectot=nACdectot*0.044; %%calculs terminaux DECYAN :
BAdectot=nBAdectot/19.4;
end;

```

```
% bdd_EDC.m
% Macro de chargement d'une base données EDC
% à partir de sa date
%
an = menu('année?', '1999', '2000', '2001', '2002')-2;
mois = menu('mois ?', 'janvier', 'février', 'mars', 'avril', 'mai', 'juin',
'juillet', 'août', 'septembre', 'octobre', 'novembre', 'décembre')*1;

    if mois == 1 | 3 | 5 | 7 | 8 | 10 | 12
        jour = menu('jour ?', '1er', '2', '3', '4', '5', '6', '7',
'8', '9', '10', '11', '12', '13', '14', '15', '16', '17', '18', '19', '20',
'21', '22', '23', '24', '25', '26', '27', '28', '29', '30', '31');

    elseif mois == 2
        if an == 1
            jour = menu('jour ?', '1er', '2', '3', '4', '5', '6', '7', '8',
'9', '10', '11', '12', '13', '14', '15', '16', '17', '18', '19', '20',
'21', '22', '23', '24', '25', '26', '27', '28', '29');
        else
            jour = menu('jour ?', '1er', '2', '3', '4', '5', '6', '7',
'8', '9', '10', '11', '12', '13', '14', '15', '16', '17', '18', '19', '20',
'21', '22', '23', '24', '25', '26', '27', '28');
        end;

    elseif mois == 4 | 6 | 9 | 11
        jour = menu('jour ?', '1er', '2', '3', '4', '5', '6', '7',
'8', '9', '10', '11', '12', '13', '14', '15', '16', '17', '18', '19', '20',
'21', '22', '23', '24', '25', '26', '27', '28', '29', '30');

    end;

%%-----Récupération de la Base de Données-----

[nfi, nfid, matdon, ldat, xt, dt]=load_bdd(an, mois, jour);

if isempty(matdon)==1,
    return;
else
pack %%data compression in memory.

%%-----
%%-----DONNEES STATION EDC-----
%%-----
%%-----Volume des cuves de traitement-----
V1 = 10000; %% Litres (= 10 m3)
V1 = V1 - (1000 * (menu('Volume utile de la cuve de décyan (en m3):' , '10',
'9', '8', '7')-1)) ;
V2 = 10000; %% Litres (= 10 m3)
V2 = V2 - (1000 * (menu('Volume utile de la cuve de mise à pH /
précipitation (en m3):' , '10', '9', '8', '7')-1)) ;

%%-----Débits des pompes-----
QPompRel1= 13000/3600; %% débit des pompes de relevage des effluents en L/s
(13m3/h ~ 3.6 L/s)

QPompDos1=50/3600;%%débit pompe doseuse sulfurique en L/sec
QPompDos2=120/3600;%%débit pompes doseuses(soude, H2O2) en L/sec
end;
```

```

function [dateur, nomfichier, matdon, ldat, xt, dt]=load_bdd(an, mois,
jour)

%
%   written 28 05 2004
%   by C. Narce
%

if an == -1
an = ['1999'];
elseif an == 0
an = ['2000'];
elseif an == 1
an = ['2001'];
elseif an == 2
an = ['2002'];
end;

if mois <= 9
mois = ['0',num2str(mois)];
else mois = [num2str(mois)];
end;

if jour <= 9
jour = ['0',num2str(jour)];
else jour = [num2str(jour)];
end;

nomfichier = ['PE',num2str(an),num2str(mois),num2str(jour),'.don'];

dateur = [num2str(jour),' / ',num2str(mois),' / ',num2str(an)];

if exist (nomfichier)==2

    eval(['load ',nomfichier]);
    nfid = nomfichier(1:length(nomfichier)-4);

    eval(['ldat=length(',nfid,');']);

%%-----Construction de la matrice de données à partir de la BdD----
matdon=zeros(ldat,28);
%% Pompe relevage bassin acide 1
    eval(['matdon(:,1) = ', nfid, '(:,21);']);
%% Pompe relevage bassin acide 2
    eval(['matdon(:,2) = ', nfid, '(:,22);']);
%% Consigne pH maxi dans bassin acide
    eval(['matdon(:,3) = ', nfid, '(:,23);']);
%% Mesure pH dans bassin acide
    eval(['matdon(:,4) = ', nfid, '(:,20);']);
%% Pompe relevage bassin alcalin 1
    eval(['matdon(:,5) = ', nfid, '(:,17);']);
%% Pompe relevage bassin alcalin 2
    eval(['matdon(:,6) = ', nfid, '(:,18);']);
%% Pompe doseuse ac. sulf. dans bassin alcalin
    eval(['matdon(:,7) = ', nfid, '(:,19);']);
%% Mesure pH dans bassin alcalin

```

```
eval(['matdon(:,8) = ', nfid, '(:,16);']);
%% Consigne pH maxi dans bassin alcalin
eval(['matdon(:,9) = ', nfid, '(:, );']);
%% Consigne pH mini dans bassin alcalin
eval(['matdon(:,10) = ', nfid, '(:,);']);
%% Consigne inj. acide en décyanuration
eval(['matdon(:,11) = ', nfid, '(:,3);']);
%% Consigne inj. bade en décyanuration
eval(['matdon(:,12) = ', nfid, '(:,4);']);
%% Pompe doseuse base en décyanuration
eval(['matdon(:,13) = ', nfid, '(:,5);']);
%% Consigne inj. continue acide en décyanuration
eval(['matdon(:,14) = ', nfid, '(:, );']);
%% Consigne inj. continue base en décyanuration
eval(['matdon(:,15) = ', nfid, '(:, );']);
%% Mesure pH en décyanuration
eval(['matdon(:,16) = ', nfid, '(:,2);']);
%% Consigne inj. acide en mise à pH / précipitation
eval(['matdon(:,17) = ', nfid, '(:,12);']);
%% Consigne inj. base en mise à pH / précipitation
eval(['matdon(:,18) = ', nfid, '(:,13);']);
%% Pompe doseuse base en mise à pH / précipitation
eval(['matdon(:,19) = ', nfid, '(:,15);']);
%% Pompe doseuse acide en mise à pH / précipitation
eval(['matdon(:,20) = ', nfid, '(:,14);']);
%% Consigne inj. acide continue en mise à pH / précipitation
eval(['matdon(:,21) = ', nfid, '(:, );']);
%% Consigne inj. continue base en mise à pH / précipitation
eval(['matdon(:,22) = ', nfid, '(:, );']);
%% Mesure pH en mise à pH / précipitation
eval(['matdon(:,23) = ', nfid, '(:,11);']);
%% Consigne inj. oxydant en décyanuration
eval(['matdon(:,24) = ', nfid, '(:,8);']);
%% Pompe doseuse 1 oxydant en décyanuration
eval(['matdon(:,25) = ', nfid, '(:,9);']);
%% Pompe doseuse 2 oxydant en décyanuration
eval(['matdon(:,26) = ', nfid, '(:,10);']);
%% Consigne inj. continue oxydant en décyanuration
eval(['matdon(:,27) = ', nfid, '(:,);']);
%% Mesure oxydant en décyanuration
eval(['matdon(:,28) = ', nfid, '(:,7);']);

%%-----Discrétisation du modèle-----
dt=10; %%intervalle d'échantillonnage (pour données EDC)
xt=[1:ldat]*dt/3600; %%échelle de temps en HEURES

%%-----

if all(matdon(1,:))>=0
    for ii=2:1:ldat,
        for jj=1:1:28,
            if matdon(ii,jj) < 0
                matdon(ii,jj)=matdon(ii-1,jj);
            end;
        end;
    end;
else disp('Données inexploitable');
    matdon=[];
    ldat=0;
    xt=0;
end
```

```
        dt=0;
    end;

else
    disp ('Pas de données');
    matdon=[];
    ldat=0;
    xt=0;
    dt=0;
end;
```

```
%inireact.m :
%
%   written 02 06 2004
%   C. Narce
%

%%-----
%%-----Initialisation des modèles chimiques-----
%%-----

%%-----Choix des réactifs de régulation-----
reacAC1=menu('Réactif acide en décyanuration', 'Acide Phosphorique', 'Acide Sulfurique', 'Acide Chlorhydrique', 'Dioxyde de Carbone')*1;
reacBA1=menu('Réactif basique en décyanuration', 'Soude', 'Chaux', 'Potasse')*1;
    %% Cas particulier injection d'un réactif à l'état gazeux
    if reacAC1==4,
        %P1=menu(' Pression dans le mélangeur (bar) :', '1 ','2 ','3 ')*1;
        P1=3; %% pression dans le mélangeur en bar
        Patm=1.013; %% Pression atmosphérique (bar)
        s1 = 1.69*P1/44; %% solubilité du CO2 dans le mélangeur en mol/L
        satm = 1.69*Patm/44; %% solubilité du CO2 en decyanuration en mol/L
        Cgaz1 = 0; %% nombre de moles initial du composé gazeux dissous
    end;
reacAC2=menu('Réactif acide en mise à pH /précipitation ', 'Acide Phosphorique', 'Acide Sulfurique', 'Acide Chlorhydrique', 'Dioxyde de Carbone')*1;
reacBA2=menu('Réactif basique en neutral', 'Soude', 'Chaux', 'Potasse')*1;
    %% Cas particulier injection d'un réactif à l'état gazeux
    if reacAC2==4,
        %P2=menu(' Pression dans le mélangeur (bar) :', '1 ','2 ','3 ')*1;
        P2=3; %% pression dans le mélangeur en bar
        Patm=1.013; %% Pression atmosphérique (bar)
        s2 = 1.69*P2/44; %% solubilité du CO2 dans le mélangeur en mol/L
        satm = 1.69*Patm/44; %% solubilité du CO2 en précipitation en mol/L
        Cgaz2 = 0; %% nombre de moles initial du composé gazeux dissous
    end;

%%-----Données Chimiques relatives aux réactifs-----
for nnn=1:1:2,
    eval(['reacAC=reacAC',num2str(nnn),';']);
    if reacAC==1,
        %%-----H3PO4 84% w/w -----
        % d=1.71 => 1710x84/100=1436.4 (g/L) => 1436.4/98 (g/mol)=14.66 (mol/L)
        pka=[2.12 7.21 12.67];
        Mol=14.66; %% Molarité (mol/L)
        N=3; %% Normalité (mol/L)
        Q=QPompDos1;
    elseif reacAC==2,
        %%-----H2SO4 98% w/w -----
        %d=1.84=>1840x98/100=1803.2 (g/L)=>1803.2 (g/L) /98.08 (g/mol)=18.38 (mol/L)
        pka=[-2 1.9 inf]; %
        Mol = 18.38; %% Molarité (mol/L)
        N = 2; %% Normalité (mol/L)
        Q=QPompDos1;
    elseif reacAC==3,
        %%-----HCl 37% w/w -----
        % d=1.17 => 1170x37/100=432.9 (g/L) => 432.9/36.46 (g/mol)=11.87 (mol/L)
        pka=[-6.1 inf inf];
        Mol=11.87; %% Molarité (mol/L)
        N=1; %% Normalité (mol/L)
```

```

Q=QPompDos1;
elseif reacAC==4,
%%-----Acide carbonique : H2CO3 (CO2g,H2O)-----
pka=[6.37 10.25 inf];
Mol=0.99; %% Proportion CO2 dans le réactif gazeux (>99% donnée
fournisseur)
N=2; %% Normalité correspondante
Qmel = 12000/3600; %% débit de circulation dans le mélangeur en L/s
(12m3/h ~ 3,33 L/s) (débit constant)
Vmel=Qmel*dt; %% volume échangé par le mélangeur à chaque période en L
Qgaz=(menu('Débit massique d'injection du CO2 dans le mélangeur','10
kg/h','20 kg/h','30 kg/h')*10000);
Q = Qgaz/(44*3600); %% débit d'injection du CO2 (ex: 30 kg/h ~ 0.189
mol/sec)

end;
ka=[10^(-pka(1)) 10^(-pka(2)) 10^(-pka(3))];
eval(['ka_reacAC',num2str(nnn),'=ka';]);
eval(['Mol_reacAC',num2str(nnn),'=Mol';]);
eval(['N_reacAC',num2str(nnn),'=N';]);
eval(['Q_reacAC',num2str(nnn),'=Q';]);
eval(['prodka_reacAC',num2str(nnn),'=[1, ka(1), ka(1)*ka(2),
ka(1)*ka(2)*ka(3)];']);

eval(['reacBA=reacBA',num2str(nnn),';']);
if reacBA==1,
%%----- NaOH 50% -----
% d=1.53 => 1530x50/100=765(g/L) => 765(g/L)/40.01(g/mol)=19.12(mol/L)
pka=[14.77 inf inf];
Mol = 19.12; %% Molarité (mol/L)
N = 1; %% Normalité (mol/L)
Q=QPompDos2;
elseif reacBA==2,
%%-----chaux -----
%% hypothèse 100kg Ca(OH)2solide 95% dans 100L d'eau
pka=[12.8 12.8 inf];
Mol = 12.84; %% Molarité (mol/L)
N = 2; %% Normalité (mol/L)
Q=QPompDos2;
elseif reacBA==3,
%%----- potasse 45%-----
% d=1.5 => 1500x45/100=675(g/L) => 675(g/L)/56.11(g/mol)=12.03(mol/L)
pka=[16.5 inf inf];
Mol = 12.03; %% Molarité (mol/L)
N = 1; %% Normalité (mol/L)
Q=QPompDos2;
end;
ka=[10^(-pka(1)) 10^(-pka(2)) 10^(-pka(3))];
eval(['ka_reacBA',num2str(nnn),'=ka';]);
eval(['Mol_reacBA',num2str(nnn),'=Mol';]);
eval(['N_reacBA',num2str(nnn),'=N';]);
eval(['Q_reacBA',num2str(nnn),'=Q';]);
eval(['prodka_reacBA',num2str(nnn),'=[1, ka(1), ka(1)*ka(2),
ka(1)*ka(2)*ka(3)];']);

end;

ke=10^(-14);

%%-----H2O2 35% w/w-----

```



```

% d=1.13 => 1130(g/L) x 35/100 = 395.5(g/L) => 395.5(g/L) / 34(g/mol) =
11.63 (mol/L)
Mperox35 = 11.63; %% molarité (mol/L)

%%-----
%%-----Initialisation des modèles -----
%%-----

%%-----pH en décyanuration : Modèle Acide faible -----
Pdec=prodka_reacAC1;
coeffdec=[Pdec(1),0,0,0; ...
    Pdec(2),Pdec(1),0,0; ...
    Pdec(3),Pdec(2),Pdec(1),Pdec(2); ...
    Pdec(4),Pdec(3),Pdec(2),2*Pdec(3); ...
    0,Pdec(4),Pdec(3),3*Pdec(4); ...
    0,0,Pdec(4),0];
    %%-----Valeurs au démarrage de la simulation-----
    pHdec = matdon(1,16);
    COHdec = 10^(pHdec-14); % [OH-] dans la cuve de décyanuration
    CCatdec = COHdec;
    nCatdec = COHdec * V1; % quantité de cations dans la cuve de
décyanuration

    CHdec = 10^(-pHdec); % [H+] dans la cuve de décyanuration
    CAndec = CHdec;
    nAndec = CHdec* V1; % quantité d'anions dans la cuve de
décyanuration

    Cdec = 0.001; % concentration initiale réactif faible en
décyanuration
    nBAdec=0; nACdec=0; %% quantités de réactifs injectée
    nACdectot=0; nBAdectot=0; %% quantités totales consommées

%%-----pH en précipitation : Modèle 2 acides faibles -----
Pneut=prodka_reacAC1'*prodka_reacAC2;

coeffneut=[Pneut(1,1), 0, 0, 0, 0;...
    Pneut(2,1)+Pneut(1,2), Pneut(1,1), 0, 0, 0;...
    Pneut(3,1)+Pneut(2,2)+Pneut(1,3), Pneut(2,1)+Pneut(1,2), Pneut(1,1),
0,0;...
    Pneut(4,1)+Pneut(1,4)+Pneut(3,2)+Pneut(2,3),
Pneut(3,1)+Pneut(2,2)+Pneut(1,3), Pneut(2,1)+Pneut(1,2), 0,0;...
    Pneut(4,2)+Pneut(3,3)+Pneut(2,4),
Pneut(4,1)+Pneut(1,4)+Pneut(3,2)+Pneut(2,3),
Pneut(3,1)+Pneut(2,2)+Pneut(1,3), 0, 0;...
    Pneut(4,3)+Pneut(3,4), Pneut(4,2)+Pneut(3,3)+Pneut(2,4),
Pneut(4,1)+Pneut(1,4)+Pneut(3,2)+Pneut(2,3), 0, 0;...
    Pneut(4,4), Pneut(4,3)+Pneut(3,4), Pneut(4,2)+Pneut(3,3)+Pneut(2,4),
0,0;...
    0, Pneut(4,4), Pneut(4,3)+Pneut(3,4), 0,0;...
    0, 0, Pneut(4,4), 0, 0];

for nnn=1:1:2,
    if nnn==1, lecP=Pneut; else lecP=Pneut'; end;
    coeffreac=zeros(1,9);
    coeffreac(3)=lecP(2,1);
    coeffreac(4)=2*lecP(3,1)+lecP(2,2);
    coeffreac(5)=3*lecP(4,1)+2*lecP(3,2)+lecP(2,3);
    coeffreac(6)=3*lecP(4,2)+2*lecP(3,3)+lecP(2,4);
    coeffreac(7)=3*lecP(4,3)+2*lecP(3,4);

```

```

coeffreac(8)=3*lecP(4,4);
eval (['coeffreac',num2str(nnn),'=coeffreac';]);
end;

coeffneut(1:9,4)=coeffreac1(1:9);
coeffneut(1:9,5)=coeffreac2(1:9);

%%-----Valeurs au démarrage de la simulation-----
pHneut = matdon(1,23);
COHneut = 10^(pHneut-14); % concentration en OH- dans la cuve de
mise à pH / précipitation
CCatneut = COHneut;
nCatneut = CCatneut * V2; % nombre de moles de cations dans la cuve
de mise à pH / précipitation

CHneut = 10^(-pHneut); % concentration en H+ dans la cuve de mise à
pH / précipitation
CAnneut = CHneut;
nAnneut = CAnneut * V2; % nombre de moles de anions dans la cuve de
mise à pH / précipitation

C1neut=0; % concentration du réactif utilisé en décyanuration en
mise à pH / précipitation
C2neut=0; % concentration du réactif utilisé en mise à pH /
précipitation
% if matdon(1,8)>=10,
% C1neut=0.01; % concentration du réactif utilisé en décyanuration
en mise à pH / précipitation
% C2neut=0.01; % concentration du réactif utilisé en mise à pH /
précipitation
% end;

nACneut=0; nBAneut=0; %% quantités de réactifs injectée
nACneuttot=0; nBAneuttot=0; %% quantités totales de réactifs
consommées

```

```
%%inicontr.m
%%
%% C.Narce

%%-----Initialisation des contrôleurs-----
%%-----

regul=menu('Type de régulation','aucune','Yokogawa','P','PI')*1;

%%-----Paramétrage des régulateurs-----
%%--- Consigne régulation pH en décyanuration est fonction de l'oxydant---
reacOXdec=menu('Oxydant en décyan', 'Javel', 'Peroxyde d'hydrogène')*1;
if reacOXdec==1;
    consregdec=11;
elseif reacOXdec==2;
    consregdec=9.5;
end;
%%-----
if regul==2, %% -----Régulation YOKOGAWA-----
    %%-----Paramètres régulation YOKOGAWA en décyanuration-----
    config = menu('Configuration de la régulation', 'Réelle',
'Personnalisée')*1;
    ndtACdec = menu('durée du cycle de régulation acide en décyanuration?',
'10s', '20s', '30s');
    ndtBAdec = menu('durée du cycle de régulation basique en
décyanuration?', '10s', '20s', '30s');
    if config == 2,
eval(['pHconsACdec = (consregdec)+0.5*(menu('consigne basse régulation
acide en décyanuration',' ', num2str(consregdec), ' ', ' '),
num2str(consregdec+0.5), ' ', ' ', num2str(consregdec+1), ' ' )-1);']);
        ecartACdec = 0.5+0.5*(menu('écart régulation acide en décyanuration',
'0.5', '1', '1.5', '2')-1 );
eval(['pHconsBAdec = (consregdec)-0.5*(menu('consigne haute régulation
basique en décyanuration',' ', num2str(consregdec), ' ', ' '),
num2str(consregdec-0.5), ' ', ' ', num2str(consregdec-1), ' ' )-1);']);
        ecartBAdec = 0.5+0.5*(menu('écart régulation basique en
décyanuration','0.5', '1', '1.5', '2')-1 );
        pHconsdec=consregdec;
        ZMdec=pHconsACdec-pHconsBAdec;
    end;
    %%-----Paramètres régulation YOKOGAWA en mise à pH / précipitation---
    ndtACneut = menu('durée du cycle de régulation acide en mise à pH /
précipitation?', '10s', '20s', '30s');
    ndtBANEut = menu('durée du cycle de régulation basique en mise à pH /
précipitation?', '10s', '20s', '30s');
    if config == 2,
        pHconsACneut = 9.5+0.5*(menu('consigne basse régulation acide en mise à
pH / précipitation', '9.5', '10', '10.5', '11', '11.5', '12.0')-1);
        ecartACneut = 0.5+0.5*(menu('écart régulation acide en mise à pH /
précipitation', '0.5', '1', '1.5')-1 );
        pHconsBANEut = 9.5-0.5*(menu('consigne haute régulation basique en mise
à pH / précipitation', '9.5', '9', '8.5', '8')-1);
        ecartBANEut = 0.5+0.5*(menu('écart régulation basique en mise à pH /
précipitation', '0.5', '1', '1.5')-1 );
        pHconsneut=(pHconsACneut+pHconsBANEut)/2;
        ZMneut=pHconsACneut-pHconsBANEut;
    end;

elseif regul>=3, %%----- Régulation P ou PI-----
    %%-----Paramètres régulation P en décyanuration-----
```

```

    ZMdec=input('Entrez taille de la zone morte en décyanuration: ')*1; %%
    demie zone morte autour de la consigne
    Ecartdec=ZMdec/2;
    KPACdec=input('Entrez KP régulation ACIDE en décyanuration: ');
    %%Coefficient proportionnel pour régulation ACIDE
    if regul==4, %% Régulation PI
        KIACdec=input('Entrez KI régulation ACIDE en décyanuration: ');
    %%Coefficient intégral pour régulation ACIDE
    else KIACdec=0;
    end;
    KPBAdec=input('Entrez KPrégulation BASIQUE en décyanuration: ');
    %%Coefficient proportionnel pour régulation BASIQUE
    if regul==4, %% Régulation PI
        KIBAdec=input('Entrez KIrégulation BASIQUE en décyanuration: ');
    %%Coefficient intégral pour régulation BASIQUE
    else KIBAdec=0;
    end;
    %%-----Paramètres régulation P en mise à pH / précipitation-----
    ZMneut=input('Entrez taille de la zone morte en mise à pH /
précipitation: ')*1; %% demie zone morte autour de la consigne
    Ecartneut=ZMneut/2;
    KPACneut=input('Entrez KP régulation ACIDE en neutral: '); %%Coefficient
    proportionnel pour régulation ACIDE
    if regul==4, %% Régulation PI
        KIACneut=input('Entrez KI régulation ACIDE en neutral: '); %%Coefficient
    intégral pour régulation ACIDE
    else KIACneut=0;
    end;
    KPBAneut=input('Entrez KPrégulation BASIQUE en neutral: '); %%Coefficient
    proportionnel pour régulation BASIQUE
    if regul==4, %% Régulation PI
        KIBAneut=input('Entrez KIrégulation BASIQUE en neutral: ');
    %%Coefficient intégral pour régulation BASIQUE
    else KIBAneut=0;
    end;
end;

%%-----
%%-----Valeurs au démarrage-----
if regul == 2, %%----- Régulation Yokogawa-----
%%-----en décyanuration-----
    pHmACdec=zeros(ndtACdec,1);
    ACdectour=0;
    pHmBAdec=zeros(ndtBAdec,1);
    BAdectour=0;
    %%----- vecteurs injection différée en décyanuration-----
    v_nACdec=zeros(ndtACdec,1);
    v_YYOKOACdec=zeros(ndtACdec,1);
    v_nBAdec=zeros(ndtBAdec,1);
    v_YYOKOBAdec=zeros(ndtBAdec,1);

%%-----en mise à pH / précipitation-----
    pHmACneut=zeros(ndtACneut,1);
    ACneuttour=0;
    pHmBAneut=zeros(ndtBAneut,1);
    BAneuttour=0;
    %%----- vecteurs injection différée en précipitation-----
    v_nACneut=zeros(ndtACneut,1);
    v_YYOKOACneut=zeros(ndtACneut,1);
    v_nBAneut=zeros(ndtBAneut,1);
    v_YYOKOBAneut=zeros(ndtBAneut,1);

```

```
elseif regul >= 3,%%-----Régulation P ou PI-----  
    %%-----en décynauration-----  
    ----  
    pHconsdec=consregdec;%%Consigne pH par défaut du contrôleur PI  
    YIACdec=0; YIBAdec=0;%% initialisation de la partie intégrale  
    %%-----en mise à pH / précipitation-----  
    ----  
    pHconsneut=10;%%Consigne pH par défaut du contrôleur PI  
    YIACneut=0; YIBAneut=0;%% initialisation de la partie intégrale  
end;%%-----
```

```
%%inidetect.m
%%
%% C.Narce

ldetect=(menu('Largeur de la fenêtre de détection?','5 mn','10 mn','15
mn','20mn')*30);
histomescons1=[]; histomodmes1=[]; histomodcons1=[];
lissmescons1=[]; lissmodmes1=[]; lissmodcons1=[];
premescons1=[]; premodmes1=[]; premodcons1=[];
defautneut=0;
Qreal1=zeros(1,3);Qmes1=zeros(1,3);Qcons1=zeros(1,3);
histomescons2=[]; histomodmes2=[]; histomodcons2=[];
lissmescons2=[]; lissmodmes2=[]; lissmodcons2=[];
premescons2=[]; premodmes2=[]; premodcons2=[];
defautdec=0;
Qreal2=zeros(1,3);Qmes2=zeros(1,3);Qcons2=zeros(1,3);
pHdecpann=0; pHneutpann=0;
```

```
%%inifigur.m
%%
%% C.Narce
%%
%%
%% Initialisation et choix des figures à afficher

%%-----Initialisation des figures-----
pos1=[0.01, 0.52, 0.45 , 0.45];
pos2=[0.5, 0.52, 0.45 , 0.45];
pos3=[0.01, 0.03, 0.45 , 0.45];
pos4=[0.5, 0.03, 0.45 , 0.45];

figDECYAN=figure('NumberTitle','off','Units','Normalized','Name','pH
Décyan','Position',pos1,'MenuBar','none');
spDECYAN=subplot('position',[0.08 0.08 0.9 0.85]);
subplot(spDECYAN);

axis([0 xt(ldat) 0 15]); axis manual; hold on;

set(gca,'YTick',[2 4 6 8 10 12 14],'XTick',[0 6 12 18 24]);
%plot([xt(1),xt(ldat)], [7,7], 'k-.');
%plot([xt(1),xt(ldat)], [3,3], 'k--');
xlabel('Temps en heures. ');
ylabel('pHdéc:V, pHalca:B, pHdec(simulé):N');
txtit=['Mesures du ',nfi, '. Modélisation pH en DECYANURATION'];
title(txtit);
grid;
if regul == 2,
    if config == 1,
        plot(xt,matdon(:,11), 'm-.'); %%Trace pH consigne Régulation ACIDE en
décyan
        plot(xt,matdon(:,12), 'c-.'); %%Trace pH consigne Régulation BASIQUE
en décyan
        if any(matdon(:,14)), plot(xt,matdon(:,14), 'm--'); else
plot(xt,matdon(:,11)+1, 'm--'); end; %%trace pH consigne + écart Régulation
ACIDE en décyan
        if any(matdon(:,15)), plot(xt,matdon(:,15), 'c--'); else
plot(xt,matdon(:,12)-1, 'c--'); end; %%trace pH consigne - écart Régulation
BASIQUE en décyan
    elseif config == 2,
        plot([xt(1),xt(ldat)], [pHconsACdec,pHconsACdec], 'm-.'); %%Trace pH
consigne Régulation ACIDE en décyan

plot([xt(1),xt(ldat)], [(pHconsACdec+ecartACdec), (pHconsACdec+ecartACdec)], '
m--'); %%trace pH consigne + écart Régulation ACIDE en décyan
        plot([xt(1),xt(ldat)], [pHconsBAdec,pHconsBAdec], '-.c'); %%Trace pH
consigne Régulation BASIQUE en décyan
        plot([xt(1),xt(ldat)], [(pHconsBAdec-ecartBAdec), (pHconsBAdec-
ecartBAdec)], '--c'); %%trace pH consigne - écart Régulation BASIQUE en
décyan
    end;
elseif regul>=3,
        plot([xt(1),xt(ldat)], [pHconsdec+Ecartdec,pHconsdec+Ecartdec], 'm--');
%%Trace pH consigne Régulation ACIDE en décyan
        plot([xt(1),xt(ldat)], [pHconsdec-Ecartdec,pHconsdec-Ecartdec], 'c--');
%%Trace pH consigne Régulation BASIQUE en décyan
end;

if 0, %%KS 28/6/2004
```

```

plot(xt,14.5+matdon(:,6).*0.4,'b-'); %%CRP4 (relevage alca 2)
plot(xt,14.5+matdon(:,6).*0.4,'b. '); %%CRP4 (relevage alca 2)

plot(xt,14.0+matdon(:,5).*0.4,'b-'); %%CRP3 (relevage alca 1)
plot(xt,14.0+matdon(:,5).*0.4,'b. '); %%CRP3 (relevage alca 1)

plot(xt,13.0+matdon(:,13).*0.4,'r-'); %%CRPD1 (Pompe doseuse soude)
plot(xt,13.0+matdon(:,13).*0.4,'r. '); %%CRPD1 (Pompe doseuse soude)
end;
fen1=rectangle('Position',[0,8,xt(1detect),3],'Edgecolor',[0.8,0.8,0.8]);

figRESDEC=figure('NumberTitle','off','Units','Normalized','Name','Résidus
Décyan.','Position',pos3,'MenuBar','none');
spRESDEC=subplot('position',[0.08 0.08 0.9 0.85]);
subplot(spRESDEC);

axis([0 ldat -100 100]);
axis manual;
hold on;
xlabel('Nombre d''échantillons mesurés');
ylabel('MES vs. CONS: N , MOD vs. CONS : R (en % de la CONS)') ;
txtit=['Mesures du ',nfi, '. Résidus en décyanuration pour détection de
panne'];
title(txtit);
tx0=text(360,+85,['Qreal = ']);
set(tx0,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
tx1=text(360,+75,['Qmes = ']);
set(tx1,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
tx2=text(360,+65,['Qcons = ']);
set(tx2,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
fen2=rectangle('Position',[0,-20,1detect,40],'Edgecolor',[0.8,0.8,0.8]);
grid;

figNEUTRAL=figure('NumberTitle','off','Units','Normalized','Name','pH
Neutral','Position',pos2,'MenuBar','none');
spNEUTRAL=subplot('position',[0.08 0.08 0.9 0.85]);
subplot(spNEUTRAL);

axis([0 xt(1dat) 0 15]); axis manual; hold on;
set(gca,'YTick',[2 4 6 8 10 12 14],'XTick',[0 6 12 18 24]);
%plot([xt(1),xt(1dat)],[7,7],'k-.');
xlabel('Temps en heures. ');
ylabel('pHdecmod: N ; pHneumes: V; pHneumod: B') ;
txtit=['Mesures du ',nfi, '. Modélisation pH en NEUTRALISATION'];
title(txtit);
grid;
if regul == 2,
    if config == 1,
        plot(xt,matdon(:,17),'m-.'); %%Trace pH consigne Régulation ACIDE en
neutral
        plot(xt,matdon(:,18), 'c-.'); %%Trace pH consigne Régulation BASIQUE
en neutral
        if any(matdon(:,21)), plot(xt,matdon(:,21),'m--'); else
plot(xt,matdon(:,17)+1,'m--'); end; %%trace pH consigne + écart Régulation
ACIDE en neutral
        if any(matdon(:,22)), plot(xt,matdon(:,22), 'c--'); else
plot(xt,matdon(:,18)-1, 'c--'); end; %%trace pH consigne - écart Régulation
BASIQUE en neutral
    elseif config == 2,

```



```
plot([xt(1),xt(1dat)], [pHconsACneut,pHconsACneut], 'm-.'); %%Trace pH
consigne Régulation ACIDE en neutral

plot([xt(1),xt(1dat)], [(pHconsACneut+ecartACneut), (pHconsACneut+ecartACneut
)], 'm--'); %%trace pH consigne + écart Régulation ACIDE en neutral
plot([xt(1),xt(1dat)], [pHconsBaneut,pHconsBaneut], 'c-.'); %%Trace pH
consigne Régulation BASIQUE en neutral
plot([xt(1),xt(1dat)], [(pHconsBaneut-ecartBaneut), (pHconsBaneut-
ecartBaneut)], 'c--'); %%trace pH consigne - écart Régulation BASIQUE en
neutral
end;
elseif regul>=3,
    plot([xt(1),xt(1dat)], [pHconsneut+Ecartneut,pHconsneut+Ecartneut], 'm--
'); %%Trace pH consigne Régulation ACIDE en neutral
    plot([xt(1),xt(1dat)], [pHconsneut-Ecartneut,pHconsneut-Ecartneut], 'c-
-'); %%Trace pH consigne Régulation BASIQUE en neutral
end;

if 0, %%KS 28/6/2004
plot(xt,14.5+matdon(:,6).*0.4, 'b-'); %%CRP4 (relevage alca 2)
plot(xt,14.5+matdon(:,6).*0.4, 'b. '); %%CRP4 (relevage alca 2)

plot(xt,14.0+matdon(:,5).*0.4, 'b-'); %%CRP3 (relevage alca 1)
plot(xt,14.0+matdon(:,5).*0.4, 'b. '); %%CRP3 (relevage alca 1)

plot(xt,13.5+matdon(:,2).*0.4, 'r-'); %%CRP2 (relevage acide 2)
plot(xt,13.5+matdon(:,2).*0.4, 'r. '); %%CRP2 (relevage acide 2)

plot(xt,13.0+matdon(:,1).*0.4, 'r-'); %%CRP1 (relevage acide 1)
plot(xt,13.0+matdon(:,1).*0.4, 'r. '); %%CRP1 (relevage acide 1)
end;
fen3=rectangle('Position',[0,8,xt(1detect),3], 'Edgecolor',[0.8 0.8 0.8]);

figRESNEUT=figure('NumberTitle','off','Units','Normalized','Name','Résidus
Précip.', 'Position',pos4, 'MenuBar','none');
spRESNEUT=subplot('position',[0.08 0.08 0.9 0.85]);
subplot(spRESNEUT);

axis([0 ldat -100 100]);
axis manual;
hold on;
xlabel('Nombre d''échantillons mesurés');
ylabel('MES vs. CONS: N , MOD vs. CONS : R (en % de la CONS)') ;
txtit=['Mesures du ',nfi, '. Résidus en mise à pH / précipitation pour
détection de panne'];
title(txtit);
tx3=text(360,+85,['Qreal = ']);
set(tx3,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
tx4=text(360,+75,['Qmes = ']);
set(tx4,'Color',[0.3 0.3 0.3]);
tx5=text(360,+65,['Qcons = ']);
set(tx5,'Color',[0.3 0.3 0.3]);fen4=rectangle('Position',[0,-
20,ldetect,40], 'Edgecolor',[0.8 0.8 0.8]);
grid;
```

```

%lectbdd.m :
%      C. Narce 08 06 2004

%%-----
%%-----Lecture base de données-----
%%-----

crp1=matdon(ii,1); %%fonctionnement pompe de relevage EFF. ACIDES n°1
crp2=matdon(ii,2); %%fonctionnement pompe de relevage EFF. ACIDES n°2
crp3=matdon(ii,5); %%fonctionnement pompe de relevage EFF. ALCALINS n°1
crp4=matdon(ii,6); %%fonctionnement pompe de relevage EFF. ALCALINS n°2

pHalca=matdon(ii,8); %% pH mesuré dans le bassin de reprise ALCALINS
pHacid=matdon(ii,4); %% pH mesuré dans le bassin de reprise ACIDES
pHdecyan=matdon(ii,16); %% pH mesuré dans la cuve de décyanuration
pHneutral=matdon(ii,23); %% pH mesuré dans la cuve de mise à pH /
précipitation

if regul==2 & config==1,
    pHconsACdec = matdon(ii,11); %% consigne régulation ACIDE en
décyanuration
    if matdon(ii,14)~=0,
        ecartACdec = matdon(ii,14) - matdon(ii,11); %% écart à la consigne
régulation ACIDE déclenchant l'injection continue
    else ecartACdec = 1; %% écart à la consigne régulation ACIDE
déclenchant l'injection continue (par défaut)
    end;
    pHconsBAdec = matdon(ii,12); %% consigne régulation BASIQUE en
décyanuration
    if matdon(ii,15)~=0,
        ecartBAdec = matdon(ii,12) - matdon(ii,15); %% écart à la consigne
régulation BASIQUE déclenchant l'injection continue
    else ecartBAdec = 1; %% écart à la consigne régulation BASIQUE en
décyan déclenchant l'injection continue (par défaut)
    end;
    pHconsdec=(pHconsBAdec+pHconsACdec)/2;
    ZMdec=pHconsACdec-pHconsBAdec;
end;

if regul==2 & config==1,
    pHconsACneut = matdon(ii,17); %% consigne pour l'injection d'acide
sulfurique (donnée Yokogawa)
    if matdon(ii,21)~=0,
        ecartACneut = matdon(ii,21) - matdon(ii,17); %% écart à la consigne
régulation ACIDE en neutral déclenchant l'injection continue (donnée
YOKOGAWA)
    else ecartACneut = 1; %% écart à la consigne régulation ACIDE en
neutral déclenchant l'injection continue (donnée YOKOGAWA)
    end;

    pHconsBANEUT = matdon(ii,18); %% consigne pour l'injection de
régulation BASIQUE en neutral (donnée Yokogawa)

```

```
    if matdon(ii,22)~=0,
        ecartBAneut = matdon(ii,18) - matdon(ii,22); %% écart à la consigne
régulation BASIQUE en neutral déclenchant l'injection continue (donnée
YOKOGAWA)
    else ecartBAneut = 1; %% écart à la consigne régulation BASIQUE en
neutral déclenchant l'injection continue (donnée YOKOGAWA)
    end;
    pHconsneut=(pHconsACneut+pHconsBAneut)/2;
    ZMneut=pHconsACneut-pHconsBAneut;
end;

%%-----
%%-----Volumes transférés par batch-----
%%-----
Valcalin = (crp3+crp4)*QPompRel1*dt; %% volume d'effluents alcalins en L
Vdecyan = (crp3+crp4)*QPompRel1*dt; %% volume d'effluents décyanurés en L
Vacid = (crp1+crp2)*QPompRel1*dt; %% volume d'effluents acides en L
% Volume des réactifs injecté par les pompes doseuses ~ négligeable
```

```

function [tour, v_mes, v_nreac, v_coeffinj, nreac, coeffinj]=yokogawa(dt,
tour, ndt, v_mes, mes_prec, cons, ecart, F, C, Q, v_nreac, v_coeffinj)
%%yokogawa.m
%
%   written 25 05 2004
%   by C. Narce
%
% Attention! Fonction valable pour régulation acide si F = 1
% et régulation basique si F = -1

if tour==ndt,
    tour=0;
end;

tour=tour+1;

v_mes(tour)=mes_prec;

if tour==ndt,
    moy = mean(v_mes);
    nreacmax=Q*dt*C;

    if F*(moy-cons) <= 0
        v_nreac=zeros(ndt,1);
        v_coeffinj=zeros(ndt,1);

    elseif F*(moy-cons) >= ecart
        v_nreac=ones(ndt,1)*nreacmax;
        v_coeffinj=ones(ndt,1);
    else
        pinj = max(min(0.9,F*(moy - cons)/ecart),0.1);

        v_coeffinj(1) = min(1,ndt*pinj);
        v_nreac(1) = v_coeffinj(1)*nreacmax;
        for ii=2:1:ndt
            v_coeffinj(ii)=max(0,min(ndt*pinj - sum(v_coeffinj(1:ii-
1)),1));
            v_nreac(ii) = v_coeffinj(ii)*nreacmax;
        end;
    end;
    nreac=v_nreac(1);
    coeffinj = v_coeffinj(1);
else
    nreac=v_nreac(tour+1);
    coeffinj = v_coeffinj(tour+1);
end;

```

```
function [nreac, YPI, YI]=prop_int(mes, KP, KI, Q, cons, ecart, F, YI_1,
dt, C)

%
%   written 02 06 2004
%   C. Narce
%
% Attention! Fonction valable pour régulation acide si F = 1
% et régulation basique si F = -1
%

%%---régulation proportionnelle intégrale -----

YI=0;
if F*(mes-cons) > ecart,
    %%--régulation Proportionnelle--
    YP = KP*F*(mes-cons);

    %%--régulation Intégrale--
    if KI~=0
        YI = YI_1 + F*(mes-cons)*KI;
    end;
    %%-----

    YPI = YP + YI; %%Somme des composantes proportionnelle et intégrale
    YPI = min(abs(YPI), 1);
    QPI = YPI*Q*C; %%débit>0 mais inférieur à un débit max
    nreac = QPI*dt;
else nreac=0; YPI=0;
end;
```

```

function [pHs, C_An, C_Cat, C1, C2]=mod2fai(C_cuvepre, C_Anpre, C_Catpre,
C1, C2, C_An, C_Cat, pH_effACin, pH_effBAin, Vin_effAC, Vin_effBA, V0, ke,
matcoeff, nACreg, nBAreg)

V_out=Vin_effAC+Vin_effBA;

%% Bilan sur les Anions non actifs (A- conj de AH acide fort)
C_An=(C_An*(V0-V_out)+10^(-pH_effACin)*Vin_effAC+10^(-
pH_effBAin)*Vin_effBA+C_Anpre*Vin_effBA)/V0;
%% Bilan sur les Cations non actifs (B+ conj de BOH base forte)
if C_cuvepre ~=0
    C_Cat=(C_Cat*(V0-V_out)+ nBAreg+C_Catpre*Vin_effBA+10^(pH_effACin-
14)*Vin_effAC)/V0 ;
%% Bilan sur les espèces issues du réactif acide faible de régulation en
decyan
    C1=(C1*(V0-V_out)+C_cuvepre*Vin_effBA)/V0;
else
    C_Cat=(C_Cat*(V0-V_out)+10^(pH_effBAin-14)*Vin_effBA +10^(pH_effACin-
14)*Vin_effAC + nBAreg)/V0 ;
%% Bilan sur les espèces issues du réactif acide faible de régulation en
decyan
    C1=C1*(V0-V_out)/V0;
end;
%% Bilan sur les espèces issues du réactif acide faible de régulation en
mise à pH
C2=(C2*(V0-V_out)+nACreg)/V0;

%% Modèle 2 Acides faibles
Ions=C_Cat-C_An;

variables=[1; Ions; -ke; -C1; -C2];

Polycoeff=matcoeff*variables;

racine=roots(Polycoeff');
im=(imag(racine)==0);
nH=racine.*im;
racin=max(nH);
pHs=(-log10(racin));

```

```
function [pHs, C_An, C_Cat, C_ACfaibl]=mod_fai( C_ACfaibl, C_An, C_Cat,
pH_effACin, pH_effBAin, Vin_effAC, Vin_effBA, V0, matcoeff, ke,
nACregfaibl, nBareg)

V_out=Vin_effAC+Vin_effBA;

%% Bilan sur les Anions non actifs (A- conj de AH acide fort)
C_An=(C_An*(V0-V_out)+10^(-pH_effACin)*Vin_effAC+10^(-
pH_effBAin)*Vin_effBA)/V0;
%% Bilan sur les Cations non actifs (B+ conj de BOH base forte)
C_Cat=(C_Cat*(V0-V_out)+10^(pH_effBAin-14)*Vin_effBA +10^(pH_effACin-
14)*Vin_effAC + nBareg)/V0 ;

%% Bilan sur les espèces issues du réactif acide faible
C_ACfaibl=(C_ACfaibl*(V0-V_out)+nACregfaibl)/V0;

%% Bilan sur les charges excédentaires (différence entre Anions et Cations
non actifs)
%% si DELTA_C_ions >0 => excès de charge + donc déplacement de l'équilibre
vers la formation de OH- pour compenser
%% si DELTA_C_ions <0 => excès de charge - donc déplacement de l'équilibre
vers la formation de H+ pour compenser
Ions=C_Cat-C_An;

%% Modèle Acide faible:

variables=[1; Ions; -ke; -C_ACfaibl];

Polycoeff=matcoeff*variables;

racine=roots(Polycoeff');
im=(imag(racine)==0);
nH=racine.*im;
racin=max(nH);
pHs=(-log10(racin));
```

```
function [pHmes]=sondepH(pHsol, pHmes, inertie, dt)

%%      Written 26.05.2004
%%      C.NARCE
%%
%%      Inertie 1er ordre d'une sonde pH

%%-----Description du comportement de la sonde-----
T63 = inertie; %% inertie (Tau(63%)) sonde pH en seconde
G = 1; %% Gain hypothétique d'une sonde pH

inertA1 = exp(-dt/T63);
inertB1 = G*(1-(exp(-dt/T63)));

pHmes= inertB1*pHsol + inertA1*pHmes;

pHmes= (round(pHmes*100))/100;
```



```
function
[pcreste,memoire,lissage,Qnorm]=calresid(larg_fenetre,nomin,estim,memoire_1
,lissage_1,Qnorm)

%%
%%Calcul des résidus  $r(t)=y(t)-\hat{y}(t)$ 
%%
%%

%%Résidus :
reste=estim-nomin;
%%Résidus en % d'écart à la valeur nominale :
pcreste=100*(estim-nomin)/nomin; %%KS, 29/6/2004

if length(memoire_1)==larg_fenetre,
    memoire_1=memoire_1(2:larg_fenetre);
    lissage_1=lissage_1(2:larg_fenetre);
end;
eval(['memoire=',num2str(memoire_1),' ',num2str(reste),'];']);
moyenne=mean(memoire);
eval(['lissage=',num2str(lissage_1),' ',num2str(moyenne),'];']);

Preste = Qnorm(2) + reste^2 ;
Pnorm = Qnorm(3) + nomin^2;
critere = 100*sqrt( Preste/Pnorm ); %%critère quadratique normé par rapport
au pH mesuré, en %
Qnorm = [critere, Preste, Pnorm];
```

```

function
[evenement, commentaire]=detection(event_pre, lissageRC, lissageRS, lissageCS, p
recedentRC, precedentRS, precedentCS, seuilZM)

%% R: mesure réelle
%% C: consigne
%% S: simulation

commentaire='';

if all(abs(lissageRC)>seuilZM) | all(abs(lissageCS)>seuilZM), %% detection
dépassement cons.
    if xor(all(lissageRC>seuilZM), all(lissageCS>seuilZM)), %% detection
défaut sur régulation acide
        if all(precedentRC<lissageRC) & all(lissageRC>seuilZM),
            commentaire='Supposition de panne sur l''injection d''acide';
            evenement=1;
        elseif all(precedentCS<lissageCS) & all(lissageRC>seuilZM),
            commentaire='Supposition de panne capteur';
            evenement=5;
        else evenement=event_pre;
        end;
    elseif all(lissageRC>seuilZM) & all(lissageCS>seuilZM),
        if all(precedentRC<lissageRC) & all(precedentCS<lissageCS) ,
            commentaire='Supposition de saturation de la régulation
acide';
            evenement=3;
        else evenement=event_pre;
        end;
    elseif xor(all(lissageRC<-seuilZM), all(lissageCS<-seuilZM)), %%
detection défaut sur régulation basique
        if all(precedentRC>lissageRC) & all(lissageRC<-seuilZM),
            commentaire='Supposition de panne sur l''injection de base';
            evenement=1;
        elseif all(precedentCS>lissageCS) & all(lissageRC<seuilZM),
            commentaire='Supposition de panne capteur';
            evenement=5;
        else evenement=event_pre;
        end;
    elseif all(lissageRC<-seuilZM) & all(lissageCS<-seuilZM),
        if all(precedentRC>lissageRC) & all(precedentCS>lissageCS) ,
            commentaire='Supposition de saturation de la régulation
basique';
            evenement=3;
        else evenement=event_pre;
        end;
    else evenement=event_pre;
    end;
else evenement=0;
end;
% événement 0: aucun défaut;
% événement 1: défaut d'injection acide;
% événement 2: défaut d'injection base;
% événement 3: limite d'efficacité régulation acide;
% événement 4: limite d'efficacité régulation basique;
% événement 5: défaut de capteur

```


ANNEXE 11 :
QUESTIONNAIRE POSE AUX ELEVES
FA-ISTP POUR L'EVALUATION DU
MODULE D'INITIATION UTILISANT
L'OUTIL RESPECTS

ISTP 2^{ème} année – Module de Chimie

Afin de nous permettre d'améliorer ce TD, merci de prendre quelques minutes pour répondre à ce questionnaire.

Quel est votre avis personnel concernant les points suivants ?

0 = Pas d'accord du tout

1 = Pas tout à fait d'accord

2 = Assez d'accord

3 = Entièrement d'accord

	0	1	2	3
La simulation permet d'avoir rapidement une vision concrète d'un procédé industriel				
Le simulateur illustre suffisamment le procédé de mise à pH pour une bonne compréhension				
L'utilisation du simulateur m'a permis de comprendre les contraintes industrielles (efficacité, risque, coût)				
La simulation permet une meilleure mise en situation des notions vues en cours de chimie				
La simulation m'a conduit à poser des questions aux encadrants				
L'utilisation du simulateur m'a incité au travail coopératif (échanges d'informations avec les autres)				
Le simulateur est facile à utiliser				
Apprendre à utiliser le simulateur correctement m'a pris beaucoup de temps				
L'utilisation du simulateur est motivante				
J'aurais préféré un TD traditionnel (Exercices sur papier)				
Le nombre d'heures de ce TD est suffisant				

Est-ce que l'utilisation d'un simulateur vous paraît adaptée à une initiation sur la supervision des procédés chimiques d'épuration ? OUI NON

Pourquoi ? _____

Qu'est-ce qui vous a paru le plus difficile au cours de ce TD ?

Que nous suggérez-vous pour améliorer ce programme d'enseignement ?

Merci de votre collaboration.

ANNEXE 12 :
REPONSES DES ELEVES FA-ISTP AU
QUESTIONNAIRE POUR
L'EVALUATION DU MODULE
D'INITIATION UTILISANT L'OUTIL
RESPECTS

Réponses au questionnaire d'évaluation de la séance d'initiation à la supervision des procédés chimiques d'épuration industrielle (FA-ISTP)

0 = Pas d'accord du tout

1 = Pas tout à fait d'accord

2 = Assez d'accord

3 = Entièrement d'accord

	élève 1	élève 2	élève 3	élève 4	élève 5	élève 6	élève 7	élève 8	élève 9	élève 10	élève 11	élève 12	élève 13	Moyenne
Vision plus concrète du cas d'étude	2	2	1	1,5	3	2,5	2	2	2	2	2	3	2,5	2,12
Illustration du cas d'étude suffisante	1	1	0	1,5	3		3	2	2	3	2	3	2,5	2,00
Compréhension de la problématique	1	0	0	0	3	3	1	1	2	1	1	2	1	1,23
Mise en situation des notions du cours	1	2	2	2	3	3	2	1	3	3	2	3	2	2,23
Incitation à poser des questions aux encadrants	1	3	2	2	1,5	2	3	2	1	1	2	1	3	1,88
Incitation à collaborer entre apprenants	2	3	3	3	2	2	0		1	2	3	2	2,5	2,13
Facilité d'utilisation	3	3	3	2	2	3	3	3	3	2	2	2	3	2,62
Temps d'apprentissage long	3	3	1	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0,85
Motivation	2	3	3	2	3	3	2	2	1	2	2	2	3	2,31
Préférence pour cours traditionnel	0	0	0	1	1	0	0	0	1,5	0	0	0	0	0,27
Adéquation volume horaire / objectifs	2	2	0	0	2,5	3	2	2	3	3	2	1	2	1,88
Utilisation du simulateur adaptée à la formation	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	

ANNEXE 13 :

QUESTIONNAIRE POSE AUX ELEVES

PSI-ICM POUR L'EVALUATION DU

MODULE DE FORMATION UTILISANT

L'OUTIL RESPECTS

Axe PSI

Questionnaire d'évaluation de l'UP6 SUPERVISION DE PROCÉDES

Afin de nous permettre d'améliorer ce cours, merci de prendre quelques minutes pour répondre à ce questionnaire.

Quel est votre avis personnel concernant les points suivants ?

0 = Pas d'accord du tout

1 = Pas tout à fait d'accord

2 = Assez d'accord

3 = Entièrement d'accord

	0	1	2	3
L'exposé préliminaire (du 2 novembre) était utile pour comprendre les objectifs de l'UP				
Les objectifs pédagogiques de l'UP étaient clairs				
La simulation donne une vision plus concrète de la détoxification des effluents de traitement de surface				
Le simulateur illustre suffisamment le cas d'étude				
L'utilisation du simulateur m'a permis de comprendre les contraintes industrielles (efficacité, risque, coût)				
L'apprentissage "pas à pas" des modes de régulation ne sert à rien				
La simulation permet une meilleure mise en situation de la fonction d'ingénieur				
La simulation m'a conduit à poser des questions aux encadrants				
L'utilisation du simulateur m'a incité au travail coopératif (échanges d'informations)				
Le simulateur est facile à utiliser				
Apprendre à utiliser le simulateur correctement m'a pris beaucoup de temps				
L'utilisation du simulateur est motivante				
J'aurais préféré un cours traditionnel (cours et TD sur papier)				
Le nombre d'heures de l'UP est suffisant pour faire le travail demandé				

ANNEXES

Est-ce que l'utilisation d'un simulateur vous paraît adaptée à une formation sur la supervision des processus dynamiques ? OUI NON

Pourquoi ? _____

Qu'est-ce qui vous a paru le plus difficile au cours de cette UP ?

Que nous suggérez-vous pour améliorer ce programme d'enseignement ?

Merci de préciser votre cursus antérieur

ICM,

AST pharma

AST étranger

Autre :

Merci de votre collaboration.

ANNEXE 14 :
REPONSES DES ELEVES PSI-ICM AU
QUESTIONNAIRE POUR
L'EVALUATION DE LA FORMATION
UTILISANT L'OUTIL RESPECTS

Réponses au questionnaire d'évaluation du module de formation à la supervision des procédés chimiques d'épuration (axe PSI)

0 = Pas d'accord du tout

1 = Pas tout à fait d'accord

2 = Assez d'accord

3 = Entièrement d'accord

	élève 1	élève 2	élève 3	élève 4	élève 5	élève 6	élève 7	élève 8	élève 9	élève 10	élève 11	élève 12	élève 13	élève 14	élève 15	élève 16	Moyenne Globale	ICM	AST	Etrangers
Séance de présentation utile	3	2	2	1	2	3	1	1	3	3	3	2	1	2		1	2,00	2,60	1,29	2,67
Objectifs de la formation clairs	3	2	1	1	2	3	2	1	2	2	2	3	2	1	1	1	1,81	1,83	1,57	2,33
Vision plus concrète du cas d'étude	3	2	2	2	2	2	2	2	2	3	2	2	2	2		3	2,20	2,00	2,14	2,67
Illustration du cas d'étude suffisante	2	2	2	2	1	3	2	2	2	2	1	3	1	1	2	2	1,88	2,00	1,86	1,67
Compréhension de la problématique	3	2	2	2	2	3	2	2	2	3	1	3	1	2	2	1	2,06	2,00	1,86	2,67
Jalonnement de l'apprentissage inutile	2	2	3	2	0	1	1	0	1	1	2	0	2	1		0	1,20	1,80	0,86	1,00
Mise en situation des notions du cours	2	1	2	1	2	2	2	1	3	2	2	3	1	2	2	1	1,81	2,00	1,57	2,00
Incitation à poser des questions aux encadrants	2	2	1	0	2	3	2	3	3	3	1	2	1	0	2	2	1,81	2,00	1,43	2,33
Incitation à collaborer entre apprenants	3	1	2	2	1	2	1	2	3	2	1	2	1	1		2	1,73	1,80	1,57	2,00
Facilité d'utilisation	0	3	2	1	1	3	1	2	1	2	2	2	0	0	3	2	1,56	2,33	1,14	1,00
Temps d'apprentissage long	2	0	1	2	2	0	1	1	1	2	2	1	1	2	0	1	1,19	0,67	1,29	2,00
Motivation	2	2	2	2	1	3	1	1	2	2	1	3	0	0	2	2	1,63	2,00	1,29	1,67
Préférence pour cours traditionnel	2	1	0	3	1	0	1	0	0	0	2	1	0	0	1	0	0,75	0,67	0,71	1,00
Adéquation volume horaire / objectifs	1	3	3	2	2	3	2	2	2	3	1	1	3	3	2	2	2,19	2,33	2,14	2,00
Utilisation du simulateur adaptée à la formation	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui	oui				

ICM	0	1	1	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	37,50%
AST	0	0	0	1	0	0	1	1	0	0	0	1	1	1	0	1	43,75%
Etranger	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	18,75%

ANNEXE 15 :

RESULTATS DE SIMULATION : TEST

DE PERFORMANCES ET

CONSOMMATIONS EN FONCTION DU

TYPE DE REGULATION

(INDUSTRIELLE, P, PI).

DONNEES DU MOIS DE JANVIER 2001 (BASES DE DONNEES EDC)

Date	Régulation Industrielle			Régulation Industrielle Optimisée			Régulation Proportionnelle			Régulation Proportionnelle-Intégrale		
	Qcons (%)	CO ₂ (kg)	NaOH (L)	Qcons (%)	CO ₂ (kg)	NaOH (L)	Qcons (%)	CO ₂ (kg)	NaOH (L)	Qcons (%)	CO ₂ (kg)	NaOH (L)
01/01/2001	1,67	2,08	0,20	1,58	2,23	0,39	1,27	1,80	0,00	1,27	1,85	0,07
02/01/2001	2,17	24,21	0,00	0,91	24,24	0,00	1,76	22,93	0,00	1,79	22,95	0,00
03/01/2001	3,28	62,16	3,38	2,19	62,54	3,01	1,89	61,36	1,18	1,72	62,73	1,61
04/01/2001	2,37	31,82	0,49	1,42	31,96	0,59	1,78	30,19	0,15	1,75	30,27	0,22
05/01/2001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
06/01/2001	2,23	26,15	0,89	1,41	26,45	1,18	1,70	24,44	0,29	1,68	24,56	0,44
07/01/2001	2,22	24,29	2,42	1,41	24,03	1,97	1,65	21,77	0,63	1,64	21,92	0,85
08/01/2001	2,42	32,96	4,04	1,60	32,98	4,02	1,73	29,39	1,31	1,71	29,66	1,68
09/01/2001	2,06	17,93	4,94	2,00	18,03	5,00	1,49	14,76	1,84	1,49	15,31	2,59
10/01/2001	2,68	47,55	0,39	1,31	47,93	0,79	1,89	45,36	0,14	1,84	45,54	0,23
11/01/2001	2,23	28,60	2,17	1,50	28,97	2,66	1,70	26,32	1,07	1,68	26,71	1,57
12/01/2001	2,33	34,12	0,49	1,19	34,30	0,69	1,83	32,14	0,14	1,80	32,27	0,22
13/01/2001	2,21	26,78	0,60	1,12	26,93	0,79	1,83	25,07	0,30	1,80	25,25	0,52
14/01/2001	2,05	17,24	1,57	1,49	17,44	1,77	1,63	15,56	0,48	1,59	15,62	0,51
15/01/2001	2,29	23,79	4,06	1,55	22,90	2,67	1,62	20,36	0,82	1,61	20,71	1,31
16/01/2001	11,73	97,49	2,26	10,72	97,18	1,48	10,72	95,08	0,61	10,70	95,79	0,98
17/01/2001	3,53	49,37	0,65	2,44	49,56	0,69	2,70	47,40	0,31	2,61	47,44	0,14
18/01/2001	4,20	107,61	1,05	2,63	109,36	1,81	2,30	109,69	0,52	1,97	112,38	0,77
19/01/2001	4,88	154,79	1,42	2,91	156,56	1,25	2,54	158,74	0,40	2,13	162,76	0,42
20/01/2001	4,08	95,75	0,00	2,33	96,56	0,00	2,42	96,05	0,00	2,05	97,77	0,00
21/01/2001	2,06	19,13	1,18	1,30	19,46	1,58	1,68	17,73	0,68	1,66	17,95	0,93
22/01/2001	2,17	20,13	4,17	1,62	19,13	2,82	1,59	16,85	1,06	1,57	17,19	1,56
23/01/2001	2,29	27,42	2,24	1,27	26,86	1,38	1,73	24,75	0,41	1,70	25,01	0,78
24/01/2001	2,35	29,09	2,92	1,25	27,76	1,08	1,76	25,74	0,30	1,74	25,85	0,43
25/01/2001	2,17	20,45	4,58	1,62	19,95	3,83	1,60	17,18	1,54	1,59	17,56	2,04
26/01/2001	2,34	26,03	1,79	1,37	25,72	1,30	1,71	23,84	0,54	1,66	23,97	0,67
27/01/2001	2,20	26,80	0,10	1,02	26,86	0,20	1,81	25,29	0,00	1,74	25,33	0,00
28/01/2001	2,11	16,68	3,03	1,45	15,74	1,68	1,59	13,97	0,50	1,52	14,26	0,88
29/01/2001	2,55	32,51	1,59	1,65	32,83	1,77	1,87	30,52	0,60	1,82	30,69	0,68
30/01/2001	2,13	23,10	1,98	1,43	22,79	1,48	1,66	20,82	0,52	1,64	21,09	0,86
31/01/2001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND