



HAL
open science

Formation interactive, expérimentation à distance, partage des ressources : application

Viêt-Hai Nguyen

► **To cite this version:**

Viêt-Hai Nguyen. Formation interactive, expérimentation à distance, partage des ressources : application. Sciences de l'environnement. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : 2009EMSE0035 . tel-00793599

HAL Id: tel-00793599

<https://theses.hal.science/tel-00793599>

Submitted on 22 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.



N° d'ordre : 545 SGE

Thèse

présentée par

Viêt-Hai NGUYÊN

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Spécialité : Sciences pour l'Environnement

**Formation interactive, expérimentation à distance,
partage des ressources. Application : automatique et
ingénierie de l'environnement**

soutenue à Saint-Etienne, le 27 Novembre 2009

- Président :* Denis GILLET, Maître d'Ens. et de Recherche, Labo. Automatique, EPFL, Suisse
- Rapporteurs :* Prof. Korneliusz MIKSCH, Professeur, Silesian University Technology - Gliwice, Poland
Prof. Gilles ROUSSEL, Professeur, LASL, Université du Littoral-Côte d'Opale, Calais
- Examineurs :* Didier GRAILLOT, Directeur de Recherche, Centre SITE, ENSM-SE
- Invité :* Laurent BRUNON, Société HEF-TS, Andrézieux-Bouthéon
- Encadrants :* Konrad SZAFNICKI, Directeur des Formations, ENSM-SE
Cécile NARCE-DELOLME, Ingénieur de recherche, Centre SITE, ENSM-SE

Spécialités doctorales :

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

Responsables :

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

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

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 2	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 2	Informatique	G2I
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	MA	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	DF
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESTRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSE	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FORTUNIER	Roland	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	CR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GOEURIOT	Patrice	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUILHOT	Bernard	DR	Génie des Procédés	CIS
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	MR	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
LONDICHE	Henry	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	DF
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

Glossaire :

PR 0 Professeur classe exceptionnelle
 PR 1 Professeur 1^{ère} catégorie
 PR 2 Professeur 2^{ème} catégorie
 MA(MDC) Maître assistant
 DR (DR1) Directeur de recherche
 Ing. Ingénieur
 MR(DR2) Maître de recherche
 CR Chargé de recherche
 EC Enseignant-chercheur
 IGM Ingénieur général des mines

Centres :

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

Remerciements

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

Je tiens à remercier, en premier lieu, Monsieur Didier Graillot, Directeur du Centre Site pour m'avoir accueilli dans son équipe pendant ces trois ans. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Konrad Szafnicki d'avoir m'avoir accordé sa confiance en me retenant pour cette thèse, pour son aide précieuse, sa patience et son soutien tout au long de cette thèse.

Je remercie également Monsieur Korneliusz Miksch, Professeur à l'Université de Silesian, Gliwice, Pologne ainsi que Monsieur Gilles Roussel, Professeur au Laboratoire d'Analyse des Systèmes du Littoral, l'Université du Littoral-Côte d'Opale, Calais pour leur rapport détaillé sur ce travail de thèse en qualité d'examineurs. Mes remerciements iront également à Monsieur Laurent Brunon, de la Société HEF-TS pour sa disponibilité, ses supports dans le rôle de partenaire industriel, mais aussi pour sa présence parmi les membres du jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Denis Gillet, Maître de l'Enseignement et de Recherche au Laboratoire Automatique, l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne de m'avoir suivi pendant ce travail de thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe et d'avoir accepté d'être le Président du Jury. Je désire également remercier Madame Cécile Narce-Delome, Ingénieur de Recherche à l'Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, pour sa participation à l'encadrement de cette thèse et ses riches conseils.

Je remercie enfin tous les membres du Centre SITE, particulièrement Zahia, Eric, Fred, Aurélien et Mamy pour leur gentillesse et leur support tout au long de ces trois années.

A mes parents, ma soeur, mes parrains et ma tante pour leur soutien indéfectible.

Introduction

Dans ce mémoire, seront présentés les problématiques et les motivations de mon sujet de thèse, ainsi que les travaux que j'ai réalisés pendant le cadre de ma thèse. Intitulée "*Formation interactive, expérimentation à distance, partage des ressources. Application : automatique et ingénierie de l'environnement*", cette thèse a pour but, à travers des études basées sur des connaissances transdisciplinaires, de tenter d'élaborer un outil de simulation des processus de production et de traitement des eaux usées dans l'industrie des traitements de surface.

Il s'agit d'une industrie qui fait intervenir de nombreux processus physico-chimiques complexes dans lesquels sont manipulés d'éléments hautement toxiques. Depuis quelques années, la réglementation s'est beaucoup durcie à l'égard des industries dans les questions environnementales. De nombreux textes de loi ont été élaborés dans l'optique de définir une *bonne conduite* ou d'imposer d'objectifs chiffrés comme quantité limite en rejets polluants par exemple. L'industrie des traitements de surface est particulièrement avisée par ces textes de loi dont la mise en application s'oppose dans la majorité des cas aux contraintes économiques imposées par une concurrence de plus en plus rude.

En conséquence, ce secteur économique est naturellement considéré comme une boîte à questions très riche pour les scientifiques. À l'image de la diversité des processus utilisés, ces questions sont très diverses et variées. Elles nécessitent les compétences et les connaissances transdisciplinaires comme la physique, la chimie, la thermodynamique ou encore l'automatique. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur le système de rinçage et les processus de détoxification : décynuration et déchromatation. Les études nécessaires à l'élaboration des modèles et leurs validations, ainsi que les applications de l'outil de simulation seront présentées dans les quatre parties qui composent la suite de ce mémoire.

Dans la première partie, nous allons présenter les problématiques de l'industrie des traitements de surface, le cadre réglementaire auquel elle est soumise ainsi que la démarche globale de nos études. Dans cette partie, seront également rappelées quelques notions théoriques nécessaires à la compréhension de la suite du mémoire. La deuxième partie

sera consacrée aux expériences qui ont été menées au laboratoire et dans un atelier de traitement de surface. De différentes méthodes de modélisation seront illustrées dans la troisième partie, ceci dans l'optique de justifier pourquoi ces méthodes ont été retenues, d'expliquer comment elles ont été appliquées et de discuter des résultats numériques. Les premiers retours de l'utilisation de l'outil de simulation feront l'objet de la dernière partie. Enfin, nous allons conclure ce mémoire en suggérant quelques pistes de travail pour le futur.

Table des matières

Partie I Problématiques et Démarches globales

Chapitre 1

Contexte

I.1	Industrie et protection de l'environnement	3
I.2	Industrie des traitements de surface	5
I.3	Cadre réglementaire	10
I.4	Démarche globale	12

Chapitre 2

Processus de rinçage

II.1	Système de rinçage dans l'industrie des traitements de surface	16
II.2	Phénomènes physiques	18
II.2.1	Entraînement et Sortie du panier d'un bain de traitement ou de rinçage	19
II.2.2	Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i	20
II.2.3	Remplissage des bains	21
II.2.4	Conclusion	22

Chapitre 3

Processus de détoxification

III.1	Processus de détoxification des effluents industriels	24
III.1.1	Processus de détoxification des effluents industriels	24
III.2	Cyanure & Processus de décyanuration	25
III.2.1	Place du cyanure dans le traitement de surface et sa toxicité	25
III.2.2	Complexe métal-cyanure et sa destruction	27
III.3	Cr ^{VI} & Processus de déchromatation	32
III.3.1	Généralité sur le Cr ^{VI}	32
III.3.2	Réduction du Cr ^{VI}	32
III.3.3	Résumé	35

Partie II Manipulations & Résultats expérimentaux

Chapitre 1

Processus de rinçage

I.1	Introduction	40
I.1.1	Objectif des manipulations	40
I.1.2	Description de l'installation	40
I.1.3	Mesure de la conductivité électrique	41
I.1.4	Matériel de mesure	42
I.2	Expériences réalisées à H.E.F le 31-Oct-2006	43
I.2.1	Description de l'installation	43
I.2.2	Diffusivité du polluant en marche/arrêt du mélangeur à bulles	44
I.2.3	Evolution de la composition du R_{37}	46
I.2.4	Conclusions	47
I.3	Expériences réalisées à H.E.F le 9-Fev-2007	49
I.3.1	Objectif & Réalisation	49
I.3.2	Analyse des résultats	51
I.3.3	Conclusion	55
I.4	Erreurs de mesure & méthode de compensation de température	56

I.4.1	Deuxième série d'expériences	56
I.4.2	Méthode de compensation de température du Multi 340i	58
I.4.3	Erreur relative sur la valeur de conductivité compensée due à l'erreur sur la valeur de température	60
I.5	Dosage de sels issus du bain de traitement de dégraissage	61
I.5.1	Détermination de la teneur en NaOH à l'aide d'un indicateur coloré	62
I.5.2	Détermination de la teneur en NaOH à l'aide d'un pH mètre	64
I.5.3	Détermination de la conductivité des solutions de sel à différentes concentrations	67

Chapitre 2

Processus de détoxication

II.1	Introduction	74
II.2	Manipulation : Déchromatation	74
II.2.1	Spectrométrie UV-visible	74
II.2.2	Mesure de la concentration du Cr^{VI} par le biais du complexe coloré	76
II.2.3	Bisulfite	80
II.3	Résultat : Déchromatation	84
II.3.1	Influence du pH	84
II.3.2	Influence de la concentration initiale	89
II.4	Manipulation : Décyanuration	90
II.5	Résultat : Décyanuration	92

Partie III Modélisations

Chapitre 1

Processus de rinçage

I.1	Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i	100
I.2	Modèle comportemental de l'écoulement du liquide dans un bain de rinçage	103

I.3	Modèle physique de l'écoulement du liquide dans un bain de rinçage . .	108
I.3.1	Quelques notions sur la mécanique des fluides	108
I.3.2	Equations du mouvement et champs de vitesse	109
I.3.3	Equation de transport et concentration en \mathbf{M}	112
I.4	Résolution de l'équation de Navier	112
I.4.1	Méthode des éléments finis	113
I.4.2	Application dans le cas réel avec l'aide de FreeFem++	114
I.5	Résolution de l'équation de transport	120
I.5.1	Méthode des différences finies	120
I.5.2	Domaine de définition & discrétisation du système	121
I.5.3	Approximation des termes de dérivée	122
I.5.4	Conditions initiales et conditions limites	126
I.6	Application dans un système physique réel	127
I.6.1	Écoulement du fluide dans le R_N et évolution de la concentra- tion de \mathbf{M}	128
I.6.2	Écoulement du fluide dans un système de rinçage en cascade et évolution de la concentration en \mathbf{M}	132
I.6.3	Modélisation d'un cycle de fonctionnement complet du système de rinçage	135

Chapitre 2 Processus de détoxification

II.1	Démarche proposée	140
------	-----------------------------	-----

Partie IV Applications

Chapitre 1 Simulateur pédagogique de pH& Retour d'expérience

I.1	Simulateur de pH, développé en EJS et intégré sur la plateforme eMersion147	
I.1.1	Contexte	147
I.1.2	Nouveau simulateur de régulation de pH, développé en EJS . .	147

I.2	L'axe PSI et l'UP6	148
I.3	Contexte industriel et outil de simulation	149
I.4	Déroulement du projet	151
I.5	Bilan du projet	152
I.5.1	Evaluation des rapports	152
I.5.2	Bilan pédagogique du projet	156

Chapitre 2 Exploitation des résultats de simulation du processus de rinçage
--

II.1	Outil de prévision	161
II.2	Outil de comparaison et d'optimisation de la production	163

Conclusion

Annexe

Annexe

Annexe A Annexe A

Annexe B Annexe B

Annexe C Annexe C

.1	Calcul de la teneur en NaOH et de l'incertitude sur le résultat	184
----	---	-----

Annexe D Annexe D

Annexe E Annexe E

Bibliographie

195

Première partie

Problématiques et Démarches globales

Chapitre 1

Contexte

Sommaire

I.1	Industrie et protection de l'environnement	3
I.2	Industrie des traitements de surface	5
I.3	Cadre réglementaire	10
I.4	Démarche globale	12

I.1 Industrie et protection de l'environnement

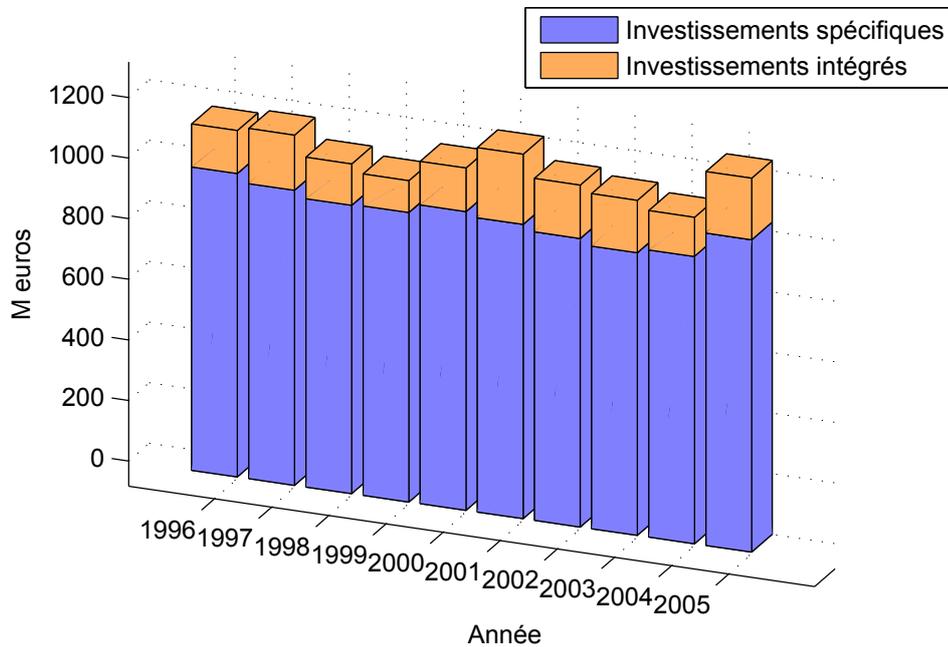


FIG. I.1 – Evolution des investissements protégeant l'environnement de 1996 à 2005 (en millions d'euros)[SES06]

L'environnement et sa protection font partie des thèmes qui occupent une place de plus en plus importante dans les débats politico-socio-économiques. Un des acteurs les plus concernés par cette question est l'industrie dans son ensemble, et particulièrement les plus polluants dont fait partie l'industrie des traitements de surface. Il nous semble donc justifié d'ouvrir la présentation des travaux de cette thèse en abordant cet aspect.

Selon les données fournies par le Service des Etudes et des Statistiques Industrielles (SESSI) du Ministère de l'Économie, de l'Industrie et de l'Emploi (MinEFe) diffusées en 2008 [SES06], une forte croissance des investissements dans la protection de l'environnement a été observée en 2005 après une période de baisse entre 2002 et 2004 (Fig. I.1). En effet, ce montant a fait un bond de 14.5% pour atteindre 1233.8 millions d'euros . Il est également à noter que ce chiffre qui est de 1497.7 millions d'euros pour l'année 2006 ne peut être directement mis en comparaison puisqu'à partir de cet exercice, l'enquête s'ouvre sur l'ensemble d'entreprises de 20 employés et plus, contrairement à des années

	Investissements spécifiques	Investissements intégrés	Totaux
Eaux usées	7949	846	8795
Déchets	4919	221	5140
Air et climat	4249	2651	6900
Bruit et vibrations	676	421	1097
Sols et eaux souterraines	3007	995	4002
Sites et paysages	302	0	302
Autres domaines	185	68	253
Totaux	21286	16403	37689

TAB. I.1 – Investissements (en milliers d’euros) des entreprises du secteur des services industriels du travail des métaux pour protéger l’environnement par type et par domaine en 2006

précédentes, pendant lesquelles seules les entreprises les plus polluantes ont été prises en compte.

Cette évolution positive est principalement due aux investissements intégrés¹ qui, malgré sa part minoritaire dans l’enveloppe globale destinée à la protection de l’environnement, ont fait une augmentation considérable de 56.32%. Cela est représenté par les changements de procédés qui traduisent un souci de prévention et incluent particulièrement l’adoption des technologies propres. Cette tendance est confirmée par le montant des investissements intégrés de 275.6 millions d’euros en 2006. Le domaine de l’air et du climat est celui qui a le plus profité de cette croissance d’investissement, à savoir, la part environnementale pour changement de procédé dans ce domaine a plus que doublé en 2005, passant de 66 millions d’euros à 136 millions d’euros .

Les investissements dans les procédés ”de bout de chaîne”² (ou investissements spéci-

¹Intégration d’opérations de réduction de la pollution au sein du processus de production industrielle

²Réduction de la toxicité de la pollution et des déchets émis au terme d’un procédé de production

fiques) continuent d'occuper une part majeure de 87.95% (2004), 83.55% (2005) et 81.6% (2006). Il est facile de remarquer une baisse notable de la part occupée par les investissements spécifiques qui traduit, une fois de plus, le changement de cap dans la politique de prévention depuis quelques années.

La même enquête a également confirmé la séparation dans la gestion des eaux usées et des déchets, qui a déjà été mise en avant lors de l'enquête datée de 2005 sur l'année 2004. Concrètement, les entreprises privilégient la solution locale pour le traitement des eaux usées et externalisent davantage la gestion des déchets. Ce dernier reste le poste de dépenses environnementales le plus lourd pour les entreprises industrielles. En 2005, les achats des services et les taxes et redevances versées aux communes pour l'enlèvement des déchets ont dépassé un milliard d'euros.

Les entreprises dans le secteur des services industriels du travail des métaux³ ont investi au total près de 38 millions d'euros dans le but de protéger l'environnement (Tab. I.1). 23.34% des investissements du secteur concernent le domaine des eaux usées, 18.31% l'air et le climat et 12.63% les déchets. Comme le reste de l'industrie française, les investissements spécifiques et intégrés tendent vers une équilibre : les investissements spécifiques ne représentent plus que 56.48%, bien inférieurs aux 86% en 2003.

I.2 Industrie des traitements de surface

La surface d'un objet est le siège des interactions entre l'objet et son environnement. Ces interactions peuvent être d'ordre :

- *mécanique* : par exemple, usure induite par le jeu des frottements ;
- *chimique* : à l'origine de dégradations par corrosion ;
- *technique, électrique, optique, etc.*

³Comprenant :

- Forge, emboutissage, estampage ; métallurgie des poudres
- Traitement et revêtement des métaux
- Opérations de mécanique générale

<p>1. Matières</p> <ul style="list-style-type: none">o Contact mâle : laiton Cu Zn 30, état H13 et H14, Ra < 0.4 μmo Contact femelle : bronze Cu Sn 9P, état H12, Ra < 0.2 μm <p>2. Contraintes fonctionnelles</p> <p>2.1. <i>Electriques</i></p> <p>Résistance de contact inférieur à 20 mW</p> <p>2.2. <i>Frottement</i></p> <ul style="list-style-type: none">o L'effort d'insertion et d'extraction du contact mâle dans le contact femelle doit être compris entre 30 et 90 N,o Aucune trace d'usure ne doit apparaître après 500 manoeuvres. <p>2.3. <i>Corrosion</i></p> <p>Les contacts doivent passer avec succès l'exposition aux tests de chaleur sèche, chaleur humide et variations rapides de température.</p> <p>2.4. <i>Vieillessement en température</i></p> <p>Les contacts seront exposés pendant 1000h à une température de 125 C. La résistance de contact sera mesurée après 250, 500 et 1000h d'exposition.</p> <p>2.5. <i>Epargnes</i></p> <p>La queue du contact (désignée sur le plan) doit rester soudable et ne doit pas être traitée (essai de soudabilité selon la norme ISO 581).</p>

FIG. I.2 – Exemple du cahier des charges fonctionnel du traitement d'un contact électrique basse tension

La difficulté pour le concepteur de l'objet se situe à deux niveaux : il doit assurer, d'une part, les caractéristiques structurales par le choix des matériaux et la conception de l'objet, et d'autre part les caractéristiques superficielles (résistance à l'usure ou à la corrosion, aspect, réflectivité, etc), le tout dans le cadre de contraintes économiques de plus en plus sévères.

1. Etudes (guide de traduction)**1.1. Procédé**

Afin de respecter les caractéristiques mécaniques du support, la température ne devra jamais dépasser 160C, ce qui implique, pour être réaliste, un procédé électrolytique ou à la rigueur de dépôt sous vide.

1.2. Revêtements

La résistance de contact imposée nécessite l'utilisation d'un matériau bon conducteur. Celui-ci doit être insensible à la corrosion ou à la passivation (contraintes de corrosion). Ce matériau sera donc choisi parmi les métaux nobles (Au, Ir, Pt...). Il doit, en outre, présenter un faible coefficient de frottement pour respecter la force d'insertion imposée. Seul l'or présente toutes ces propriétés.

Par ailleurs, les alliages cuivreux sont sensibles à la corrosion et les produits de corrosion ne doivent pas affecter la résistance du contact. On admet que, compte tenu des défauts présents dans les couches, une épaisseur du revêtement de 10mm au moins est nécessaire pour assurer une protection efficace. Or, pour des raisons économiques, il n'est pas question de déposer 10mm d'or. On réalisera donc une sous-couche d'un matériau moins noble, le nickel, sous une épaisseur de 7 à 8mm, la couche superficielle d'or étant limitée à 2mm.

2. Cahier des charges opérationnel

Le cahier des charges opérationnel devient donc :

- o sous-couche de nickel électrolytique : épaisseur 8 mm, tolérance $\pm 1\mu\text{m}$;
- o couche d'or électrolytique : épaisseur 2 mm, tolérance $\pm 0.5\mu\text{m}$;

FIG. I.3 – Exemple du cahier des charges opérationnel du traitement d'un contact électrique basse tension

La solution la plus courante à ces contraintes consiste à utiliser deux matériaux différents : l'un pour la structure et l'autre pour la surface. Les propriétés superficielles ne concernent qu'une couche d'épaisseur très faible (souvent entre $1\mu\text{m}$ à 1mm) à la surface de l'objet. Elles peuvent être obtenues par apport d'énergie ou de matière : il s'agit du traitement ou revêtement de surface, la dernière étape du processus de fabrication de l'objet. Afin d'éclaircir ces propos, prenons l'exemple du traitement d'un contact électrique basse tension.

Il s'agit d'un cas très classique de traitement de surface multifonction. L'objectif est défini dans le cahier des charges (Fig. I.2) : traiter un contact électrique devant assurer la transmission de courants de très faible intensité, typiquement de l'ordre de quelques milliampères sous une tension de quelques volts, et ceci dans des conditions d'environnement variées. Le cahier des charges opérationnel (Fig. I.3) inclut une étude (guide de traduction) qui indique la technologie à employer, ainsi que la procédure à suivre. A travers cette petite étude, l'intérêt du traitement de surface est explicitement démontré.

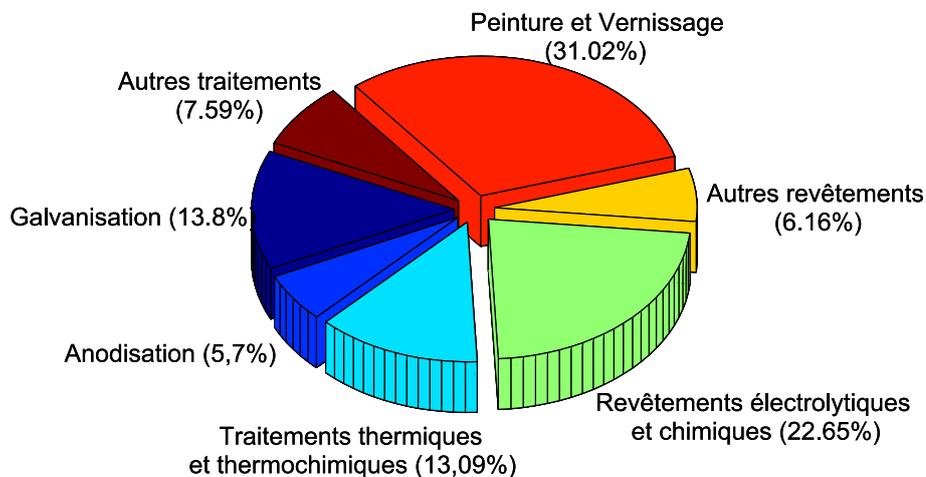


FIG. I.4 – Répartition du marché des traitements de surface par technique - Enquête de Branche, 2006 ([SES06])

Cette étape peut être intégrée directement dans la chaîne de production du fabricant de l'objet mais cela peut parfois nécessiter des savoir-faire et installations assez conséquents. Dans ce cas, il est plus judicieux de confier cette étape à des entreprises spécialisées dans le domaine des *traitements de surface* (façonniers).

Selon [SES06], parmi les nombreuses techniques existant, les plus importantes en terme de chiffre d'affaire sont : la peinture et le laquage, les revêtements électrolytiques, et la galvanisation (Fig. I.4). Les activités de dépôt par voie aqueuse (dépôts électrolytiques et galvanotechnique) représentent 36.45% du chiffre d'affaire global du secteur. Cela explique la place très importante qu'occupe l'eau dans l'industrie des traitements de surface.

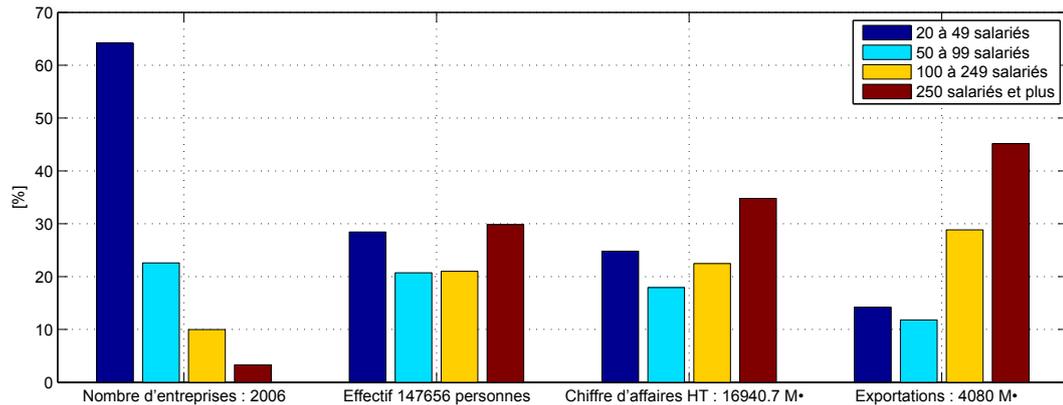


FIG. I.5 – Grandeurs caractéristiques du secteur des traitements de surface - Enquête de Branche, 2006 ([SES06])

L'industrie des traitements de surface regroupe aussi bien des entreprises de taille importante que de petits ateliers artisanaux. Les derniers chiffres sur les activités des entreprises de moins de 20 salariés datent de 2001. Selon l'enquête de 2006 sur les 2006 entreprises de plus de 20 salariés, 147656 personnes sont employés pour réaliser un chiffre d'affaires de près de dix sept milliards d'euros dont quatre sont destinés à l'exportation. Les PMI qui regroupent des structures de 20 à 249 salariés dominent la profession, elles représentent 96.6% du nombre d'entreprises pour 70.2% des effectifs et génèrent 65.2% du chiffre d'affaires (Fig. I.5).

Une tendance à la concentration des activités observée depuis une dizaine d'années se confirme. En France, la part de marché des entreprises de plus de 250 salariés a considérablement augmenté : 34.8% en 2006 contre 24% 2003. A l'exportation, ces grosses entreprises n'occupent plus que 45.2% contre 52% en 2003, cela peut s'expliquer par l'effort des PMI d'aller chercher des marchés hors de France.

Les entreprises des traitements de surface font partie des secteurs industriels les plus polluants. Il est nécessaire pour les entreprises d'investir pour être conformes aux réglementations environnementales.

I.3 Cadre réglementaire

L'industrie des traitements de surface est soumise aux dispositions d'un ensemble de textes de loi. Au niveau français, le premier d'entre eux est la législation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) du 19 Juillet 1976 [Loi76] et son décret d'application [Déc77].

Les activités qui nous intéressent, dans le cadre de ces travaux, sont celles visées par la rubrique n°2565 de la nomenclature des installations classées : Traitement des métaux et matières plastiques pour le dégraissage, le décapage, la conversion, le polissage, la métallisation, etc., par voie électrolytique, chimique, ou par emploi de liquides halogénés. Jusqu'en 2006, l'ensemble de ces activités est particulièrement soumis aux dispositions de l'arrêté ministériel du 26 Septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface [Arr85]. Les limites autorisées pour la consommation en eau et pour le rejet de diverses substances définies par cet arrêté ont été révisées par l'arrêté ministériel du 30 Juin 2006 relatif aux ateliers de traitement de surface [Arr06] (Tab. I.2).

Afin de faciliter l'accès à la loi, le Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement, et l'Aménagement du territoire a poursuivi la démarche de codification. Cela consiste à regrouper des textes normatifs de natures diverses dans des recueils concernant une matière donnée. Dans le domaine environnemental, les dispositions de 39 lois précédemment dispersées et celles des textes votés depuis 2000 sont à ce jour regroupées en près de 1150 articles dans la partie législative du code de l'environnement.

La codification du droit de l'environnement a connu une avancée significative avec la publication au Journal officiel du 21 septembre 2000 de l'ordonnance n° 2000-914 du 18 septembre 2000 relative à la partie législative du code de l'environnement, ratifiée par la loi n° 2003-591 du 2 juillet 2003 habilitant le gouvernement à simplifier le droit.

Depuis cette date, les sept livres qui constituent la partie réglementaire du code ont

Eléments	France [Arr85][mg.l ⁻¹]	UE [Arr06][mg.l ⁻¹]
Al	5.0	5.0
Cd	0.2	0.2
Cr ^{VI}	0.1	0.1
Cr ^{III}	3.0	2.0
Cr total	3.0	0.5 - 1.0
Cu	2.0	2.0
Fe	5.0	5.0
Hg	x	0.05
Ni	5.0	2.0
Pb	1.0	0.5
Zn	5.0	3.0
CN ⁻	0.1	0.1

Consommation maximale : 8l d'eau par m² de surface traitée et par fonction de rinçage

TAB. I.2 – Limites de consommation en eau et de rejet pour les ateliers de traitement de surface

été successivement publiés : le livre I est consacré aux dispositions communes, le livre II aux milieux aquatiques le livre III aux espaces naturels, le livre IV à la faune et à la flore, le livre VI à l'outre-mer, le livre VII à la protection de l'environnement en Antarctique et le livre V, le dernier à être publié en été 2007, à la prévention des pollutions, des risques et des nuisances.

Au niveau européen, il existe de nombreuses directives relatives à la fabrication et au contrôle des substances dangereuses. Parmi elles, celles qui concernent le plus l'industrie des traitements de surface sont la directive 76/769/CEE du Conseil, du 27 Juillet 1976 qui a pour but d'homogénéiser de différentes réglementations nationales des Etats membres au

sujet des substances dangereuses, et la directive 96/61/CE du Conseil, du 24 Septembre 1996. Cette dernière, aussi connue sous le nom de directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) est un outil permettant, au travers des BREF (Best Available technique REference document), de prévenir et de contrôler les émissions de produits dangereux pour l'environnement. Elaboré au sein du bureau européen IPPC à Séville, Espagne, en concertation avec les secteurs industriels concernés, les BREFS sont constitués de 32 documents techniques en Anglais qui décrivent les meilleures techniques disponibles (MTD)⁴ En France, la directive est transposée dans la législation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement (articles L.511-1 et suivants du Code de l'environnement en vigueur depuis le 22 septembre 2000). Début 2008, le Bureau européen de l'environnement (BEE) a estimé que l'Espagne, le Portugal et la France étaient les mauvais élèves pour l'application de ce texte. Le fait que ces documents n'aient que tardivement été traduits dans la langue du pays par certains Etats membres est une des explication selon les industriels en cause.

I.4 Démarche globale

Pour mener des études, nous avons adopté une démarche générale qui est présentée dans la Fig. I.6. Parmi tous les processus utilisés dans l'industrie des traitements de surface, nous nous intéressons aux trois processus suivants : les réactions *acido-basiques*, le *rinçage* et les réactions *Redox*. Les différents travaux de recherche qui ont été menés dans le cadre des différents projets au centre SITE (Sciences, Information et Technologies pour l'environnement) de l'ENSMSE (Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne) ont permis de répondre à un certain nombre de questions.

Les généralités sur le rinçage et quelques résultats pour différents types de rinçage ont été exposés dans [Laf99]. C.Narce [Nar05] a proposé un modèle mathématique pour

⁴Il s'agit la technique qui satisfait le mieux aux critères de développement durable. La MTD est définie en priorité par rapport à la performance environnementale (gaz à effet de serre, substances acides, émissions dans l'air, rejets). Elle est élaborée en application de la directive européenne IPPC. Dans l'idéal, les MTD devraient respecter les critères des trois piliers du développement durable : économique, social, et environnemental, ainsi que les critères de gouvernance.

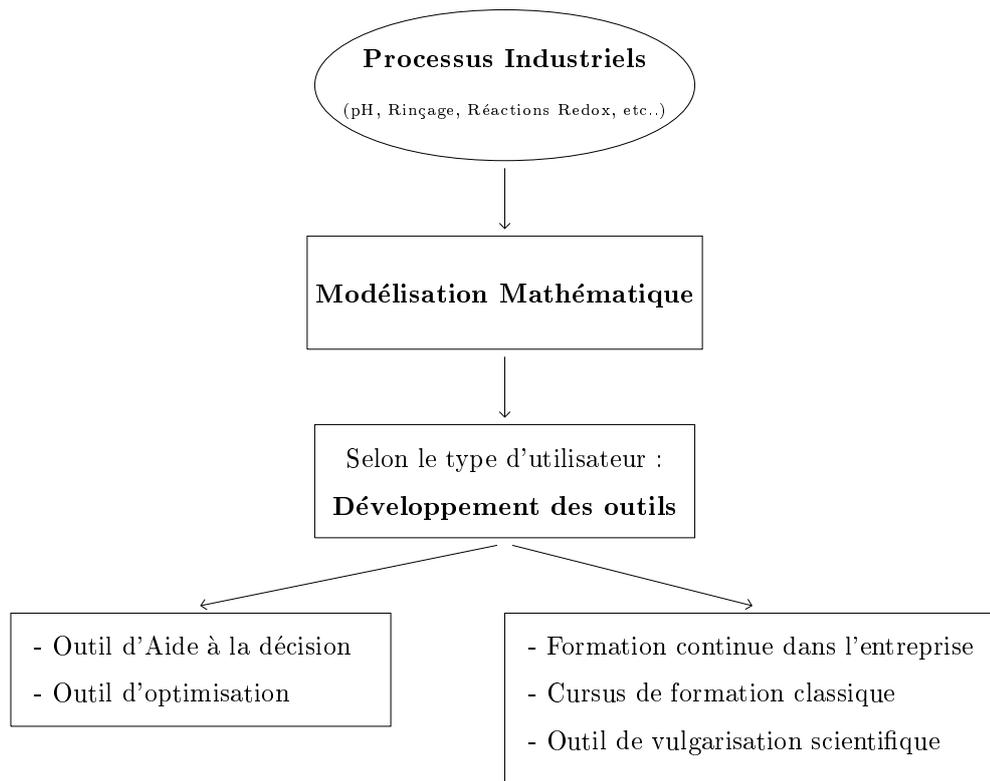


FIG. I.6 – Démarche générale de la thèse

les réactions acido-basiques et étudié quelques points sur les réactions Redox. Dans le cadre de cette thèse, nous allons essayer d'aborder ces trois processus en cherchant, soit à continuer et à développer les idées qui ont été déjà avancées, soit à proposer une nouvelle approche.

Pour chaque processus, nous tenterons de réaliser des modèles qui représentent le processus à l'étude de manière soit comportementale soit physique. Le modèle de comportement traduit uniquement la relation entre les entrées et sorties d'un système, autrement dit, la relation entre les variables à la sortie avec ceux à l'entrée. Il est aussi connu sous le nom de modèle *boîte noire*. Le deuxième modèle, quant à lui, consiste à utiliser des équations physico-chimiques afin de décrire les phénomènes qui se produisent dans le système. Dans certains cas, les deux modèles sont possibles à mettre en place. Dans d'autres, seul un des deux modèles sera réalisé. Dans le premier cas, il sera intéressant de comparer les résultats obtenus par deux modèles.

Une fois développé, le modèle mathématique sera utilisé comme base pour le développement des différents types d'outils. En effet, chaque public (ou utilisateur) a un besoin spécifique. Il sera donc important de bien comprendre les besoins et les attentes de chaque utilisateur potentiel de l'outil. A travers des discussions avec chacun, nous serons menés à établir un cahier des charges le plus précis possible avant d'entamer les travaux de développement.

Nous envisageons de développer deux catégories d'outils : la première regroupe des outils orientés vers la production. Ce type d'outils pourrait aider l'entreprise dans le contrôle de la ligne de production et/ou lui permettre d'optimiser l'exploitation tout en respectant ses nombreuses contraintes. Les outils dans la deuxième catégorie viseront davantage le domaine de la formation. Il est à noter que le terme *domaine de la formation* couvre l'ensemble des formations à différents niveaux.

Chapitre 2

Processus de rinçage

Sommaire

II.1	Système de rinçage dans l'industrie des traitements de surface	16
II.2	Phénomènes physiques	18
II.2.1	Entraînement et Sortie du panier d'un bain de traitement ou de rinçage	19
II.2.2	Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i	20
II.2.3	Remplissage des bains	21
II.2.4	Conclusion	22

II.1 Système de rinçage dans l'industrie des traitements de surface

Dans l'industrie des traitements de surface, le rinçage est une étape très importante de la chaîne de production. Les objectifs de cette étape sont multiples [Lac97] [Bar98] :

- nettoyer la surface de la pièce avant son traitement par des produits chimiques de l'opération suivante,
- diluer le film de liquide entourant la pièce après un traitement pour limiter la pollution du bain suivant par des produits incompatibles en provenance du bain précédent,
- arrêter l'effet chimique des produits utilisés sur la surface de la pièce afin que la pièce soit manipulable et éviter d'endommager la surface ou de déposer des sels.

Les différentes méthodes de rinçage sont répertoriées dans deux grandes classes : les rinçages par immersion et les rinçages par aspersion. La première classe est elle-même composée de plusieurs catégories différenciées par leur mode d'alimentation (courant ou statique) et de vidange (continu ou discontinu) [Laf99]. Nous allons par la suite nous intéresser au rinçage courant par immersion en cascade.

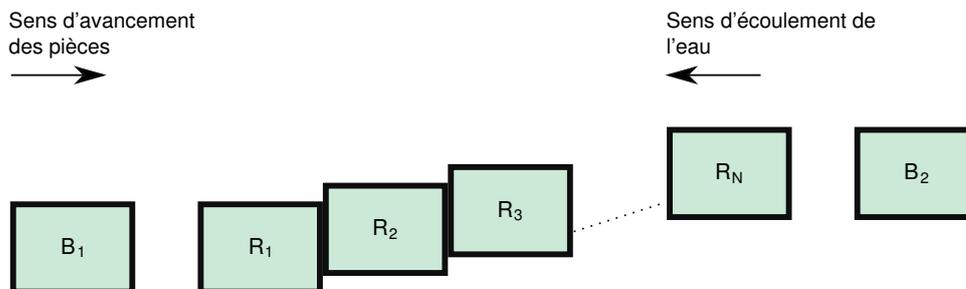


FIG. II.1 – Disposition des bacs d'un système de rinçage

La disposition des N cuves de rinçage $R_{i,i \in [1..N]}$ qui constituent le système est présentée sur la Fig. II.1. Les pièces seront successivement transportées dans les cuves de rinçage et à contre courant par rapport à l'écoulement de l'eau. Le fonctionnement d'un système de rinçage en cascade est composé de plusieurs étapes, dont la séquence et les paramètres fonctionnels sont, dans la majorité des cas, paramétrables selon les besoins de

l'entreprise. Ici, nous nous intéressons à un système utilisé par notre partenaire industriel. Le fonctionnement de ce système peut être décrit par le réseau de Pétri présenté dans la Fig. II.2. Nous pouvons constater que le système possède trois étapes principales (les entrée/sortie du panier des cuves de rinçage R_i et le remplissage des baigns) et deux états statiques (le séjour du panier dans les baigns et l'égouttage du panier). La performance du système dépend principalement des paramètres fonctionnels qui caractérisent chacun de ces étapes et états.

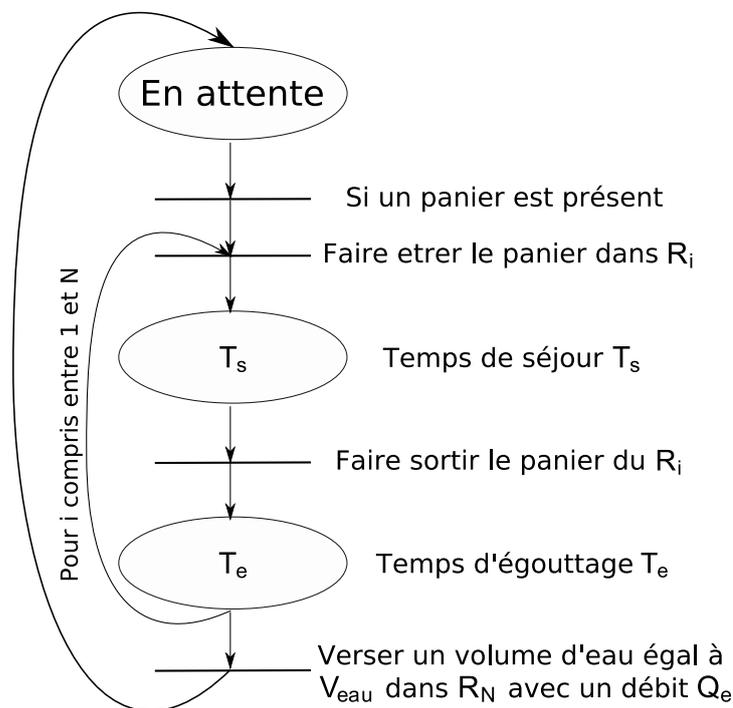


FIG. II.2 – Fonctionnement du système de rinçage étudié

L'objectif de cette étude est d'optimiser ce système défini par de multiples critères. Le critère de performance est la minimisation de la *concentration en espèce caractéristique* M (exemple : pour un processus de cuivrage, nous nous intéressons à la concentration en cuivre) dans le film de liquide qui reste sur la surface des pièces à la sortie la dernière cuve de rinçage R_N . Les critères de coût et de protection de l'environnement traduisent les exigences sur la capacité de production, le coût de fabrication et surtout la quantité d'eau consommée. Pour l'entreprise, la consommation d'eau représente non seulement un

l'entreprise. Ici, nous nous intéressons à un système utilisé par notre partenaire industriel. Le fonctionnement de ce système peut être décrit par le réseau de Pétri présenté dans la Fig. II.2. Nous pouvons constater que le système possède trois étapes principales (les entrée/sortie du panier des cuves de rinçage R_i et le remplissage des baigns) et deux états statiques (le séjour du panier dans les baigns et l'égouttage du panier). La performance du système dépend principalement des paramètres fonctionnels qui caractérisent chacun de ces étapes et états.

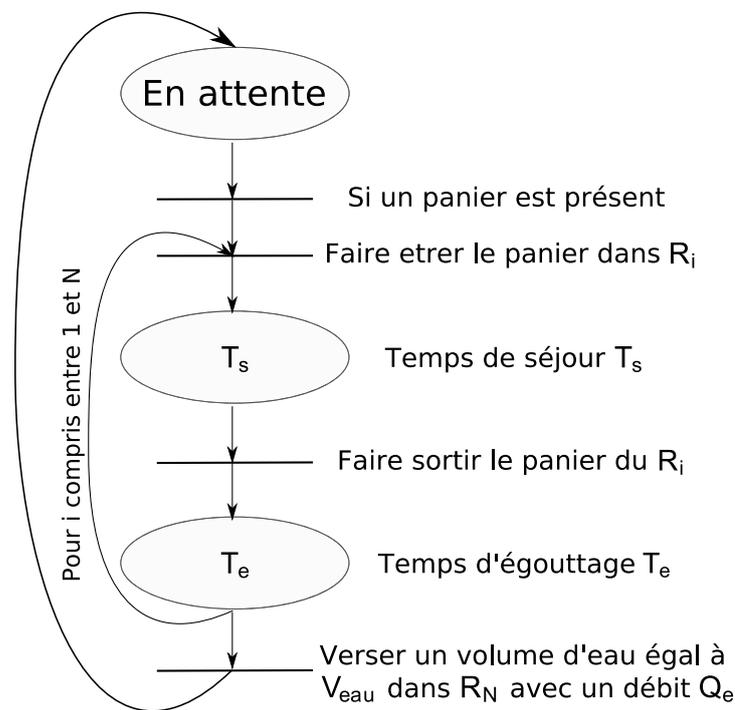


FIG. II.2 – Fonctionnement du système de rinçage étudié

L'objectif de cette étude est d'optimiser ce système défini par de multiples critères. Le critère de performance est la minimisation de la *concentration en espèce caractéristique* M (exemple : pour un processus de cuivrage, nous nous intéressons à la concentration en cuivre) dans le film de liquide qui reste sur la surface des pièces à la sortie la dernière cuve de rinçage R_N . Les critères de coût et de protection de l'environnement traduisent les exigences sur la capacité de production, le coût de fabrication et surtout la quantité d'eau consommée. Pour l'entreprise, la consommation d'eau représente non seulement un

enjeu financier mais aussi un enjeu juridique. En effet, la législation qui est de plus en plus stricte à ce sujet, impose des limites en consommation d'eau de 8 l.m^{-2} . De plus, en réussissant à obtenir le label, qui est réservé aux entreprises les plus respectueuses de l'environnement, l'industriel possédera un très bon argument de marketing aux yeux des consommateurs.

Face à une problématique d'une telle complexité, dans un premier temps, il est nécessaire d'établir le lien entre les paramètres fonctionnels et le critère de performance. Cela passe d'abord par une bonne compréhension des phénomènes physico-chimiques qui caractérisent chaque étape du système. Ensuite, à partir de ces résultats, le travail d'optimisation pourra débuter.

Ce système possède un nombre important de variables d'état, mais compte tenu des critères d'optimisation, nous nous intéressons seulement à certaines entre elles. Elles sont définies de manière suivante :

- V_{r_i} : Volume du R_i ,
- C_{r_i} : Concentration en \mathbf{M} du liquide contenu dans la R_i ; par la suite, elle sera désignée par le terme *concentration de la R_i* ,
- V_e : Volume du film de liquide restant sur la surface des pièces à la sortie d'une cuve
= Volume d'entraînement,
- C_e : Concentration en espèce caractéristique \mathbf{M} de ce film de liquide = Concentration de l'entraînement.

Une des étapes de cette étude est d'étudier les variations de ces variables d'état pendant un cycle de fonctionnement du système. D'autres variables comme la température influencent également sur le système physique. Les études approfondies permettront de déterminer le degré d'influence de ces variables et s'il est utile de les intégrer dans le modèle.

II.2 Phénomènes physiques

Dans cette partie, il sera question de déterminer les phénomènes physiques qui interviennent dans de différentes étapes du processus de rinçage.

II.2.1 Entraînement et Sortie du panier d'un bain de traitement ou de rinçage

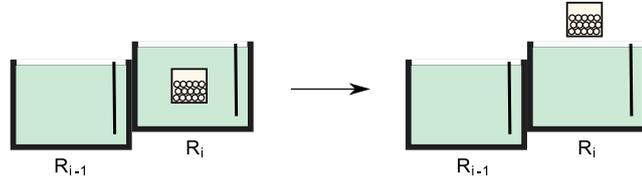


FIG. II.3 – Sortie du panier d'un bain de rinçage

Lors de la sortie d'un panier d'un bain de traitement B ou d'une cuve de rinçage R_i (Fig. II.3), malgré l'égouttage, il y a toujours un film de liquide qui reste sur la surface de la pièce. Appelé l'*entraînement* et noté e , il est caractérisé par son volume V_e et sa concentration molaire en \mathbf{M} , notée C_e [mol.l^{-1}]. C_e dépend de la composition du liquide qui entoure la pièce juste avant sa sortie. Le volume V_e , quant à lui, dépend de plusieurs facteurs comme la forme des pièces (une pièce de forme concave entraîne un volume plus important qu'une pièce de forme convexe), le type de portant ou la viscosité du liquide (V_e est plus grand lorsque le liquide est plus visqueux), le temps d'égouttage. Il est à préciser que V_e peut être donné en litres par mètre carré de surface traitée [l.m^{-2}] ou en litre par heure [l.h^{-1}]. Ces deux types d'unité sont respectivement utilisés en cas de rinçage discontinu et de rinçage continu. A cause de ces nombreux facteurs, il est difficile de réaliser un modèle physique permettant d'obtenir une expression analytique caractérisant le volume d'entraînement. Dans la pratique, ce volume peut être déterminé expérimentalement par la méthode suivante [Laf99] :

- Soient deux cuves I et II qui :
 - o Contiennent respectivement deux volumes V_I et V_{II} ,
 - o Sont homogènes avec deux concentrations en \mathbf{M} respectivement égales à C_I et C_{II} .
- En sortant de la cuve I , la pièce a un entraînement caractérisé par $C_e = C_I$ et V_e qui reste à déterminer.
- Lors de l'entrée de la pièce dans la cuve II , nous allons attendre "<suffisamment">

longtemps pour que l'homogénéité soit rétablie. La nouvelle concentration de la cuve II (notée C'_{II} ⁵) peut être mesurée.

– Notons S [m²] la surface de la pièce, V_e [l.m⁻²] peut être déterminé par :

$$V_e = \frac{(C'_{II} - C_{II})V_{II}}{(C_I - C'_{II})S} \quad (\text{II.1})$$

Malgré le fait d'être simple et très utilisée, cette méthode présente quand même certains défauts. Les entreprises ont souvent à traiter des pièces de formes très variées. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures expérimentales pour chaque type de pièce. Ce défaut peut être résolu par l'établissement d'un classement de quelques pièces de référence selon leur forme géométrique. Pour chaque cas réel, V_e sera estimé en se basant sur ce classement et la forme de la pièce.

Cette méthode exige l'hypothèse sur l'homogénéité de la cuve I (B ou R_i) puisque la détermination de la composition exacte de e est particulièrement difficile. La vérification de cette hypothèse consisterait à réaliser des mesures en différents endroits dans le bain juste avant la sortie du panier.

La composition du bain reste inchangée suite à la sortie du panier. Seul son volume diminue à cause de l'entraînement e : $V'_{rl_i} = V_{rl_i} - V_e$.

II.2.2 Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i

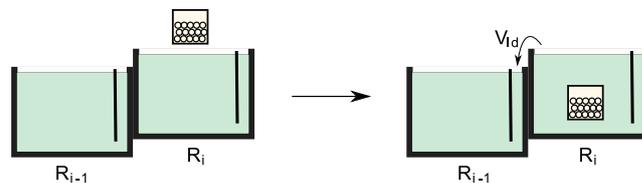


FIG. II.4 – Entrée du panier dans un bain de rinçage

L'entrée du panier dans une cuve de rinçage R_i (Fig. I.1) modifie le volume de la cuve, ainsi que sa composition. La R_i possède initialement un volume V_{rl_i} . Après l'entrée du

⁵Par la suite, le terme X' désignera la nouvelle valeur du terme X

panier, le volume total occupé par le liquide et le panier est donné par :

$$V_{total} = V_{rli} + V_p + V_e \quad (II.2)$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (II.3)$$

où V_p [m^3] est le volume occupé par le panier et les pièces. Dans la pratique, la quantité des pièces disposées dans le panier est indiquée par leur poids. En supposant que le volume du panier vide soit négligeable devant le volume des pièces, V_p est donné par (I.2), avec m_p [kg] la masse des pièces et ρ_p [$kg.m^{-3}$] la masse volumique des pièces. En notant V_{r_i} comme la capacité totale du R_i , les deux cas de figure suivants sont envisageables :

- Si $V_{total} > V_{r_i}$, il y aura un débordement de la R_i . Par conséquent, une partie du liquide va entrer dans la cuve en aval et cela y entraînera également des modifications.
- Si $V_{total} \leq V_{r_i}$, il n'y aura aucun débordement de la R_i , donc pas des conséquence sur les cuves en aval.

L'évolution de la composition est due à l'apport de la matière par le phénomène d'entraînement. La nouvelle composition de la cuve dépendra de la manière dont la matière sera répartie dans la cuve. Les études approfondies seront abordées dans la §I.1.

II.2.3 Remplissage des bains

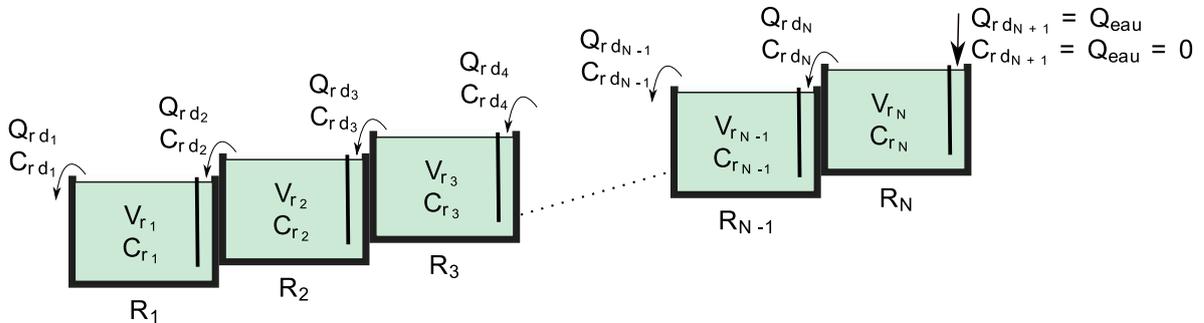


FIG. II.5 – Remplissage des bains de rinçage

Le remplissage des bains est effectué lorsque le panier sort du système de rinçage, c'est-à-dire, du dernier bain R_N . Une pompe injecte un volume d'eau égal à V_{eau} dans le R_N avec un débit Q_{eau} . Dans un premier temps, l'eau remplit le bain qui lorsqu'il est plein déborde vers le bain aval où se reproduit le même phénomène. Lors du remplissage d'un bain quelconque R_i , l'écoulement dans ce dernier est en régime transitoire. Une fois que le R_i est rempli, l'écoulement sera en régime permanent dans celui-ci.

Notons qu'en régime permanent de l'écoulement, la composition du bain continue à évoluer et qu'elle est donc en régime transitoire. Dans chaque bain, une plaque est destinée à "guider" le flux entrant jusqu'au fond du bain pour un meilleur mélange, donc un meilleur échange de matière. Les caractéristiques des flux d'entrée et de sortie pour chaque bain sont indiqués dans (Fig. II.5). Le but est de déterminer le lien entre $Q_{rd_i}, C_{rd_i}, Q_{rd_{i+1}}, C_{rd_{i+1}}, V_{r_i}, V_{rl_i}$ et C_{r_i} . Pour cela, deux méthodes ont été mises en place, la première propose un modèle comportemental et la deuxième un modèle physique. Ces deux méthodes seront présentées dans §I.2 et §I.3.

Nous allons considérer que le fluide entrant dans la cuve R_i par débordement de la cuve R_{i+1} possède le même comportement dynamique que le flux d'eau injecté par une pompe dans R_N , et sa concentration en **M** est celle du flux sortant de R_{i+1} .

II.2.4 Conclusion

Ces premières approches permettent de proposer une décomposition du fonctionnement d'un système de rinçage en étapes élémentaires. A partir des analyses sur de différentes contraintes, l'objectif de l'étude a pu être clairement défini. Chaque point élémentaire cité précédemment fera l'objet d'une étude approfondie par la suite. En fonction de la complexité, et de la nécessité de précision de chacun d'entre eux, une démarche adéquate sera proposée.

Chapitre 3

Processus de détoxication

Sommaire

III.1 Processus de détoxication des effluents industriels	24
III.1.1 Processus de détoxication des effluents industriels	24
III.2 Cyanure & Processus de décyanuration	25
III.2.1 Place du cyanure dans le traitement de surface et sa toxicité	25
III.2.2 Complexe métal-cyanure et sa destruction	27
III.3 Cr^{VI} & Processus de déchromatation	32
III.3.1 Généralité sur le Cr ^{VI}	32
III.3.2 Réduction du Cr ^{VI}	32
III.3.3 Résumé	35

III.1 Processus de détoxication des effluents industriels

III.1.1 Processus de détoxication des effluents industriels

Les Eaux Résiduaires Industrielles (ERI) nécessitent de traitements spécifiques à cause de leur toxicité. Concrètement, la présence d'éléments hautement toxiques, empêche un traitement de ces effluents par les stations d'épuration urbaines.

Les industries en général et particulièrement les plus polluantes comme celles des traitements de surface ont donc l'obligation de réduire la toxicité de leurs effluents au choix en externe ou en interne. Chaque solution représente d'avantages et inconvénients : une solution externalisée évite aux industriels d'investir dans de lourdes installations ou d'avoir ces compétences spécifiques dans l'effectif mais elle peut représenter un coût de transport important et réduit leur autonomie dans la gestion de production.

A cause de leur volume, les effluents provenant des ateliers de production sont directement traités avant tout rejet dans un milieu naturel ou dans un réseau de collecte urbain. Il est à noter que ces effluents ont des caractéristiques physico-chimiques bien différentes, allant jusqu'à être incompatibles entre eux. Cela impose une collecte séparative et des traitements spécifiques : il est par exemple impératif de collecter des effluents cyanurés et des effluents acides via deux systèmes de canalisation différents.

Les traitements nécessaires à la détoxication des effluents issus du traitement de surface font appel à de nombreuses réactions chimiques permettant :

- soit de les *détruire* comme par exemple oxydation des cyanures,
- soit de les *transformer* en composés moins ou non toxiques comme par exemple réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} .
- ou bien de les *extraire* de la phase aqueuse comme par exemple précipitation des métaux lourds sous forme d'hydroxydes.

Les deux types de réaction : acido-basique et redox (réduction - oxydation) jouent un rôle important lors de ces processus de détoxication. Le modèle des réactions acido-basiques a été élaboré par [Nar05]. Dans le cadre de ces travaux de recherche, nous nous

intéressons donc à la modélisation des réactions redox.

Les réactions redox interviennent principalement dans deux processus de détoxication : déchromatation et décyanuration. Le premier consiste à réduire le Cr^{VI} en Cr^{III} et le deuxième à oxyder le cyanure.

Une station d'épuration physico-chimique dans une entreprise de traitement de surface peut être schématisée comme suit :

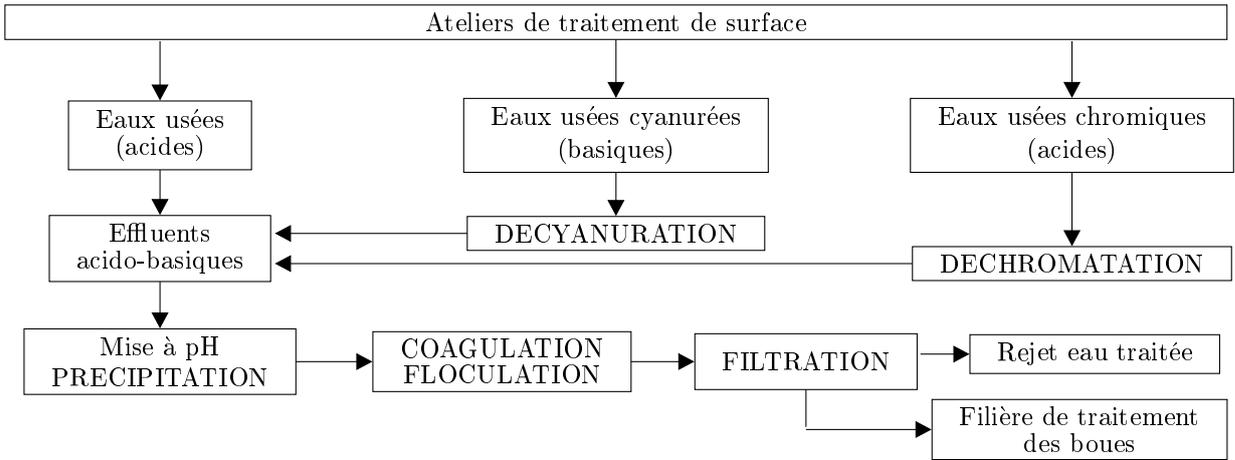
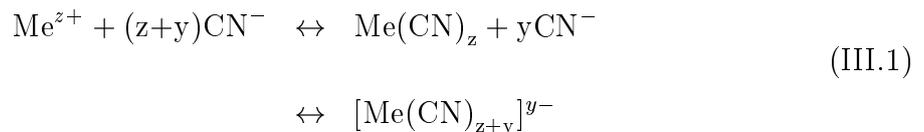


FIG. III.1 – Schéma de principe d'une station d'épuration physico-chimique dans une entreprise de traitement de surface ([Nar05])

III.2 Cyanure & Processus de décyanuration

III.2.1 Place du cyanure dans le traitement de surface et sa toxicité



Le cyanure est très présent dans l'industrie de traitement de surface puisqu'à travers la formation des complexes métal-cyanure, la déposition métallique peut être améliorée.

En effet, du point de vue électrochimique, cette formation (III.1) modifie le potentiel redox du métal, donc l'énergie nécessaire à la déposition métallique (Tab. III.1). Les potentiels redox des deux métaux différents peuvent être désormais ramenés à être presque identiques. Prenons l'exemple de la déposition de laiton. Rappelons que le laiton est un alliage de cuivre et de zinc qui contient souvent également d'autres métaux tels que le plomb, le chrome et le magnésium. L'écart de potentiel entre le cuivre et le zinc empêche la déposition simultanée des deux métaux. Ce problème peut être évité par le biais de la formation des complexes cyanurés qui réduit cet écart de potentiel à approximativement 0.1V.

Métal	Potentiel	Complexe cyanuré	Potentiel
Ni ⁺²	-0.25V	[Ni(CN) ₄] ⁻²	-0.80V
Cu ⁺²	+0.52V	[Cu(CN) ₄] ⁻²	-1.17V
Ag ⁺¹	+0.80V	[Ag(CN) ₂] ⁻¹	-0.31V
Au ⁺¹	+1.68V	[Au(CN) ₂] ⁻¹	-0.67V
Zn ⁺²	-0.76V	[Zn(CN) ₄] ⁻²	-1.28V

TAB. III.1 – Potentiels du métal et du complexe cyanuré correspondant

A cause de son caractère indispensable, le cyanure pose de vraies difficultés aux industries par sa toxicité. En effet, sous de formes bien variées, le cyanure reste toxique pour le corps humain (Tab. III.2). Une exposition qui excède la valeur du seuil limite peut provoquer la désorientation, le vertige ou la nausée chez les opérateurs. Sur la chaîne de production, l'exposition au cyanure peut se produire par ingestion, inhalation ou voie cutanée. Il est donc nécessaire de non seulement mettre en place les outils de nettoyage et de stockage adéquats, mais aussi d'employer des équipements de protection efficaces afin d'éviter que les opérateurs soient exposés au cyanure.

A la fin de la chaîne de production, il est crucial de récupérer tous les effluents cyanurés et de les traiter. L'acide cyanhydrique peut être formé lorsque les composés cyanurés sont dans un milieu acide. Il est donc impératif de s'assurer que les effluents cyanurés n'entrent

pas en contact avec ces effluents acides.

Composé	Formule chimique	Forme physique	VSL ^a	DM ^b
Acide cyanhydrique	HCN	Gaz	10 ppm	5 mg/kg humain
Cyanure de potassium	KCN	Solid	5 mg/m ³	2.85 mg/kg humain
Cyanure de sodium	NaCN	Solid	5 mg/m ³	2.85 mg/kg humain
Chlorure de cyanogène	CNCl	Gaz	0.3 ppm	

^aValeur de seuil limite est la concentration limite à laquelle un opérateur peut s'exposer pendant 8h par jour et 40h par semaine

^bDose mortelle pour 50% d'une population spécifique

TAB. III.2 – Toxicité des différents composés cyanurés

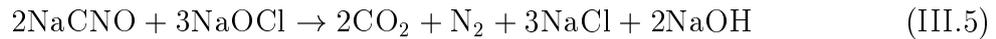
III.2.2 Complexe métal-cyanure et sa destruction

Dans les effluents issus du traitement de surface, les cyanures existent sous forme des complexes métal-cyanure. Le cyanure se libère selon le mécanisme inverse de celui décrit par (III.1). Les complexes cyanurés sont souvent très stables (*a ajouter un tableau*) et ont des constantes de dissociation très variées d'un métal à l'autre. La destruction d'un complexe dépend grandement de sa constante de dissociation.

Plusieurs oxydants sont disponibles pour l'oxydation du cyanure comme le chlore, l'hypochlorite de sodium, l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène. Du point de vue historique, le chlore et l'hypochlorite de sodium sont les plus utilisés dans l'industrie. Depuis quelques années, les avancés scientifiques et technologiques ont permis aux industriels de les remplacer par le peroxyde d'hydrogène. Il existe deux méthodes de quantifier l'efficacité de la décyanuration : soit par la concentration totale du cyanure restant dans les effluents, soit la concentration du cyanure libre. C'est cette dernière qui est utilisée en France. Chaque oxydant réagit selon un mécanisme particulier, dans de conditions spécifiques.

a.) Chloration alcaline

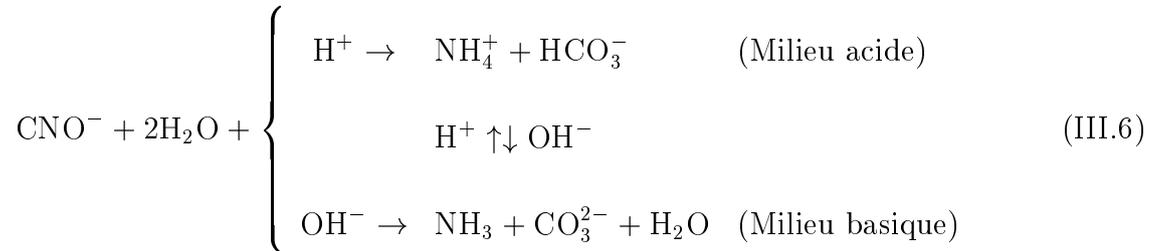
La chloration alcaline se produit dans un milieu basique avec l'aide de l'hypochlorite. La chloration alcaline détruit le cyanure en deux étapes : d'abord, le cyanure est oxydé en cyanate qui est ensuite oxydé en dioxyde de carbone CO_2 et l'azote N_2 .



L'hypochlorite de sodium est obtenu à partir du chlore et de l'hydroxyde de sodium NaOH selon (III.2). Il s'agit d'un équilibre, autrement dit, il reste une partie du chlore libre dans la solution qui va réagir avec du cyanure pour former du chlorure de cyanogène (III.3). Ce dernier réagit ensuite, avec des hydroxydes pour former du cyanate (III.4). Le chlorure de cyanogène est un gaz qui est très soluble dans l'eau (25l de gaz par litre d'eau), il est donc difficile qu'il puisse s'échapper de la solution. Enfin, le cyanate est converti par l'hypochlorite en dioxyde de carbone et azote (III.5).

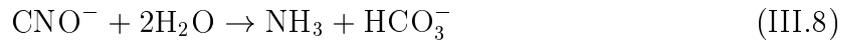
Dans la première étape, l'oxydation du cyanure en cyanates est optimale pour les pH compris entre 10 et 12. Le chlorure de cyanogène qui est formé comme élément intermédiaire est hautement toxique. En maintenant le pH dans l'intervalle défini ci-dessus et en fournissant une quantité suffisante d'hypochlorite, il est possible d'assurer la conversion immédiate du chlorure de cyanogène en cyanates. La deuxième étape dépend également du pH. La conversion du cyanate en dioxyde de carbone et azote est optimale pour un pH de 8.5. Il est impératif que le pH ne soit pas inférieur à 8 puisque le chlorure de cyanogène peut être libéré et la première étape peut être incomplète. La combinaison des réactions (III.3) et (III.4) dans la transformation du cyanure en cyanates se produit très rapidement. La deuxième phase se produit beaucoup plus lentement.

Dans le cas d'absence de l'hypochlorite, le cyanate va subir lentement une hydrolyse pour former des espèces ammoniacales et du dioxyde de carbone comme suit :



b.) Peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) offre une solution alternative dans le traitement des effluents cyanurés. L'oxydation du cyanure en cyanates se produit selon le mécanisme suivant :



Il a été démontré que l'introduction d'un catalyseur peut également jouer un rôle important. D'une part, il permet d'accélérer la réaction comme le cas du cuivre par exemple. De l'autre, le cuivre peut réagir avec de l'ammoniac pour former des complexes. Par conséquent, le cyanate n'est plus oxydé en dioxyde de carbone et azote mais sera hydrolysé en ammoniac et ions d'ammonium.

De plus, la plupart des catalyseurs joue également un rôle d'accélérateur dans la réaction de décomposition du H_2O_2 :



Une trop forte concentration du catalyseur va d'un coté accélérer l'oxydation, mais de l'autre diminuer la concentration du H_2O_2 . Il s'agit d'un mécanisme complexe qu'il est nécessaire d'étudier afin de trouver la configuration optimale pour ce processus de traitement des effluents cyanurés.

Les études citées dans la littérature portent principalement sur deux aspects suivants :

- Décomposition du H_2O_2 ,
- Oxydation du cyanure.

Dans les deux cas, à cause de la complexité des mécanismes réactionnels, il est difficile de les étudier et d'élaborer un seul modèle qui intègre tous les cas de figure.

L'influence du catalyseur sur la décomposition du H_2O_2 a été étudiée pour certains catalyseurs comme le Cuivre Cu^{2+} , le Fer Fe^{III} , le Palladium Pd ou le Chrome-Manganèse $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ par exemple. A travers des expériences, les auteurs ont pu mettre en évidence l'influence de différents facteurs sur la décomposition du H_2O_2 :

- [VC06] a étudié la décomposition du H_2O_2 en présence du Pd comme catalyseur et dans de différents milieux acides. Il a été démontré que la présence du Pd est très favorable à la décomposition, tandis que cette activité est remarquablement diminuée en présence de l'acide. L'efficacité de l'acide dans l'optique de réduire la décomposition du H_2O_2 diminue selon l'ordre suivant : HI (acide iodhydrique) > HBr (acide bromhydrique) > HCl (acide chlorhydrique) > CH_3COOH (acide acétique) > H_3PO_4 (acide phosphorique) > H_2SO_4 (acide sulfurique) > HClO_4 (acide perchlorique).
- Les expériences de [MS96] ont démontré, de manière qualitative, l'influence de la température et du pH sur la décomposition du H_2O_2 en présence du mélange $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$.
- En décrivant tous les mécanismes réactionnels complexes lors de la décomposition de H_2O_2 en présence de Fe^{III} , [JdL99] a proposé un modèle cinétique du pseudo-premier-ordre sous la forme :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{III.10})$$

Il a été démontré que la constante k_{obs} dépend du pH et du rapport des concentrations initiales $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}]_0$ lorsqu'il est inférieur à 50 ou supérieur à 500. Cependant, lorsque $50 < [\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 < 500$, il n'y a pas de dépendance significative entre la constante et $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{\text{III}}]_0$. Dans ce cas, un modèle cinétique du deuxième ordre a pu être élaboré :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_d[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{III.11})$$

avec k_d qui peut être exprimé en fonction des constantes d'équilibre intermédiaires et des concentrations $[H^+]$ et $[H_2O_2]$. Cependant, il est à noter que ce modèle est uniquement valable pour le pH de 3.

- La même étude a été menée dans le cas de Cu^{2+} par [YL88]. Le mécanisme réactionnel décrit par l'auteur met en jeu des superoxydes de cuivre et les radicaux HO_2^\bullet , O_2^\bullet et OH^\bullet . L'application d'un tel modèle est difficilement envisageable à cause des nombreux paramètres influents qui ne sont pas tous mesurables en conditions industrielles.

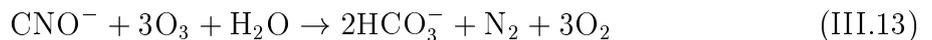
Dans l'étude sur l'oxydation du cyanure par le peroxyde d'hydrogène en présence de l'ion de cuivre, [AB93] a effectué une série d'expériences en faisant varier la concentration initiale du cyanure, le pH, les rapports molaires H_2O_2/CN^- et Cu/CN^- . Il a été mis en évidence que la concentration initiale du cyanure est déterminante pour le processus d'oxydation : Une solution peu concentrée en cyanure est difficilement oxydée même avec un rapport Cu/CN^- élevé, ceci se traduit par une nécessité d'utiliser H_2O_2 en large excès. Pour les pH compris entre 10 et 11, l'effet du pH n'est pas significatif.

c.) Ozone

Grâce à son potentiel redox de +1.24V, l'ozone O_3 est l'oxydant le plus puissant qui existe actuellement. L'oxydation du cyanure avec l'ozone se produit en deux étapes similaires à la chloration alcaline. Le cyanure est d'abord oxydé en cyanates, et l'ozone est réduit en oxygène comme suit :



Ensuite le cyanate est hydrolysé et oxydé, en présence de l'ozone, en bicarbonate et azote selon l'équation suivante



L'oxydation complète est rapidement atteinte dans un réacteur avec un temps de résidence d'entre 10 et 30 minutes. La deuxième étape est beaucoup plus lente que la première. Pour les pH dans l'intervalle [10-12], l'oxydation est optimale et sa vitesse de

réaction est relativement constante. Quand à la température, elle n'a pas d'influence significative sur le processus.

Les complexes cyanurés des métaux comme le cadmium, le cuivre, le nickel, le zinc et l'argent sont facilement détruits avec l'ozone. La présence de nickel ou de cuivre joue un rôle d'accélérateur significatif dans la première étape mais peut réduire la vitesse de réaction lors de la deuxième étape. Les complexes cyanurés de l'or et du cobalt sont particulièrement stables et ne peuvent être que partiellement oxydés. Dans ce cas, l'utilisation de l'ozone en combinaison avec de la lumière ultra-violette peut permettre l'oxydation complète de ces complexes.

III.3 Cr^{VI} & Processus de déchromatation

III.3.1 Généralité sur le Cr^{VI}

Le Cr^{VI} est utilisé dans beaucoup d'industries comme métallurgie ou traitement de surface par exemple. Le chrome possède des états d'oxydation très variés, c'est sous la forme trivalente et hexavalente qu'il est le plus nuisant à l'environnement [FR91], [SK94]. Le Cr^{VI} existe sous formes ioniques comme le chromate, le bichromate ou le dichromate qui possède une très grande solubilité dans l'eau. Tandis que le Cr^{III} existe sous forme Cr(OH)₃ qui précipite à un pH supérieur à 4. Il est donc tout bénéfique de réduire le Cr^{VI} en Cr^{III} puisque ce dernier est bien moins toxique que le premier, d'autant plus que sous cette forme, il est de mobilité très réduite.

III.3.2 Réduction du Cr^{VI}

La réduction du Cr^{VI} peut être réalisée avec des métaux zérovalents, des métaux divalents, des sulfites ou des composés organiques

a.) Fe^{II}

Les métaux divalents sont en général de bons candidats à la réduction du Cr^{VI} et le plus utilisé est le Fe^{II}. La réduction du Cr^{VI} dans de différents systèmes naturels a été

étudiée comme par exemple, une aquifère [LA94], un sous sol acide [LE91], un sol alcalin (avec du fer(II) ajouté) [Jam94], l'eau d'un lac qui est anoxique de manière saisonnière [CJ92]. Dans ces processus, les micro-organismes jouent souvent le rôle d'intermédiaire. Dans la nature, le Fe^{II} provient directement des mines ou des matériaux de construction. Sur la surface de l'eau contenant des particules de Fe^{III} , le Fe^{II} est produit de manière photochimique.

La réduction du Cr^{VI} par Fe^{II} peut être décrite par la réaction suivante :



Les expériences ont été entamées pour les pH entre 2 et 13 par Eary et Rai [LE88]. Ils ont observé qu'en général, la vitesse de réaction est très rapide pendant les deux premières minutes après l'ajout du Fe^{II} . La stoechiométrie de (III.14) est respectée pour les pH entre 2 et 10. Dans un milieu plus alcalin ou contenant du phosphate, le rapport Fe^{II}/Cr^{VI} nécessaire augmente avec le pH et varie entre 3 et 6.

Dans le cas où la réduction du Cr^{VI} a lieu à un pH ≈ 4 , elle peut être modélisée par une réaction du second ordre [IB97] :

$$R = -\frac{d[Cr^{VI}]}{dt} = -\frac{d[Fe^{II}]}{3dt} = k_{obs}[Fe^{II}][Cr^{VI}] \quad (III.15)$$

où k_{obs} est une constante du deuxième ordre qui est en fonction du pH et éventuellement d'autres paramètres chimiques de la solution. En partant d'une condition initiale stoechiométrique, nous arrivons pouvons en déduire facilement le modèle stoechiométrique du second ordre :

$$Cr^{VI}_t = \frac{Fe^{II}_t}{3} = \frac{Cr^{VI}_0}{1 + 3 k_{obs} Cr^{VI}_0} \quad (III.16)$$

Si les conditions initiales ne sont pas stoechiométriques, le modèle non stoechiométrique du second ordre est obtenu [Gar69] :

$$[Cr^{VI}]_t = \frac{[Fe^{II}]_t}{3} = \frac{[Cr^{VI}]_0 - 3[Cr^{VI}]_0}{\exp\{ln \frac{[Fe^{II}]_0}{[Cr^{VI}]_0} - (3[Cr^{VI}]_0 - [Fe^{II}]_0)k_{obs}t\} - 3} \quad (III.17)$$

En partant de ce modèle, la constante k_{obs} a été déterminée pour de différentes valeurs initiales du pH [IB97][DS97][MP97][MS01]. Il a été observé que lorsque le pH croît de 0 à 4, la constante k_{obs} décroît mais qu'à partir de 4, il y a une bonne corrélation entre

le pH et la constante k_{obs} . Cette relation est fondamentalement due à la spécificité du Fe^{II} dissous et la dépendance entre k_{obs} et le pH peut être exprimée par un polynôme du second degré [IB97] :

$$k_{\text{obs}} = a + b[\text{OH}^-] + c[\text{OH}^-]^2 \quad (\text{III.18})$$

où a, b et c sont des paramètres de régression expérimentaux.

Les constantes k_{obs} calculées au bout d'une minute dans de différentes études se concordent bien. Cependant, les constantes initiales (calculées après une minute) sont souvent une à deux fois plus grandes que celles calculées par la suite. La raison de ce phénomène reste actuellement inexplicable.

b.) Composés organiques

La réduction du Cr^{VI} par des composés organiques a été investie pour plusieurs types de composé organique comme les alcanes, alcools, aldéhydes, chaîne aliphatique et cycles aromatiques acides ou composés azotés ou soufrés [Wes49], [Ste64] et [GC84].

Dans une première étude, [BD96b] a démontré la capacité réductrice de l'acide mandélique, le rôle catalyseur du TiO_2 ainsi que l'influence du pH dans ce processus. De plus, a été mise en lumière l'importance du Cr^{VI} adsorbé sur composés organiques dans le mécanisme réactionnel et cela en observant l'influence du pH sur les constantes de pseudo-premier ordre k_{obs} et k_{surf} qui sont définies par :

$$-\frac{d[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{aq}}}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{aq}} \quad (\text{III.19})$$

$$k_{\text{surf}} = \frac{k_{\text{obs}}[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{aq}}}{[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{ads}}} \quad (\text{III.20})$$

Il est à rappeler que l'*adsorption* est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Dans le cas présent, une partie du Cr^{VI} , notée $[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{ads}}$ vient se déposer sur la surface du TiO_2 , une autre, notée $[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{aq}}$ reste dans la solution.

En effet, lorsque le pH diminue de 6.23 à 3.29, $[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{ads}}$ augmente de 4.77 fois et k_{obs} augmente de 11.5 fois. Cependant, k_{surf} qui traduit la vitesse de réaction en fonction de $[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{aq}}$ augmente seulement de 1.9 fois sur la même intervalle de pH.

L'influence du phosphate a également été étudiée à cause de son apparition abondante dans les milieux naturels et sa forte adsorption sur des sols minéraux et sur le TiO_2 en particulier. Dans le but de se rapprocher au plus près des conditions naturelles, la concentration des réactifs reste faible, de l'ordre de μM . Il a été démontré qu'en présence du phosphate ($500 \mu M$), le taux de réduction du Cr^{VI} ($20 \mu M$) par l'acide mandélique ($200 \mu M$) est baissé de 4.7 fois. Cette diminution est due probablement à l'adsorption du phosphate mais il est difficile de conclure qu'il s'agisse de la cause principale de ce phénomène.

Ces résultats ont été approfondis et élargis dans [BD96a], où l'objectif est d'évaluer et de comparer la capacité réductrice de plusieurs composés organiques, ainsi que le rôle catalyseur ou inhibiteur de différents oxydes.

A cause du nombre de composés organiques, il n'est pas envisageable d'étudier séparément la capacité réductrice de chaque composé. Les études ont donc été menées sur quelques réducteurs organiques qui font partie des six groupes représentatifs dont quatre sont les plus abondants dans la nature, à savoir les carboxylates, les carbonyles, les alcoo-lates et les phénolates. La réduction observée précédemment avec l'acide mandélique a pu être confirmée avec ces composés. Même s'il se manifeste de manière moins importante, l'effet catalyseur du TiO_2 a également été observé avec du Al_2O_3 et du $FeOOH$ (goethite).

Ces études démontrent qu'en présence de catalyseur, les composantes organiques peuvent jouer un rôle réducteur dans le processus de réduction du Cr^{VI} mais ces mécanismes réactionnels sont très lents et il est difficilement envisageable de les appliquer en conditions industrielles.

III.3.3 Résumé

La détoxification joue un rôle important dans le processus de traitement des effluents industriels et dans le cas de l'industrie de traitement de surface, la déchromatation et la décyanuration sont particulièrement présentes. Il s'agit des mécanismes réactionnels chimiques très complexes. A travers de différentes études, l'influence des paramètres a été mise en évidence de manière qualitative. Dans le cas de la réduction du chrome, il y a une convergence des études et un modèle cinétique du second ordre a pu être avancé. Tandis

que dans le cas de l'oxydation du cyanure, il est plus difficile de quantifier l'influence des paramètres. A l'heure actuelle, les modèles cinétiques proposés ne sont pas satisfaisants et se limitent dans des configurations spécifiques.

Deuxième partie

Manipulations & Résultats
expérimentaux

Chapitre 1

Processus de rinçage

Sommaire

I.1	Introduction	40
I.1.1	Objectif des manipulations	40
I.1.2	Description de l'installation	40
I.1.3	Mesure de la conductivité électrique	41
I.1.4	Matériel de mesure	42
I.2	Expériences réalisées à H.E.F le 31-Oct-2006	43
I.2.1	Description de l'installation	43
I.2.2	Diffusivité du polluant en marche/arrêt du mélangeur à bulles	44
I.2.3	Evolution de la composition du R_{37}	46
I.2.4	Conclusions	47
I.3	Expériences réalisées à H.E.F le 9-Fev-2007	49
I.3.1	Objectif & Réalisation	49
I.3.2	Analyse des résultats	51
I.3.3	Conclusion	55
I.4	Erreurs de mesure & méthode de compensation de température	56
I.4.1	Deuxième série d'expériences	56
I.4.2	Méthode de compensation de température du Multi 340i	58

I.4.3	Erreur relative sur la valeur de conductivité compensée due à l'erreur sur la valeur de température	60
I.5	Dosage de sels issus du bain de traitement de dégraissage	61
I.5.1	Détermination de la teneur en NaOH à l'aide d'un indicateur coloré	62
I.5.2	Détermination de la teneur en NaOH à l'aide d'un pH mètre	64
I.5.3	Détermination de la conductivité des solutions de sel à dif- férentes concentrations	67

I.1 Introduction

I.1.1 Objectif des manipulations

Dans l'élaboration des modèles comportemental et physique de l'écoulement du liquide dans une cuve de rinçage, certaines hypothèses ont été avancées afin de simplifier le problème. Il est donc nécessaire dans un premier temps, de vérifier la validité de ces hypothèses, puis d'évaluer l'erreur entre ces modèles et les mesures expérimentales obtenues sur une installation réelle.

Notre partenaire industriel nous a donné l'autorisation d'effectuer un certain nombre d'expériences sur une de ses chaînes de production.

I.1.2 Description de l'installation

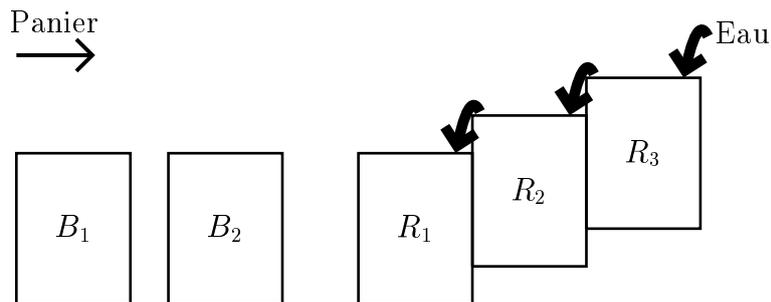


FIG. I.1 – Schéma générale d'un système composé de deux bains de traitement et de trois cuves de rinçage en cascade

Une fonction de rinçage en cascade classique est composée de trois à quatre cuves de rinçage R_i . Elle est précédé par des bains de traitement B_j . Le nombre de bains peut varier en fonction du type de traitement et des besoins de l'entreprise. La disposition des cuves est exposée dans la Fig. I.1. L'eau industrielle est injectée dans le dernier rinçage R_3 par une vanne "tout ou rien". Certaines cuves sont équipées d'un système mélangeur à bulles. Les bulles sont injectées par le fond grâce à un réseau de distribution constitué d'une canne percée de plusieurs trous. Lors de leur évacuation vers la surface de chaque cuve, les bulles d'air créent des mouvements de fluide, permettant une homogénéisation de la solution dans chaque cuve.

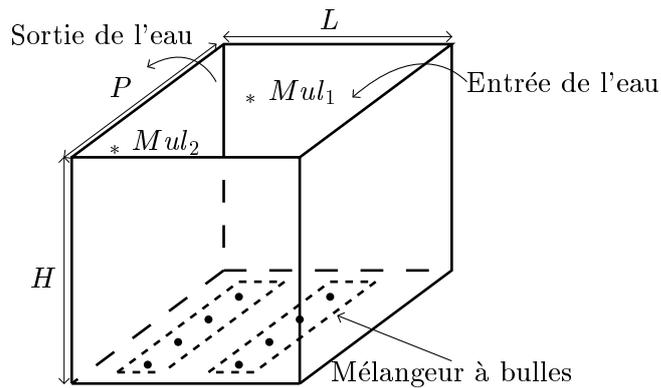


FIG. I.2 – Un rinçage équipé d'un système mélangeur à bulles



FIG. I.3 – Emplacement des deux sondes

I.1.3 Mesure de la conductivité électrique

Afin de suivre l'évolution de la concentration d'une substance chimique à la sortie d'une cuve, il y a deux méthodes : la première consiste à faire des prélèvements à la sortie de la cuve avant de procéder au titrage. Cette méthode est plus précise mais il s'agit d'une procédure lourde à mettre en place, surtout lorsque le nombre d'échantillons est important. Nous avons opté pour la deuxième méthode qui consiste à déterminer la concentration par le biais des mesures de conductivité de la solution. Il s'agit d'une méthode simple, facile à mettre en place, tout en garantissant une précision acceptable sur le résultat.

La conductivité électrique d'une solution aqueuse traduit sa capacité à conduire le

courant électrique. Son unité de mesure est le Siemens par cm [S.cm^{-1}], souvent exprimé en millisiemens [mS.cm^{-1}] ou micro siemens par centimètre [$\mu\text{S.cm}^{-1}$]. La conductivité partielle due à un ion i est donnée par [Roc96] :

$$\gamma_i = |z_i|C_i\mu_iF \quad (\text{I.1})$$

où :

- $|z_i|$: Charge de l'ion considéré en valeur absolue
- C_i [mol.l^{-1}] : Concentration molaire de l'ion dans la solution
- μ_i [$\text{m}^2.\text{V.s}^{-1}$] : Mobilité de l'ion
- F [Coulombs.mol $^{-1}$] : constante de Faraday = 96500

La conductivité totale de la solution peut en être déduite :

$$\gamma_{sol} = \sum \gamma_i = F \sum |z_i|C_i\mu_i \quad (\text{I.2})$$

Dans le cadre de son stage, [Wan05] a établi, de manière expérimentale, le lien entre le rapport de dilution (R_d) et les conductivités électriques liées aux différentes dilutions du produit de dégraissage contenu dans le bain B_1 . Dans un premier temps, nous allons nous contenter de travailler avec les mesures de conductivité. L'établissement du lien entre elles et le rapport de dilution sera effectué par la suite.

I.1.4 Matériel de mesure

Nous avons utilisé deux conductimètres identiques. Il s'agit de l'appareil de poche de précision Multi 340i de WTW (Fig. .4) [WTW02]. Il offre la possibilité de mesurer quatre paramètres pH/ORP, teneur en oxygène, conductivité/Salinité. Les caractéristiques du Multi 340i sont indiquées dans le Tab. I.1.

La sonde du premier conductimètre (noté Mul_1) est placée au milieu et celle du deuxième (noté Mul_2) au bord "gauche bas", toutes les deux proches de la surface du R_2 (Figs. I.2 et I.3). Les deux multimètres sont paramétrés pour relever des mesures toutes les 5 secondes. Ces mesures, qui sont limitées au nombre de 500, sont transférées sur un ordinateur à la fin de chaque expérience. Nous avons utilisé la compensation de température automatique du multimètre, les valeurs affichées correspondent à $T=25^\circ$.

	Plage de mesure	Résolution
γ [$\mu\text{S.cm}^{-1}$]	0..1999	1
γ [mS.cm^{-1}]	0.00..19.99	0.01
	0.0..199.0	0.1
	0..500	1
SAL	0.0..70.0	0.1
T [$^{\circ}\text{C}$]	-5.0.. +105.0	0.1

TAB. I.1 – Conductivité

I.2 Expériences réalisées à H.E.F le 31-Oct-2006

I.2.1 Description de l'installation

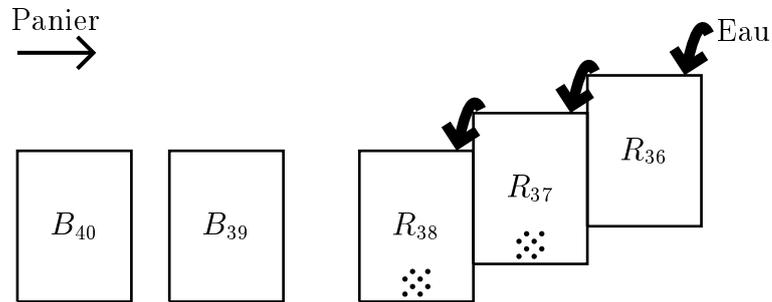


FIG. I.4 – Schéma du système composé de deux bains de traitement (B_{39} et B_{40}) et de trois cuves de rinçage (R_{36} , R_{37} et R_{38}) en cascade (Fig. .2).

	B_{40}	B_{39}	R_{38}	R_{37}	R_{36}
γ [mS.cm^{-1}]	80	16.5	0.38	0.24	0.23
T [$^{\circ}\text{C}$]	70	80	28	27	26

TAB. I.2 – Caractéristiques initiales des 5 cuves

Ces expériences ont été réalisées sur une fonction de rinçage qui est composée de trois rinçages et qui est précédée par deux bains de traitement (Fig. I.4). Les cinq cuves sont numérotées de 36 à 40. Les deux bains de traitement B_{39} et B_{40} , dits "bains de dégraissage lessiviel alcalin" sont destinés à dégraisser les pièces avant traitement. Ces deux bains sont maintenus à une température élevée, proche de 80 °C. La température dans les rinçages, dépend de la température de l'eau industrielle injectée dans la dernier rinçage R_{36} . Le débit est approximativement égal à 3.2 m³.h⁻¹. Les deux premiers rinçages (R_{37} et R_{38}) sont équipés d'un système mélangeur à bulles.

La R_{37} qui sert de support pour nos expériences est de dimension :

- L : Largeur de la cuve = 75 cm
- P : Profondeur de la cuve = 178 cm
- H : Hauteur de la cuve \geq 250 cm

I.2.2 Diffusivité du polluant en marche/arrêt du mélangeur à bulles

Les deux premières expériences ont pour but d'observer et de comparer la diffusivité du polluant selon l'état du mélangeur : en marche ou à l'arrêt.

a.) Mélangeur en marche

La première expérience a été réalisée en cours de fonctionnement du mélangeur à bulles. La conductivité initiale du R_{37} est égale à 210 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, qui équivaut à celle de l'eau industrielle utilisée pour le rinçage. Nous avons ajouté 8l de la solution relevée du B_{39} . Il est à noter que, comme le B_{40} , la conductivité du B_{39} est constante pendant toutes ces expériences puisqu'il n'y avait aucun passage des paniers. La conductivité du B_{39} est égale à 16.5 mS.cm⁻¹.

Nous avons attendu que les valeurs affichées par Mul_1 et Mul_2 se stabilisent avant de verser environ 8l de la solution relevée du B_{40} . La conductivité du B_{40} est égale à 80 mS.cm⁻¹.

Les mesures relevées par Mul_1 et Mul_2 sont affichées dans la Fig. I.5. Nous pouvons

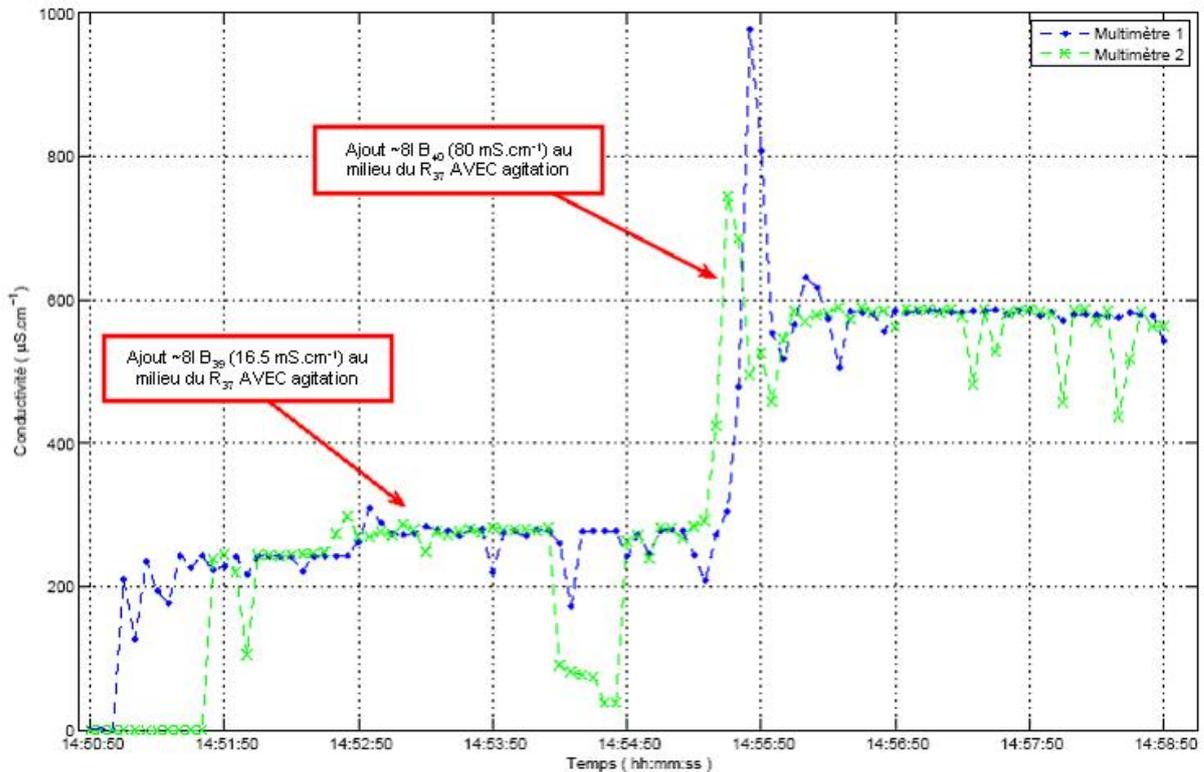


FIG. I.5 – Variation de la conductivité en présence du mélangeur

constater que les valeurs de conductivité mesurées se stabilisent très rapidement autour des deux points d'équilibre : 280 et $585 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivement (Tabs. I.3 et I.4).

b.) Mélangeur arrêté

La deuxième expérience a été menée d'une manière semblable. En effet, au début de celle-ci, le mélangeur est arrêté. Nous avons successivement versé des solutions prélevées respectivement dans les bains B_{39} puis B_{40} , d'un volume de 8l. Ensuite, nous avons remis en marche le mélangeur. L'évolution des valeurs de conductivité mesurées est présentée dans la Fig. I.6.

A l'arrêt du mélangeur, les ajouts successifs des solutions modifient les valeurs mesurées par Mul_2 de manière très lente. La mise en marche du mélangeur permet une homogénéisation qui se traduit par la convergence rapide des mesures relevées par Mul_1 et Mul_2 vers une valeur proche.

	Valeur initiale	Valeur finale	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	245	280	+35	+14.3

TAB. I.3 – Variation de la conductivité dans le R_{37} lors de l’ajout de 8l de liquide (16.5 $\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$) relevé du B_{39} en présence du mélangeur

	Valeur initiale	Valeur finale	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]	280	585	+205	+71.9

TAB. I.4 – Variation de la conductivité dans le R_{37} lors de l’ajout de 8l de liquide (80 $\text{ms}\cdot\text{cm}^{-1}$) relevé du B_{40} en présence du mélangeur

I.2.3 Evolution de la composition du R_{37}

L’objectif de la troisième expérience est d’observer l’évolution de la conductivité dans le R_{37} sous l’effet de l’écoulement du liquide. Pour cela, nous avons injecté de l’eau industrielle dans le R_{36} . Le liquide débordé de ce dernier va entrer dans le R_{37} avec le mélangeur en marche. Les deux multimètres Mul_1 et Mul_2 relèvent la conductivité de la solution en deux points différents. Ces mesures sont présentées dans la Fig. I.7. Nous pouvons observer que les valeurs relevées par Mul_1 et Mul_2 baissent de manière semblable, avec une pente égale à environ $-8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

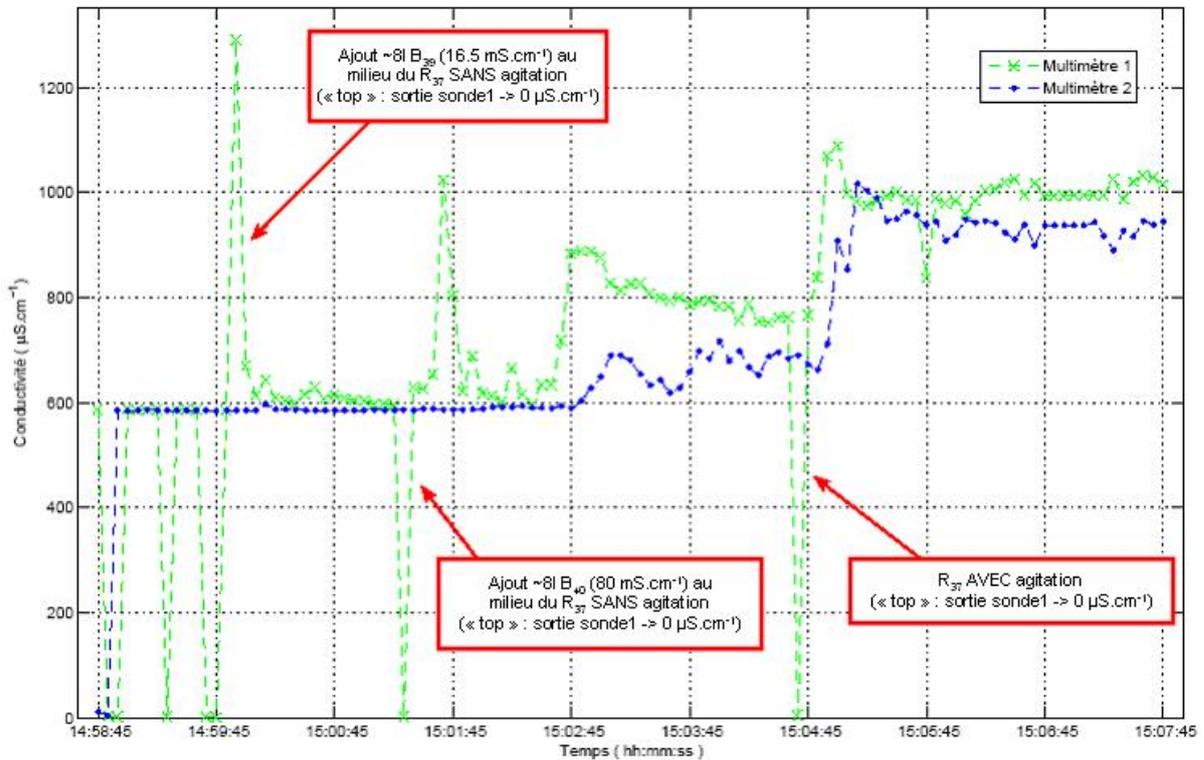


FIG. I.6 – Variation de la conductivité en absence du mélangeur

I.2.4 Conclusions

A cause d'un problème matériel, certaines valeurs n'ont pas été enregistrées. Malgré cela, nous pouvons d'ores et déjà avancer quelques conclusions suivantes :

- Le mélangeur joue un rôle essentiel dans le but d'homogénéiser la solution. En sa présence, l'homogénéité est atteinte au bout de moins d'une minute. En son absence, cette durée est beaucoup plus importante. Cependant, les mesures obtenues ne permettent pas de déterminer cette durée avec certitude.
- Les mesures présentent de nombreuses perturbations (pics) vers des valeurs faibles. Ceci s'explique peut-être par les perturbations induites par la circulation des bulles d'air injectées par le mélangeur (Fig. .3). On les observe aisément quand le mélangeur est en marche (Fig. I.5) alors que les mesures sont plus stables en l'absence d'injection d'air (Fig. I.6)

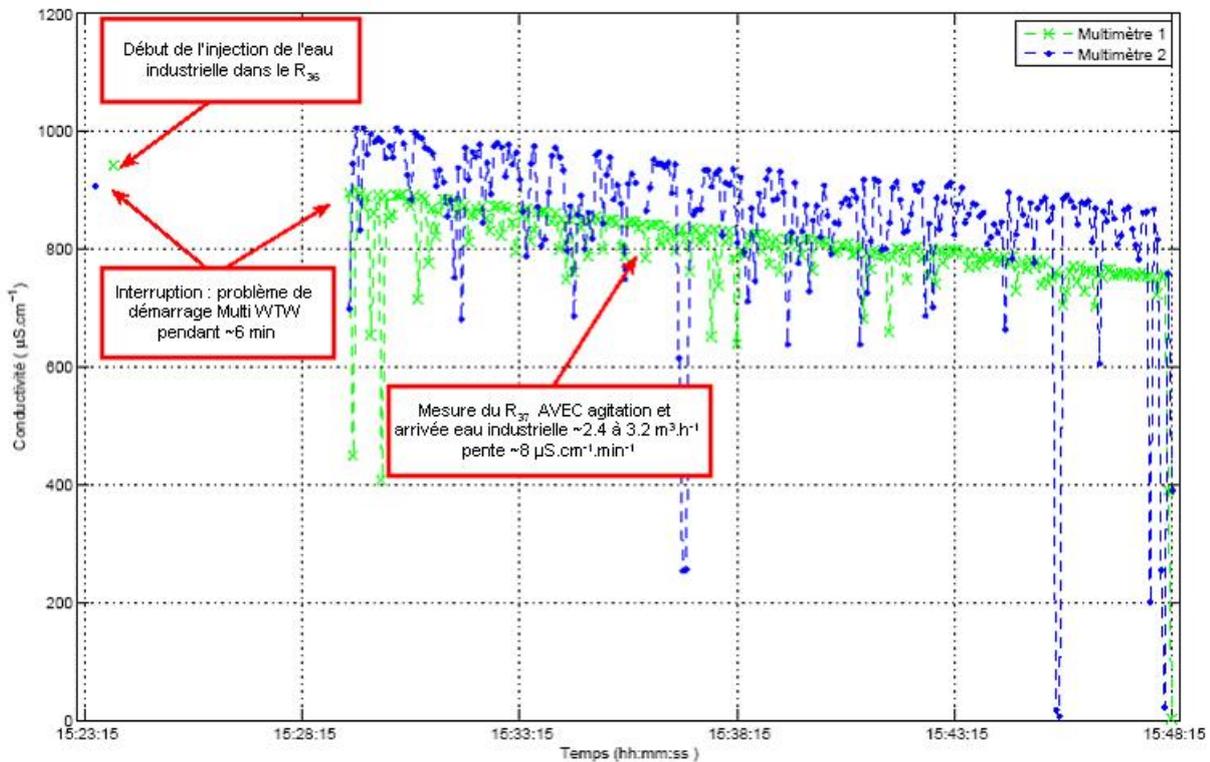


FIG. I.7 – Variation de la conductivité lors du débordement du liquide dans la R_{37}

Nous avons pu également en tirer quelques expériences pour le futur :

- Il sera souhaitable d'avoir un système de fixation pour les deux sondes de telle sorte que les mesures soient relevées à des positions fixes.
- Pour plus de sécurité, il faudrait noter l'heure à laquelle une action est déclenchée (par ex. : mise en marche du mélangeur, entrée du panier ou ouverture de la vanne d'injection d'eau) ainsi que les valeurs mesurées à cet instant.
- Il est nécessaire d'attendre plus longtemps pour observer l'homogénéité en cas d'absence du mélangeur ou l'évolution de la composition de la cuve avec l'entrée de l'eau.
- Il sera également intéressant de faire des mesures à différentes hauteurs de la cuve.
- La connexion entre les multimètres et l'ordinateur devrait être également revue.
- L'évolution de la composition d'une cuve lors du passage d'un panier nécessiterait des expériences aussi.

I.3 Expériences réalisées à H.E.F le 9-Fev-2007

I.3.1 Objectif & Réalisation

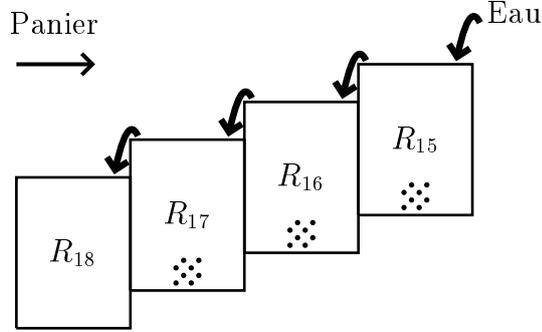


FIG. I.8 – Schéma général du système composé de 4 rinçages (Fig. .1)

	R_{18}	R_{17}	R_{16}	R_{15}
$\gamma[\text{mS.cm}^{-1}]$	11.2	4.71	3.15	2.05
$T[^\circ\text{C}]$	50	60	66	80.5

TAB. I.5 – Caractéristiques initiales des 4 rinçages

L'objectif de ces mesures est d'observer l'évolution de la composition d'une cuve sous l'effet de l'entrée/sortie d'un panier. Pour cela, nous avons effectué une série de mesure sur les 4 cuves d'une fonction de rinçage à cascade (Fig. .1). Cette fonction de rinçage se situe à la suite d'un bain de sel fondu, dont la fonction est de nettoyer les pièces avec de la soude concentrée. La disposition et les caractéristiques initiales de ces rinçages sont indiquées dans la Fig. I.8 et le Tab. I.5. Il est à noter que seuls les trois rinçages $R_{i(i=15,16,17)}$ sont équipés d'un système mélangeur à bulles identique à celui décrit dans le §I.2.1. Le temps de passage de chaque panier dans chacun des 4 rinçages est déterminé. Dans notre cas, les temps de passage dans les rinçages 15, 16, 17 et 18 sont respectivement égaux à 30', 5', 5' et 5'. La séquence d'une sortie du panier d'un rinçage est composée des étapes comme indiquées dans la Fig. I.9.

Pendant la durée de l'expérience, les deux multimètres Multi 340i (§I.1.4) mesurent

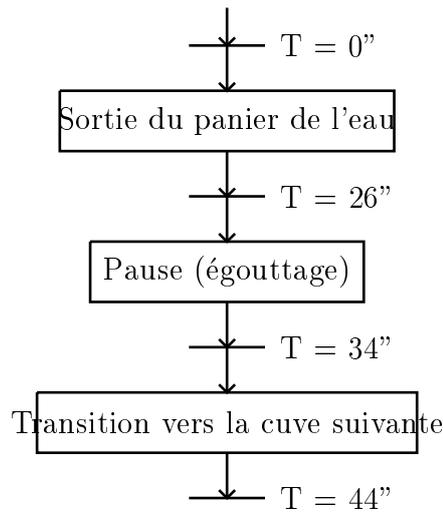


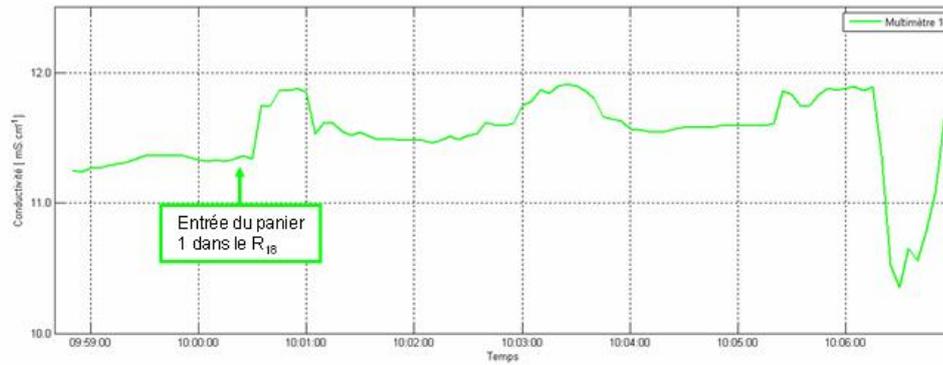
FIG. I.9 – Séquence d'une sortie du panier d'un rinçage

la conductivité et la température. L'ensemble des mesures, ainsi que les principaux événements sont illustrés dans les Figs. .2 et .3. Le déroulement de l'expérience peut être résumé comme suit :

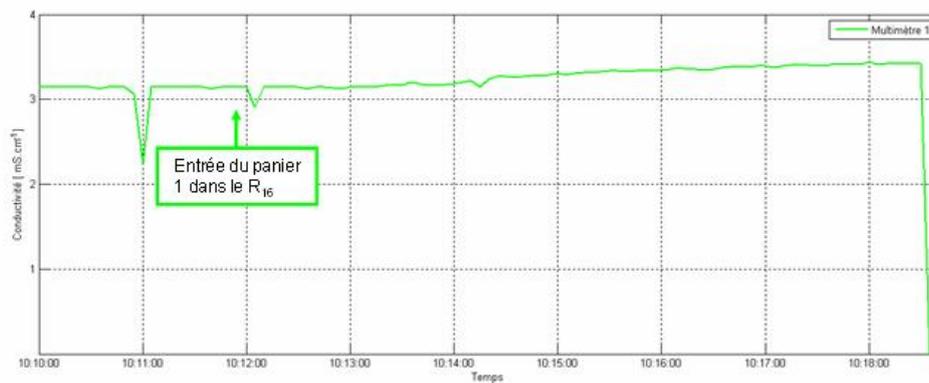
- Les deux sondes Mul_1 et Mul_2 sont initialement placées dans les R_{18} et R_{17} ,
- Entrée du panier N° 1 dans le R_{18} ,
- Sortie du panier N° 1 du R_{18} , Entrée du panier N° 1 dans le R_{17} ,
- A la fin du débordement du liquide du R_{17} dans le R_{18} , déplacer le Mul_1 du R_{18} dans le R_{16} .
- Sortie du panier N° 1 du R_{17} , Entrée du panier N° 1 dans le R_{16} ,
- Déplacer le Mul_2 du R_{17} dans le R_{15} .
- Sortie du panier N° 1 du R_{16} , Entrée du panier N° 1 dans le R_{15} ,
- Déplacer le Mul_1 du R_{16} dans le R_{18} ,
- Entrée du panier N°2 dans le R_{18} ,
- Déplacer le Mul_2 du R_{15} dans le R_{17} .
- Sortie du panier N° 2 et du Mul_1 du R_{18} , Entrée du panier N° 2 dans le R_{17} ,
- Entrée du Mul_1 dans le R_{16} ,
- Sortie du panier N° 2 du R_{17} ,
- Fin de l'expérience.

I.3.2 Analyse des résultats

a.) Influence du système mélangeur à bulles



(a)



(b)

FIG. I.10 – Influence du mélangeur sur l’homogénéisation de la cuve suite à l’entrée d’un panier : dans le R_{18} non agité (a) et le R_{16} agité (b)

Il est facile de constater l’influence du système mélangeur à bulles sur l’homogénéisation des cuves en comparant la variation des valeurs mesurées par le Mul_1 dans les rinçages R_{18} (non-agité) et R_{16} (agité) (Fig. I.10). Dans le premier cas, la variation de la conductivité n’est pas régulière et de plus, la sortie du panier, qui a lieu environ 5’ après l’entrée, provoque à nouveau des variations de la conductivité à l’endroit où est placée la sonde. Cela signifie que l’homogénéité n’est pas encore atteinte. Tandis que dans le deuxième cas, la conductivité varie de manière plus régulière avant de se stabiliser.

L'obtention de l'homogénéité dans la cuve est confirmée puisqu'aucune variation de la conductivité n'ait été enregistrée au point de mesure lors de la sortie du panier.

La variation de la conductivité suite aux entrées successives du panier N°2 dans les rinçages R_{18} et R_{16} confirme, une fois de plus, la conclusion précédente.

b.) Zoom sur chaque entrée du panier

b.).1 Entrée du panier N°1 dans le R_{18} (Fig. I.11) Au début de l'expérience, nous avons relevé les conditions initiales de chaque cuve. La conductivité au point de mesure dans le R_{18} est de 11.2 mS.cm^{-1} . L'entrée du panier provoque une augmentation de la conductivité en ce point. Cela est dû à l'entraînement du panier après le séjour dans un bain de traitement. L'entrée du fluide par débordement du rinçage R_{17} provoque des variations de la température et de la conductivité, et une fois de plus, on constate que ces variations sont irrégulières.

b.).2 Entrée du panier N°1 dans le R_{17} (Fig. I.12) La température qui est initialement égale à 59.9 °C diminue légèrement et après 50s, elle se stabilise à 59.5 °C . La conductivité quant à elle évolue de manière semblable à un système du premier ordre de 4690 à $5030 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$.

b.).3 Entrée du panier N°1 dans le R_{16} (Fig. I.13) Nous observons les mêmes évolutions de la température et de la conductivité que précédemment. La température, initialement égale à 65.7 °C converge rapidement à 65.4 °C .

b.).4 Entrée du panier N°1 dans le R_{15} (Fig. I.14) Nous pouvons constater de fortes variations de la température et de la conductivité. En effet, il est difficile d'en tirer des conclusions puisque ces mesures ont été faites sur une faible durée ($\approx 3'$).

b.).5 Entrée du panier N°2 dans le R_{18} (Fig. I.15) et le R_{17} (Fig. b.).4) L'entrée du panier N°2 dans les R_{18} et R_{17} provoque sensiblement les mêmes phénomènes que

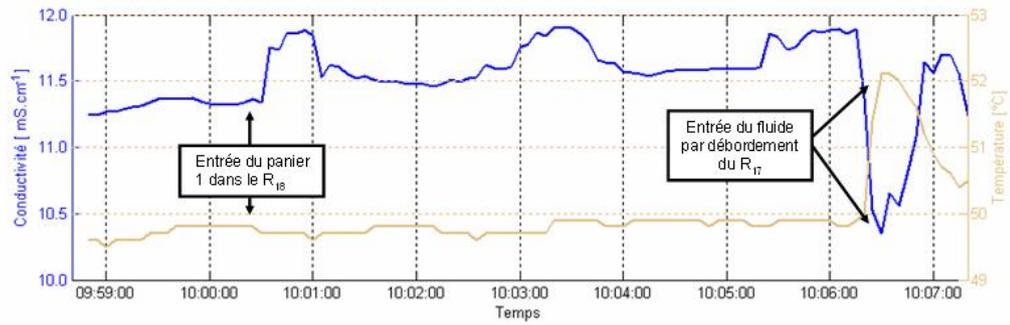


FIG. I.11 – Entrée du panier N°1 dans le R_{18} (non-agité)

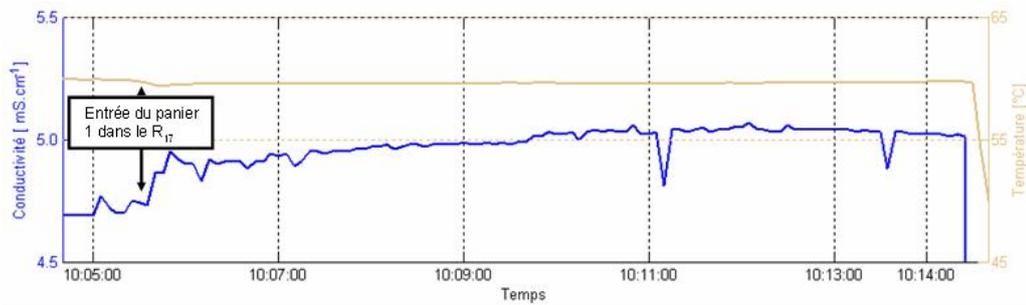


FIG. I.12 – Entrée du panier N°1 dans le R_{17} (agité)

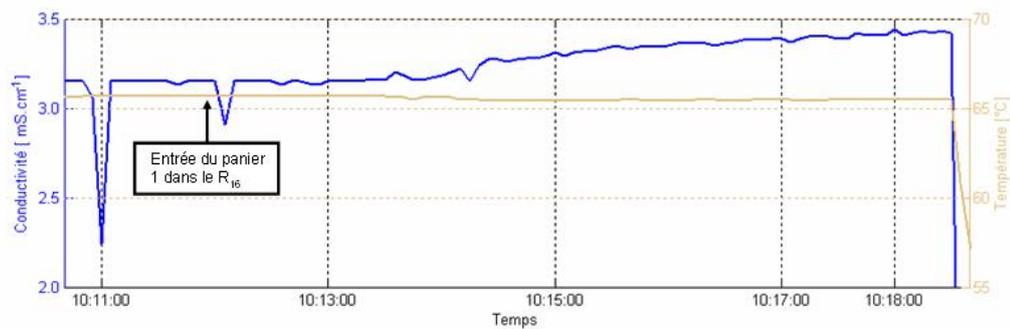


FIG. I.13 – Entrée du panier N°1 dans le R_{16} (agité)

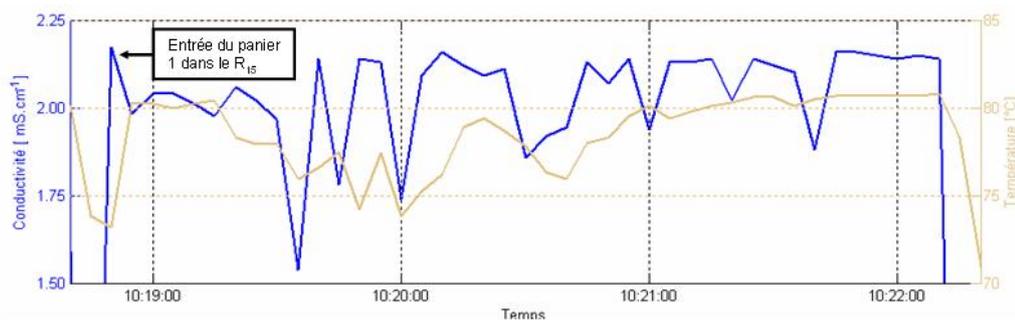


FIG. I.14 – Entrée du panier N°1 dans le R_{15} (agité)

	Valeurs initiales	Valeurs finales	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [mS.cm ⁻¹]	11.34	11.87	+0.53	+4.7
T [°C]	49.7	49.9	+0.2	+0.4

TAB. I.6 – Variations de la conductivité et de la température lors de l’entrée du panier N°1 dans le R_{18} (non-agité)

	Valeurs initiales	Valeurs finales	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [mS.cm ⁻¹]	4.75	5.05	+0.3	+6.38
T [°C]	59.8	59.6	-0.2	-0.3

TAB. I.7 – Variations de la conductivité et de la température lors de l’entrée du panier N°1 dans le R_{17} (agité)

	Valeurs initiales	Valeurs finales	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [mS.cm ⁻¹]	3.15	3.43	+0.28	+8.89
T [°C]	65.7	65.5	-0.2	-0.3

TAB. I.8 – Variations de la conductivité et de la température lors de l’entrée du panier N°1 dans le R_{16} (agité)

	Valeurs initiales	Valeurs finales	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [mS.cm ⁻¹]	0.203	0.216	+0.013	+6.31
T [°C]	81.9	80.7	-1.2	-1.5

TAB. I.9 – Variations de la conductivité et de la température lors de l’entrée du panier N°1 dans le R_{15} (agité)

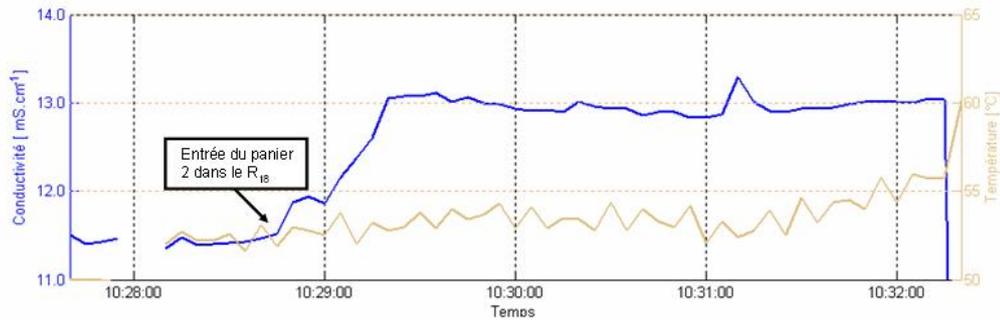


FIG. I.15 – Entrée du panier N°2 dans le R_{18} (non-agité)

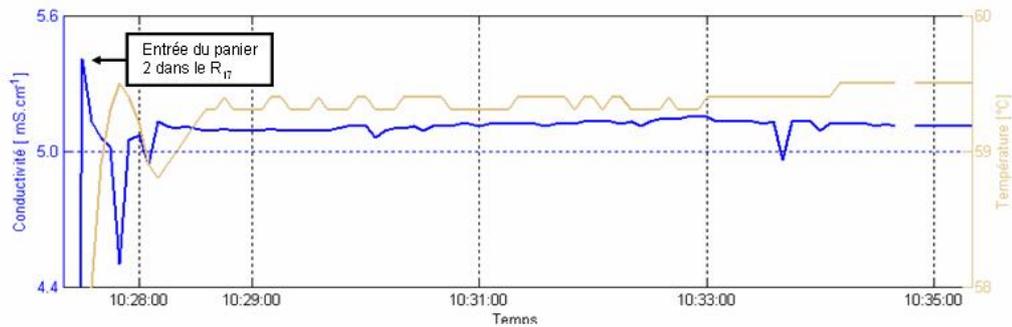


FIG. I.16 – Entrée du panier N°2 dans le R_{17} (agité)

I.3.3 Conclusion

Il a été observé que les turbulences causées par les entrée/sortie d'un panier ne suffisent pas pour obtenir une bonne homogénéité de la cuve. En présence d'un système mélangeur à bulles, les variables comme conductivité et température se stabilisent relativement vite, au bout de 5'. Ce qui signifie que l'homogénéité de la cuve a été atteinte. Nous pouvons également constater la faible variation de ces variables. Dans la plupart des cas, la variation ne dépasse pas 10%.

	Valeurs initiales	Valeurs finales	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [mS.cm ⁻¹]	11.48	13.05	+1.57	+13.68
T [°C]	52.2	55.7	+3.5	+6.34

TAB. I.10 – Variations de la conductivité et de la température lors de l’entrée du panier N°2 dans le R_{18} (non-agité)

	Valeurs initiales	Valeurs finales	Ecart absolu	Ecart relatif [%]
γ [mS.cm ⁻¹]	5.01	5.15	+0.14	+2.8
T [°C]	59.7	59.3	-0.4	-0.06

TAB. I.11 – Variations de la conductivité et de la température lors de l’entrée du panier N°2 dans le R_{15} (agité)

I.4 Erreurs de mesure & méthode de compensation de température

I.4.1 Deuxième série d’expériences

La deuxième série d’expériences a été effectuée sur la même fonction de rinçage que celle utilisée dans §I.2.1. Avant la série d’expériences, nous avons relevé les caractéristiques initiales des 5 cuves. Ces valeurs sont indiquées dans le Tab. I.12. Les erreurs de mesures ont été détectées à la fin de cette série d’expériences.

En utilisant les deux multimètres et en les croisant avec les deux sondes, les valeurs de conductivité et de température ont été relevées (Tab. I.13). Les mesures de la deuxième série d’expériences et de ces tests sont indiquées dans les Figs. .4 et .5. Le dernier rinçage R_{36} qui contient de l’eau industrielle, est très peu concentré par rapport aux deux rinçages précédents : R_{37} et R_{38} . Il est facile de constater que les valeurs de conductivité relevées dans le R_{36} sont particulièrement élevées lorsqu’un des deux multimètres est couplé avec

I.4. Erreurs de mesure & méthode de compensation de température

	B_{40}	B_{39}	R_{38}	R_{37}	R_{36}
γ [mS.cm ⁻¹]	43	22.3	2.53	1.7	1.65
T [°C]	72	82	47	43	40

TAB. I.12 – Caractéristiques initiales des 5 cuves (relevées avec la sonde 3 qui est défectueuse)

Cuve	Mul_2 + Sonde 3	Mul_1 + Sonde 2	Mul_2 + Sonde 2	Mul_1 + Sonde 3
R_{36}	1.050 / 37.0	0.239 / 25.7	0.238 / 25.8	1.050 / 38.0
R_{37}	1.356 / 40.0	0.36 / 27.0	0.350 / 27.0	1.080 / 40.0
R_{38}	2.53 / 45.0	1.70 / 32.0	1.70 / 32.0	2.00 / 44.0
B_{39}	22.2 / 82.0	22.6 / 79.3	22.3 / 79.4	22.0 / 81.9

TAB. I.13 – Valeurs de conductivité et de température relevées : γ [mS.cm⁻¹] / T[°C]

Cuve	Erreur absolue	Erreur relative
	γ [mS.cm ⁻¹] / T[°C]	[%] / [%]
R_{36}	+0.811 / +11.3	+340.0 / +44.0
R_{37}	+0.984 / +13.0	+273.0 / +48.2
R_{38}	+0.830 / +13.0	+48.8 / +40.6
B_{39}	-0.400 / +0.7	-1.77 / +0.88

TAB. I.14 – Erreurs absolues et relatives sur les valeurs de conductivité et de température relevées

la sonde 3. La même tendance a été observée pour les mesures de température, et cela pour les 4 cuves. Ce test permet donc de conclure que les mesures erronées sont dues à la défection de la sonde 3.

Comme l'indique le Tab. I.14, l'erreur de mesure de la température est moins impor-

tante pour les températures élevées. L'erreur de mesure de la conductivité peut provenir de deux sources : la première est la mesure de conductivité proprement dit, la seconde est due à l'erreur de mesure de la température qui se propage au travers de la méthode de compensation.

En effet, pour une concentration donnée, la conductivité mesurée dépend de la température. Afin de simplifier la lecture, les appareils de mesure sont équipés d'un système de compensation de la température. La valeur affichée correspond à la conductivité à une température de référence. Le Multi 340i indique la conductivité aux deux températures de référence : 20°C et 25°C.

I.4.2 Méthode de compensation de température du Multi 340i

La compensation de la température du Multi 340i s'effectue selon la méthode suivante :

$$\gamma_{REF} = F(\gamma_T, T) = \frac{\gamma_T}{\sum C_i (T - T_{ref})^i} \quad (I.3)$$

avec :

- γ_{REF} : Conductivité de la solution après compensation à $T_{REF} = 25^\circ C$,
- γ_T : Conductivité mesurée de la solution à la température T,
- C_i : Coefficients donnés par (pour $T_{REF} = 25^\circ C$) :
 - o $C_0 = 1$
 - o $C_1 = 2.112 * 10^{-2}$
 - o $C_2 = 7.335 * 10^{-5}$

Notons $P[T] = \sum C_i (T - T_{ref})^i$, et sa dérivée $P'[T]$. Avec les valeurs numériques de C_i , nous avons :

$$P[T] = 1 + 2.112 * 10^{-2} * (T - T_{ref}) + 7.335 * 10^{-5} * (T - T_{ref})^2 \quad (I.4)$$

$$P'[T] = 2.112 * 10^{-2} + 14.67 * 10^{-5} * (T - T_{ref}) \quad (I.5)$$

A partir de la formule donnée par (I.3), il est possible de corriger les conductivités $\gamma_{REF, err}$ mesurées par la sonde défectueuse (sonde 3) en utilisant de bonnes valeurs de température mesurées par la sonde 2. Ce calcul s'effectue selon le schéma suivant :

Cuve	$\gamma_{REF,err}$ [mS.cm ⁻¹]	γ_T [mS.cm ⁻¹]	$\gamma_{REF,cor}$ [mS.cm ⁻¹]	γ_{REF} [mS.cm ⁻¹]
R_{36}	1.050	1.327	1.3078	0.238
R_{37}	1.356	1.808	1.734	0.36
R_{38}	2.530	3.673	3.190	1.7
B_{39}	22.2	54.2	22.9	22.6

TAB. I.15 – Valeurs de conductivité et de température relevées : γ [mS.cm⁻¹] / T[°C]

$$\gamma_{REF,err} \xrightarrow{F^{-1}(\cdot, T_{sonde\ 3})} \gamma_T \xrightarrow{F(\cdot, T_{sonde\ 2})} \gamma_{REF,cor} \quad (I.6)$$

En appliquant ce schéma aux valeurs indiquées dans le Tab. I.13, les valeurs de conductivité erronées mesurées par la sonde 3 sont corrigées et comparées avec de bonnes valeurs de conductivité mesurées par la sonde 2 comme indiquées dans le Tab. I.15. Les mesures erronées de la deuxième série d'expérience ont été également corrigées avec cette méthode (Fig. .4). On peut constater qu'à part pour la dernière valeur, la méthode de correction provoque des erreurs supplémentaires. La compensation de température n'est pas la seule origine de l'erreur observée sur les mesures compensées de conductivité. L'écart entre l'erreur observée et l'erreur due à la compensation varie beaucoup et il est particulièrement important pour les faibles valeurs de conductivité (les mesures effectuées dans R_{36} et R_{37}). Les mêmes tests ont été conduits deux semaines après et les mesures relevées de la sonde 3 sont correctes. La défection de la sonde 3 serait probablement due à un problème d'étanchéité.

Le Multi 340i dispose de deux entrées permettant de brancher en même temps les sondes de conductivité et de pH. Grâce à ce dispositif il sera possible de comparer les températures mesurées par deux sondes et donc de détecter rapidement une quelconque défaillance du matériel.

I.4.3 Erreur relative sur la valeur de conductivité compensée due à l'erreur sur la valeur de température

L'influence de l'erreur de la température sur la conductivité compensée à T_{REF} peut être directement déterminée à partir de la fonction de compensation $F(\gamma_T, T)$. Pour cela, (I.3) s'écrit sous la forme *logarithme népérien* :

$$\ln(\gamma_{REF}) = \ln(\gamma_T) - \ln(P[T]) \quad (I.7)$$

En calculant la dérivée partielle, nous avons :

$$\frac{\partial \gamma_{REF}}{\gamma_{REF}} = \frac{\partial \gamma_T}{\gamma_T} - \frac{P'[T] \partial T}{P[T]} \quad (I.8)$$

Il est à rappeler que pour une variable donnée X , ΔX désigne l'*erreur absolue sur la variable X* et $\Delta X/X$ l'*erreur relative sur la variable X* . L'expression de l'erreur relative sur γ_{REF} est donnée par :

$$\frac{\Delta \gamma_{REF}}{\gamma_{REF}} = \frac{\Delta \gamma_T}{\gamma_T} + \frac{P'[T] \Delta T}{P[T]} \quad (I.9)$$

avec :

- $\Delta \gamma_{REF}$: Erreur absolue sur la conductivité de la solution après compensation à $T_{REF} = 25^\circ C$,
- $\Delta \gamma_T$: Erreur absolue sur la conductivité mesurée de la solution à la température T ,
- ΔT : Erreur absolue sur la valeur de la température mesurée T .

Cuve	Valeurs mesurée $\gamma[\text{mS.cm}^{-1}] / T[^\circ\text{C}]$	Erreur relative totale observée (%)	Erreur relative due à la compensation de température[%]
R_{36}	0.239 / 25.7	+340.0	+23.63
R_{37}	0.35 / 27.0	+273.0	+26.70
R_{38}	1.7 / 32.0	+48.8	+25.0
B_{39}	22.3 / 79.4	-1.77	+0.86

TAB. I.16 – Estimation des erreurs relatives dues à la compensation de température

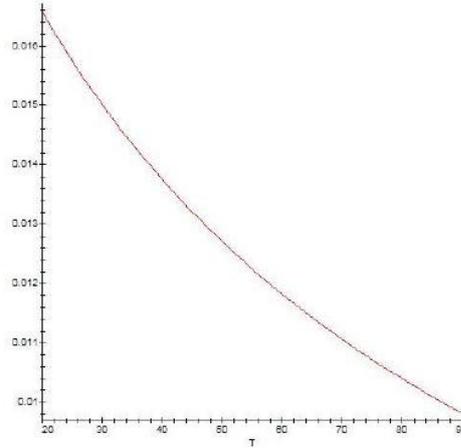


FIG. I.17 – Evolution de $k(T) = P'[T]/P[T]$ en fonction de T

En ne considérant que l'erreur sur la température, (I.9) se simplifie et devient :

$$\frac{\Delta\gamma_{REF}}{\gamma_{REF}} = \frac{P'[T]}{P[T]} \Delta T = k(T) \Delta T \quad (\text{I.10})$$

avec $k(T) = P'[T]/P[T]$, son évolution en fonction de T est indiquée dans la Fig. I.17.

Cette formule permet de donner une estimation sur l'erreur relative des mesures de conductivité qui est due à la compensation (Tab. I.16). Ce résultat confirme d'une fois de plus, que la compensation de température n'est pas la seule origine des erreurs observées.

I.5 Dosage de sels issus du bain de traitement de dégraissage

Lors des séries d'expériences que nous avons réalisées, l'évolution de la concentration dans les rinçages est observée par le biais des mesures de conductivité (§I.1.3). Afin d'obtenir une évolution exacte de la concentration, il est nécessaire d'établir le lien entre la concentration de la solution et la conductivité mesurée.

La fonction de rinçage sur laquelle les expériences présentées dans §I.3.1 ont été menées se situe à la suite d'un bain de dégraissage. A partir de ce sel, qui a été récupéré sous forme solide, nous avons procédé à une série de dosages.

I.5.1 Détermination de la teneur en NaOH à l'aide d'un indicateur coloré

a.) Objectif

L'objectif de cette manipulation est de déterminer la teneur en NaOH du sel prélevé.

b.) Méthode

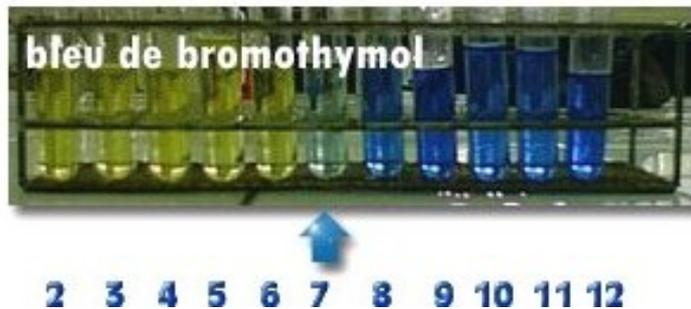


FIG. I.18 – Zone de virage de l'indicateur coloré bleu de bromothymol

Le titrage a été effectué avec l'acide chlorhydrique (HCl), et du bleu de bromothymol (BBT) comme indicateur coloré. Cet indicateur coloré est bleu dans un milieu basique, jaune dans un milieu acide et vert dans un milieu neutre (Fig. I.18).

$$\begin{aligned} [\text{HCl}]_0 &= \frac{d \cdot 35\%}{M_{\text{HCl}}} \\ &= \frac{11.47 \cdot 10^3 \cdot 35\%}{36.46} \\ &= 11.23 \text{ M} \end{aligned} \tag{I.11}$$

La solution de HCl à notre disposition étant très concentrée (35%, $d = 11.47 \text{ kg.l}^{-1}$), sa concentration $[\text{HCl}]_0$ est donnée par (I.11), il a été donc nécessaire de la diluer. Avec une pipette de 10ml, un volume $V_{p10} = 10\text{ml}$ de HCl concentré a été prélevé et introduit dans une fiole jaugée de 100ml. La fiole est remplie avec de l'eau ultra pure jusqu'à l'obtention

de $V_{f100} = 100\text{ml}$.

$$\begin{aligned} [\text{HCl}] &= \frac{[\text{HCl}]_0 * V_{p10}}{V_{f100}} \\ &= \frac{11.23 * 10}{100} \\ &= 1.123 \text{ M} \end{aligned} \tag{I.12}$$

Cette solution de HCl dont la concentration est donnée par (I.12) est versée dans une burette et sera utilisée, par la suite, pour le titrage.

Le titrage a été effectué selon le protocole suivant :

- A l'aide d'une balance de précision, prélever $m_{\text{sel}} = 1\text{g}$ du sel et le mettre dans la fiole jaugée de 100ml. Remplir la fiole avec de l'eau déionisée. Bien mélanger. Obtention de $V_{f100} = 100\text{ml}$ d'une solution, qui sera notée A_0 .
- A l'aide d'une pipette de 50ml, prélever $V_{p50} = 50\text{ml}$ de la solution A_0 et les verser dans un bécher de 100ml.
- Ajouter 3 gouttes d'indicateur coloré.
- Placer le bécher sur un agitateur magnétique.
- Ajouter doucement la solution de HCl en ouvrant le robinet de la burette jusqu'à l'apparition de la couleur verte dans le bécher.
- Relever le volume de HCl utilisé.

Il est à noter qu'avec la même solution de HCl diluée précédemment, l'étape de titrage a été répétée à cinq reprises. Lors du premier essai, le volume de HCl utilisé à l'équivalence a été estimé à entre 4 et 5ml. Cela a permis, par la suite, de réduire la quantité de HCl introduite à goutte par goutte à partir de 4ml.

c.) Résultat

Le résultat de ces manipulations est présenté dans le Tab. I.17. A partir de la valeur de V_{HCl} , la teneur en NaOH du sel fondu (notée $\%m_{\text{NaOH}}$), ainsi que l'incertitude sur sa valeur, peuvent être déterminés comme détaillés dans l'annexe .1. Sa valeur moyenne est de 36.79 %. Ce résultat montre que le NaOH ne représente qu'une partie dans la composition du sel. Cela nous incite à faire un nouveau titrage avec l'aide d'un pH mètre.

Expérience	V_{HCl} [ml]	Quantité de NaOH [mol]	m_{sel} [g]	$\%m_{\text{NaOH}}$ [%]	Ecart avec la valeur moyenne [%]	Incertitude [%]
N° 1	$\in [4, 5]$					
N° 2	4.6	0.0104	1.0460	36.26	-0.54	1.05
N° 3	4.7	0.0106	1.0398	37.16	0.38	1.08
N° 4	4.4	0.0098	1.0060	35.52	-1.26	1.04
N° 5	4.7	0.0106	1.0115	38.20	1.42	1.05

TAB. I.17 – Résultat du titrage des solutions de sel fondu

I.5.2 Détermination de la teneur en NaOH à l'aide d'un pH mètre

a.) Objectif

L'objectif de cette manipulation est de déterminer la teneur en NaOH du sel fondu.

b.) Méthode

Pour cette expérience, l'acide chlorhydrique a été diluée 2 fois plus. Avec une pipette de 10ml, un volume $V_{\text{p10}} = 10\text{ml}$ de HCl concentré a été prélevé et introduit dans une fiole jaugée de 200ml. La fiole est ensuite remplie avec de l'eau ultra pure jusqu'à l'obtention de $V_{\text{f200}} = 200\text{ml}$.

$$\begin{aligned}
 [\text{HCl}] &= \frac{[\text{HCl}]_0 * V_{\text{p10}}}{V_{\text{f200}}} \\
 &= \frac{11.23 * 10}{200} \\
 &= 0.561 \text{ M}
 \end{aligned}
 \tag{I.13}$$

Cette solution de HCl dont la concentration est donnée par (I.13) est versée dans une burette et sera utilisée, par la suite, pour le titrage.

– A l'aide d'une balance de précision, prélever $m_{\text{sel}} = 10.1\text{g}$ du sel et le mettre dans

- la fiole jaugée de 100ml. Remplir la fiole avec de l'eau déionisée. Bien mélanger. Obtention de $V_{f100} = 100\text{ml}$ d'une solution, qui sera notée A_0 .
- A l'aide d'une pipette de 10ml, prélever $V_{p10} = 10\text{ml}$ de la solution A_0 et les verser dans un bécher de 50ml.
 - Ajouter 3 gouttes d'indicateur coloré.
 - Placer le bécher sur un agitateur magnétique, installer une sonde de pH pour surveiller l'évolution du pH.
 - Ajouter de petits volumes de HCl, et particulièrement, après avoir ajouté un volume total de HCl égal à 10.5ml, le volume restera constant égal à 0.25ml. Après chaque ajout, attendre la stabilisation du pH, Noter la valeur du pH.
 - Continuer jusqu'à un pH inférieur à 1.

c.) **Résultat**

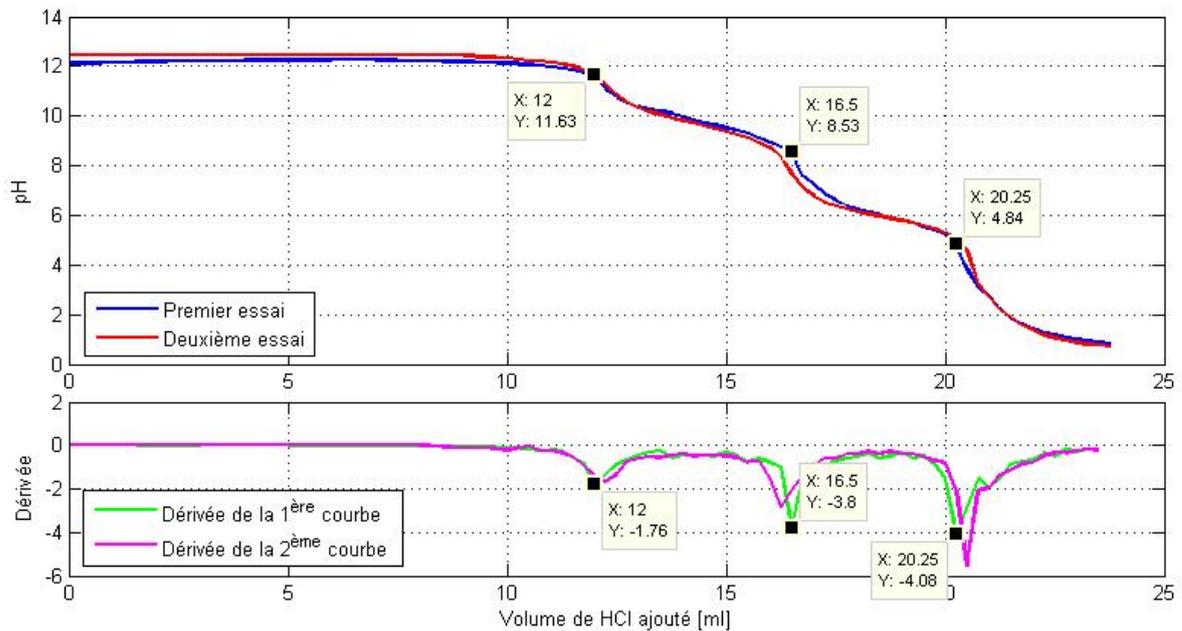


FIG. I.19 – Zone de virage de l'indicateur coloré bromothymol

Avec la même solution du sel A_0 , le titrage a été effectué à deux reprises. L'évolution du pH lors de l'ajout de HCl est présentée dans la Fig. I.19. L'existence des deux points

	$V_{\text{éq1}}$ [ml]	$V_{\text{éq2}}$ [ml]	$V_{\text{éq3}}$ [ml]
Expérience 1	12.00	16.50	20.25
Expérience 2	12.25	16.25	21.00
Valeur moyenne	12.125	16.375	20.625

TAB. I.18 – Résultat du titrage des solutions de sel fondu

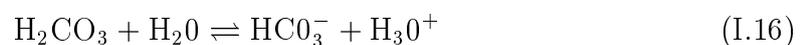
d'inflexion supplémentaires montre que le sel fondu ne contient pas que de la soude. Cela confirme la nécessité de refaire le titrage à l'aide d'un pH mètre. En effet, l'utilisation et l'efficacité de l'indicateur coloré sont soumis à l'hypothèse que seule la soude réagisse avec l'acide chlorhydrique.

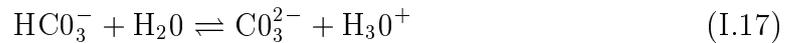
En calculant la dérivée des deux courbes, les trois points d'inflexion peuvent être facilement déterminés. Les volumes de HCl ajoutés aux équivalences sont présentés dans le Tab. I.18. Lors de l'expérience, la formation des bulles de gaz a été observée. Dans notre contexte, l'hypothèse la plus probable sur la nature de ce gaz est l'existence des ions carbonates dans la solution, c'est-à-dire, du carbonate de sodium dans le sel fondu et qu'il s'agit donc du gaz carbonique (CO_2).



En se basant sur cette hypothèse, qu'il sera nécessaire de vérifier par la suite, il est possible de conclure que :

- Le HCl ajouté réagit d'abord avec NaOH selon la réaction (I.14). Le volume $V_{\text{éq2}}$ correspond donc à la quantité de HCl nécessaire à l'élimination des ions OH^- . Selon la même méthode de calcul utilisée précédemment, la concentration en NaOH de la solution A_0 peut être déterminée : $[\text{NaOH}] = 0.679\text{M}$, ainsi que le pourcentage massique de NaOH dans le sel fondu : $\%m_{\text{NaOH}} = 26.89\%$.





- Les ions carbonates existent sous deux formes : HCO_3^- (I.16) et CO_3^{2-} (I.17). Dans un milieu basique (présence de la soude), seuls les ions CO_3^{2-} sont présents. Après avoir complètement réagi avec la soude, le HCl ajouté fait d’abord déplacer l’équilibre de (I.17) à gauche. Le volume $V = V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}} = 4.25\text{ml}$ de HCl transforme donc tous les ions CO_3^{2-} en HCO_3^- . Ensuite, le volume $V = V_{\text{éq3}} - V_{\text{éq2}} = 4.25\text{ml}$ de HCl ajouté va éliminer tous les ions HCO_3^- en faisant déplacer l’équilibre de (I.16) à gauche. La formation de H_2CO_3 fait déplacer également l’équilibre de (I.15) à gauche, ce qui explique l’apparition des bulles de gaz qui a été observée lors de l’expérience. Le pourcentage du carbonate de sodium dans le sel fondu est donc :
- $$\%m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 24.98\%.$$

I.5.3 Détermination de la conductivité des solutions de sel à différentes concentrations

a.) Objectif

L’objectif de cette manipulation est d’établir le lien entre la conductivité et la concentration de solution.

b.) Méthode

La solution A_0 , de concentration C_0 , que nous venons de titrer va servir de solution mère. Cette solution sera successivement diluée afin d’obtenir des solutions de différentes concentrations et la conductivité de chaque solution sera mesurée. La préparation de ces solutions s’est déroulée de manière suivante :

- E1-1 : A l’aide d’une pipette de 50ml, prélever $V_{\text{p50}} = 50\text{ml}$ de la solution A_0 , et les verser dans une fiole jaugée de 100ml. Remplir la fiole jaugée avec d’eau ultra pure jusqu’à l’obtention de 100ml de solution A_1 ($C = 0.34\text{ M}$, $\text{Rd} = 2$). Bien mélanger, vider cette solution dans un bécher et mesurer la conductivité.

- E1-2 : A l'aide d'une pipette de 10ml, prélever 20ml de la solution A_0 , et les verser dans la fiole jaugée de $V_{f100} = 100\text{ml}$. Remplir cette dernière avec de l'eau ultra pure jusqu'à l'obtention de 100ml de solution A_2 ($C = 0.136 \text{ M}$, $\text{Rd} = 5$). Bien mélanger, vider cette solution dans un bécher et mesurer la conductivité.
- E1-3 : A l'aide d'une pipette de 10ml, prélever 10ml de la solution A_0 , et les verser dans la fiole jaugée de $V_{f100} = 100\text{ml}$. Remplir cette dernière avec de l'eau ultra pure jusqu'à l'obtention de 100ml de solution A_3 ($C = 0.679 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $\text{Rd} = 10$). Bien mélanger, vider cette solution dans un bécher et mesurer la conductivité.
- Répéter E1-1 \rightarrow E1-3 avec A_3 au lieu de A_0 pour obtenir successivement A_4 ($C = 0.34 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $\text{Rd} = 20$), A_5 ($C = 0.136 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, $\text{Rd} = 50$), A_6 ($C = 0.679 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Rd} = 100$).
- Répéter E1-1 \rightarrow E1-3 avec A_6 au lieu de A_0 pour obtenir successivement A_7 ($C = 0.34 \cdot 10^{-2}$, $\text{Rd} = 200$), A_8 ($C = 0.136 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{Rd} = 500$), A_9 ($C = 0.679 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Rd} = 1000$).
- Répéter E1-1 \rightarrow E1-3 avec A_9 au lieu de A_0 pour obtenir successivement A_{10} ($C = 0.34 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Rd} = 2000$), A_{11} ($C = 0.136 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{Rd} = 5000$), A_{12} ($C = 0.679 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{Rd} = 10000$).

c.) Résultat

Les mesures de conductivité sont présentées dans le Tab. I.19. Dans la Fig. I.20, sont présentés les liens entre la conductivité avec respectivement la concentration et le rapport de dilution.

A partir de ce résultat, nous tentons de déterminer une fonction qui exprime la concentration en fonction de la conductivité. Cette fonction permettra de convertir des mesures de conductivité de la solution du sel fondu en mesures de concentration.

En utilisant la fonction *polyfit* de Matlab, pour un degré donné, une fonction polynomiale est déterminée dans le but de minimiser le critère quadratique (QN - quadratic norm). En faisant varier le degré du polynôme entre 1 et 5, le critère quadratique a été calculé. Le Tab. I.20 montre qu'il suffit de fixer le degré du polynôme à deux. La fonction

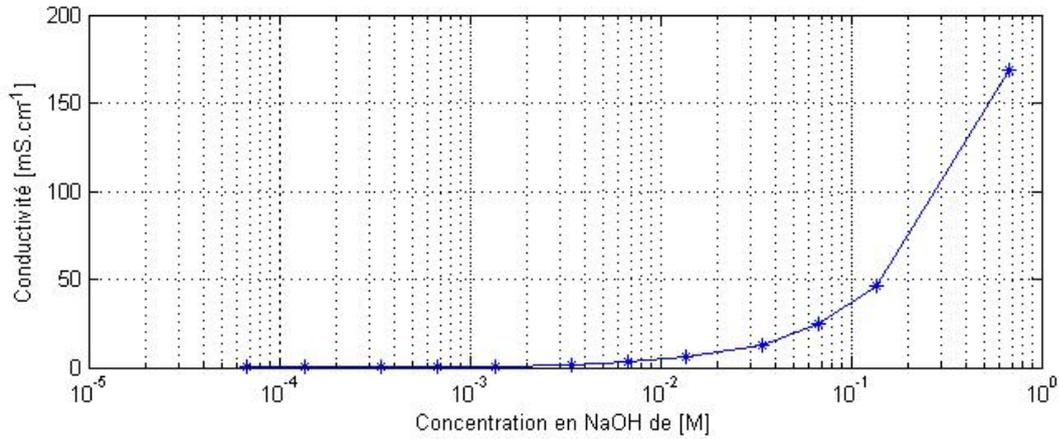
I.5. Dosage de sels issus du bain de traitement de dégraissage

Solution	Rapport de dilution	Concentration [M]	Conductivité [mS.cm ⁻¹]
A ₀	1	0.679	169
A ₁	2	0.340	x
A ₂	5	0.136	45.9
A ₃	10	0.679*10 ⁻¹	24.6
A ₄	20	0.340*10 ⁻¹	12.85
A ₅	50	0.136*10 ⁻¹	5.71
A ₆	100	0.679*10 ⁻²	2.85
A ₇	200	0.340*10 ⁻²	1.48
A ₈	500	0.136*10 ⁻²	0.63
A ₉	1000	0.679*10 ⁻³	0.305
A ₁₀	2000	0.340*10 ⁻³	0.255
A ₁₁	5000	0.136*10 ⁻³	0.065
A ₁₂	10000	0.679*10 ⁻⁴	0.031

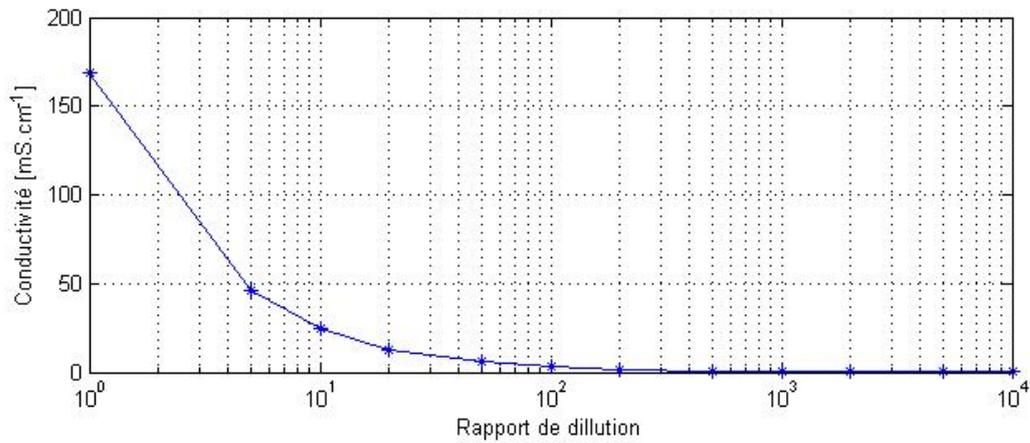
TAB. I.19 – Conductivité des solutions à différentes concentrations

Degré du polynôme	QN [%]
1	0.5
2	0.29*10 ⁻³
3	0.21*10 ⁻³
4	0.16*10 ⁻³
5	0.41*10 ⁻⁴

TAB. I.20 – Critère quadratique en fonction du degré du polynôme



(a)



(b)

FIG. I.20 – Conductivité en fonction de la concentration (a) et du rapport de dilution (b)

proposée est la suivante :

$$\begin{aligned}
 [\text{NaOH}] &= f(\gamma) \\
 &= 0.86 * 10^{-5} * (\gamma^2 + 298\gamma - 43.8)
 \end{aligned}
 \tag{I.18}$$

Cette fonction permet de convertir les mesures de conductivité, qui sont présentées dans le §I.3, en mesures de concentration (Fig. I.22).

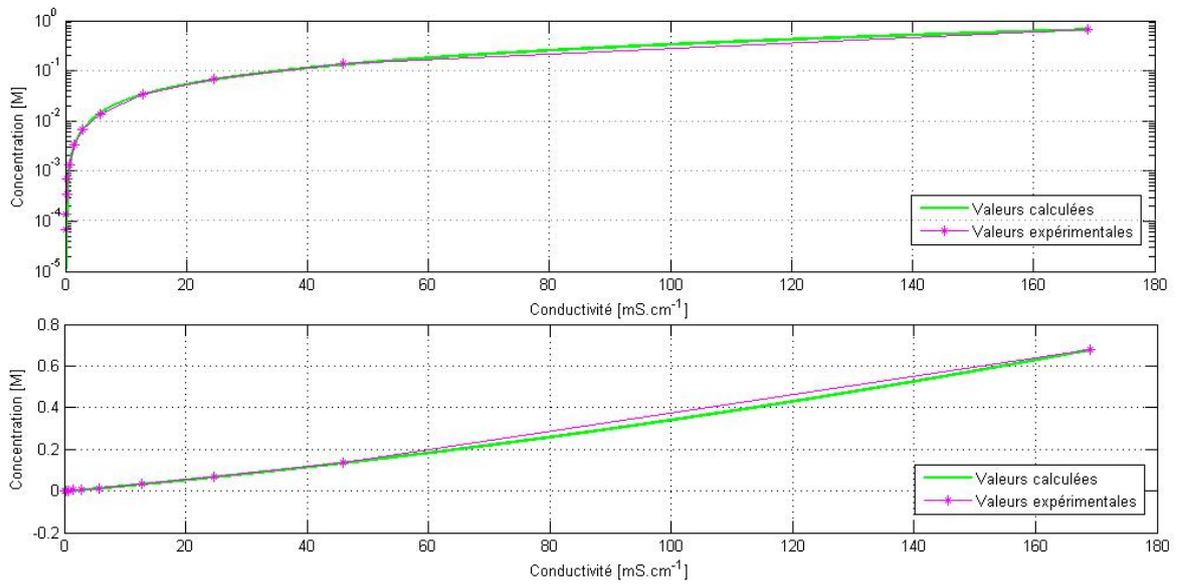


FIG. I.21 – Concentrations expérimentales et calculées par (I.18)

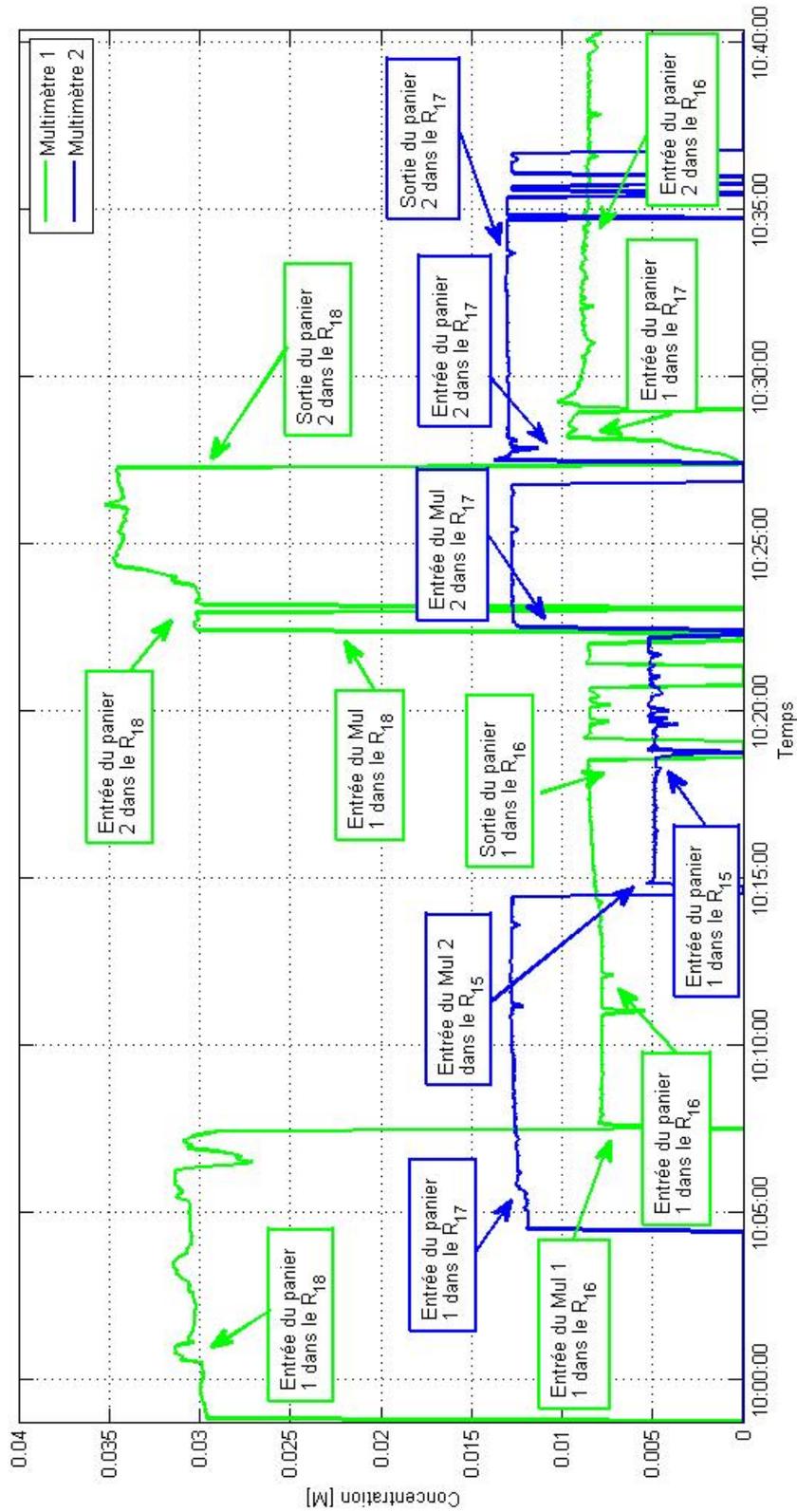


FIG. I.22 – Evolution de la concentration de NaOH

Chapitre 2

Processus de détoxification

Sommaire

II.1	Introduction	74
II.2	Manipulation : Déchromatation	74
II.2.1	Spectrométrie UV-visible	74
II.2.2	Mesure de la concentration du Cr^{VI} par le biais du complexe coloré	76
II.2.3	Bisulfite	80
II.3	Résultat : Déchromatation	84
II.3.1	Influence du pH	84
II.3.2	Influence de la concentration initiale	89
II.4	Manipulation : Décyanuration	90
II.5	Résultat : Décyanuration	92

II.1 Introduction

II.2 Manipulation : Déchromatation

La méthode de modélisation basée sur les expériences et l'identification qui vient d'être présentée, nécessite des mesures de *bonne qualité*. Le terme *bonne qualité* ??? : nombre de points de mesure, précision des mesures. Les expériences réalisées vont servir à élaborer des modèles de déchromatation et de décyanuration.

Dans un premier temps, la réaction de réduction du Cr^{VI} a été investie. L'objectif de cette série d'expériences est d'observer l'évolution de la concentration du Cr^{VI} dans les conditions variées :

- Différents réductants : bisulfite de potassium, ion de fer (II).
- Varier le pH initial, le rapport molaire initial

II.2.1 Spectrométrie UV-visible

De nombreuses méthodes de détermination de la concentration du chrome ont été exposées dans la littérature. Elles se basent, pour la plupart, sur la spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 à 380 nm, et visible (VS), de 380 à 800 nm.

La spectrométrie se base sur le caractère d'absorption de la lumière UV-VIS par les molécules qui se produit du fait des transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie. Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'énergie suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur, l'état excité. Cette énergie détermine la longueur d'onde correspondante par la relation $E = hc/\lambda$, où, h est la constante de Planck, et c la vitesse de la lumière.

Le retour au plus bas niveau d'énergie se produit par perte d'énergie sous forme de chaleur, ou par rémission de radiation. Dans le cas idéal où il y a un seul type de transition, le spectre d'absorption UV-VIS ne sera qu'une seule raie à la longueur d'onde correspondante à l'énergie nécessaire à la transition. Dans la réalité, de nombreux autres niveaux d'énergie (dus à des vibrations, des rotations et des transitions moléculaires) se

superposent aux niveaux d'énergie électroniques et plusieurs transitions sont possibles. Le spectre prend alors la forme d'une bande large sans caractéristique très marquée. En effet, comme les différences de niveaux d'énergie associées aux vibrations et aux rotations sont bien plus petites que celles mises en jeu dans les transitions électroniques, l'excitation surviendra à des plus grandes longueur d'onde correspondantes. Ainsi, les transitions liées aux rotations nécessitent seulement des micro-ondes (très grandes longueurs d'onde), tandis que celles liées aux vibrations sont associées aux régions infrarouges.

Cependant, puisque chaque électron dans une molécule a un unique état d'énergie fondamental et des niveaux excités bien spécifiques, les transitions possibles pour les électrons dans une molécule donnée sont prévisibles et en nombre fini. On constate donc une absorption spécifique et, par un ensemble de points d'absorbance en fonction de la longueur d'onde, on obtient le spectre d'absorption de la molécule. Ce spectre permet à la fois d'identifier (analyse qualitative) et d'estimer (analyse quantitative) un composé. C'est notamment le deuxième point qui nous intéresse.

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-VIS est très utilisée car l'absorbance est plus ou moins importante selon le nombre de groupement d'atomes placés sur le trajet de la lumière. Cette relation est formulée par la loi de Beer-Lambert qui exprime l'absorbance en fonction de la concentration et l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda c x \tag{II.1}$$

avec :

A = absorbance à la longueur d'onde λ [1]

ϵ = coefficient d'absorption molaire ou d'extinction [$\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$]

c = concentration molaire [M]

x = épaisseur de la cuve [cm]. En générale, elle est normée à 1cm.

$$A_\lambda = \sum_{i=1}^{i=N} \epsilon_i c_i \tag{II.2}$$

Dans le cas où la solution contient plusieurs composés, l'absorbance est l'addition d'absorbance des composés. Cela est exprimé par (II.2).

II.2.2 Mesure de la concentration du Cr^{VI} par le biais du complexe coloré

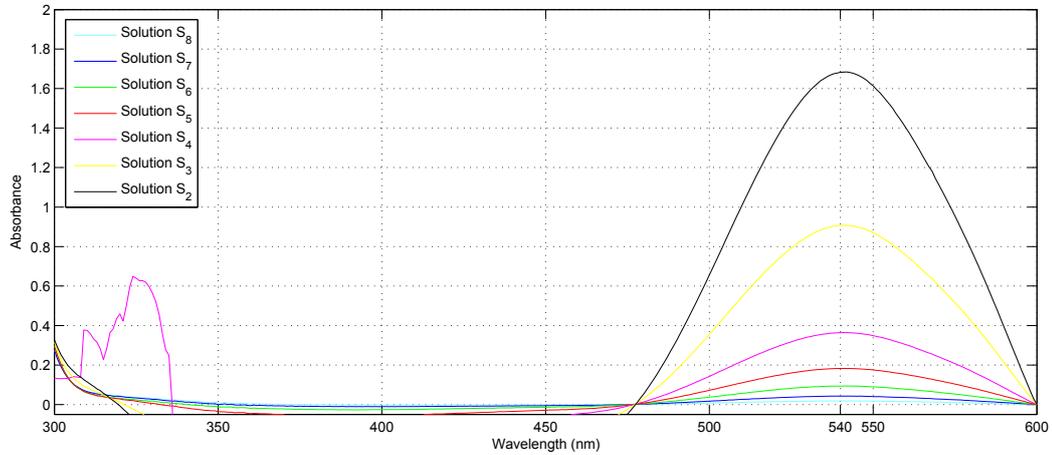
a.) Méthode de mesure

Il est possible de déterminer directement la teneur en Cr^{VI} de la solution grâce aux mesures d'absorbance. En effet, le Cr^{VI} possède deux pics d'absorbance caractéristiques ($\lambda_1 = 274\text{nm}$, $\lambda_2 = 372\text{nm}$) et le Cr^{III} possède une longueur d'onde $\lambda_{\text{Cr}^{\text{III}}} = 300\text{nm}$. Dans notre cas, pendant la réaction, ces deux composés chimiques coexistent dans la solution. A cause de la proximité entre les trois longueurs d'onde, la détermination quantitative de la concentration de chaque élément peut être faussée à cause du recouvrement.

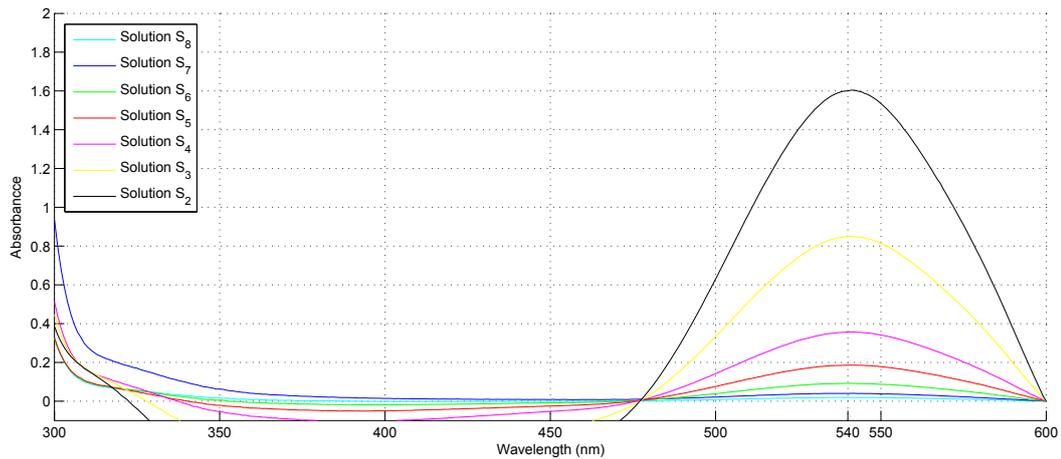
La deuxième limite se situe au niveau pratique. En effet, lors de la réaction, plusieurs prélèvements sont effectués à l'intervalle de temps très court (entre 10s et une minute). Il nécessite un certain temps pour effectuer l'ensemble des mesures. Pendant ce temps, la réaction de réduction du Cr^{VI} poursuit son avancement dans chacune des solutions d'échantillon et il est difficile d'estimer la concentration du chrome dans la solution prélevée à l'instant t à partir des mesures effectuées à l'instant $t + \Delta t$, surtout lorsque la réaction est rapide.

La deuxième méthode qui sera présentée maintenant permet notamment d'éviter ces deux problèmes. Elle se base sur l'utilisation du 1,5 diphénylcarbazine (DPLC) et sa réaction avec le Cr^{VI} . En effet, dans un milieu acide et en présence du Cr^{VI} , le DPLC se transforme en diphenylcarbazon, en réduisant le Cr^{VI} en Cr^{III} . Le diphenylcarbazon va former un complexe de couleur rouge-violette avec du Cr^{III} . Ce complexe possède un pic d'absorbance vers $\lambda_{\text{DPLC}} = 540\text{nm}$. En excès de DPLC, la quantité du complexe formé sera proportionnelle avec la quantité du Cr^{VI} dans la solution. D'une part, grâce à l'écart entre ces longueurs d'onde λ_{DPLC} et $\lambda_{\text{Cr}^{\text{III}}}$, cette méthode permet d'éviter les erreurs dues au phénomène de recouvrement spectral. D'autre part, la réaction entre le Cr^{VI} et le DPLC permet de "fixer" la totalité du Cr^{VI} restant dans la solution et par conséquent, la quantité du Cr^{VI} à l'instant du prélèvement peut être déterminée par une mesure effectuée ultérieurement.

b.) Etalonnage



(a)

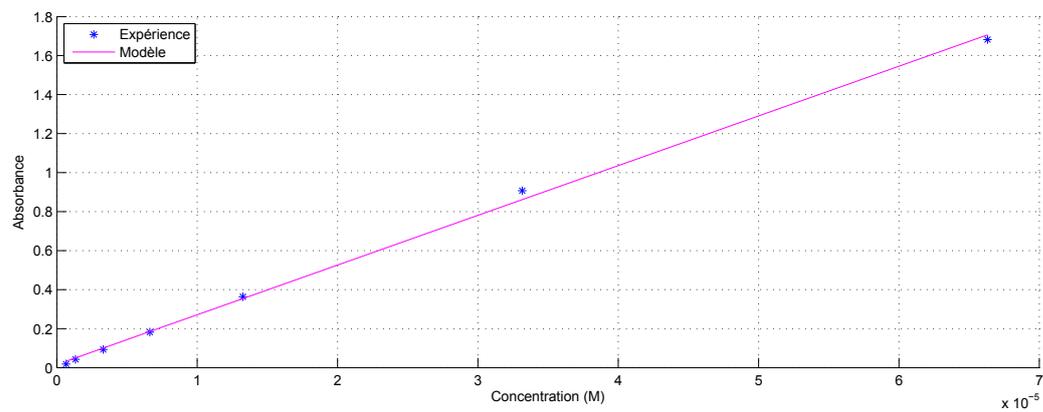


(b)

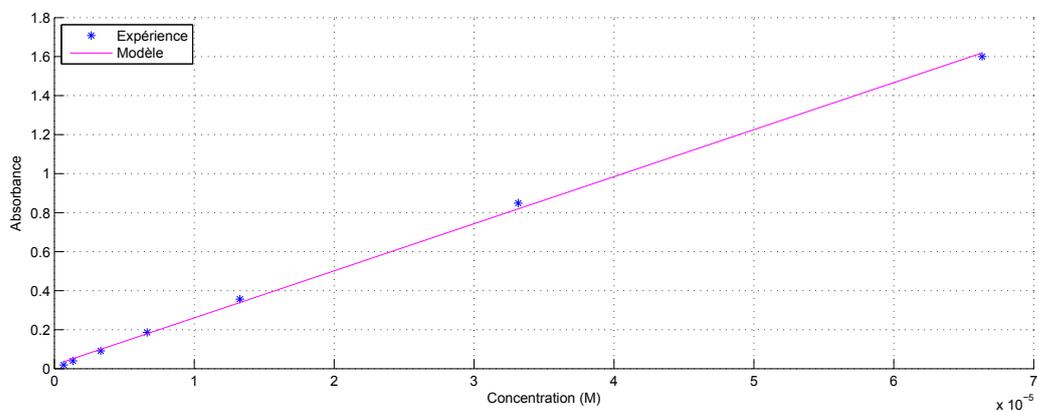
FIG. II.1 – Mesures spectrales des solutions $S_{i=2..8}$: (a) - première expérience, (b) - deuxième expérience

L'étape d'étalonnage a été réalisée avec une solution standard de chromate (CrO_4^-) de 1000 g.l^{-1} . La solution de DPLC est préparée en diluant 1g de DPLC dans une fiole jaugée de 100 ml avec de l'éthanol. La solution de HCl de 0.5M est obtenue à partir de la solution de HCl concentrée de 11.28 M.

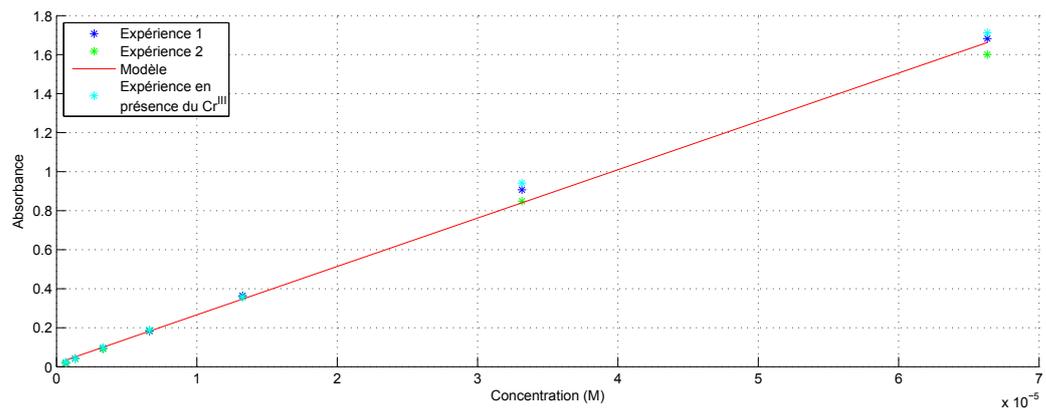
Le spectromètre possède une zone dite *de linéarité* jusqu'à 2 unités d'absorbance, cela



(a)



(b)



(c)

FIG. II.2 – Courbes d'étalonnage : (a) - première expérience, (b) - deuxième expérience, (c) - moyenne

impose une limite sur la concentration maximale mesurable. La préparation des solutions d'étalonnage a été effectuée de manière suivante :

Solution	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7	S_8
Volume de S_1 ajouté [ml]	5	2.5	1	0.5	0.25	0.1	0.05
Rapport $[S_i]/[S_1]$	5	10	25	50	100	250	500
$[\text{Cr}^{\text{VI}}] * 10^{-5}$ [M]	6.63	3.32	1.33	0.66	0.33	0.13	0.06
A (exp. 1)	1.6822	0.9074	0.3637	0.1825	0.0933	0.0425	0.0182
A (exp. 2)	1.6004	0.8490	0.3566	0.1858	0.0913	0.0400	0.0192

TAB. II.1 –

- **Solution S_1** : A partir de la solution standard S_0 ($C_0 = 8.6 \cdot 10^{-3}\text{M}$), grâce à une pipette de 10ml, un volume de 2ml de S_0 a été prélevé et dilué dans une fiole jaugée de 50ml ($C_1 = 3.45 \cdot 10^{-4}\text{M}$).
- **Solution $S_{i=2..8}$** : Ensuite, les solutions $S_{i=2..8}$ seront préparées à partir de la solution S_1 . Dans de fioles jaugées de volume identique de 50ml, différents volumes de S_1 seront introduits afin d'obtenir de différentes concentrations. Ces volumes sont indiqués dans le Tab. II.1.
- Dans chaque solution, ont été ajoutés 1ml de HCl et 1ml de DPLC qui ont été préparés auparavant.

Les solutions $S_{i=2..8}$ sont ensuite mesurées par le spectromètre (Fig. II.1). Vers la longueur d'onde $\lambda = 540\text{nm}$, les pics du complexe formé du diphenylcarbazone et du chrome sont facilement identifiables. En traçant l'absorbance en fonction de la concentration des solutions S_i , il est possible de confirmer la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de la solution qui a été avancée par (II.1).

Nous avons tenté de déterminer les paramètres a et b pour lesquels la droite définie par la fonction

$$A = f([\text{Cr}^{\text{VI}}]) = a[\text{Cr}^{\text{VI}}] + b \quad (\text{II.3})$$

se rapproche le plus des points expérimentaux. Autrement dit, il s'agit de minimiser le

critère quadratique défini par

$$QN = \frac{\sum(A_{mod} - A_{mes})^2}{\sum A_{mes}^2} \quad (II.4)$$

	(a,b)	QN (%)
Expérience 1	(25491,0)	0.082
Expérience 2	(24118,0)	0.059
Valeur moyenne	(24805,0)	0.14

Tab. II.2 – Résultat de l'étape d'étalonnage

Le résultat de l'étape d'étalonnage est présenté dans le Tab. II.6. Le paramètre a est en effet le coefficient d'extinction ϵ_λ du composé Cr^{VI} . La concentration du Cr^{VI} peut donc être calculée à partir du taux d'absorbance par la formule suivante :

$$[\text{Cr}^{\text{VI}}] = \frac{A}{\epsilon_\lambda} \quad (II.5)$$

avec $\epsilon_\lambda = 24805$.

II.2.3 Bisulfite

a.) Matériels & Méthode

Une fois que la courbe d'étalonnage est déterminée, les expériences peuvent être menées. Dans un premier temps, la réduction du Cr^{VI} par bisulfite est étudiée. Les sources de Cr^{VI} et de bisulfite proviennent respectivement du bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) (97%) et du bisulfite de potassium (K_2SO_3) (99.95%), qui sont tous les deux sous forme solide. Notons que ces deux composés contiennent respectivement deux molécules de Cr^{VI} et de S^{IV} . Les mesures spectrométriques donnent la concentration d'une molécule donnée, en récurrence, de Cr^{VI} . Pour la suite, afin de faciliter la compréhension, nous n'allons pas raisonner en terme de concentration des groupes ioniques $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et SO_3^{2-} mais en terme de concentration des molécules Cr^{VI} et S^{IV} .

La concentration initiale en Cr^{VI} est fixée à $4.31 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ($[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_0 = 2.155 \cdot 10^{-4}\text{M}$). Les résultats cités dans la littérature ont fait l'état d'un rapport initial $[\text{S}^{\text{IV}}]_0/[\text{Cr}^{\text{VI}}]_0$ supérieur à 5 comme condition nécessaire au déroulement de la réaction. Il a été décidé de mener d'expériences avec de différents rapports initiaux : 5, 7.5 et 10.

Afin de faciliter la préparation des expériences, les solutions mères de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($[\text{S}^{\text{IV}}]=8.62 \cdot 10^{-2}\text{M}$) et de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ($[\text{S}^{\text{IV}}]=0.216\text{M}$) sont préparées.

La réaction se produit dans un bécher de 2l, équipé d'un système mélangeur magnétique. Le volume total est de 500ml. La préparation des expériences se déroule comme suit :

- Ajouter 25ml de la solution préparée de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans une fiole jaugée de 500ml,
- Remplir avec de l'eau désionisée, verser dans le bécher
- A l'aide d'un multimètre WTW 340i, conditionner le $\text{pH}_{\text{initial}}$ en ajoutant de l'acide chlorhydrique et/ou de la soude
- L'ajout de la solution préparée de K_2SO_3 marque le début de la réaction ($t = 0$).

Le volume ajouté des réactifs (acide et/ou base) pour le conditionnement du $\text{pH}_{\text{initial}}$ et de K_2SO_3 est inférieur à 5ml. Le volume total de 500ml est donc donné avec une précision de 1%.

Pendant la réaction, les volumes de 5ml sont successivement prélevés à intervalles de temps différents. Ces volumes seront introduits dans de fioles jaugées de 50ml qui contiennent au préalable 1ml du DPLC et 1ml de HCl 0.5M. Les solutions d'échantillon sont par conséquent diluées par 10. Les dernières sont ensuite remplies avec de l'eau désionisée et mesurées au spectromètre. Après quelques essais, il a été observé que la durée totale de réaction est très variée en fonction des valeurs initiales de pH et qu'il est nécessaire d'adapter l'intervalle de prélèvement à la durée de réaction.

b.) Influence d'autres éléments chimiques

Rappelons que le complexe coloré est formé du diphenylcarbazone et du Cr^{III} qui sont issus de la réaction entre le DPLC et le Cr^{VI} . Cette réaction dans laquelle le DPLC joue un rôle d'oxydant est sous influence de deux facteurs : le premier est la présence du bisulfite qui est également un oxydant, le deuxième est celle du Cr^{III} issus de la réaction entre le

Cr^{VI} et le S^{IV} . N'ayant pas de connaissances théoriques sur le mécanisme de cette réaction, il est nécessaire de vérifier expérimentalement si les présences initiales du Cr^{III} et du S^{IV} dans la solution influencent-elles la réaction entre le Cr^{VI} et le DPLC et par conséquent, le résultat de la mesure spectrométrique est-il modifié ?

Afin d'évaluer l'influence du Cr^{III} , nous avons effectué une série de manipulation. La réalisation de ces expériences est semblable à celle de l'étape d'étalonnage. La seule différence est l'introduction du Cr^{III} dans ces solutions, notées R_i . En effet, à partir d'une solution standard de Cr^{III} de 1000 g.l^{-1} ($C = 0.019\text{M}$), un volume de 1ml a été prélevé à l'aide d'une pipette de 1ml et dilué dans une fiole jaugée de 25ml afin d'obtenir la solution R_1 de $0.77 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Ensuite, lors de la préparation des solutions $R_{i=2..8}$, un volume de R_1 identique à celui de S_1 dans S_i sera ajouté dans de fioles jaugées avant le remplissage de l'eau désionisée. Grâce à cette méthode de préparation, la concentration du Cr^{VI} dans chaque solution reste inchangée.

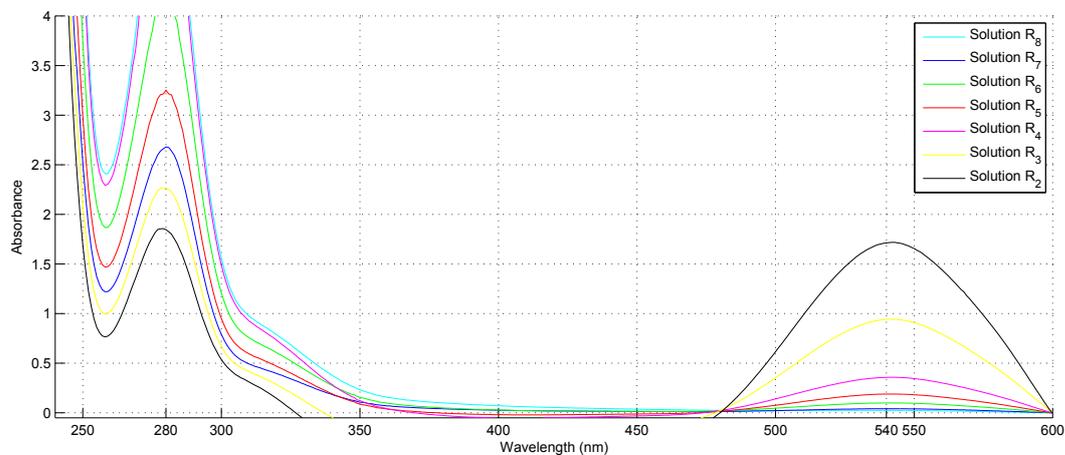


FIG. II.3 – Mesures spectrales des solutions $R_{i=2..8}$

En choisissant un intervalle de balayage plus large (entre 240nm et 600 nm), il est possible de tirer quelques informations suivantes (Fig. II.3) : d'abord, la présence de deux pics supplémentaires à la longueur d'onde $\lambda = 280\text{nm}$ et $\lambda = 300\text{nm}$. La première correspond au pic d'absorption du DPLC et la deuxième à celui du Cr^{III} . Ensuite, les taux d'absorbance à la longueur d'onde $\lambda = 540\text{nm}$ sont relevés et comparés à la courbe

d'étalonnage établie précédemment (Fig. II.2), le critère quadratique QN est 0.52%.

Ces résultats permettent de confirmer que la présence du Cr^{III} n'a pas d'incidence sur la méthode de mesure de la concentration du Cr^{VI} et de plus, ils permettent de valider la courbe d'étalonnage.

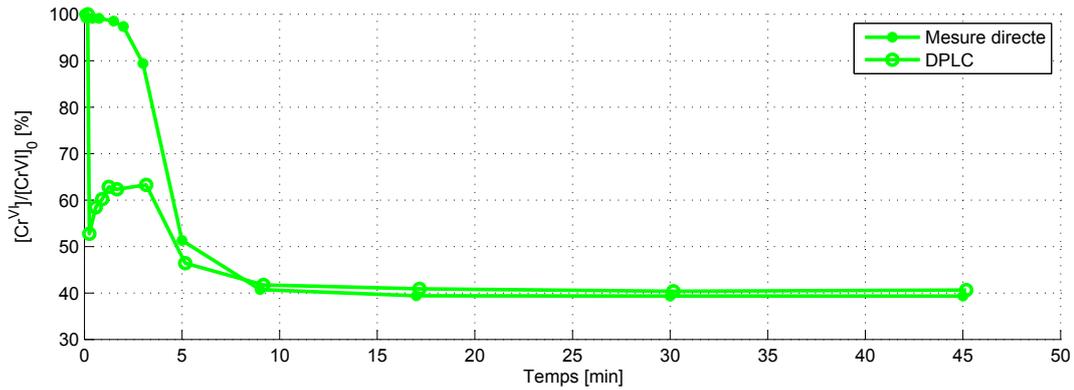


FIG. II.4 – Mesures spectrales des solutions $R_{i=2..8}$

Quant à l'influence du S^{IV} , elle est mise en évidence lors des expériences menées en $\text{pH}_{\text{initial}}$ basique. Pendant l'expérience présentée dans la Fig. II.4, les deux méthodes de mesure ont été employées en parallèle. Il a été constaté qu'au début de la réaction, les valeurs mesurées par la méthode DPLC sont inférieures à celles obtenues par la mesure directe. De plus, l'écart entre les deux mesures diminue au fur et à mesure et les mesures directes indiquent la diminution de la concentration du Cr^{VI} . Il est à noter que ce type de phénomène n'a pas été observé lors que la réaction a lieu en pH moins élevé.

En effet, comme il sera présenté par la suite, la cinétique de la réaction de réduction dépend du $\text{pH}_{\text{initial}}$ et de la concentration initiale du Cr^{VI} . Dans ce cas, pour un $\text{pH}_{\text{initial}}$ élevé, la cinétique réactionnelle est lente, ce qui implique que la concentration du Cr^{VI} dans l'échantillon est plus élevée. Rappelons que les solutions d'échantillon sont fortement acides et dans cette configuration, la cinétique réactionnelle de la réduction du Cr^{VI} par S^{IV} est comparable à celle par DPLC. Ces deux réactions ont lieu en parallèle, seule une partie du Cr^{VI} réagira avec du DPLC et par conséquent, le résultat de la mesure est erroné.

La méthode de mesure directe peut s'employer dans ce cas puisque les limites de cette

méthode qui sont précédemment citées ne se manifestent pas. La cinétique de réaction est "plus" lente. De plus, afin de s'assurer que la réaction de réduction du Cr^{VI} soit totalement interrompue, les échantillons de 5ml sont introduits dans de solutions fortement basiques contenant 1ml de NaOH 0.5M ($\text{pH} > 12.5$). Les testes ont démontré qu'à ce pH, après 24h, moins de 0.5% du Cr^{VI} auront été réduits.

En résumé, la méthode de mesure par le biais du complexe coloré est applicable pour les pH inférieurs à 7. Au delà de cette valeur, il est nécessaire d'employer la méthode de mesure directe.

II.3 Résultat : Déchromatation

Il a été rapporté dans la littérature que la réduction du Cr^{VI} est optimale dans un milieu acide et dans la pratique, l'étape de déchromatation dans les stations d'épuration a lieu en générale en pH régulé entre 2.5 et 3.5. Dans la base de données industrielle, il a été observé que les pH supérieurs à 10 ont été enregistrés dans la cuve de déchromatation. Cela peut s'expliquer par l'éventuelle panne de la pompe doseuse acide ou bien une erreur humaine puisqu'il est à rappeler que les solutions acides et basiques sont récupérées par deux systèmes de canalisation distincts et le versement d'une solution basique concentrée dans le système de canalisation réservé aux solutions acides peut être à l'origine d'un tel incident.

C'est pourquoi les expériences sont également menées en milieux initialement basiques afin de déterminer d'éventuelles conséquences d'une telle variation du pH sur la performance de l'étape de déchromatation. Il est à préciser que la valeur du $\text{pH}_{\text{initial}}$ indiquée correspond au pH de la solution avant ajout du bisulfite.

II.3.1 Influence du pH

a.) $[\text{S}^{\text{IV}}]_0 / [\text{Cr}^{\text{VI}}]_0 = 5$

Le mécanisme réactionnel a été investi aux $\text{pH}_{\text{initial}}$ variés entre 2 et 11. Il est facilement observé que le mécanisme réactionnel dépend du pH initial. D'importantes variations sont

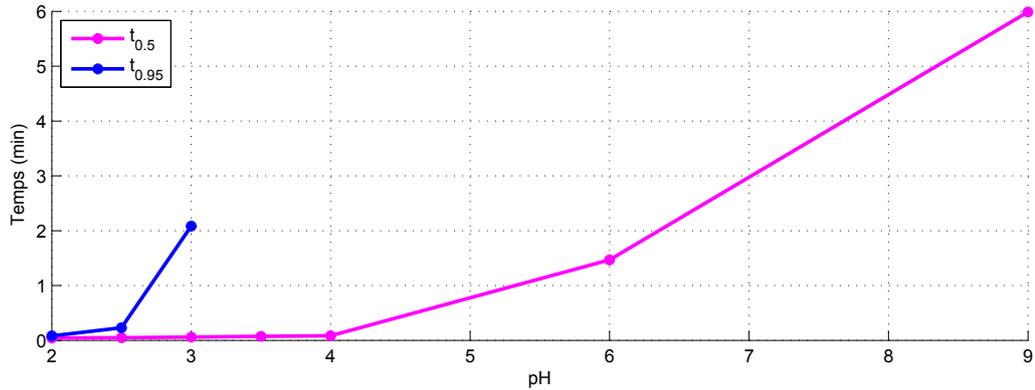


FIG. II.5 – Ratio = 5

	$t_{0.5}$ (seconde)	$t_{0.95}$ (seconde)
pH = 2	2.57	4.89
pH = 2.5	2.88	13.83
pH = 3	3.64	125.04
pH = 3.5	4.42	∞
pH = 4	5.00	∞
pH = 6	88.00	∞
pH = 9	359.22	∞

 TAB. II.3 – Temps de réaction, $[S^{IV}]_0/[Cr^{VI}]_0 = 5$

remarquées pour les pH_{initial} qui varient entre 2 et 4 et entre 9 et 10. Le premier changement qualitativement notable a lieu à $pH_{\text{initial}} = 3.5$. En effet, à partir de ce pH_{initial} , la réduction du Cr^{VI} n'est plus complète. Une partie du Cr^{VI} reste dans la solution sous forme résiduelle et la quantité du résiduel augmente avec le pH (Fig. II.6). Le deuxième changement se situe à $pH_{\text{initial}} = 10$ puisqu'à partir de ce pH, aucune réduction du Cr^{VI} a été observée.

Pour les pH variés entre 2 et 6, les temps $t_{0.5}$ et $t_{0.95}$ ⁶ sont calculés par l'interpolation

⁶correspondent aux temps pour atteindre respectivement 50% et 95% de la réaction

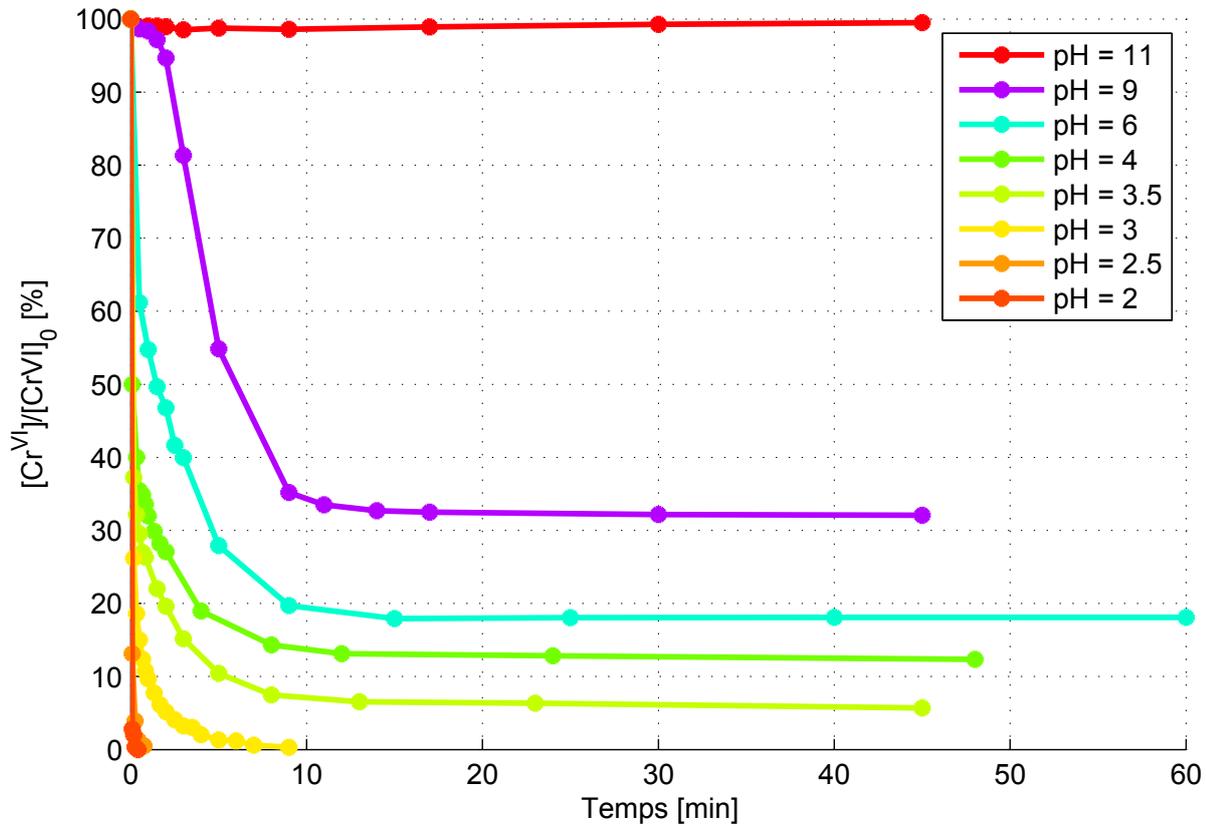


FIG. II.6 – Ratio = 5

linéaire entre les deux valeurs expérimentales les plus proches. Le $t_{0.95}$ accroît exponentiellement en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$ dès 2.5 (Tab. II.3 et Fig. II.5). Tandis que le $t_{0.5}$ varie peu pour $\text{pH}_{\text{initial}}$ entre 2 et 4 et augmente de manière plus conséquente pour les pH supérieurs.

b.) $[\text{S}^{\text{IV}}]_0/[\text{Cr}^{\text{VI}}]_0 = 7.5$

L'expérience menée à $\text{pH}_{\text{initial}} = 2.5$ a montré que la réaction est presque instantanée puisque plus de 99% de la réaction est déjà complétée au bout de 5 secondes. L'influence du pH sur $t_{0.5}$ et $t_{0.95}$ est mise en évidence (Tab. II.4 et Fig. II.7).

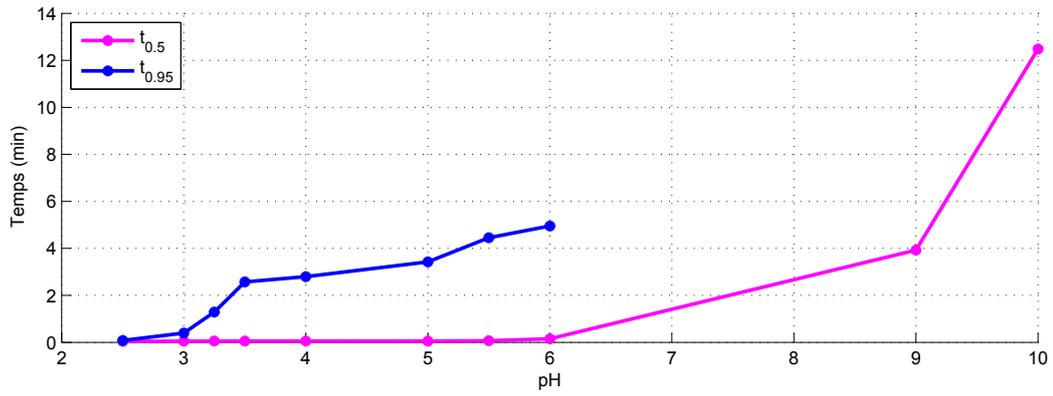


FIG. II.7 – Ratio = 7.5

	$t_{0.5}$ (seconde)	$t_{0.95}$ (minute)
pH = 2.5	2.52	0.08
pH = 3	2.87	0.39
pH = 3.25	3.10	1.29
pH = 3.5	3.28	2.57
pH = 4	3.37	2.80
pH = 5	3.46	3.42
pH = 5.5	4.17	4.45
pH = 6	9.14	4.95
pH = 9	235.20	∞
pH = 10	748.90	∞

TAB. II.4 – Temps de réaction, $[S^{IV}]_0/[Cr^{VI}]_0 = 7.5$

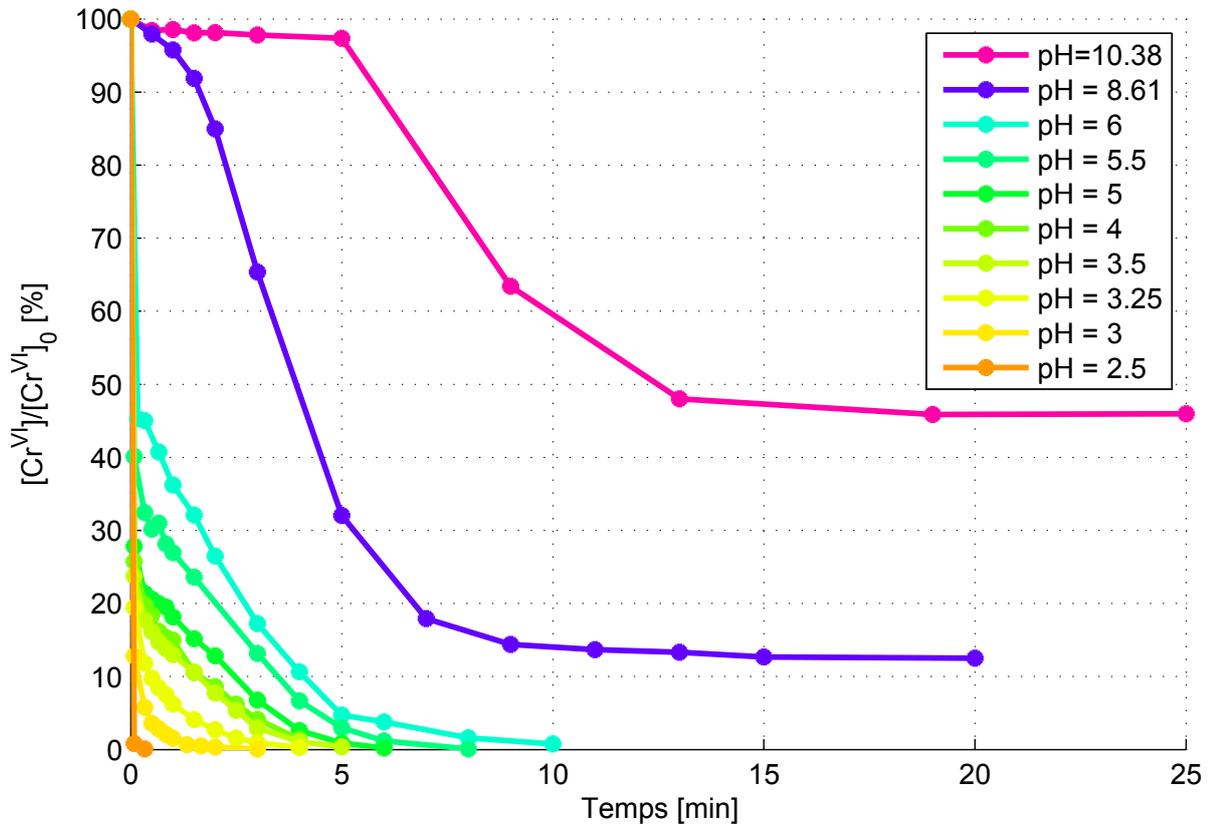


FIG. II.8 – Ratio = 7.5

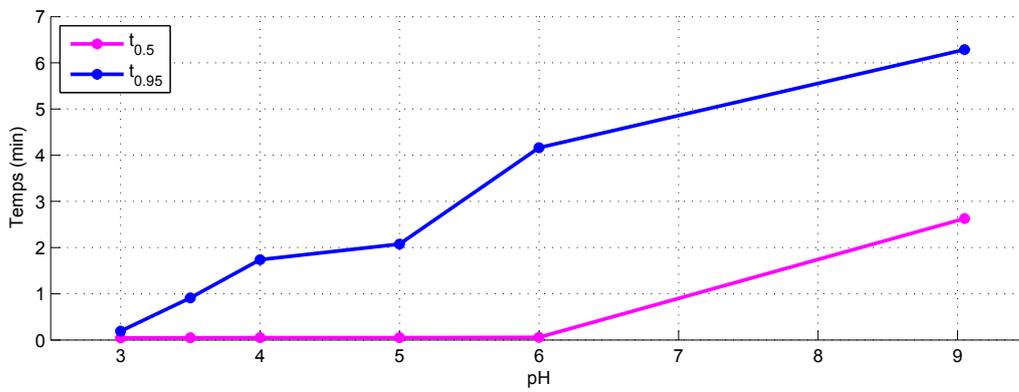


FIG. II.9 – Ratio = 10

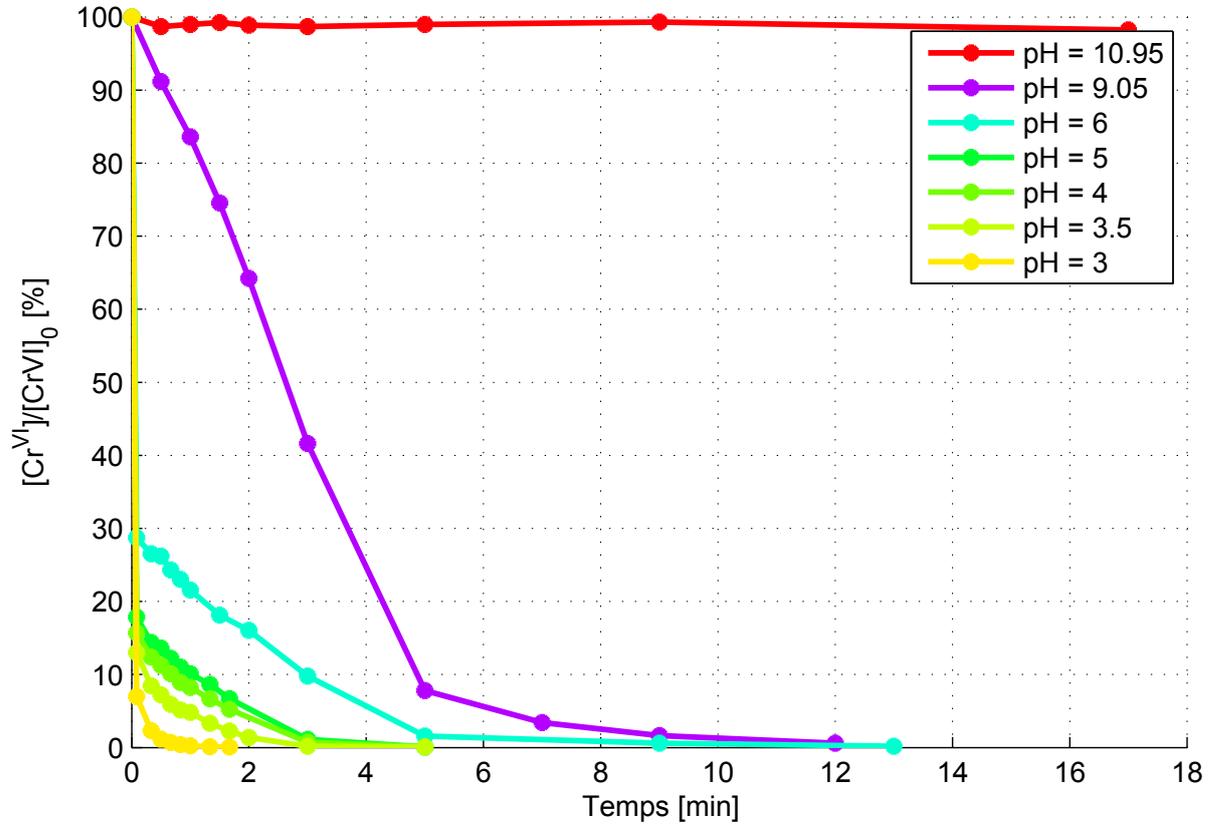


FIG. II.10 – Ratio = 10

c.) $[S^{IV}]_0/[Cr^{VI}]_0 = 10$

II.3.2 Influence de la concentration initiale

Afin de mettre en évidence l'influence de la concentration initiale du Cr^{VI} , les expériences sont menées aux mêmes conditions de $pH_{initial}$ à 3 et de rapport initial à 5. Les concentrations initiales sont variées : $C_0/5$, $C_0/2$, C_0 , $2 * C_0$ et $5 * C_0$ avec $C_0 = 8.6 \cdot 10^{-3} M$ (Fig. II.11). Aucune différence remarquable a été observée lors que la concentration du Cr^{VI} est multipliée par 2 et 5 fois. Cependant, la cinétique réactionnelle est fortement diminuée lorsque la concentration initiale du Cr^{VI} est réduite par 2 ou 5 fois.

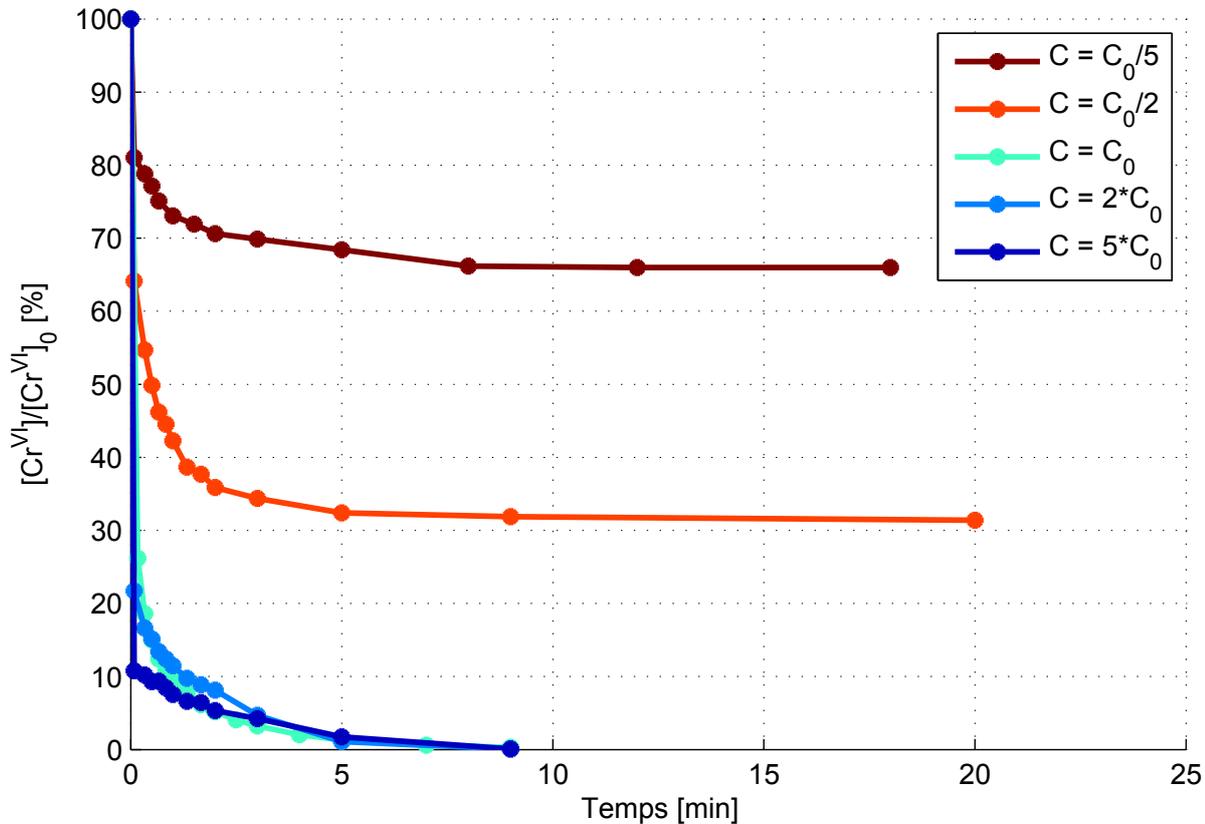


FIG. II.11 – Différentes concentrations initiales du Cr^{VI}, pH = 3, Rapport = 5

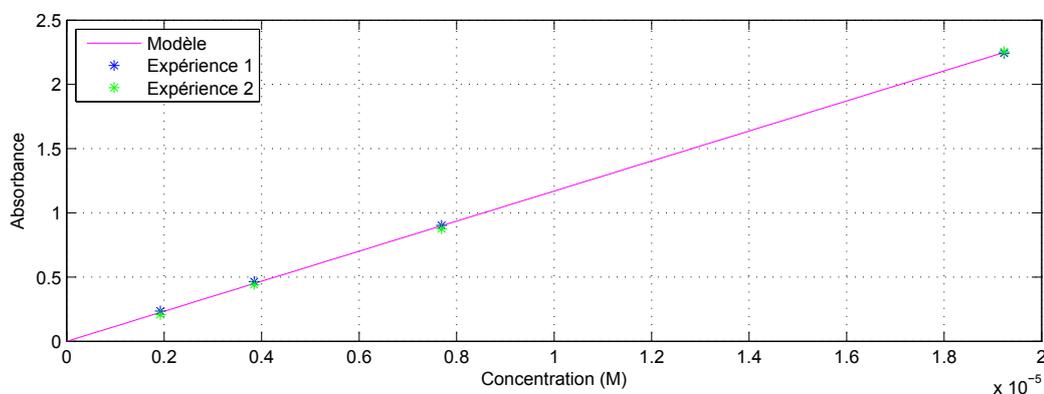
II.4 Manipulation : Décyanuration

De manière similaire, les expériences ont également été investies dans l'optique d'étudier l'oxydation d'ions cyanurés. La réaction d'oxydation est reproduite dans un réacteur et l'évolution de la concentration d'ions cyanurés est suivie grâce aux prélèvements réguliers effectués lors de l'expérience.

La teneur en cyanure des échantillons est déterminée selon la méthode de mesure ⁷ de Merck. Il s'agit d'une série de manipulations qui transforme le cyanure en composante de couleur bleue dont la concentration est mesurée au spectrophotomètre. Le pic correspond à la longueur d'onde $\lambda = 605\text{nm}$. Cette méthode permet de déterminer les concentrations de CN⁻ comprises entre 0.002 et 0.5 mg.l⁻¹.

⁷N° 1.09701.0001

a.) Etalonnage

FIG. II.12 – Courbes d'étalonnage réalisées à partir de la solution standard de CN^-

$[\text{CN}^-]$ mg.l^{-1}	0.5	0.2	0.1	0.05
A (exp. 1)	2.243	0.903	0.465	0.236
A (exp. 2)	2.254	0.876	0.442	0.209

TAB. II.5 – Valeur d'absorbance correspondante à différente teneur en cyanure

Afin de déterminer le coefficient d'absorption molaire, l'étape d'étalonnage a été effectuée à partir de la solution standard de cyanure $[\text{CN}^-]$ de 1000 mg.l^{-1} . Les solutions de différentes concentrations comprises entre 0.05 mg.l^{-1} et 0.5 mg.l^{-1} ont été préparées et les valeurs d'absorbance correspondantes ont été déterminées comme indiquées dans le Tab. II.5.

De manière semblable à celle utilisée dans le §II.2, le coefficient d'absorption molaire est calculé et représenté dans le Tab. II.6 et la Fig. II.12

b.) Matériels & Méthode

Les expériences sont réalisées avec des solutions standard de cyanure, d'ion de Zinc et de peroxyde d'hydrogène. L'expérience est menée dans un bécher de 200 ml. La concen-

	(a,b)	QN (%)
Expérience 1	(115820,0)	0.03
Expérience 2	(118060,0)	0.02
Valeur moyenne	(116940,0)	0.86

TAB. II.6 – Résultat de l'étape d'étalonnage

tration de cyanure est fixée à 25 mg.l⁻¹. Les concentrations de [Zn²⁺] et de H₂O₂, ainsi que le pH seront variés comme résumés dans le tableau suivant

[Zn ²⁺]/[CN ⁻]	[H ₂ O ₂]/[CN ⁻] = 200	400	500
1/50	9.65, 10.54, 11.53, 12.59	9.43, 10.61, 11.60, 12.64	9.56, 10.50, 11.60, 12.53
1/100	9.54, 10.54, 11.55, 12.57	9.51, 10.64, 11.59, 12.57	9.44, 10.55, 11.5, 12.63
1/200	9.01, 10.58, 11.58, 12.58	9.26, 10.55, 11.52, 12.56	9.26, 10.59, 11.54, 12.57

TAB. II.7 – Les différents pH auxquels les réactions sont reproduites avec chaque couple de ratios

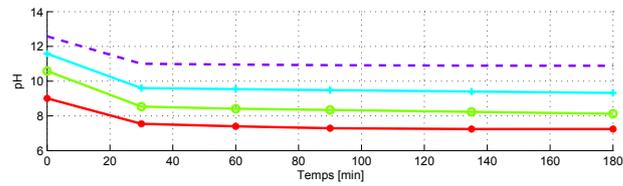
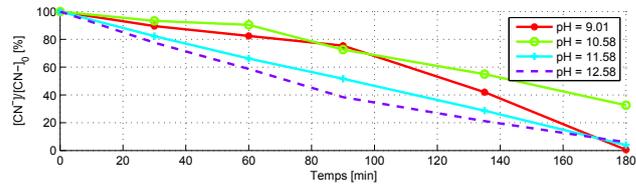
Pendant l'expérience, trois échantillons d'1 ml sont prélevés à intervalles de temps variables. La méthode de mesure étant complexe, A cause des limites imposées sur la teneur en cyanure par la méthode de mesure, ces échantillons sont dilués de 50 fois avant d'être mesurés. Afin d'éviter la formation de l'acide cyanhydrique lorsque le pH de la solution cyanurée est inférieure à 7.0, le pH de la réaction est surveillé. Dès que le pH est en dessous de 7, une solution basique sera aussi tôt ajoutée dans la réaction et l'expérience sera arrêtée.

II.5 Résultat : Décyanuration

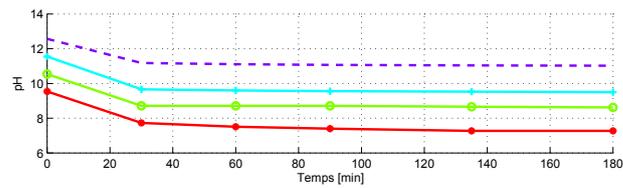
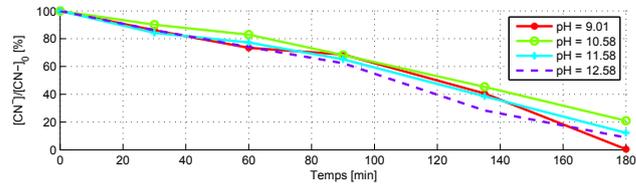
En faisant varier le ratio [Zn²⁺]/[CN⁻]/[H₂O₂], il a été observé que le pH se comporte de manière semblable à un système du premier ordre. A partir des valeurs initiales, le

pH décroît et se stabilise autour d'une valeur qui dépend du pH initial. Les réactions menées pour un pH initial donné ont démontré la faible influence des ratios sur le pH final. A deux reprises, les valeurs inférieures à 7 du pH ont forcé l'arrêt de l'expérience. La vitesse de réaction est nettement plus élevée lorsque la solution initiale est plus basique, particulièrement pour les valeurs de pH supérieures à 12.

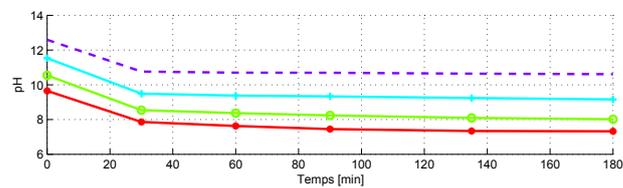
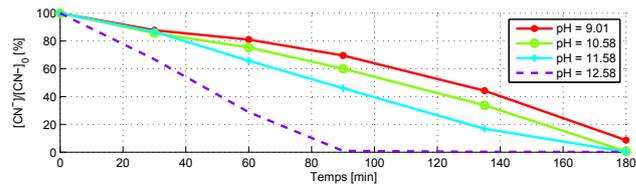
Avec les mêmes concentrations de $[\text{CN}^-]$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]$, l'influence du Zn^{2+} comme catalyseur a pu être mise en avant. Dans la majorité des cas, une concentration élevée en Zn^{2+} est favorable à la vitesse de réaction.



(a)

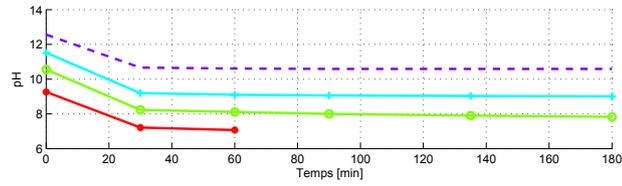
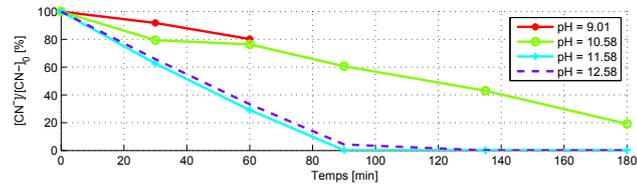


(b)

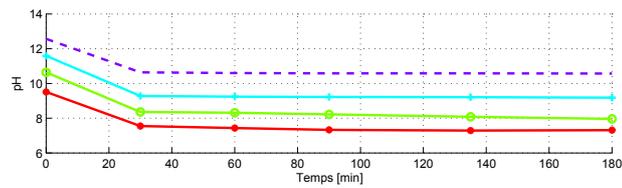
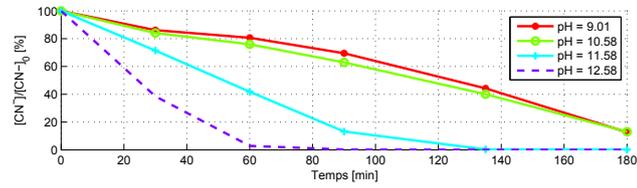


(c)

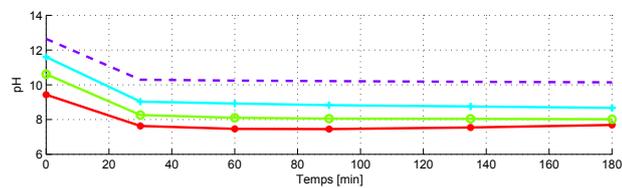
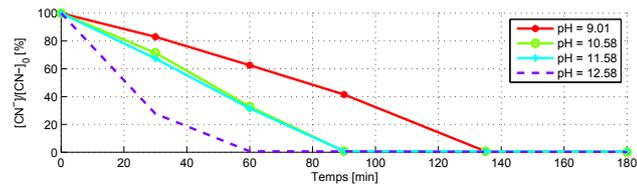
FIG. II.13 - $[H_2O_2]/[CN^-] = 200$: (a) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/200$, (b) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/100$, (c) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/50$



(a)

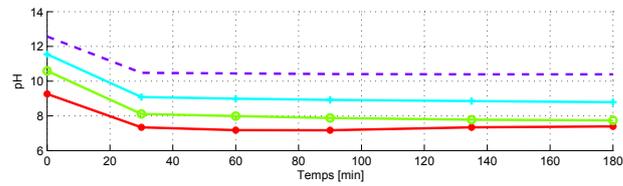
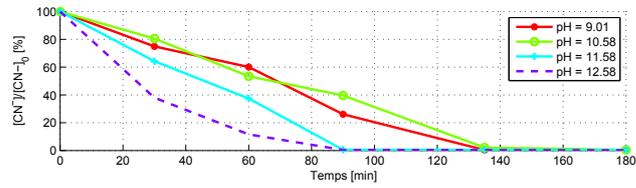


(b)

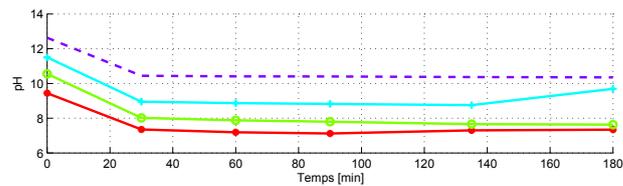
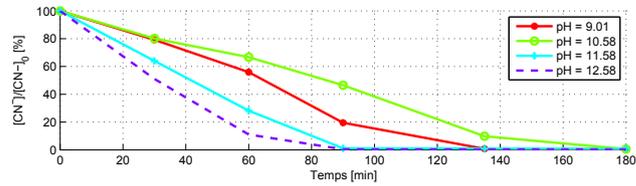


(c)

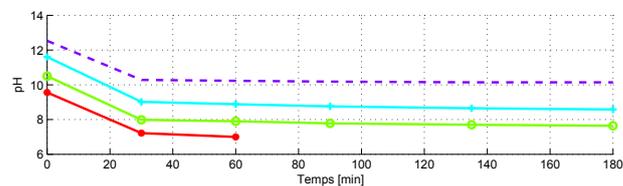
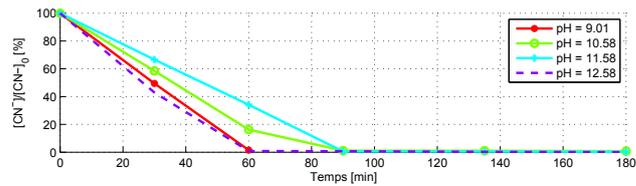
FIG. II.14 - $[H_2O_2]/[CN^-] = 400$: (a) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/200$, (b) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/100$, (c) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/50$



(a)



(b)



(c)

FIG. II.15 - $[H_2O_2]/[CN^-] = 500$: (a) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/200$, (b) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/100$, (c) - $[Zn^{2+}]/[CN^-] = 1/50$

Troisième partie

Modélisations

Chapitre 1

Processus de rinçage

Sommaire

I.1	Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i	100
I.2	Modèle comportemental de l'écoulement du liquide dans un bain de rinçage	103
I.3	Modèle physique de l'écoulement du liquide dans un bain de rinçage	108
I.3.1	Quelques notions sur la mécanique des fluides	108
I.3.2	Equations du mouvement et champs de vitesse	109
I.3.3	Equation de transport et concentration en M	112
I.4	Résolution de l'équation de Navier	112
I.4.1	Méthode des éléments finis	113
I.4.2	Application dans le cas réel avec l'aide de FreeFem++	114
I.5	Résolution de l'équation de transport	120
I.5.1	Méthode des différences finies	120
I.5.2	Domaine de définition & discrétisation du système	121
I.5.3	Approximation des termes de dérivée	122
I.5.4	Conditions initiales et conditions limites	126
I.6	Application dans un système physique réel	127

I.6.1	Écoulement du fluide dans le R_N et évolution de la concentration de \mathbf{M}	128
I.6.2	Écoulement du fluide dans un système de rinçage en cascade et évolution de la concentration en \mathbf{M}	132
I.6.3	Modélisation d'un cycle de fonctionnement complet du système de rinçage	135

I.1 Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i

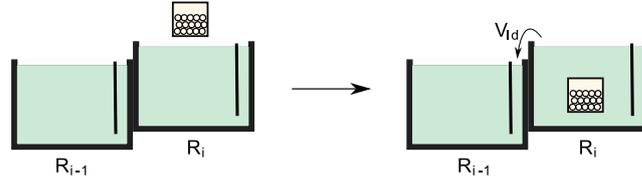


FIG. I.1 – Entrée du panier dans un bain de rinçage

L'entrée du panier dans une cuve de rinçage R_i (Fig. I.1) provoque des modifications dans non seulement la R_i mais aussi dans certains cas, dans les cuves en aval.

La R_i possède initialement un volume V_{rl_i} . Après l'entrée du panier, le volume total occupé par le liquide et le panier est donné par :

$$V_{total} = V_{rl_i} + V_p + V_e \quad (I.1)$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (I.2)$$

où V_p [m^3] est le volume occupé par le panier et les pièces. Dans la pratique, la quantité des pièces disposées dans le panier est indiquée par leur poids. En supposant que le volume du panier vide soit négligeable devant le volume des pièces, V_p est donné par (I.2), avec m_p [kg] la masse des pièces et ρ_p [$kg.m^{-3}$] la masse volumique des pièces. En notant V_{r_i} comme la capacité du R_i , Les deux cas de figure suivants sont envisageables :

- Si $V_{total} > V_{r_i}$, il y aura un débordement de la R_i . Par conséquent, une partie du liquide va entrer dans la cuve en aval et cela entraînera des conséquences dont nous allons discuter par la suite.
- Si $V_{total} \leq V_{r_i}$, il n'y aura aucun débordement de la R_i , donc aucune conséquence sur les cuves en aval.

Avant de discuter sur d'éventuelles conséquences sur les cuves en aval, plaçons-nous d'abord dans le deuxième cas de figure. La nouvelle valeur de V_{rl_i} est donnée par : $V'_{rl_i} = V_{rl_i} + V_e$. La composition de ce liquide est plus difficile à déterminer. Elle est modifiée par le transfert de masse ayant lieu entre e et le liquide initial de la R_i . Ce transfert de matière

est influencé par deux facteurs. Le premier facteur est constitué de la simple diffusion des molécules \mathbf{M} dans un milieu où il n'y a pas de courant, ni de turbulences. C_e étant plus grande que C_{r_i} , il consiste donc à considérer le panier comme une source concentrée en \mathbf{M} et ensuite, les molécules de \mathbf{M} vont diffuser dans le bain. En appliquant l'équation de transport (cf. §I.5), avec un champ de vitesse nul, nous sommes en mesure de déterminer avec précision le premier facteur. Le deuxième facteur constituent l'ensemble des flux créés par l'entrée du panier. Il est très difficile d'appliquer l'équation de Navier (cf. §I.4) dans la détermination du champs de vitesse du fluide dans la R_i après l'entrée du panier. Pour le moment, nous allons supposer que les turbulences causées par l'entrée du panier, jouent le rôle de mélangeur de telle sorte que, à la fin, nous obtenions un mélange parfaitement homogène dans le R_i . Nous pouvons faire le bilan de matière en \mathbf{M} dans le R_i :

$$\begin{aligned}
 \text{Début} & : V_{rl_i} C_{r_i} \\
 \text{Entrée} & : V_e C_e \\
 \text{Sortie} & : 0 \\
 \text{Fin} & : V_{rl_i} C_{r_i} + V_e C_e
 \end{aligned} \tag{I.3}$$

La nouvelle valeur de C_{r_i} peut être déterminée par

$$\begin{aligned}
 C'_{r_i} & = \frac{V_{rl_i} C_{r_i} + V_e C_e}{V'_{rl_i}} \\
 & = \frac{V_{rl_i} C_{r_i} + V_e C_e}{V_{rl_i} + V_e}
 \end{aligned} \tag{I.4}$$

Dans le premier cas de figure, une partie de liquide va déborder le R_i . Ce liquide qui sera désigné par L_{d_i} est caractérisé par son volume V_{rd_i} [m^3] et sa concentration C_{rd_i} [mol.l^{-1}]. Le volume V_{rd_i} peut facilement être calculé par :

$$V_{rd_i} = V_{rl_i} + V_p + V_e - V_{r_i} \tag{I.5}$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, nous allons supposer que le L_{d_i} est homogène, et que sa composition est identique à la composition initiale du R_i , autrement dit, nous

avons : $C_{rd_i} = C_{r_i}$. La nouvelle valeur de V_{rl_i} est calculée par :

$$V'_{rl_i} = V_{r_i} - V_p \quad (\text{I.6})$$

Voici le bilan de matière en \mathbf{M} dans le R_i :

$$\begin{aligned} \text{Début} & : V_{rl_i} C_{r_i} \\ \text{Entrée} & : V_e C_e \\ \text{Sortie} & : -V_{rd_i} C_{r_i} \\ \text{Fin} & : (V_{rl_i} - V_{rd_i}) C_{r_i} + V_e C_e \end{aligned} \quad (\text{I.7})$$

On en déduit la nouvelle valeur de C_{r_i} :

$$\begin{aligned} C'_{r_i} & = \frac{(V_{rl_i} - V_{rd_i}) C_{r_i} + V_e C_e}{V'_{rl_i}} \\ & = \frac{(V_{r_i} - (V_p + V_e)) C_{r_i} + V_e C_e}{V_{r_i} - V_p} \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

Les changements provoqués par le L_{d_i} dans les bains en aval du R_i peuvent être étudiés selon deux méthodes distinctes. La première consiste à considérer le L_{d_i} comme un flux injecté par une pompe à un certain débit et il s'agit donc d'un problème identique à celui présenté dans §II.2.3. La deuxième, plus simple, consisterait à avancer l'hypothèse sur l'homogénéité de R_i et à faire des bilans de matière. C'est cette dernière qui sera utilisée par la suite.

Plaçons nous au niveau du R_{i-1} , dans lequel le L_{d_i} va entrer. Comme précédemment, nous pouvons envisager deux cas de figure :

- Si $V_{rl_{i-1}} + V_{rd_i} \leq V_{r_{i-1}}$, il n'y aura aucun débordement du R_{i-1} , et la conséquence de l'entrée du panier dans le R_i va arrêter de se propager.
- Si $V_{rl_{i-1}} + V_{rd_i} > V_{r_{i-1}}$, R_{i-1} sera rempli et il y aura un débordement de ce dernier. Par conséquence, une partie du liquide va entrer dans le bain aval où nous aurons un phénomène identique. Il faudrait faire le même raisonnement au niveau du R_{i-2} , et ainsi de suite...

Dans le premier cas de figure, avec l'hypothèse sur l'homogénéité du R_{i-1} , nous pouvons facilement en déduire les nouvelles valeurs de $V_{rl_{i-1}}$ et $C_{r_{i-1}}$:

$$V'_{rl_{i-1}} = V_{rl_{i-1}} + V_{rd_i} \quad (\text{I.9})$$

$$\begin{aligned} C'_{r_{i-1}} &= \frac{V_{rl_{i-1}}C_{r_{i-1}} + V_{rd_i}C_{rd_i}}{V'_{rl_{i-1}}} \\ &= \frac{V_{rl_{i-1}}C_{r_{i-1}} + V_{rd_i}C_{rd_i}}{V_{rl_{i-1}} + V_{rd_i}} \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

Dans le deuxième cas de figure, une partie du $L_{d_{i-1}}$ va déborder le R_{i-1} et va entrer dans le bain précédent R_{i-2} . En posant les mêmes hypothèses que celles avancées précédemment pour déterminer les caractéristiques du L_{d_i} , on en déduit celles du $L_{d_{i-1}}$ comme suit :

$$V_{rd_{i-1}} = V_{rl_{i-1}} + V_{rd_i} - V_{r_{i-1}} \quad (\text{I.11})$$

Enfin, on détermine les nouvelles valeurs de $V_{rl_{i-1}}$ et $C_{r_{i-1}}$:

$$V'_{rl_{i-1}} = V_{r_{i-1}} \quad (\text{I.12})$$

$$C_{rd_{i-1}} = C_{r_{i-1}} \quad (\text{I.13})$$

$$\begin{aligned} C'_{r_{i-1}} &= \frac{V_{rl_{i-1}}C_{r_{i-1}} + V_{rd_i}C_{rd_i}}{V'_{rl_{i-1}}} \\ &= \frac{V_{rl_{i-1}}C_{r_{i-1}} + V_{rd_i}C_{rd_i}}{V_{rl_{i-1}} + V_{rd_i}} \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

I.2 Modèle comportemental de l'écoulement du liquide dans un bain de rinçage

Le comportement des différents types de réacteur a été bien étudié et illustré dans [ME03]. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux deux modèles d'écoulement parfait les plus connus : l'écoulement piston et le mélangeur parfait. Ils correspondent respectivement aux taux de mélange égaux à 0% et 100%. Le modèle comportemental de l'écoulement va se baser sur ces deux modèles d'écoulement parfait.

c.) Mélangeur parfait

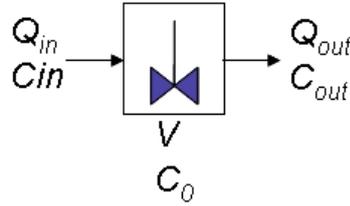


FIG. I.2 – Mélangeur Parfait

Le mélangeur parfait se base sur l'hypothèse que ce dernier est toujours homogène. Soit un mélangeur parfait de volume V [m³] et de concentration initiale en \mathbf{M} ($C = C_0$) [mol.l⁻¹]. Le mélangeur, initialement plein, est alimenté par un flux de concentration en \mathbf{M} constante égale à C_{in} , avec un débit constant égal à Q_{in} . Le flux sortant est caractérisé par son débit Q_{out} et sa concentration en \mathbf{M} égale à C_{out} . En régime permanent, le débit du flux sortant Q_{out} est égal à celui du flux entrant. Quant à la C_{out} , son expression est donnée par :

$$\begin{aligned} C_{out}(t) &= C(t) \\ &= (C_0 - C_{in})e^{-\frac{Q_{in}}{V}t} + C_{in} \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

Dans l'espace de Laplace, elle peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned} C_{out}(p) - C_0 &= C(p) - C_0 \\ &= \frac{1}{1+\tau p}(C_{in}(p) - C_0) \quad \text{avec } \tau = V/Q_{in} \\ &= \mathbf{G}_m(p)(C_{in} - C_0) \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

En effet, (I.16) décrit un système qui a $(C_{in} - C_0)$ comme entrée et $(C_{out} - C_0)$ comme sortie. Les entrée et sortie sont reliées par la fonction de transfert $\mathbf{G}_m(p)$. Il s'agit d'un système du premier ordre caractérisé par un gain unitaire et une constante de temps τ . La quantité V/Q_{in} n'est rien d'autre que le temps de séjour du flux dans le mélangeur. Avec une concentration C_{in} constante, l'évolution de C_{out} est présentée par la Fig. I.3.

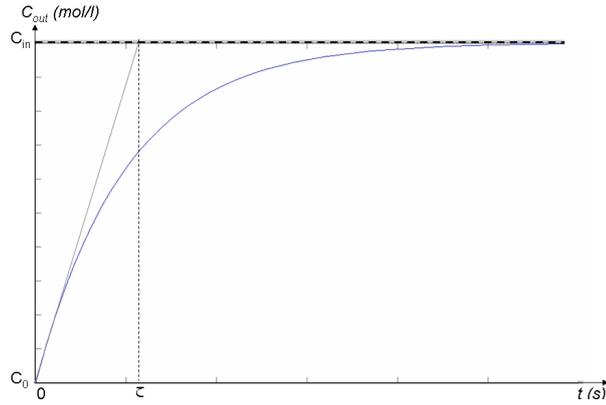


FIG. I.3 – C_{out} en fonction de C_{in} pour un mélangeur parfait

d.) Piston

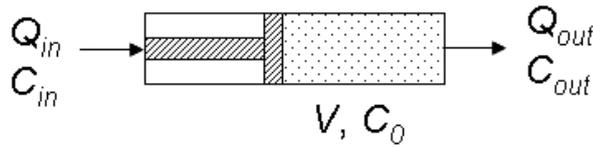


FIG. I.4 – Piston

Le principe de fonctionnement d'un piston (Fig. I.4), quant à lui, se base sur l'hypothèse qu'il n'y a aucun échange de matière. Autrement dit, le flux entrant va prendre la place du liquide contenu dans le piston et le pousser vers la sortie. La concentration C_{out} peut être définie par (I.17) et la Fig. I.5. Le temps de séjour T_d du flux entrant dans le piston est calculé par $T_d = V/Q_{in}$. Dans l'espace de Laplace, la relation entre C_{out} et C_{in} peut s'exprimer sous la forme d'une fonction de transfert (notée \mathbf{G}_p) qui représente un retard pur caractérisé par T_d :

$$C_{out}(t) = \begin{cases} C_0 & \text{si } t < T_d \\ C_{in} & \text{si } t \geq T_d \end{cases} \quad (\text{I.17})$$

$$\begin{aligned}
 C_{out}(p) &= e^{-T_d p} C_{in}(p) \\
 &= \mathbf{G}_p(p) C_{in}(p)
 \end{aligned}
 \tag{I.18}$$

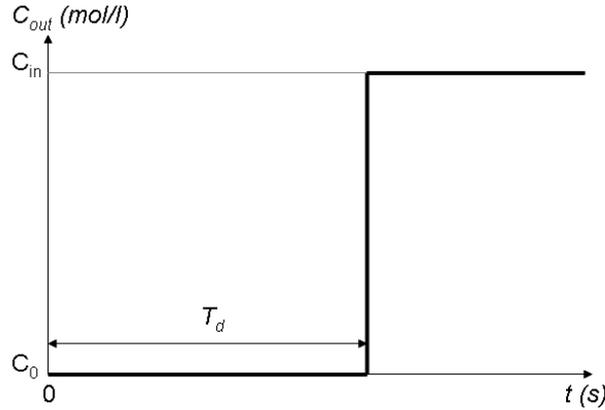


FIG. I.5 – C_{out} en fonction de C_{in} pour un piston

e.) Modèle comportemental de l'écoulement

En réalité, l'écoulement d'un bain (ou réacteur) quelconque en régime permanent se situe entre ces deux modèles d'écoulement parfait. Le modèle le plus utilisé pour modéliser ce phénomène est le modèle mélangeur en cascade. Il propose de partager le bain réel en éléments de tailles finies, dans lesquels la composition est supposée uniforme [ME03]. Le système est assimilé à une série de N_P petits bains identiques successifs dont la somme des volumes est égale au volume du bain à l'étude. Par conséquent, chaque petit bain a un volume égal à V/N_P , le débit restant constant, le nouveau temps de séjour est égal à τ/N_P .

La fonction de transfert qui relie les concentrations d'entrée et de sortie de chaque petit bain peut donc s'écrire :

$$\mathbf{G}_{m_i}(p) = \frac{1}{1 + \frac{\tau}{N_P} p}
 \tag{I.19}$$

Avec les notations indiquées dans II.1, la fonction de transfert du bain R_i en régime

permanent est donnée par

$$\mathbf{G}_i(p) = \prod_{N_P}^{i=1} \mathbf{G}_{m_i}(p) = \frac{1}{(1 + \frac{\tau_i}{N_P} p)^{N_P}} \text{ avec } \tau_i = \frac{V_{r_i}}{Q_{rd_i}} \quad (\text{I.20})$$

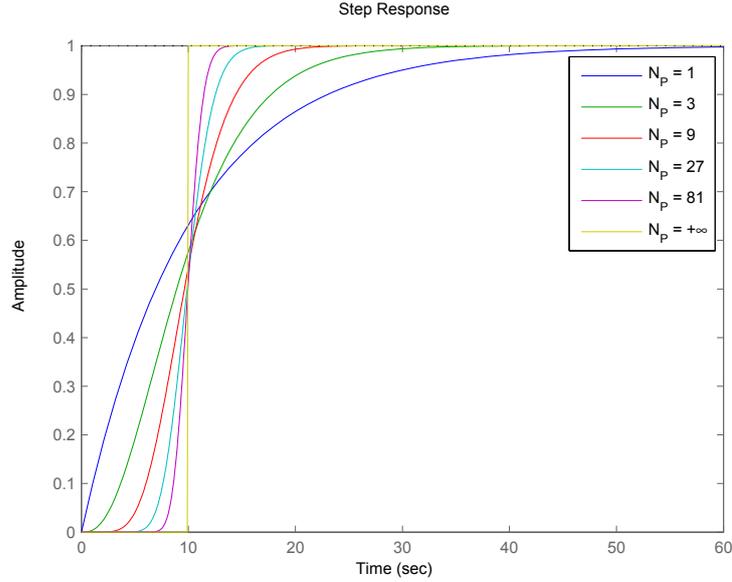


FIG. I.6 – La réponse indicielle $\mathbf{G}_i(p)$ avec de différentes valeurs pour N_P et $\tau = 10(s)$

$N_P = 1$ correspond au cas d'un mélangeur parfait. Lorsque $N_P \rightarrow +\infty$, l'écoulement se rapproche de l'écoulement piston. Cette évolution est illustrée par la Fig. I.6. Dans la pratique, les mesures expérimentales vont servir à identifier la valeur de N .

L'écoulement du bain en régime transitoire, sera assimilé à l'écoulement piston. Le retard pur T_d qui correspond au temps nécessaire au remplissage du bain R_i est donné par :

$$T_d = \frac{V_{r_i} - V_{rl_i}}{Q_{rd_i}} \quad (\text{I.21})$$

L'évolution de C_{r_i} tout au long du remplissage est ignorée. Nous allons supposer qu'à la fin du régime transitoire, le bain est homogène. Sa nouvelle valeur est donnée par

$$C'_{r_i} \leftarrow \frac{C_{r_i} V_{rl_i} + \int_0^{T_d} Q_{rd_i} C_{rd_{i+1}} dt}{V_{r_i}} \quad (\text{I.22})$$

I.3 Modèle physique de l'écoulement du liquide dans un bain de rinçage

Le premier modèle est très utilisé dans l'industrie car il est relativement simple à mettre en place et les erreurs de modélisation restent, en majorité des cas, dans les limites acceptables. Cependant, ce modèle présente certaines limites, parmi lesquelles l'approximation faite lors du remplissage des cuves (régime transitoire) est la plus problématique. L'homogénéité supposée de la cuve à la fin de cette étape semble peu probable. De plus, l'alimentation en eau des cuve n'est pas permanente. Cette étape a lieu à la sortie de la chaîne de chaque panier, et a pour but de remplir les cuves. Cela implique que le régime transitoire serait donc probablement plus dominant que le régime permanent.

Nous nous sommes donc intéressés à une deuxième méthode qui consiste à déterminer le modèle physique du système. Nous allons, dans un premier temps, présenter quelques notions élémentaires sur la mécanique des fluides, et dans un deuxième temps, la façon dont le modèle a été élaboré.

I.3.1 Quelques notions sur la mécanique des fluides

Les notions élémentaires sur la mécanique des fluides ont été présentées dans [Rie97]. Ici, nous reprendrons seulement quelques éléments essentiels, qui seront nécessaires à la compréhension de la suite.

Les fluides regroupent l'ensemble des milieux matériels qui ont la propriété d'être facilement déformables. Cette propriété est régi par la loi de comportement, qui explicite la façon dont se déforme le milieu lorsqu'il est soumis à une contrainte. D'une manière générale, lors d'une transformation à volume constant, les contraintes ne dépendent que de la vitesse de déformation.

Pour décrire le mouvement d'un fluide, nous n'allons pas décrire le mouvement de chacun de ses atomes ou molécules. Nous considérons uniquement le mouvement moyen de la matière, en éliminant le déplacement propre de chaque constituant. Cela suppose que l'échelle des phénomènes auxquels on s'intéresse soit grande par rapport à celle du

mouvement des atomes.

La notion de particule fluide ou d'élément fluide a été avancée pour désigner un volume de dimension infiniment petite du fluide. La différence avec un point matériel est qu'une particule fluide peut subir des forces de contact. De plus, du point de vue mathématique, il s'agit d'une limite qui idéalise le concept physique de volume élémentaire du fluide : volume suffisamment petit pour que le fluide ait des propriétés uniformes.

Il existe deux façons de décrire le mouvement du fluide : description *lagrangienne* et *eulérienne*. La première consiste à décrire l'ensemble des trajectoires des particules fluides. Quant à la deuxième, plus naturelle et utilisée, elle consiste à définir le champ de vitesse en chaque point de l'espace, en fonction du temps. C'est cette dernière qui sera utilisée pour nos études.

I.3.2 Equations du mouvement et champs de vitesse

Les différentes grandeurs décrivant les mouvements d'un fluide sont reliées entre elles par des lois. Ces lois décrivent les principes généraux de la physique : conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.

a.) Conservation de la masse

Soit un volume du fluide V , fixe, dont la masse est donnée par

$$M = \int_{(V)} \rho dV; \quad (\text{I.23})$$

Sa variation au cours du temps est égale à la densité du flux de masse ($\rho \vec{v}$) traversant la surface (S) délimitant (V). Avec $d\vec{S}$ qui désigne l'élément de surface orienté par la normale extérieure \vec{n} , on obtient

$$\frac{dM}{dt} = - \int_{(S)} \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} \Leftrightarrow \int_{(V)} \frac{d\rho}{dt} dV = - \int_{(V)} \rho \vec{v} \cdot d\vec{S} \quad (\text{I.24})$$

Le signe - dans (I.24) est dû à l'orientation vers l'extérieur de S . Cette égalité est valable quelque soit le volume (V), on en déduit donc

$$\frac{d\rho}{dt} + \text{div} \rho \vec{v} = 0 \quad (\text{I.25})$$

Cette équation, qui est aussi connue sous le nom d'*équation de continuité*, exprime localement la conservation de la masse.

b.) Conservation de la quantité de mouvement

La variation de quantité de mouvement d'un domaine donné est égale à la somme de toutes les forces extérieures qui s'exercent sur lui. Ces forces sont de deux types : des forces volumiques ou de champ (comme la pesanteur) et des *forces de contact* (comme la pression) agissant sur la surface du domaine.

L'existence des forces de contact traduit tout simplement la définition des particules fluides comme de petits volumes et non comme des points matériels. Les petits volumes disposent donc d'une surface sur laquelle ces forces s'exercent. La force $d \vec{f}$ exercée sur une surface élémentaire $d \vec{S}$ est définie par

$$d \vec{f} = [\sigma] d \vec{S} \quad (\text{I.26})$$

avec $[\sigma]$ défini comme le tenseur des contraintes et dont l'expression serait déterminée par la suite. Ensuite, on peut définir la contrainte $d \vec{T} = [\sigma] d \vec{n}$ comme une force par unité de surface.

A partir de ces éléments, la variation de la quantité de mouvement d'un domaine matériel s'écrira donc

$$\frac{d}{dt} \int_{(V)} \rho \vec{v} dV = \underbrace{\int_{(V)} \vec{f} dV}_{\text{Résultante des forces volumiques}} + \underbrace{\int_{(S)} [\sigma] d \vec{S}}_{\text{Résultante des forces de contraintes exercées sur (S)}} \quad (\text{I.27})$$

Le théorème de la divergence nous permet d'écrire

$$\int_{(V)} \frac{D \vec{v}}{Dt} \rho dV = \int_{(V)} \vec{f} dV + \int_{(V)} \vec{Div} [\sigma] dV \quad (\text{I.28})$$

soit localement

$$\rho \frac{D \vec{v}}{Dt} = \vec{f} + \vec{Div} [\sigma] \quad (\text{I.29})$$

Le terme de force volumique \vec{f} dépend essentiellement du contexte extérieur (force électromagnétique, force de gravité..), tandis que $[\sigma]$ qui représente les forces de contact

entre les éléments fluides dépend exclusivement des caractéristiques physiques propres au fluide. Son expression peut être exprimée en fonction des diverses caractéristiques du fluide à travers la loi de comportement du fluide qui est présentée dans [Rie97]. Notons que cette loi nous permet d'écrire l'équation de la quantité de mouvement gouvernant le mouvement d'un fluide newtonien sous la forme générale

$$\rho \frac{D \vec{v}}{Dt} = - \vec{\nabla} P + \vec{\nabla} (\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \mu) + \text{Rot} (\vec{v} \wedge \vec{\nabla} \mu) + \mu \Delta \vec{v} - \vec{v} \Delta \mu + \vec{\nabla} ((\mu/3 + \xi) \text{div} \vec{v}) + \vec{f} \quad (\text{I.30})$$

qui est connue sous le nom *équation de Navier-Stokes*. Cette équation se simplifie lorsqu'on se place dans des cas particuliers. Voici les plus connus :

- Dans le cas des fluides appelés *parfaits* ou *non-visqueux*, sur lesquels la seule contrainte est la pression, et de plus, qui ne sont soumis à aucune force extérieure, (I.30) se résume à (I.31) qui est connue sous le nom *d'équation d'Euler*.

$$\rho \frac{D \vec{v}}{Dt} = - \vec{\nabla} P \quad (\text{I.31})$$

- Dans le cas des rinçages fluides newtoniens de masse volumique et de viscosité constantes qui, eux aussi, sont soumis à aucune force extérieure, on obtient alors l'équation de Navier :

$$\rho \frac{D \vec{v}}{Dt} = - \vec{\nabla} P + \mu \Delta \vec{v} \quad (\text{I.32})$$

Dans le cas des rinçages, le fluide considéré est une solution aqueuse contenant divers ions métalliques notamment. La variation de la concentration de ces ions modifie naturellement la masse volumique. Notons cependant que nous travaillons avec des faibles concentrations (moins de 0.1 mol.l⁻¹), cela implique non seulement que, la masse du soluté est négligeable par rapport à celle du solvant (en l'occurrence, il s'agit de l'eau), mais aussi que la variation de la masse volumique est négligeable et que la masse volumique peut être considérée comme constante. Pour la même raison, nous allons supposer que la viscosité est constante et qu'elle est égale à la viscosité de l'eau.

Avec ces hypothèses, le champ de vitesse du fluide peut donc être déterminé grâce à (I.32). Sa résolution sera abordée par la suite.

I.3.3 Equation de transport et concentration en M

Dans l'optique de déterminer la concentration en \mathbf{M} , nous avons utilisé l'équation de transport qui traduit la loi de conservation de masse. Pour une espèce chimique \mathbf{A} quelconque, elle peut s'écrire sous la forme ([FG04]) :

$$\rho \left(\frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i (\mu_i \frac{\partial X_A}{\partial x_i}) \right) = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho D_A \frac{\partial X_A}{\partial x_i}) \right) + \rho s_A \quad (\text{I.33})$$

où X_A est la fraction de masse de \mathbf{A} , ρ la densité du fluide, D_A sa diffusivité et s_A représente une source qui peut être due aux réactions chimiques par exemple. Dans le cas où il n'y a aucune réaction chimique, $s_A = 0$. De plus, en supposant que la densité du fluide, ainsi que sa diffusivité soient constantes, (I.33) peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial X_A}{\partial t} + \sum_i (\mu_i \frac{\partial X_A}{\partial x_i}) = D_A \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\partial X_A}{\partial x_i} \right) \right) \quad (\text{I.34})$$

Nous pouvons constater que dans (I.34), il y a deux paramètres à déterminer, ce sont le champ de vecteurs de vitesse μ qui est, parfaitement déterminé par (I.32) et la diffusivité D_A .

I.4 Résolution de l'équation de Navier

Après avoir défini les équations permettant de déterminer les variables d'état du système, nous allons procéder à leurs résolutions. L'idée est de découpler les deux équations de transport et de Navier. Dans cette partie, sera illustrée la méthode de résolution de l'équation de Navier (I.32), avant que soit abordée celle de l'équation de transport (I.34) dans la partie qui suit.

En développant le terme de dérivée particulaire dans l'équation de Navier (I.32), elle devient

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = - \vec{\nabla} P + \mu \Delta \vec{v} \quad (\text{I.35})$$

Le terme $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$, appelé *terme de convection*, est non linéaire. La non-linéarité de (I.35) empêche l'utilisation de la même méthode des différences finies. Cette équation est résolue avec l'aide de FreeFem++ [FH05]. Il s'agit d'un code de calcul permettant de résoudre des équations aux différences partielles par la méthode des éléments finis.

I.4.1 Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis (MEF) a été introduite dans les années 50', et utilisée dans les études structurelles. Le terme *MEF* lui a été attribué par Turner en 1956. Etant initialement un outil de calcul pour l'ingénierie, la MEF a reçu une base mathématique rigoureuse grâce aux recherches dans le domaine d'analyse fonctionnelle. L'utilisation de la MEF dans la mécanique des fluides a été initiée par Chung (1978), Baker (1983), Huyakorn & Pinder (1983), Diersch (1985) et d'autres.

La plupart des problèmes de physique peut être formulée ainsi : Trouver un champ (scalaire, vectoriel ou tensoriel) $u(M, t)$ satisfaisant à un ensemble d'équations aux dérivées partielles et d'équations ordinaires en tout point M d'un domaine Ω et à tout instant t , et respectant des conditions aux limites sur la frontière $\delta\Omega$ du domaine. Les conditions peuvent être des fonctions ou des valeurs imposées à u et/ou à ses dérivées sur la frontière.

L'idée principale de la MEF consiste à chercher une solution approchée de la solution exacte u sous la forme d'un champ $\tilde{F}(M, t)$ défini par morceaux sur des sous domaines Ω_i qui constituent le domaine Ω . Les n domaines Ω_i peuvent être définis de différentes manières mais ils doivent respecter la condition suivante

$$\bigcup_{i=1}^n \Omega_i = \Omega \text{ et } \tilde{\Omega}_i \cap \tilde{\Omega}_j = \emptyset \quad \forall i \neq j \quad (\text{I.36})$$

avec $\tilde{\Omega}_i$ qui désigne l'intérieur de Ω_i . Cette étape s'appelle le *maillage*.

Les champs $\tilde{f}_i(M, t)$ définis sur chaque sous domaine Ω_i sont choisis parmi une famille arbitraire de champs, appelée *espace des fonctions d'interpolation de l'élément*. Cette famille de champs est, en générale, des polynômes mais d'autres types de fonction peuvent également être utilisés. Dans chaque sous domaine Ω_i , le champ $\tilde{f}_i(M, t)$ est déterminé par interpolation entre un nombre fini de valeurs du champ en des points choisis arbitrairement, et appelés *noeuds*. Le choix de la fonction et des noeuds doit garantir que le champ $\tilde{f}_i(M, t)$ soit unique et parfaitement défini en fonction des valeurs aux noeuds. Parmi les contraintes qu'on impose à la solution approchée cherchée, il y a souvent au moins une continuité simple à la frontière entre les sous domaines, c'est-à-dire, le champ $\tilde{F}(M, t)$ est de classe C^0 .

Le deuxième point caractéristique de la MEF se situe à la formulation variationnelle du problème. En effet, un problème physique quelconque peut être formulé de deux façons : soit on pose les équations différentielles définissant le comportement du système physique, ou bien on postule un principe *variationnel* valable sur tout le domaine étudié, la solution correcte étant celle qui minimise une quantité χ définie par intégration convenable des inconnues surtout le domaine étudié. Une intégrale telle que χ , fonction de fonctions inconnues, porte le nom de *fonctionnelle*.

Prenons l'exemple du problème simple défini par :

$$\text{Trouver } u : (0, 1) \rightarrow \mathfrak{R} \text{ tel que : } \begin{cases} -(ku')' = f \\ u(0) = u(1) = 0 \end{cases} \quad (\text{I.37})$$

En multipliant l'équation ci-dessus par $v \in H^1(0, 1)$ ⁸ et en faisant une intégrale par parties sur $(0, 1)$, le problème défini par (I.37) devient

$$\text{Trouver } u : H_0^1(0, 1) \text{ tel que :} \quad (\text{I.38})$$

$$\chi : \int_0^1 ku'v'dx = \int_0^1 fvdx \quad \forall v \in H_0^1(0, 1)$$

La fonction u qui satisfait à χ pour toutes fonctions v est la solution exacte du problème (I.37). La solution approchée sera en effet un champ $\tilde{F}(M, t)$ constitué des champs $\tilde{f}_i(M, t)$ qui minimisent la fonctionnelle χ avec un certain nombre de fonctions test v_i . La minimisation de χ permet de déterminer les valeurs aux noeuds, donc les champs $\tilde{f}_i(M, t)$.

I.4.2 Application dans le cas réel avec l'aide de FreeFem++

La mise en place de cette méthode de calcul représente une tâche lourde, dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour l'utilisation du code de calcul FreeFem++. Il s'agit d'un freeware qui est développé au Laboratoire Jacques-Louis Lions de l'Université Pierre

⁸ H désigne l'espace de Hilbert. Rappelons qu'un espace est dit de Hilbert s'il est normé complet pour la distance issue de sa norme (c'est-à-dire, il est de Banach) et de plus, sa norme vérifie l'égalité $\|x + y\|^2 + \|x - y\|^2 = 2(\|x\|^2 + \|y\|^2)$

et Marie Curie et dédié à la résolution numérique d'équation aux dérivées partielles par la MEF.

La résolution par FreeFem++ est composée des étapes suivantes :

- Définition du domaine, ainsi que de son maillage,
- Définition des équations différentielles qui décrivent le problème physique à l'étude,
- Définition des conditions initiales et aux limites (des variables et/ou des dérivés).
- Résolution et affichage/sauvegarde du résultat.

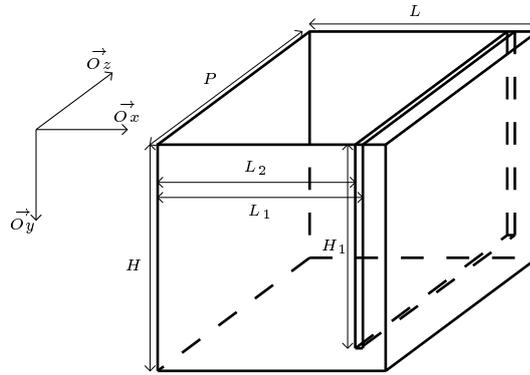


FIG. I.7 – Dimensions de la cuve

Toutes les cuves du système sont de la même dimension, qui est définie par Fig. I.7 et (I.63). Le volume de chaque cuve est donc égal à $V_{r_i} = (LH - (L_2 - L_1)H_1)P = 2.1825(m^3)$, avec P la profondeur de la cuve (selon l'axe \vec{Oz}).

$$L = 1.5(m)$$

$$L_1 = 1.3(m)$$

$$L_2 = 1.35(m)$$

(I.39)

$$H = 1.5(m)$$

$$H_1 = 1.35(m)$$

$$P = 1(m)$$

Lors de la sortie du panier du système de rinçage, l'eau est versée dans la dernière

cuve B_{r_N} et par débordement, le fluide va circuler dans l'ensemble des cuves de rinçage. Nous allons considérer cette étape comme un enchaînement de deux phases. Au début de la première phase, le B_{r_N} n'étant pas plein, le niveau d'eau initial est caractérisé par $H_m(m)$ qui représente l'écart entre le niveau d'eau et les bords de la cuve. Pendant toute cette première phase, l'écoulement du fluide est en régime transitoire. La deuxième phase débute lorsque la cuve est pleine. L'eau va déborder par conséquent. L'écoulement du fluide est alors en régime permanent. Nous supposons que le débit d'eau reste constant tout au long de cette étape.

Afin de simplifier le calcul numérique, nous allons supposer l'invariance du système selon l'axe \vec{Oz} . Nous avons donc un système dynamique de dimension deux (\vec{Ox}, \vec{Oy}) . Le domaine de définition, et les conditions limites du système sont différents lors de ces deux phases. Ils sont définis comme suit

a.) Régime transitoire : remplissage du bain

Pendant cette première phase, le niveau d'eau dans le bain augmente au fur et à mesure. Cela se traduit mathématiquement par la modification du domaine de définition. La première méthode est de recalculer le domaine de définition à chaque pas de simulation. Cette méthode exige un calcul lourd et des pas de discrétisation spatiaux faibles, qui le sont encore plus lorsque le pas de temps Δt ou le débit d'eau d'entrée est faible devant la surface du bain.

Nous pouvons remarquer que le changement du domaine de définition provient uniquement de la montée du niveau d'eau dans le bain. Autrement dit, il y a seulement une variation du domaine de définition selon l'axe \vec{Oy} . L'idée est de considérer le domaine de définition constant pendant un certain nombre de pas de simulation, noté N_t . Le temps qui est défini par $N_t \Delta t$ correspond à celui nécessaire pour que le niveau d'eau augmente d'un pas de discrétisation Δy . Il dépend bien évidemment du débit du fluide, et de la surface du bain. Cette dernière étant constante, le temps $N_t \Delta t$ dépend donc uniquement du débit de fluide.

Le débit Q_e et la vitesse V_{entree} du fluide sont reliés par

$$\begin{aligned} V_{entree} &= \frac{Q_e}{S_e} \\ &= \frac{Q_e}{(L-L_2)P} \end{aligned} \quad (\text{I.40})$$

Avec des pas de discrétisation spatiaux Δx et Δy fixés à 0.05 m, nous pouvons donc calculer des termes suivants :

$$\begin{aligned} K_L &= \frac{L}{\Delta x} = 30 \\ K_{1L} &= \frac{L_1}{\Delta x} = 26 \\ K_{2L} &= \frac{L_2}{\Delta x} + 1 = 28 \\ M_H &= \frac{M}{\Delta y} = 30 \\ M_{1H} &= \frac{M_1}{\Delta y} + 1 = 28 \end{aligned} \quad (\text{I.41})$$

Tandis que Δt doit être choisi pour que la loi de conservation de masse soit respectée, c'est-à-dire

$$\exists N_t \in N, N_t = \frac{\Delta y(K_{1L} + K_L - K_{2L} + 1)}{V_{entree}\Delta t(K_L - K_{2L} + 1)} \quad (\text{I.42})$$

Nous allons fixer la valeur de $N_t = 100$ itérations, et le pas de discrétisation en temps Δt sera déterminé en fonction de la vitesse du fluide V_{entree} :

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{\Delta y(K_{1L} + K_L - K_{2L} + 1)}{V_{entree}N_t(K_L - K_{2L} + 1)} \\ &= \frac{1.45}{3V_{entree}N_t} \end{aligned} \quad (\text{I.43})$$

La vitesse V_{entree} est donnée en m.s^{-1} , le pas de temps sera donc calculé en *seconde*. Dans l'exemple que nous allons présenter maintenant, le débit d'eau Q_e est égal $10^{-3} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, la vitesse V_{entree} est donc égale à $6.7 * 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. Le pas de temps Δt correspondant est 0.725 s.

Le cas où H_m n'est pas divisible par Δx sera traité dans §I.6.3. Maintenant, dans cet exemple, supposons que le niveau d'eau initial du B_{r_N} corresponde à $H_m = 0.2 \text{ m}$. Nous

allons noter M_{mH} , l'indice en \vec{Oy} qui correspond au niveau d'eau H_m . Lors de la montée du niveau d'eau dans le B_{rN} , M_{mH} va prendre successivement les valeurs $\{4, 3, 2 \text{ et } 1\}$ qui correspondent respectivement aux valeurs $\{0.2, 0.15, 0.1 \text{ et } 0.05\}$ pour H_m .

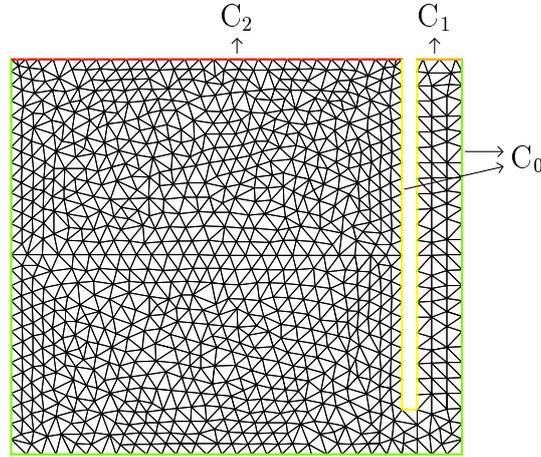


FIG. I.8 – Maillage du système en régime transitoire pour $H_m = 0.2m$

Les conditions limites sont distinguées en 3 types C_0 , C_1 et C_2 (Fig. I.8). La condition C_0 est appliquée sur la frontière qui représente les bords et le front de la cuve et la plaque métallique. Cette condition impose les vitesses nulles selon \vec{Ox} et \vec{Oy} . La condition C_1 qui est appliquée sur la zone frontière par laquelle la solution entre dans la cuve impose une vitesse nulle selon \vec{Ox} et une vitesse constante égale à V_{entree} selon \vec{Oy} . Enfin, la condition C_2 qui impose une pression nulle est appliquée sur la zone frontière qui représente la surface de la solution dans la cuve.

Pendant la première phase, ces conditions limites sont inchangées. Pour chaque valeur de M_{mH} , le champ de vitesse dans la cuve peut être calculé et représenté dans la Fig. I.13.

b.) Régime permanent : écoulement par débordement

Les conditions limites sont distinguées en 3 types C_0 , C_1 et C_2 (Fig. I.8). La condition C_0 est appliquée sur la frontière qui représente les bords et le front de la cuve et la plaque métallique. Cette condition impose les vitesses nulles selon \vec{Ox} et \vec{Oy} . La condition C_1 est appliquée sur la zone frontière par laquelle la solution entre dans la cuve, elle impose une vitesse nulle selon \vec{Ox} et une vitesse constante égale à V_{entree} selon \vec{Oy} . Enfin, la condition

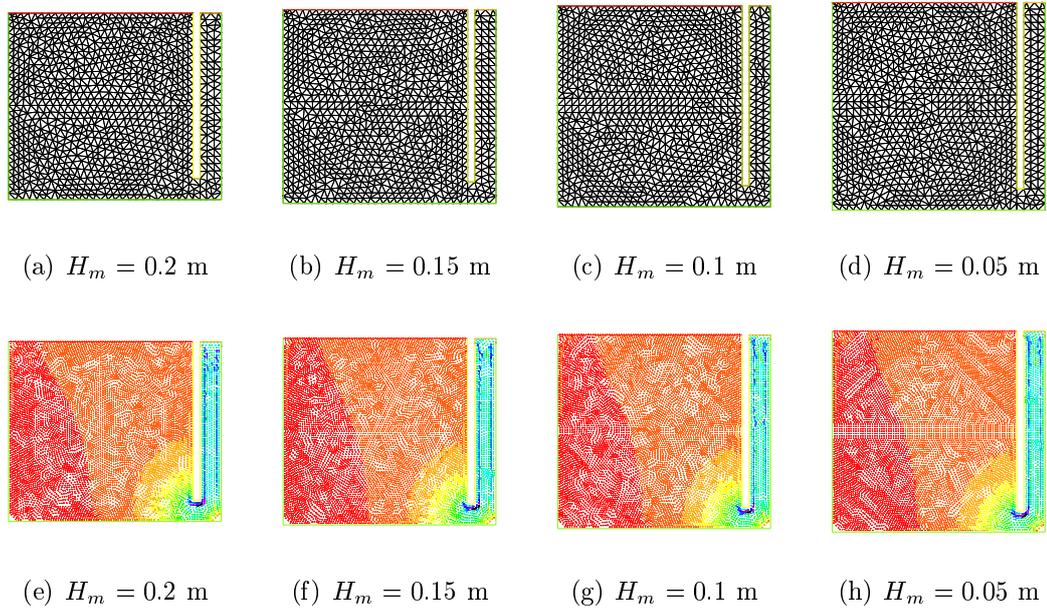


FIG. I.9 – Maillage et Champs de vitesse pour différentes valeurs de H_m

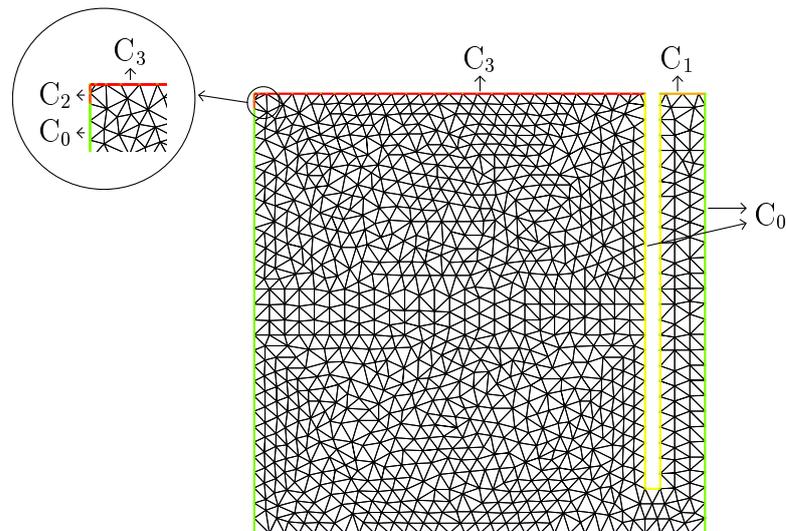


FIG. I.10 – Maillage du système en régime permanent

C_2 qui impose une pression nulle est appliquée sur la zone frontière qui représente la surface de la solution dans la cuve.

Ensuite, le champ de vitesse est récupéré et introduit dans l'équation de transport dont la résolution par la méthode des différences finies permettra de déterminer l'évolution de la concentration dans la cuve.

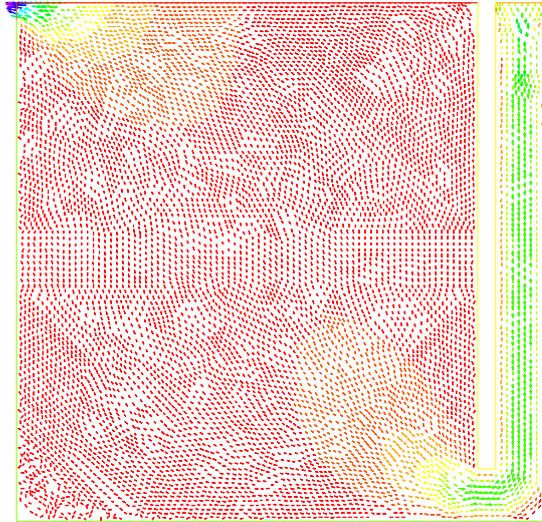


FIG. I.11 – Champs de vitesse en régime permanent

I.5 Résolution de l'équation de transport

I.5.1 Méthode des différences finies

Le champ de vitesse μ étant connu, (I.34) peut être considérée comme un système linéaire en fonction de X_A . Nous allons tenter de la résoudre par la méthode des différences finies. Il s'agit d'une méthode de calcul numérique qui a fait l'objet de plusieurs études [Kol02]. Ici, seront présentées quelques notions élémentaires, ainsi que l'application de cette méthode dans la cas d'étude.

La mise en place d'un schéma des différences finies se résume en trois étapes suivantes :

- définition d'un espace de discrétisation,
- développement de la fonction à résoudre, en série de Taylor autour de chaque noeud du maillage.
- remplacement des termes de dérivée dans d'équations différentielles par leur expression de différences finies correspondante.

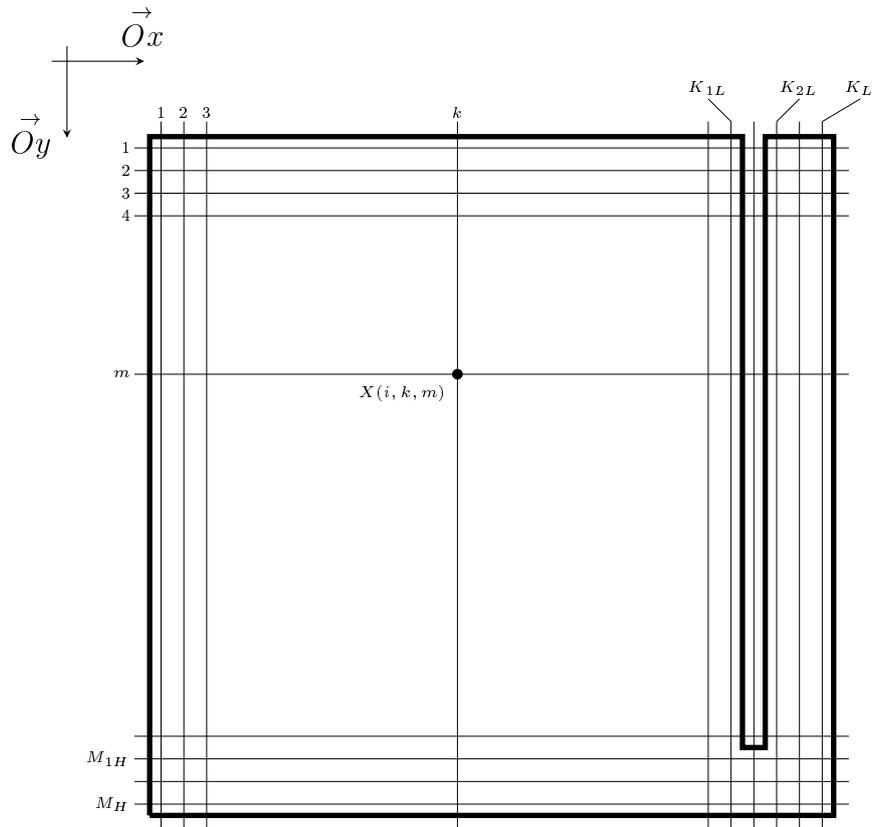


FIG. I.12 – Domaine de définition et sa discrétisation

I.5.2 Domaine de définition & discrétisation du système

Les dimensions physiques du bain de rinçage sont définies par P, H, H_1, L, L_1 et L_2 (Fig. I.7). Les variables d'état $X_A(x, y)$ sont définies en chaque point du domaine de définition. Ensuite, la discrétisation en espace du système peut s'effectuer avec les pas de discrétisation selon les axes \vec{Ox} et \vec{Oy} définis respectivement par Δx et Δy . Le domaine de définition et sa discrétisation sont présentés dans la Fig. I.12. Le pas de discrétisation

en temps est déterminé par Δt . Nous allons définir les indices comme suit :

$$\begin{aligned}
 i &\in \mathbb{N}, \text{ tel que } t_i \in [0, +\infty[, \text{ avec } t_i = i\Delta t \\
 k &\in \mathbb{N} \text{ tel que } x_k \in [\frac{\Delta x}{2}, L - \frac{\Delta x}{2}], \text{ avec } x_k = \frac{\Delta x}{2} + (k-1)\Delta x \\
 m &\in \mathbb{N} \text{ tel que } y_m \in [\frac{\Delta y}{2}, H - \frac{\Delta y}{2}], \text{ avec } y_m = \frac{\Delta y}{2} + (m-1)\Delta y
 \end{aligned} \tag{I.44}$$

Notons que les valeurs de Δx , Δy doivent être choisies de telle sorte que non seulement la condition de convergence soit respectée mais aussi il soit possible de définir les termes suivants :

$$\begin{aligned}
 K_L &\in \mathbb{N}, K_L = \frac{L}{\Delta x} \\
 K_{1L} &\in \mathbb{N}, K_{1L} = \frac{L_1}{\Delta x} \\
 K_{2L} &\in \mathbb{N}, K_{2L} = \frac{L_2}{\Delta x} + 1 \\
 M_H &\in \mathbb{N}, M_H = \frac{M}{\Delta y} \\
 M_{1H} &\in \mathbb{N}, M_{1H} = \frac{M_1}{\Delta y} + 1
 \end{aligned} \tag{I.45}$$

Le domaine de définition peut se réécrire comme suit

$$\{D_f\} = \{(x_k, y_m) | (k, m) \in ([1, K_L] * [1, M_H]) / ([K_{1L} + 1, K_{2L} - 1] * [1, M_{1H} - 1])\} \tag{I.46}$$

Par la suite, la valeur de X_A à l'instant t_i en point (x_k, y_m) sera désignée par $X(i, k, m)$.

En utilisant cette notation, (I.34) peut se réécrire :

$$\frac{\partial X}{\partial t}(i, k, m) + \mu_x(i, k, m) \frac{\partial X}{\partial x}(i, k, m) + \mu_y(i, k, m) \frac{\partial X}{\partial y}(i, k, m) = D_A \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}(i, k, m) + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2}(i, k, m) \right) \tag{I.47}$$

I.5.3 Approximation des termes de dérivée

a.) Discrétisation de la dérivée

La résolution de (I.47) nécessite la détermination des termes de dérivée partielle. Afin de mieux comprendre, plaçons nous dans un cas simple, dans lequel, soit une fonction

$u(t, x)$ qui ne dépend que du temps t et d'une variable d'espace x . La formule de développement en série de Taylor, nous permet de représenter la valeur de la fonction $u(t, x)$ à un noeud (n, j) en fonction des valeurs de la fonction en différents points dans son voisinage :

– en temps

$$u_j^{n+1} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta t^m}{m!} \left[\frac{\partial^m u}{\partial t^m} \right]_j^n \quad (\text{I.48})$$

– en espace

$$u_{j+1}^n = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Delta x^m}{m!} \left[\frac{\partial^m u}{\partial x^m} \right]_j^n \quad (\text{I.49})$$

L'erreur de l'approximation dépend du nombre de termes, et principalement des valeurs des pas de discrétisation Δx et Δt . Plus ils sont petits, plus l'erreur de l'approximation devient faible.

a.).1 Dérivée première En réécrivant les équations ci-dessus, l'approximation de premier ordre des dérivées premières peut être directement déduite.

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_j^n = \frac{u_{j+1}^n - u_j^n}{\Delta x} + 0(\Delta x) \quad (\text{Forward}) \quad (\text{I.50})$$

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_j^n = \frac{u_j^n - u_{j-1}^n}{\Delta x} + 0(\Delta x) \quad (\text{Backward}) \quad (\text{I.51})$$

Il existe une deuxième approximation, dite de deuxième ordre, qui fait intervenir les deux noeuds voisins. L'approximation de la dérivée première en espace en point (n, j) peut s'écrire

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x} \right]_j^n = \frac{u_{j+1}^n - u_{j-1}^n}{2\Delta x} + 0(\Delta x^2) \quad (\text{I.52})$$

a.).2 Dérivée seconde En répétant deux fois l'approximation de premier ordre, l'approximation de la dérivée seconde est donnée par

$$\left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_j^n = \frac{u_{j+1}^n - u_j^n + u_{j-1}^n}{\Delta x^2} + 0(\Delta x^2) \quad (\text{I.53})$$

b.) Différents schémas d'approximation

Les différents schémas d'approximation qui existent peuvent être regroupés en deux groupes : *explicite* et *implicite*. Un schéma est dit explicite si la variable d'état au prochain

pas de temps u_j^{n+1} ne dépend que de la valeur déterminée au pas de temps précédent u_j^n . Elle est donc très facile à déterminer. Quant au schéma implicite, la dérivée en espace dépend également des nouvelles valeurs au nouveau pas de temps, (par exemple schéma totalement implicite). Par conséquent, nous obtiendrons une équation pour chaque noeud et il est nécessaire de résoudre un système d'équations algébriques afin de déterminer les nouvelles valeurs au pas de temps suivant. Les trois schémas les plus utilisés sont : *FTCS*, *Fully Implicit Scheme* et le schéma de *Crank-Nicholson* [Kol02].

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\partial u}{\partial t} \right]_j^n = \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \\ \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_j^n = \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{2\Delta x^2} \end{array} \right. \quad (\text{I.54})$$

Le premier est un schéma explicite (I.54), il permet de déterminer facilement les variables d'état au pas de temps suivant, mais la condition de convergence est relativement contraignante. Dans l'exemple de l'équation de diffusion (I.55), il a été démontré que la stabilité du schéma est obtenue à condition que Δx et Δy satisfassent à (I.56).

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{I.55})$$

$$\frac{\alpha \Delta t}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2} \quad (\text{I.56})$$

Cela signifie que, pour un $\Delta x = 10(\text{cm})$ soit $0.1(\text{m})$ il faut que $\Delta t < \frac{\Delta x^2}{2} = 5(\text{ms})$. Un tel pas de discrétisation en temps est inapplicable dans un contexte réel, puisqu'il va falloir un nombre de pas de simulation trop important afin de pouvoir observer l'évolution du système pendant suffisamment longtemps.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\partial u}{\partial t} \right]_j^n = \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \\ \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_j^{n+1} = \frac{u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}}{2\Delta x^2} \end{array} \right. \quad (\text{I.57})$$

Quant au *Fully Implicit Scheme*, comme son nom l'indique, il s'agit d'un schéma totalement implicite. (I.57) indique que les termes de dérivée en espace dépendent exclusivement des valeurs au nouveau pas de temps. Il a été démontré qu'avec ce schéma d'approximation, la stabilité est garantie quelles que soient les valeurs de Δt et Δx .

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[\frac{\partial u}{\partial t} \right]_j^n = \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \\ \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right]_j^n = \frac{1}{2} \left(\frac{u_{j+1}^{n+1} - 2u_j^{n+1} + u_{j-1}^{n+1}}{\Delta x^2} + \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{\Delta x^2} \right) \end{array} \right. \quad (\text{I.58})$$

Le dernier, présenté par (I.58), est un schéma implicite amélioré. Il fait intervenir un niveau intermédiaire dans l'échelle de temps, c'est pourquoi, il est aussi connu sous le nom de *schéma semi-implicite*. Par rapport au *Fully Implicit Scheme*, qui a une erreur de troncature d'ordre un en temps, le schéma de *Crank-Nicholson* a une erreur de troncature d'ordre deux.

c.) Application au système étudié

C'est le dernier schéma qui sera utilisé pour notre étude. En généralisant le schéma (I.58) pour notre fonction $X(i, k, m)$, les dérivées partielles peuvent être calculées. En remplaçant les dérivées partielles dans l'équation de transport (I.47) par leur approximation, nous obtenons

$$\begin{aligned} & \alpha_1 X(i+1, k, m) + \alpha_2(i, k, m) X(i+1, k+1, m) + \alpha_3(i, k, m) X(i+1, k, m+1) \\ & \quad - \alpha_4(i, k, m) X(i+1, k-1, m) - \alpha_5(i, k, m) X(i+1, k, m-1) \\ & = \beta_1 X(i, k, m) - \alpha_2(i, k, m) X(i, k+1, m) - \alpha_3(i, k, m) X(i, k, m+1) \\ & \quad + \alpha_4(i, k, m) X(i, k-1, m) + \alpha_5(i, k, m) X(i, k, m-1) \end{aligned} \quad (\text{I.59})$$

$$\text{avec } \left\{ \begin{array}{l} \alpha_1 = \frac{1}{\Delta t} + D_A \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} \right) \\ \beta_1 = \frac{1}{\Delta t} - D_A \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} \right) \\ \alpha_2(i, k, m) = \frac{\mu_x(i, k, m)}{4\Delta x} - \frac{D_A}{2\Delta x^2} \\ \alpha_3(i, k, m) = \frac{\mu_y(i, k, m)}{4\Delta y} - \frac{D_A}{2\Delta y^2} \\ \alpha_4(i, k, m) = \frac{\mu_x(i, k, m)}{4\Delta x} + \frac{D_A}{2\Delta x^2} \\ \alpha_5(i, k, m) = \frac{\mu_y(i, k, m)}{4\Delta y} + \frac{D_A}{2\Delta y^2} \end{array} \right. \quad (\text{I.60})$$

Nous pouvons constater que les termes α_1 et β_1 sont constants, tandis que, les quatre autres termes qui dépendent du champ de la vitesse, vont varier en fonction du temps, ainsi que des variables spatiales.

I.5.4 Conditions initiales et conditions limites

.).1 Conditions initiales Les conditions initiales représentent la valeur de la variable d'état X_A à l'instant $t = 0$, autrement dit, les valeurs de $X(i = 0, k, m)$. De manière générale, ces conditions sont très faciles à choisir sauf dans le cas où ces dernières ne sont pas compatibles avec les conditions limites. Dans ce cas là, il est préférable d'imposer les conditions initiales pour le premier pas de temps, et puis les conditions limites pour les pas de temps suivants. N'ayant pas de problème de compatibilité, nous allons supposer que la cuve est initialement homogène et $X(i = 0, k, m) = X_0, \forall (k, m) \in D_f$. Remarquons qu'il s'agit d'une condition initiale quelconque et qu'il est tout à faire possible d'imposer une autre condition initiale qui ne se base pas sur l'hypothèse d'homogénéité de la cuve.

.).2 Conditions limites La variable $X(i, k, m)$ est définie pour tout $(k, m) \in D_f$. Nous avons vu que (I.59) fait intervenir les termes $X(., k + 1, .), X(., k - 1, .), X(., ., m + 1)$ et $X(., ., m - 1)$. Ces termes n'appartiennent plus au domaine lorsque k et m prennent les valeurs des bornes des intervalles auxquelles ils appartiennent. Les conditions limites vont servir à définir ces termes dans ce cas de figure. p)

$$\text{Si } (x, y) \in \Gamma_1, \quad X_A(x, y) = f(x, y) \quad (\text{Dirichlet}) \quad (\text{I.61})$$

$$\text{Si } (x, y) \in \Gamma_2, \quad \frac{\partial X}{\partial n}(x, y) = g(x, y) \quad (\text{Neumann})$$

Nous classons ces termes dans deux catégories : le premier regroupe des termes qui se trouvent sur la paroi ou à la sortie de la cuve, le deuxième, quant à lui, regroupe des termes situés à l'entrée de la cuve. Nous allons appliquer les conditions limites de *Neumann* pour le premier cas, et de *Dirichlet* pour le deuxième. Ces deux types de conditions limites dont le principe est résumé par (I.61) se différencient par la façon dont les termes sont définis. Les conditions limites de *Dirichlet* imposent directement les valeurs elles-même. Quant aux conditions limites de *Neumann*, ce sont les dérivées qui sont imposées. L'implémentation du premier type est plus triviale puisque les termes aux limites sont explicitement donnés. L'utilisation du deuxième est plus coûteuse en terme de calcul, mais dans certains cas, il s'impose comme étant l'unique solution. Dans notre cas, les fonctions $f(x, y)$ et $g(x, y)$ sont définies par (I.62). En adoptant l'approximation du premier ordre ((I.50) ou (I.51) selon le cas) pour $\frac{\partial X}{\partial n}(x, y)$, $\forall (x, y) \in \Gamma_2$, à partir des conditions limites *Neumann*, nous pouvons facilement déduire les valeurs de $X_A(x, y)$.

$$\text{Si } (x, y) \in \Gamma_1, \quad X_A(x, y) = C_{entree} \quad (\text{I.62})$$

$$\text{Si } (x, y) \in \Gamma_2, \quad \frac{\partial X}{\partial n}(x, y) = 0$$

En écrivant (I.59) pour l'ensemble des points appartenant au domaine D_f , nous obtiendrons un système linéaire dont la résolution permet de déterminer la nouvelle valeur des variables à l'instant $k + 1$.

I.6 Application dans un système physique réel

Dans cette partie, nous allons appliquer les méthodes de résolution, qui ont été présentées précédemment, à la modélisation d'un système réel. Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'étape de remplissage de la dernière cuve R_N du système de rinçage. Ensuite, l'application à l'ensemble des cuves sera effectuée.

Toutes les cuves du système ont la même dimension, qui est donnée par (I.63). Le volume de chaque cuve est donc égal à $V_{r_i} = (LH - (L_2 - L_1)H_1)P = 2.1825(m^3)$, avec P la profondeur du bain (selon l'axe \vec{Oz}).

$$\begin{aligned}
 L &= 1.5(m) \\
 L_1 &= 1.3(m) \\
 L_2 &= 1.35(m) \\
 H &= 1.5(m) \\
 H_1 &= 1.35(m) \\
 P &= 1(m)
 \end{aligned}
 \tag{I.63}$$

I.6.1 Écoulement du fluide dans le R_N et évolution de la concentration de M

Nous avons vu que lors de la sortie du panier du système de rinçage, l'eau est versée dans le dernier bain R_N et par débordement, le fluide va circuler dans l'ensemble des bains de rinçage. Nous allons considérer cette étape comme un enchaînement de deux phases. Au début de la première phase, le R_N n'étant pas pleine, le niveau d'eau initial est caractérisé par $H_m(m)$ qui représente la distance entre le niveau d'eau et les bords du bain. Pendant toute cette première phase, l'écoulement du fluide est en régime transitoire. La deuxième phase débute lorsque le bain est plein. L'eau va déborder par conséquent. L'écoulement du fluide est alors en régime permanent. Nous supposons que le débit d'eau reste constant tout au long de cette étape.

a.) Régime transitoire : remplissage du bain

Pendant cette première phase, le niveau d'eau dans le bain augmente au fur et à mesure. Cela se traduit mathématiquement par la modification du domaine de définition. La première méthode est de recalculer le domaine de définition à chaque pas de simulation. Cette méthode exige un calcul lourd et des pas de discrétisation spatiaux faibles, qui le

sont encore plus lorsque Δt est faible ou le débit d'eau d'entrée est faible devant la surface du bain.

Nous pouvons remarquer que le changement du domaine de définition provient uniquement de la montée du niveau d'eau dans le bain. Autrement dit, il y a seulement une variation du domaine de définition selon l'axe \vec{Oy} . L'idée est de considérer le domaine de définition constant pendant un certain nombre de pas de simulation, noté N_t . Le temps qui est défini par $N_t \Delta t$ correspond à celui nécessaire pour que le niveau d'eau augmente d'un pas de discrétisation Δy . Il dépend bien évidemment du débit du fluide, et de la surface du bain. Cette dernière étant constante, Le temps $N_t \Delta t$ dépend donc uniquement du débit de fluide.

Le débit Q_e et la vitesse V_{entree} du fluide sont reliés par

$$\begin{aligned} V_{entree} &= \frac{Q_e}{S_e} \\ &= \frac{Q_e}{(L-L_2)P} \end{aligned} \tag{I.64}$$

Avec des pas de discrétisation spatiaux Δx et Δy fixés à 0.05 m, nous pouvons donc calculer des termes suivants :

$$\begin{aligned} K_L &= \frac{L}{\Delta x} = 30 \\ K_{1L} &= \frac{L_1}{\Delta x} = 26 \\ K_{2L} &= \frac{L_2}{\Delta x} + 1 = 28 \\ M_H &= \frac{M}{\Delta y} = 30 \\ M_{1H} &= \frac{M_1}{\Delta y} + 1 = 28 \end{aligned} \tag{I.65}$$

Tandis que Δt doit être choisi pour que la loi de conservation de masse soit respectée, c'est-à-dire

$$\exists N_t \in N, N_t = \frac{\Delta y (K_{1L} + K_L - K_{2L} + 1)}{V_{entree} \Delta t (K_L - K_{2L} + 1)} \tag{I.66}$$

Nous allons fixer la valeur de $N_t = 100$ itérations, et le pas de discrétisation en temps

Δt sera déterminé en fonction de la vitesse du fluide V_{entree} :

$$\begin{aligned} \Delta t &= \frac{\Delta y(K_{1L}+K_L-K_{2L}+1)}{V_{entree}N_t(K_L-K_{2L}+1)} \\ &= \frac{1.45}{3V_{entree}N_t} \end{aligned} \quad (I.67)$$

La vitesse V_{entree} est donnée en $m.s^{-1}$, le pas de temps sera donc calculé en *seconde*. Dans l'exemple que nous allons présenter maintenant, le débit d'eau Q_e est égal $10^{-3} m^3.s^{-1}$, la vitesse V_{entree} est donc égale à $6.7 * 10^{-3} m.s^{-1}$. Le pas de temps Δt correspondant est 0.725 s.

Le cas où H_m n'est pas divisible par Δx sera traité dans §I.6.3. Maintenant, dans cet exemple, supposons que le niveau d'eau initial du R_N corresponde à $H_m = 0.2$ m. Nous allons noter M_{mH} , l'indice en $\vec{O}y$ qui correspond au niveau d'eau H_m . Lors de la montée du niveau d'eau dans le R_N , M_{mH} va prendre successivement les valeurs $\{4, 3, 2$ et $1\}$ qui correspondent respectivement aux valeurs $\{0.2, 0.15, 0.1$ et $0.05\}$ pour H_m .

Pour chaque valeur de M_{mH} , nous allons calculer, avec *FreeFem++* [FH05], le champ de vitesse dans la cuve avec les paramètres que nous venons de définir.

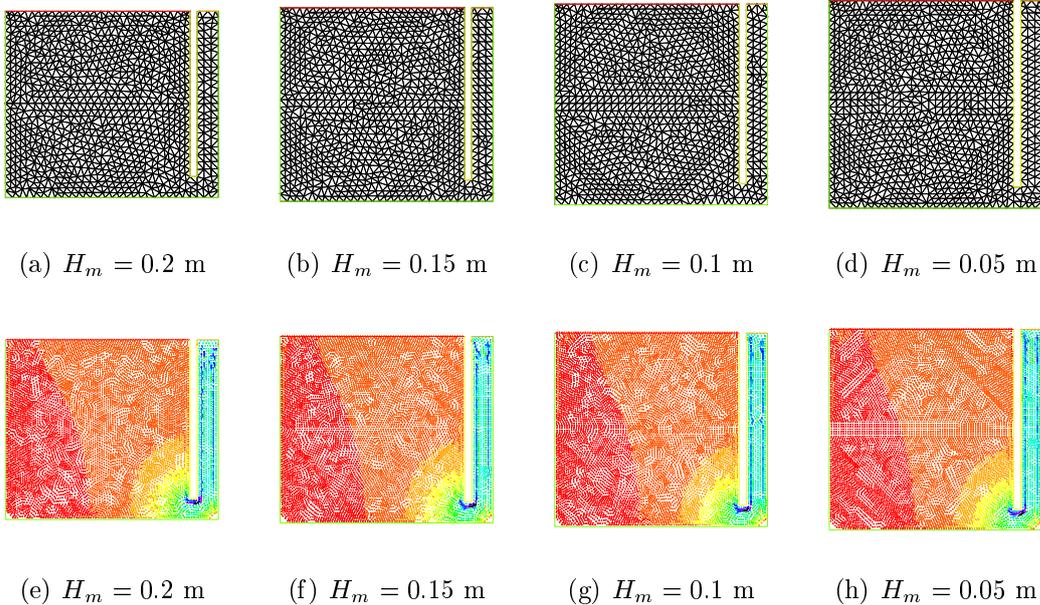


FIG. I.13 – Maillage et Champs de vitesse pour différentes valeurs de H_m

Ces résultats sont ensuite injectés dans le schéma implicite des différences finies afin

de calculer la concentration en \mathbf{M} dans le bain. Au départ, nous allons supposer que le bain est homogène et le niveau du liquide contenu dans le bain correspond à $H_m = 0.2$. L'évolution de la concentration est indiquée par la Fig. I.14. Au bout de 100 itérations, le niveau du liquide dans le bain augmente d'un pas de discrétisation et la concentration en \mathbf{M} en différents points est indiquée par la Fig. 1.14(b). Le niveau du liquide dans le bain continue d'évoluer après 200, 300 et 400 itérations, celles qui correspondent à des durées respectivement égales à 143, 217.5 et 286 secondes. L'évolution de la composition du bain est présentée par les Fig. 1.14(c), Fig. 1.14(d) et Fig. 1.14(e). La Fig. 1.14(e) indique la composition du bain à la fin du régime transitoire, c'est-à-dire, l'état initial du bain au début du régime permanent.

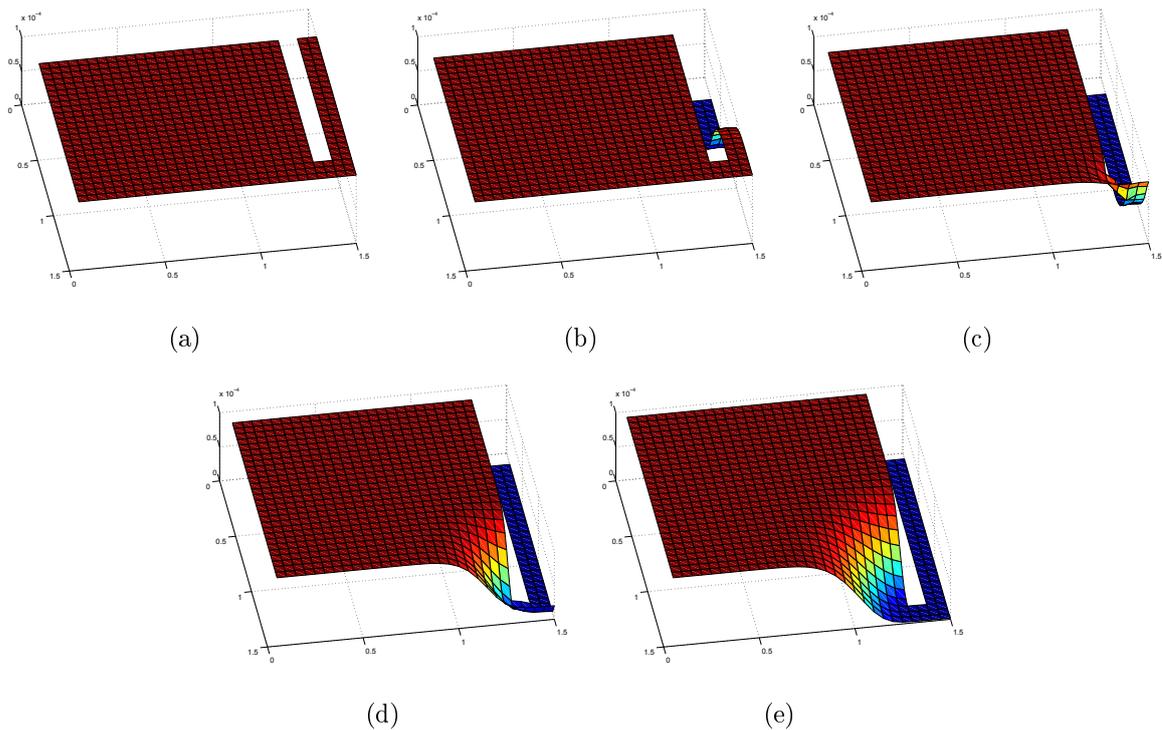


FIG. I.14 – La concentration en \mathbf{M} dans le bain initialement égale à $10^{-4}(\text{mol}/l)$ (a), au bout de 100 itérations ($t = 72.5s$) (b), de 200 itérations ($t = 143s$) (c), de 300 itérations ($t = 217.5s$) (d), de 400 itérations ($t = 286s$) (e).

b.) Régime permanent : écoulement par débordement

Nous avons vu qu'à la fin du régime transitoire, le bain est plein. Le fluide commence à déborder et l'écoulement passe en régime permanent. Nous allons utiliser la même démarche que précédemment. Dans un premier temps, le champ de vitesse est déterminé grâce à la méthode des éléments finis. Le maillage, ainsi que le champ de vitesse sont présentés dans la Fig. I.15.

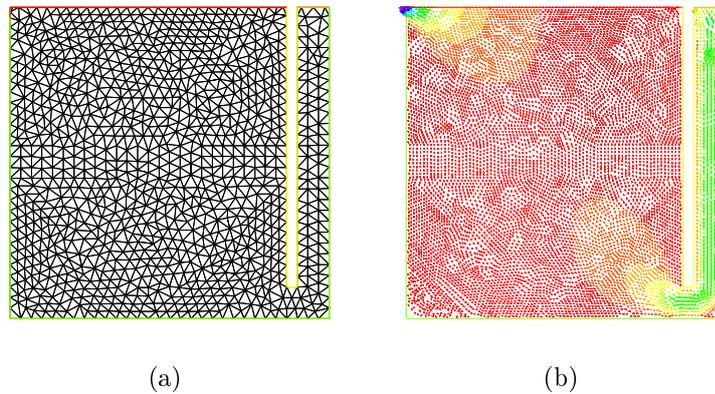


FIG. I.15 – Maillage et Champs de vitesse en régime permanent

Ensuite, le champ de vitesse est à nouveau récupéré et introduit dans le schéma des différences finies afin de résoudre l'équation de Navier. L'évolution de la concentration du bain en \mathbf{M} est présentée par la Fig. I.16.

Nous nous intéressons non seulement à l'évolution de la composition du bain, mais aussi, et surtout à celle de la concentration en \mathbf{M} à la sortie de la cuve. Dans la Fig. I.17, la concentration est considérée comme nulle lors du régime transitoire, ensuite, sa valeur évolue tout au long du régime permanent.

I.6.2 Ecoulement du fluide dans un système de rinçage en cascade et évolution de la concentration en \mathbf{M}

Il s'agit d'un système de rinçage en cascade, qui est composé de trois cuves. Lors de l'étape de remplissage à la sortie du panier du système, nous souhaitons observer l'évolution de la concentration en \mathbf{M} à la sortie de chacune des trois baignoires. Le troisième

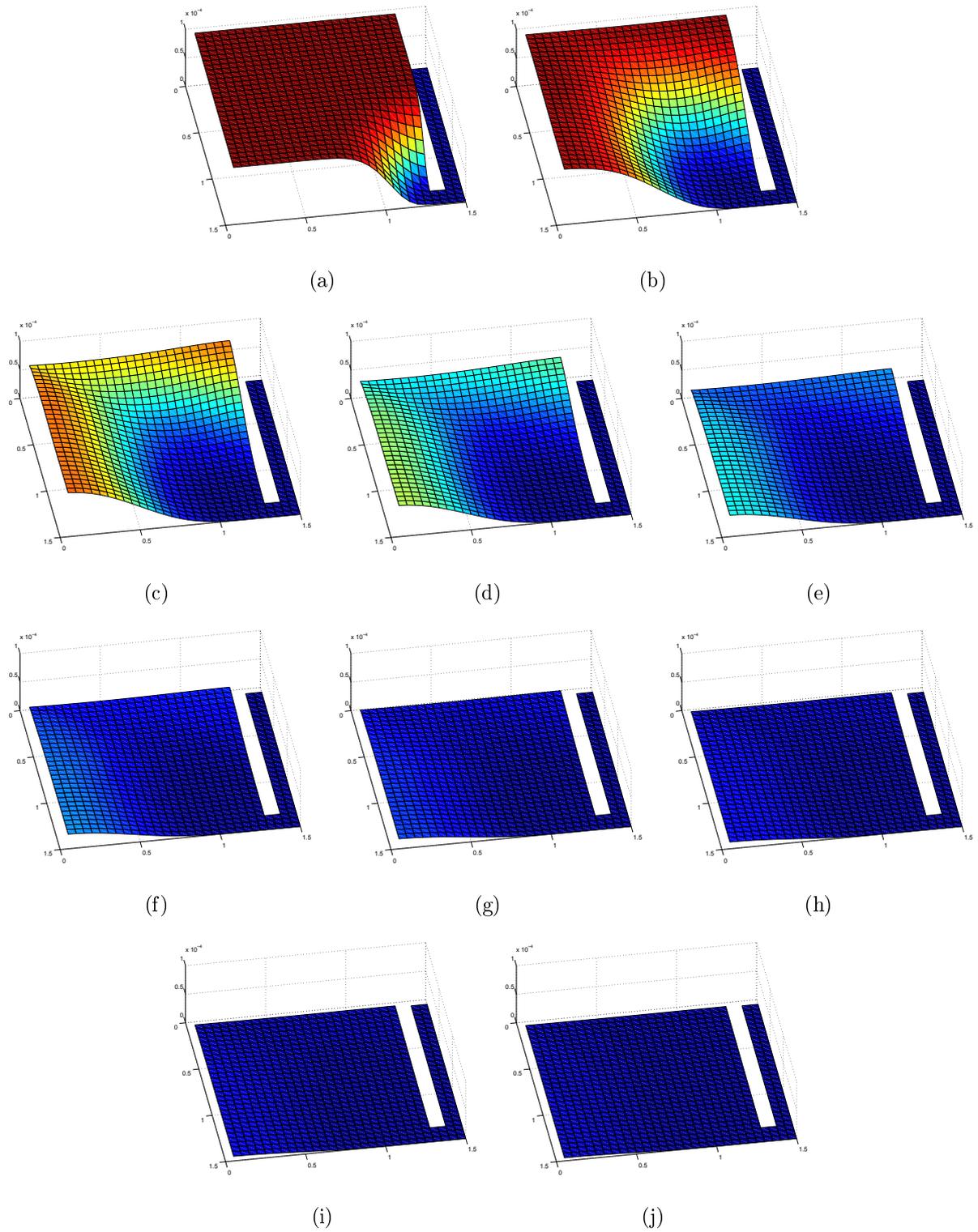


FIG. I.16 – La concentration en M dans le bain au début du régime permanent (a), au bout de $t = 10'$ (b), de $t = 20'$ (c), de $t = 30'$ (d), de $t = 40'$ (e), de $t = 50'$ (f), de $t = 60'$ (g), de $t = 70'$ (h), de $t = 80'$ (i), de $t = 90'$ (j)

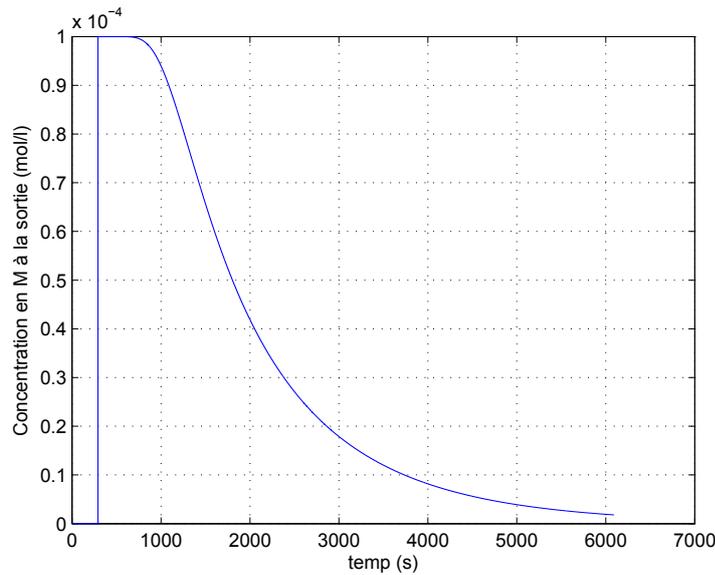


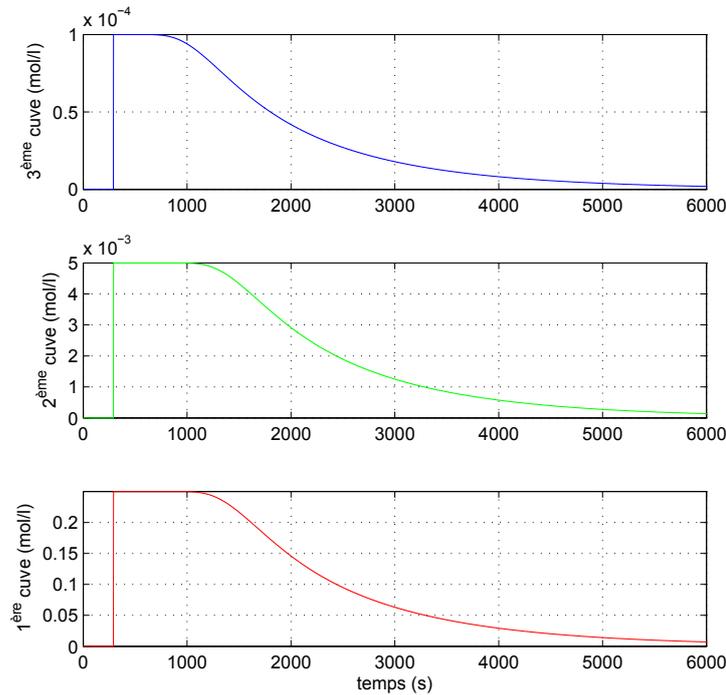
FIG. I.17 – Evolution de la concentration en \mathbf{M} à la sortie de la cuve

bain est alimenté par de l'eau propre injectée grâce à une pompe. Le fluide sortant du troisième bain entre dans le deuxième par débordement comme nous l'avons expliqué dans §I.1. Le même phénomène se produit entre les deuxième et premier bains.

Supposons qu'il y a un rapport de dilution de 50 entre deux cuves consécutives. Rappelons que le terme *rapport de dilution* est utilisé pour désigner le rapport des concentrations en \mathbf{M} de deux cuves. Les conditions initiales et les paramètres du système sont définis comme suit :

- Les concentrations initiales des 3 cuves sont supposées d'être respectivement égales 0.25 mol.l^{-1} , $5 * 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.
- Les cuves 1 et 2 sont pleines, le niveau dans la troisième cuve correspond à $H_m = 0.2m$.
- Le débit d'eau entrant $Q_{eau} = 1 \text{ l.s}^{-1}$.

L'évolution des concentrations à la sortie des trois cuves sont représentées dans la Fig. I.18.

FIG. I.18 – Evolution des concentrations en \mathbf{M} à la sortie des trois cuves

I.6.3 Modélisation d'un cycle de fonctionnement complet du système de rinçage

Après avoir présenté les outils mathématiques utilisés pour la modélisation des étapes élémentaires d'un cycle de fonctionnement du système, nous allons tenter de modéliser un cycle de fonctionnement complet d'un système de rinçage tel que celui présenté dans §I.1.

Chaque panier contient une quantité de pièces équivalente à un volume $V_p = 200l = 0.2 \text{ m}^3$. Nous allons supposer que chaque panier entraîne avec lui un volume constant $V_e = 10l = 0.01 \text{ m}^3$. Les trois bains sont initialement remplis de l'eau, c'est-à-dire, leurs concentrations en \mathbf{M} sont nulles. Dans le bain de traitement qui précède le système de rinçage, la concentration en \mathbf{M} est $C_t = 1 \text{ mol.l}^{-1}$). Il reste donc à déterminer le volume V_{eau} à injecter à la fin du cycle, ainsi que le débit d'eau Q_{eau} . Sans chercher à déterminer le débit d'eau optimal, nous allons supposer que le volume est constant et égal à 1 l.s^{-1} . L'apport d'eau à la fin de chaque cycle de rinçage sert d'une partie de remplir les trois

bains et d'autre part de garantir un rapport de dilution dans le rinçage final supérieur ou égal à 10^4 . Autrement dit, après la sortie du panier du R_3 , la pompe va injecter de l'eau pour remplir les trois bains, ensuite, elle doit continuer à injecter de l'eau jusqu'à ce que la concentration en \mathbf{M} à la sortie de la dernière cuve R_3 soit inférieure ou égale à $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

Lors de l'immersion du panier dans les trois bains successivement, en appliquant les hypothèses et les analyses avancées dans §I.1, l'évolution du volume d'eau et de la concentration dans chaque cuve peut être facilement déterminée. L'évolution des valeurs de C_{r_i} et V_{r_i} est présentée par la Fig. I.19.

A la fin du premier cycle de fonctionnement, les concentrations des trois cuves sont égales à $(C_{r_1}, C_{r_2}, C_{r_3}) = (4.58 * 10^{-3}, 2.32 * 10^{-5}, 1.3 * 10^{-7}) \text{ mol.l}^{-1}$, les volumes sont $(V_{r_1}, V_{r_2}, V_{r_3}) = (2.1825, 2.1825, 1.9725) \text{ m}^3$. La concentration dans le C_{r_3} étant inférieure à la limite fixée et les R_1 et R_2 étant pleins, le volume V_{eau} à injecter sera donc uniquement destiné à remplir le R_3 et il n'y aura aucun écoulement dans les R_1 et R_2 : $V_{eau} = 2.1825 - 1.9725 = 0.21 \text{ m}^3$.

Afin de modéliser l'écoulement du fluide dans le R_3 , nous allons appliquer la même méthode que celle présentée dans §a.). Le niveau d'eau dans le $R_3 \text{ m}^3$ correspond à $H_m = \frac{V_{eau}}{(L-L_1-L_2)P} = 0.145 \text{ m}$. H_m n'étant pas divisible par Δx , M_{mH} ne peut donc pas être déterminé comme dans §I.6.2. L'idée serait de faire une approximation sur la valeur de M_{mH} , c'est-à-dire :

$$M_{mH} = \frac{H_m}{\Delta x} = \frac{0.145}{0.05} = 2.9 \cong 3 \quad (\text{I.68})$$

Ensuite, nous allons déterminer le nombre d'itérations nécessaire pour atteindre le niveau $H_m = 0.1\text{m}$ qui correspond à $M_{mH} = 2$:

$$N'_t = \frac{0.145 - 0.1}{\Delta x} * Nt = 90 \quad (\text{I.69})$$

Lorsque le volume V_{eau} est complètement injecté dans le R_3 , la composition dans le R_3 est présentée dans Fig. I.20. En supposant que le R_3 retrouve l'homogénéité au bout d'un certain temps, afin de calculer la nouvelle valeur de C_{r_3} , il suffit de faire une moyenne sur l'ensemble des mailles du domaine de définition.

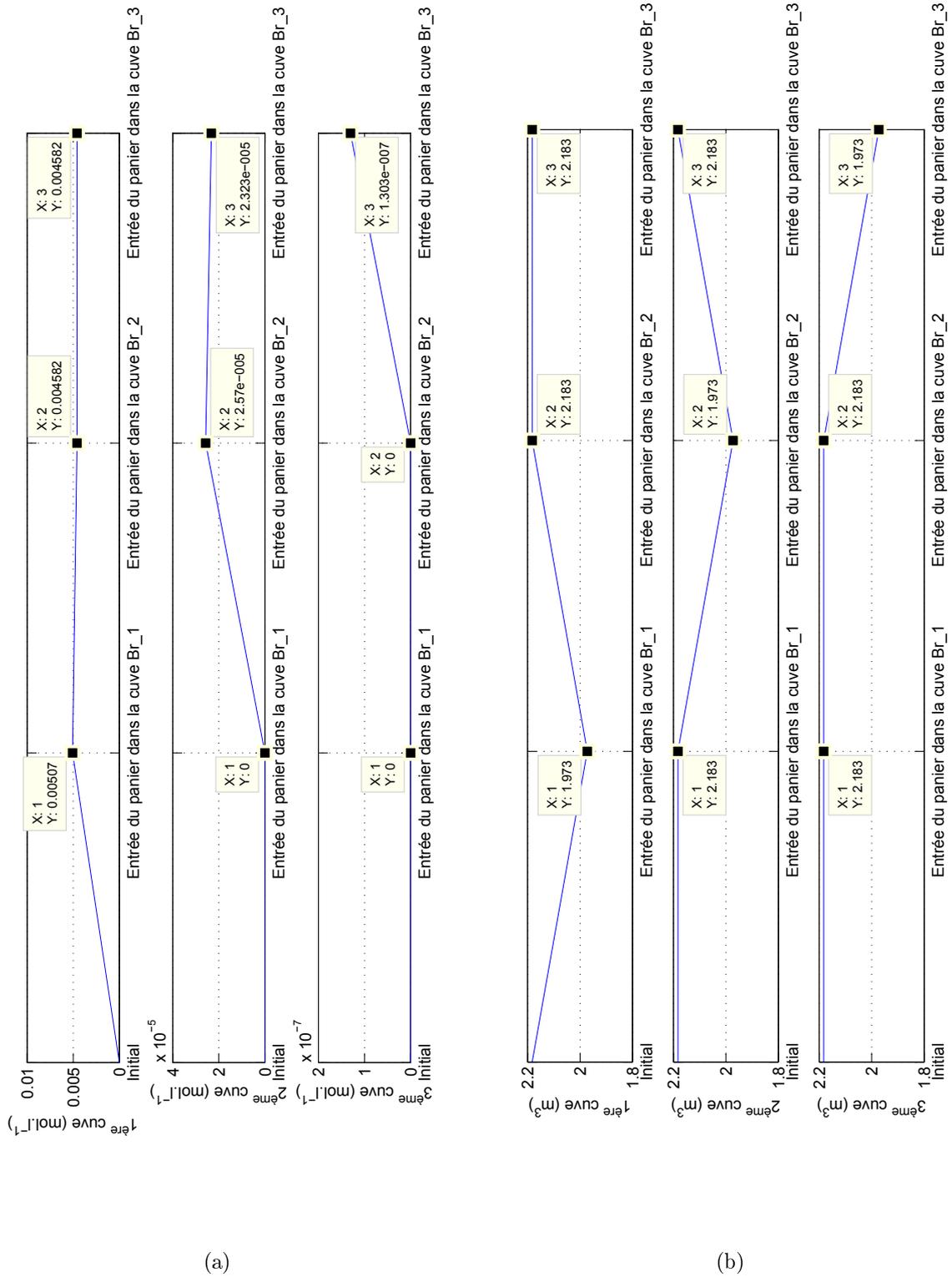


FIG. I.19 – Variation de la concentration (a) et du volume (b) dans les trois cuves

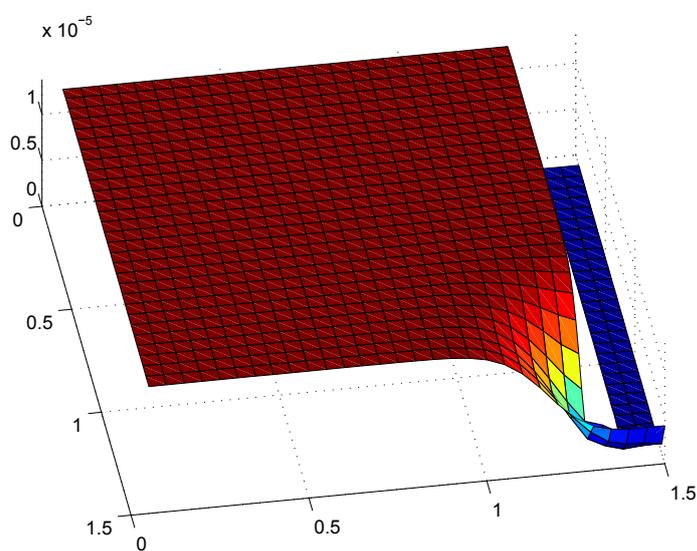


FIG. I.20 – Composition en M du R_3 à la fin du remplissage

Chapitre 2

Processus de détoxification

Sommaire

II.1 Démarche proposée	140
----------------------------------	-----

II.1 Démarche proposée

Le modèle chimique étant difficile à mettre en application, nous avons opté pour une méthode de modélisation expérimentale. En effet, grâce à des mesures, nous allons tenter d'identifier des paramètres d'une fonction type. Dans un premier temps, nous nous intéressons seulement à l'influence du pH sur les réactions redox. Les données de ??? seront utilisées pour expliquer la démarche de notre méthode. ??? a mené des expériences de la déchromatation pour de différents pH. Regroupées dans la Fig. II.1, chaque courbe représente l'évolution de la concentration du Cr(VI) en fonction du temps. Dans une coordonnée 3D (Fig. II.2) où les axes \vec{Ox} et \vec{Oy} qui représentent respectivement le temps et le pH, ces courbes forment une surface (dite *expérimentale*) que nous allons tenter d'approximer à une fonction mathématique. Cette fonction est de deux types suivants : polynomial et fonction de transfert du premier ordre.

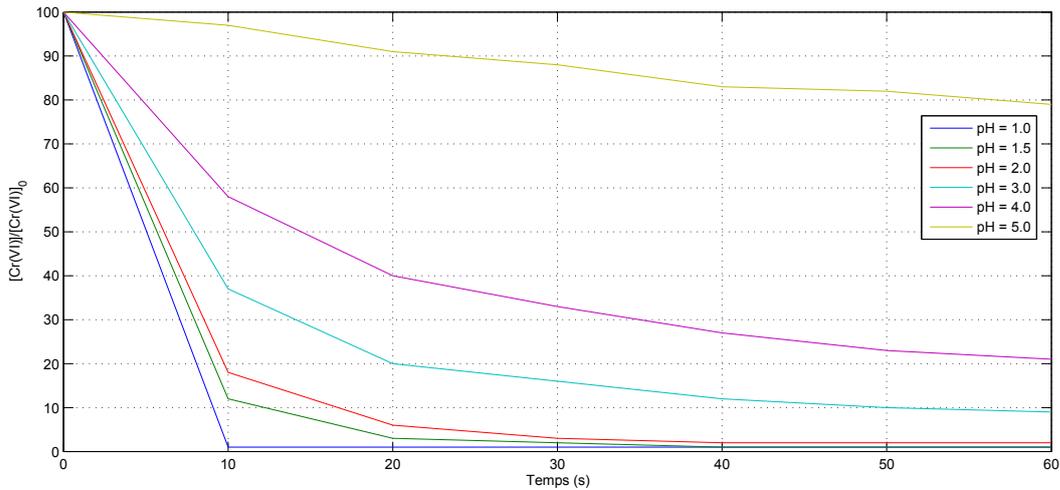


FIG. II.1 – Evolution de la concentration du Cr(VI)

a.) Fonction polynomiale

La fonction polynomiale dont vous allez déterminer des paramètres est de la forme suivante :

$$Y = a_0^0 + a_1^0 * t + a_0^1 * pH + a_2^0 * t^2 + a_1^1 * t * pH + a_0^2 * pH^2 + \dots \quad (II.1)$$

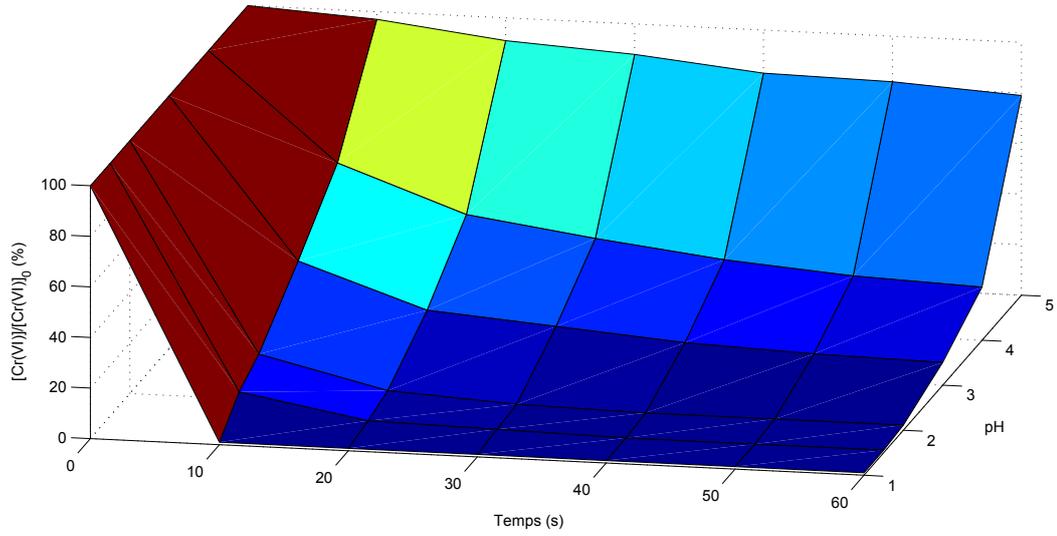


FIG. II.2 – Evolution de la concentration du Cr(VI)

En effet, soit N l'ordre de la fonction polynomiale, il s'agit de la somme de toutes les combinaisons de t et de pH de degré inférieur ou égal à N . En utilisant l'écriture avec la notation \sum , la fonction peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Y_N = \sum_{i=0}^N \left\{ \sum_{j=0}^{j=i} a_j^{i-j} * t^j * pH^{i-j} \right\} \quad (\text{II.2})$$

Le nombre de coefficients a_j^{i-j} à identifier est égal à $\frac{(N+1)(N+2)}{2}$. Plus le degré N est grand, plus ce nombre est important et de manière intuitive, mieux le modèle représenterait la surface expérimentale. Il sera nécessaire de trouver un compromis entre le degré N , donc la complexité du modèle et son efficacité. Afin de quantifier l'efficacité du modèle, le critère quadratique $QN(\%)$ sera utilisé. Rappelons que le QN est défini par

$$QN = \frac{\sum (X_{\text{mod}} - X_{\text{exp}})^2}{\sum X_{\text{exp}}^2} \quad (\text{II.3})$$

b.) Méthode de simplex

Le processus d'identification des coefficients a_j^{i-j} est effectué selon la *méthode de simplex*, qui est aussi connue sous le nom de la *méthode de Nelder-Mead*. Il s'agit d'une méthode numérique d'optimisation non-linéaire qui minimise une fonction objective dans un espace multidimensionnel.

Dans un espace de dimension N , cette méthode fait intervenir un polytope de $N + 1$ sommets⁹ et tente de déterminer un minimum local de la fonction objective. En effet, l'algorithme fait un premier test à partir du polytope initial. Le point le plus mauvais sera remplacé par son symétrique par rapport au barycentre des N points restants. Si le nouveau point est meilleur que l'actuel meilleur point, la recherche sera orientée dans cette direction. Si le nouveau point n'est pas meilleur que la valeur précédente, on va rétrécir le polytope vers le meilleur point. Une des variations de cette méthode peut être résumée comme suit :

- 1. Classer des $N + 1$ points selon l'ordre $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{N+1})$. x_0 sera défini comme le barycentre des N points x_1, x_2, \dots, x_N .
- 2. Calculer le point de réflexion $x_r = (1 + \alpha)x_0 - \alpha x_{N+1}$
 - o Si $f(x_1) < f(x_r) < f(x_N)$, x_r remplacera x_{N+1} dans le calcul du nouveau simplex. Reprendre l'étape 1.
 - o Si $f(x_r) < f(x_1)$, calculer $x_e = \rho x_r - (1 - \rho)x_0$. Si $f(x_e) < f(x_r)$, calculer un nouveau simplex avec x_e et reprendre l'étape 1. Sinon, calculer le nouveau simplex avec x_r et reprendre l'étape 1.
 - o Si $f(x_N) < f(x_r) < f(x_{N+1})$, calculer $x_c = (1 + \gamma)x_r - \gamma x_{N+1}$ et reprendre l'étape 1. Sinon, aller à l'étape 3.
- 3. Rétrécir les N points vers le meilleur point x_1 . Les nouveaux points sont déterminés par $x_i = x_1 - \sigma(x_i - x_1)$ pour $\forall i \in [2..n + 1]$. Reprendre l'étape 1.

Il est à noter que α, ρ, γ et σ désignent respectivement les coefficients de réflexion, d'élargissement, de contraction et de rétrécissement. Leur valeurs standard sont $\alpha = 1, \rho = 2, \gamma = 0.5$ et $\sigma = 0.5$.

c.) Interpolation par morceaux

Dans le cas où la courbe formée par de valeurs expérimentales est *suffisamment lisse*, la méthode *simplex* appliquée à un polynôme de degré faible donne un résultat satisfaisant. Dans notre cas d'étude, à cause de fortes variations, surtout au début de la réaction, la

⁹Le terme de *polytope* a été introduit par Alicia Boole Stott pour désigner la généralisation à toutes dimensions de la notion de *polygone* pour deux dimensions et de *polyèdre* pour trois dimensions.

méthode *simplex* n'est efficace que pour de polynôme de degré élevé.

La méthode d'interpolation par morceaux (appelée *spline*) permet de résoudre ce problème en divisant l'abscisse de variable en sous-intervalles dans lesquelles les polynômes de même forme seront séparément identifiés selon la définition suivante :

Soit une fonction f définie sur $[a, b]$ et un ensemble de noeuds $x_i, x_0 = a, x_n = b, x_i < x_{i+1}$. Une fonction $s(x)$ est dite de spline d'ordre 3, interpolant f aux noeuds si elle satisfait aux conditions suivantes :

- s coïncide avec un polynôme s_i de degré 3 sur chaque intervalle $[x_i, x_{i+1}]$ pour tout $i = 0, 1, ..n - 1$
- $s_{i+1}(x_{i+1}) = s_i(x_{i+1})$ pour $i \in [0, n - 2]$ (continuité de s)
- $s'_{i+1}(x_{i+1}) = s'_i(x_{i+1})$ pour $i \in [0, n - 2]$ (continuité de s')
- $s''_{i+1}(x_{i+1}) = s''_i(x_{i+1})$ pour $i \in [0, n - 2]$ (continuité de s'')
- s satisfait une des conditions au bord suivantes :
 - o $s''(x_0) = s''(x_n) = 0$ (spline libre)
 - o $s'(x_0) = f'(x_0)$ et $s'(x_n) = f'(x_n) = 0$ (spline forcée)

La méthode de construction de la fonction approchée ne sera pas détaillée ici. Dans le cadre de ce travail, la construction de la fonction $s(x)$ est assurée par la commande de Matlab *spline*. Par rapport à une interpolation linéaire classique, cette méthode représente un avantage qui se situe dans la continuité des dérivées jusqu'à l'ordre 3 de la fonction $s(x)$ en points de mesure. Tandis que par rapport à l'approche polynomiale couplée de la méthode Simplex, cette démarche permet de minimiser le critère quadratique à 0% puisque la fonction $s(x)$ traverse l'ensemble des points expérimentaux.

Contrairement à la méthode Simplex qui détermine directement l'équation de la surface définie par les valeurs expérimentales, la méthode d'interpolation par morceaux ne permet de déterminer que de fonctions à une variable. Dans notre cas d'étude, la fonction $s(x)$ sera déterminée en fonction du temps et pour obtenir la surface qui fait intervenir le pH, il sera nécessaire de faire une interpolation selon l'axe des pH.

Quatrième partie

Applications

Chapitre 1

Simulateur pédagogique de pH& Retour d'expérience

Sommaire

I.1	Simulateur de pH, développé en EJS et intégré sur la plateforme eMersion	147
I.1.1	Contexte	147
I.1.2	Nouveau simulateur de régulation de pH, développé en EJS	147
I.2	L'axe PSI et l'UP6	148
I.3	Contexte industriel et outil de simulation	149
I.4	Déroulement du projet	151
I.5	Bilan du projet	152
I.5.1	Evaluation des rapports	152
I.5.2	Bilan pédagogique du projet	156

I.1 Simulateur de pH, développé en EJS et intégré sur la plateforme eMersion

I.1.1 Contexte

a.) Prolearn and eMersion

Cet outil de simulation fait partie du projet PROLearn (Network of Excellence in Professional learning) et de l'environnement eMersion [EPF]. Il s'agit d'un programme de la Commission Européenne afin de promouvoir la formation professionnelle. Sa mission est de regrouper de groupes de recherche dans le domaine de formation et de partenaires industriels qui fournissent ou qui ont besoin de formations continues. L'Emersion apporte d'innovations dans le domaine de formation aussi bien en termes de scénarios pédagogiques que de ressources de formation plus flexibles grâce notamment aux outils de simulation en ligne. Cette plate forme a été développée sous la supervision de Denis Gillet, au laboratoire Automatique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

b.) EasyJava

Développé par Francisco Esquembre à l'Université de Murcia, est un outil de programmation spécifiquement conçu pour l'élaboration de simulation discrète. Le choix de l'Ejs a été motivé par plusieurs raisons : Cet outil est particulièrement adapté aux étudiants ou de chercheurs qui souhaitent se concentrer dans le contenu de la simulation et se passer de l'aspect technique de l'étape de développement. DE plus, l'EJS fait également partie du projet PROLearn et par conséquent, il fournit de nombreux outils afin de faciliter l'intégration de l'outil de simulation dans la plate forme eMersion.

I.1.2 Nouveau simulateur de régulation de pH, développé en EJS

Dans le cadre de la thèse de C. Narce [Nar05], un premier simulateur de régulation de pH a été développé en Java. Dans le contexte de PROLEARN, nous avons décidé de

développer une nouvelle version du simulateur de régulation de pH, mais cette fois, en utilisant EJS et en ayant pour but de l'intégrer sur la plateforme d'eMersion.

Les fonctionnalités de ce simulateur sont présentées dans [VHN06]. A la rentrée 2006, il a été utilisé et testé pour la première fois dans le cadre de l'UP6, de l'axe PSI à l'ENSM-SE. C'est aussi une occasion d'évaluer l'intérêt pédagogique de la plateforme d'eMersion auprès des élèves d'ingénieur de l'ENSM-SE. Le résultat de cette première expérience [VHN07] est très intéressant et utile dans l'optique d'apporter des améliorations aussi bien sur le simulateur que sur le plan pédagogique. Les résultats retirés de l'expérience de la rentrée 2007 vont permettre de faire un bilan afin d'avoir un cadre fixe de ce cours pour la rentrée 2008.

I.2 L'axe PSI et l'UP6

Dans le cadre de leur formation d'ingénieur à l'Ecole des Mines de St Etienne, les élèves ont la possibilité de suivre l'axe **Procédés et Systèmes Industriels** (PSI) en 2^{ème} année. L'objectif de cet axe est de les familiariser avec des outils pour la maîtrise des Procédés et Systèmes Industriels. Au travers des différentes unités pédagogiques (UP) qui appartiennent à cet axe, sont abordés les domaines suivants :

- Modélisation,
- Simulation,
- Contrôle,
- Optimisation,
- Prise en compte des risques et de la sécurité.

L'UP6, intitulée *Simulation discrète des processus industriels* que nous avons animée, a pour but de présenter aux élèves les aspects suivants :

- Simulation discrète d'un processus industriel continu fortement non-linéaire : le pH dans un réacteur à flux continu parfaitement agité.
- Prise en main et utilisation d'un outil de simulation,
- Optimisation hors-ligne en tenant compte de multiples contraintes.

I.3 Contexte industriel et outil de simulation

Les eaux usées industrielles sont très toxiques et particulièrement celles issues de l'industrie de traitement de surface. Elles peuvent contenir du cyanure ou des métaux lourds comme le Cr^{VI} par exemple. Les entreprises ont l'obligation de traiter leurs eaux usées de façon à satisfaire aux normes environnementales avant de les rejeter dans le milieu naturel. Le processus de détoxification est composé de plusieurs étapes dont les plus courantes sont la décyanuration, la déchromatation, la neutralisation ou encore la floculation. Tout au long de ces étapes, le paramètre pH a une forte influence sur l'efficacité de chacune d'entre elles. Il est donc important de réguler le système afin de garantir une valeur de pH comprise dans un intervalle prédéfini, pour lequel l'efficacité est optimale.

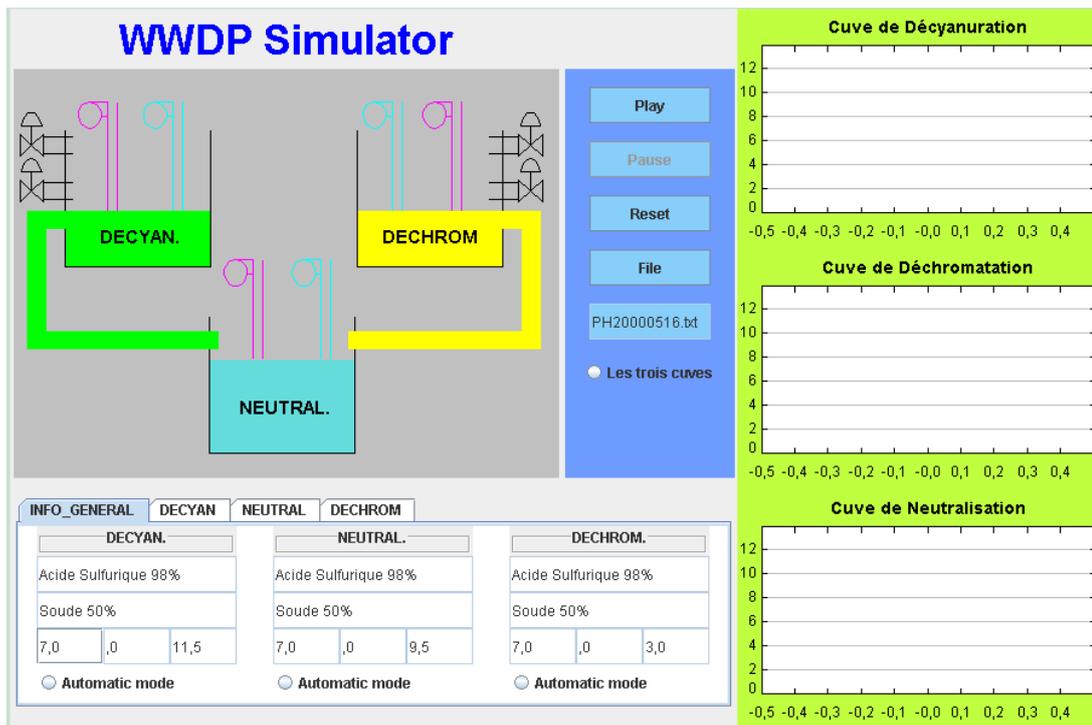


FIG. I.1 – Interface du simulateur

En se basant sur des modèles mathématiques qui ont été élaborés pour les réactions acido-basiques dans le cadre de la thèse de [Nar05], nous avons développé un outil de simulation en nous inspirant de ce processus industriel. Cet outil permet de simuler l'évolution et la régulation du paramètre pH dans l'exemple d'un processus de détoxification composé

des étapes de décyanuration, de déchromatation et de neutralisation (Fig. I.1). En effet, les effluents acides contenant du Cr^{VI} arrivent dans la cuve de déchromatation, dans laquelle le Cr^{VI} est réduit en Cr^{III} . Tandis que, les effluents cyanurés arrivent dans la cuve de décyanuration dans laquelle a lieu l'oxydation du cyanure (CN^-) en cyanates (CNO^-). Enfin, à la sortie de ces deux cuves, les effluents entrent dans la cuve de neutralisation pour être conditionnés en pH avant la sortie du système de détoxication.

Cuve	Valeur optimale du pH	Intervalle	QN limite (%)
Déchromatation	3	2.5 - 3.5	16.66
Décyanuration	11.5	11 - 12	4.3 -> 10
Neutralisation	9.5	9 - 10	5.2 -> 10

TAB. I.1 – Intervalles prédéfinis pour les trois cuves

L'utilisation de cet outil dans le cadre de l'UP6 représente de nombreux avantages :

- D'abord, la régulation du paramètre pH qui est omniprésente dans différents types de processus industriel, est de plus soumise à de nombreuses contraintes dans le cas d'un processus de détoxication. Il s'agit donc d'un cas d'étude intéressant qui permet aux élèves de se familiariser avec des contraintes du milieu industriel. Dans cet exemple, cela se traduit principalement par le coût des réactifs utilisés pour la régulation et l'exigence de conformité aux textes de loi.
- Par ailleurs, du point de vue automatique, le pH représente un système non linéaire dont la régulation peut être à la fois complexe et intéressante à mettre en place. Dans la pratique, le pH n'est par régulé à une valeur précise mais un écart d'erreur de 0.5 unité est autorisé. La qualité de régulation se traduit par le critère quadratique QN (%) qui représente l'écart entre la variable réelle et la valeur optimale. Dans chaque cuve, nous définissons un pH optimal ainsi que le QN limite autorisé comme indiqués dans le Tab. I.1.

Dans l'optique de développer un simulateur en ligne, le langage Java s'impose comme le

premier choix puisque les applications développées peuvent tourner sur un simple navigateur Internet. Nous avons souhaité intégrer notre simulateur sur la plate-forme *eMersion* [EPF]. Il s'agit d'une plate-forme e-Learning qui a été développée au sein du Laboratoire Automatique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Parmi de nombreuses fonctionnalités proposées, dans un premier temps, la base de données de cette plate-forme a été mobilisée pour gérer facilement des comptes d'utilisateur ainsi que des sauvegardes/récupérations des données.

I.4 Déroulement du projet

L'UP6 est organisée sous forme de Cours - Travaux Pratiques : 3h de Cours et 10h30 de Travaux Pratiques. Les deux cours programmés au début de l'UP6 sont destinés à présenter aux élèves quelques points suivants :

- Industrie de traitement de surface avec ses problématiques,
- Nécessité et obligation pour un industriel de traiter ses eaux usées,
- Objectif et déroulement de l'UP6,
- Présentation de l'outil de simulation.

Le projet est divisé en trois étapes principales :

- 1^{ère} étape : Les objectifs de cette première étape sont multiples. D'abord, les élèves apprennent à se servir du simulateur, proprement dit, et de la plate-forme de e-Learning *eMersion*. Concrètement, ils doivent savoir :
 - o choisir un réactif, ajuster des paramètres de régulation.
 - o sauvegarder/récupérer des configurations, sauvegarder des courbes.
 - o charger un fichier de données industrielles.

Ensuite, en gardant les valeurs de pH à l'entrée par défaut, ils sont amenés à faire une série de tests avec différents jeux de paramètres (choix de réactifs, paramètres de régulation). Pour chaque jeu de paramètres, il est demandé de sauvegarder la configuration (c'est-à-dire le jeu de paramètres utilisé), la courbe qui trace l'évolution des variables physiques (comme le pH ou le fonctionnement des vannes) ainsi que d'autres indicateurs de performance (comme le QN ou le coût). Ces résultats vont

permettre aux élèves de comprendre l'influence des paramètres du système. Parmi ces jeux de paramètres, les élèves doivent choisir entre 1 et 3 jeu(x) de paramètres qui sont, selon eux, le(s) plus intéressant(s). Ces jeux de paramètres seront candidats aux tests de la 2^{ème} étape.

- 2^{ème} étape : Elle consiste à tester le(s) jeu(x) de paramètres qui ont été retenus lors de la 1^{ère} étape avec des données industrielles. Les élèves vont se baser sur ces résultats pour retenir un jeu de paramètres. Il est à noter qu'il n'y a pas une solution unique. Chaque binôme est invité à proposer une solution qui est optimale selon les critères qui lui sont propres.
- 3^{ème} étape : Lors de cette étape, chaque binôme doit rédiger un rapport de 10 pages au plus, dans lequel, seront présentés :
 - o la démarche qui a été adoptée,
 - o le résultat des tests,
 - o les analyses sur de différents paramètres du système,
 - o la solution proposée ainsi que les argumentations.

A la rentrée 2007-2008, ont été apportés un certain nombre de changements sur le plan pédagogique. D'abord, il a été décidé de donner plus d'autonomie aux élèves. Les salles de cours sont réservées pour les créneaux horaires habituels et la présence d'un enseignant est partiellement assurée au début de chaque créneau. Cependant, les élèves n'ont pas d'obligation d'y assister. Grâce à une connexion permanente au serveur, les élèves choisissent eux-même quand ils souhaitent travailler.

I.5 Bilan du projet

I.5.1 Evaluation des rapports

Les notes accompagnées des commentaires sur les rapports sont indiqués dans le Tab. I.2. Sur l'ensemble, la qualité des rapports est satisfaisante, la moyenne du groupe est de 13.54 sur 20 pour un écart-type à 2.50. A l'exception du groupe 3, la plupart des binômes a saisi l'objectif de l'UP et a su adopter une démarche correcte. La Fig. I.2 in-

Groupe	Note	Commentaire
Groupe 1	11/20	Il manque des comparaisons et des résultats de simulation avec plusieurs dates. Certaines conclusions n'ont pas été justifiées.
Groupe 2	13/20	Le but n'est pas simplement d'étudier l'impact des paramètres, mais aussi de proposer un jeu de paramètres pour le système.
Groupe 3	10/20	Problème de compréhension de l'objectif de l'UP
Groupe 4	15/20	Bonne démarche, il serait préférable de montrer des tests avec des pH constants!
Groupe 5	11/20	Difficulté en français, difficile à juger la qualité du travail.
Groupe 6	15/20	Etude poussée sur le rôle de la consigne mais un peu légère sur le reste, et particulièrement sur le choix des réactifs.
Groupe 7	13/20	Démarche correcte, Raisonnement pas très clair.
Groupe 8	13/20	C'est correct sur l'ensemble. Il serait souhaitable de détailler un peu plus et d'avoir plus de dates simulées.
Groupe 9	17/20	Bonne démarche, bonne argumentation.
Groupe 10	18/20	Très bien, bonne démarche. Rapport de bonne qualité, Simulation de pannes.
Groupe 12	13/20	Plus de graphes pour les résultats, bonne analyse des paramètres.
Moyenne : 13.54/20, Ecart type : 2.50		

TAB. I.2 – Notes et commentaires sur les rapports de l'expérience en 2007

dique la répartition des notes des 11 groupes d'élèves. Nous observons qu'à partir des

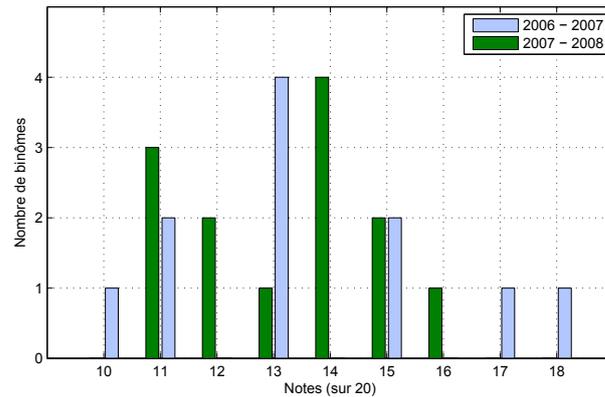


FIG. I.2 – Répartition des notes sur l'ensemble des binômes

premiers résultats de simulation, un bon travail d'analyse a été effectué. Dans la plupart des rapports, le rôle des paramètres de régulation a été identifié et expliqué avec clarté. Les enjeux économiques et environnementaux ont été saisis. Cela a permis la détermination du critère de performance, ainsi que des contraintes qui allaient intervenir dans le problème d'optimisation. Les binômes 9 et 10 ont rendu des rapports les plus proches de des objectifs que nous avons fixés.

Lors de la rentrée 2007-2008, la majorité des binômes a également su proposer une bonne démarche, mettre en évidence les influences de paramètres de régulation même si le résultat a légèrement baissé. Cela se traduit par une moyenne de 13.23/20 et l'absence des notes supérieures à 16/20. En effet, l'aspect environnemental a été traité uniquement avec la valeur du QN comme seul critère. En effet, il est possible d'obtenir des performances très proches avec différents couples de réactifs, dans ce cas là, tous les binômes ont adopté le choix définitif en se dirigeant systématiquement vers la solution la moins coûteuse. Or, il est à savoir que les éléments chimiques, même sans réel danger, sont appréciés à différents degrés par la nature. Les composantes chlorures sont mieux supportées par la nature que les sulfates par exemple.

Questions	1/4	2/4	3/4	4/4	Moyenne
1 - Avez-vous éprouvé de l'intérêt pour ce cours ?	0	9	4	2	2.5
2 - Les objectifs de ce cours ont - ils été clairement définis ?	3	7	3	2	2.3
3 - Le support papier vous a-t-il été utile ?	6	3	2	4	2.3
4 - De manière générale, selon vous, le simulateur est-il un bon outil pédagogique ?	0	6	7	2	2.7
5 - La présence de l'enseignant est-elle nécessaire ?	1	8	4	2	2.5
6 - L'interface du simulateur est-elle conviviale ?	1	4	9	1	2.7
7 - L'utilisation du simulateur a-t-elle été intuitive pour vous ?	2	2	9	2	2.7
8 - La performance du simulateur est-elle à la hauteur ?	5	4	6	0	2.1
9 - La base de données a-t-elle été utile ?	3	6	4	2	2.3

TAB. I.3 – Réponse des étudiants au questionnaire qui leur a été proposé après l'UP6 de l'année scolaire 2006 - 2007

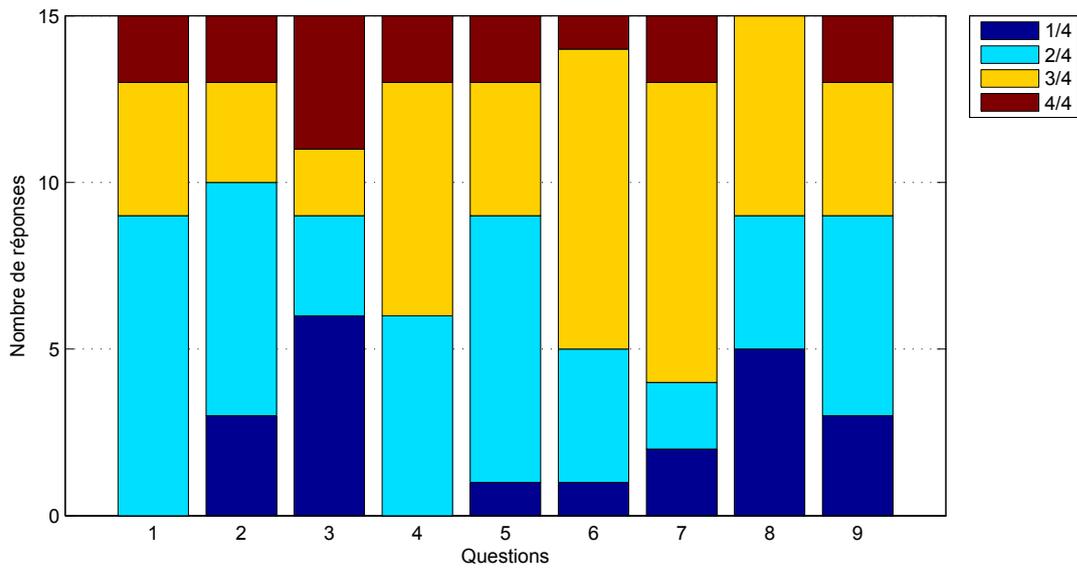


FIG. I.3 – Résultat retiré des 15 questionnaires retournés, rentrée 2006-2007

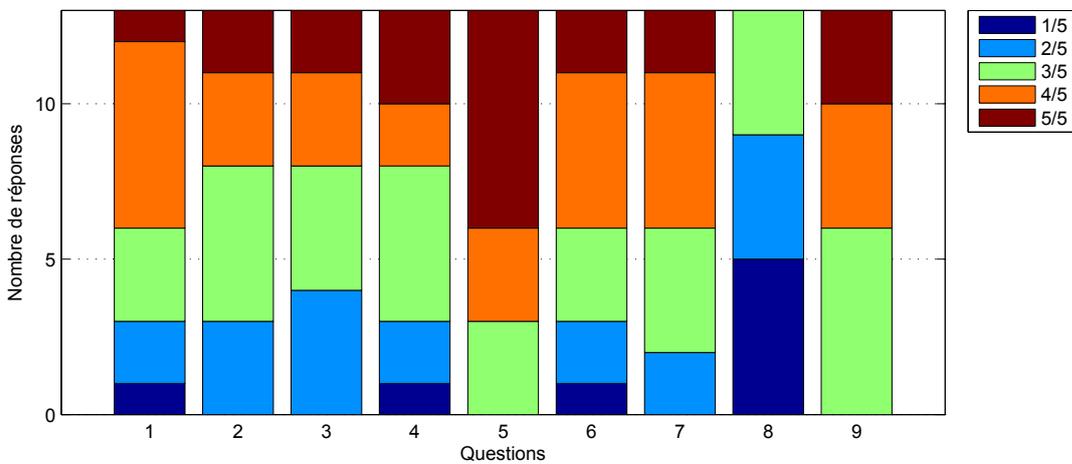


FIG. I.4 – Résultat retiré des 13 questionnaires retournés, rentrée 2007-2008

I.5.2 Bilan pédagogique du projet

A la fin de l'UP6, un questionnaire individuel a été soumis à l'ensemble des élèves ayant participé au projet. Les deux questionnaires proposés sont sensiblement les mêmes, la seule modification se situe au niveau de la question numéro 5, suite aux changements

Questions	1/5	2/5	3/5	4/5	5/5	Moyenne
1 - Avez-vous éprouvé de l'intérêt pour ce cours ?	1	2	3	6	1	3.31
2 - Les objectifs de ce cours ont - ils été clairement définis ?	0	3	5	3	2	3.31
3 - Les deux premières séances ont-elles été utiles à la compréhension du cours et à la prise en main de l'outil ?	0	4	4	3	2	3.23
4 - Le simulateur est-il un bon outil pédagogique ?	1	2	5	2	3	3.31
5 - Travailler de chez soi est-il un bon concept de pédagogie ?	0	0	3	3	7	4.31
6 - L'interface du simulateur est-elle conviviale ?	1	2	3	5	2	3.38
7 - L'utilisation du simulateur a-t-elle été intuitive pour vous ?	0	2	4	5	2	3.54
8 - La performance du simulateur est-elle à la hauteur ?	5	4	4	0	0	1.92
9 - La base de données a-t-elle été utile ?	0	0	6	4	3	3.77

TAB. I.4 – Réponse des étudiants au questionnaire qui leur a été proposé après l'UP6 de l'année scolaire 2007 - 2008

pédagogiques. Les informations retirées des questionnaires qui nous sont retournés sont détaillées dans le Tab. I.3 et la Fig. I.3 pour l'année scolaire 2006-2007 et dans le Tab. I.4

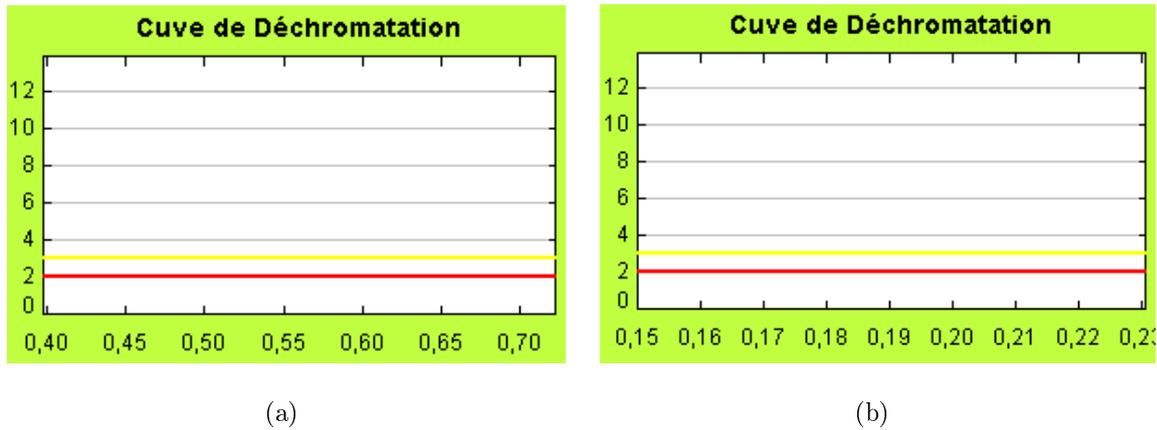


FIG. I.5 – Fenêtre d’affichage avec les nombres de points égaux à 120 (a.) et 30 (b.)

et la Fig. I.4.

– Sur l’UP6 :

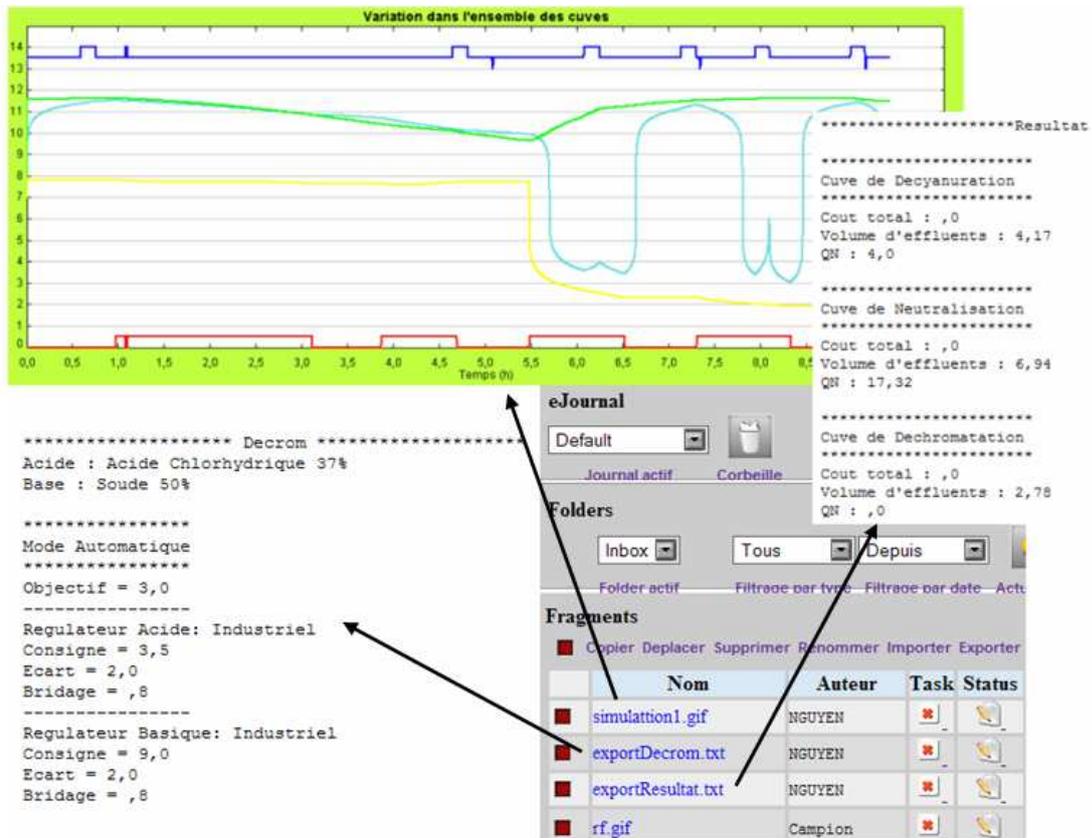


FIG. I.6 – Un exemple d’utilisation d’eJournal

-
- o La majorité des élèves a éprouvé de l'intérêt pour ce cours (2.5/4). Malgré l'utilisation du simulateur, le support papier reste toujours utile pour 40% d'élèves. Pour dix élèves sur quinze, les objectifs doivent être mieux définis. De plus, nous pouvons constater que la présence permanente de l'enseignant n'est pas nécessaire. Cela signifie qu'en améliorant la qualité des présentations au début du projet, nous pourrions effectivement envisager une vraie formation à distance dans le cadre de cet UP. Cet avis est approuvé par 10 élèves sur 15.
 - o Lors de la rentrée 2007-2008, l'intérêt des élèves pour ce cours est maintenu au même niveau (3.31/5). La compréhension des objectifs s'est légèrement améliorée (3.31/5). La plupart d'élèves éprouvent toujours la nécessité et l'utilité des deux premières séances (3.23/5). Les modifications pédagogiques sont plutôt bien accueillies par les élèves (4.31/5). Cela confirme le retour de la première expérience selon lequel la présence permanente d'un enseignant n'est pas tout à fait indispensable. Cependant, le maintien des créneaux horaires et la présence partielle d'un enseignement se justifient : d'une part, par la présence d'élèves lors de chaque créneau, d'autre part, par les suggestions que les élèves nous ont fait parvenir à travers le questionnaire.
 - o A la question "Quelles améliorations suggèreriez-vous sur l'organisation du cours ?", les réponses sont assez diverses. En effet, certains trouvent le travail demandé trop empirique en émettant le souhait d'avoir plus de contenu théorique, d'autres suggèrent, au contraire, d'être plus proche de la réalité. Plus concrètement, il a été suggéré de compléter le cours avec une visite de la chaîne d'épuration ou de filmer l'installation et d'intégrer la vidéo dans le simulateur. La dernière idée est particulièrement intéressante puisqu'il est souvent difficile d'obtenir l'autorisation auprès de l'industriel pour faire visiter un group de plus de 25 élèves.
 - Sur le simulateur et la plate-forme e-Learning *eMersion* :
 - o Les élèves n'ont pas éprouvé de difficultés particulières vis-à-vis des fonctionnalités offertes par le simulateur. Toutefois, une amélioration de l'interface graphique serait souhaitable.
 - o En 2007, la performance du simulateur en terme de vitesse de simulation s'est

révélée problématique. En effet, nous avons un nombre de variables relativement important à observer. Dans le développement du simulateur, il est possible de fixer la largeur de la fenêtre d'affichage, c'est-à-dire, le nombre de points à afficher pour chaque courbe qui trace l'évolution d'une variable d'état du système. Une trop grande valeur pour ce nombre provoque un ralentissement considérable du simulateur puisque plus le nombre de points à afficher est grand, plus le temps nécessaire aux calculs autres que ceux du modèle mathématique est important. Vers la fin du projet, il a été décidé de réduire le nombre de points à afficher à chaque pas de simulation. Concrètement, avec un nombre de points initialement égal à 120 (Fig. 1.5(a)), ce qui correspond à un intervalle de temps de 20 minutes de simulation, la vitesse de simulation est de 1h6' par minute. En réduisant ce nombre à 30 (Fig. 1.5(b)), nous avons atteint une vitesse de 2h12 par minute. Cela a donc permis de la multiplier par deux.

- o La motivation du choix pour la plate-forme *eMersion* a été confirmée par les élèves dès la première expérience. Ils ont apprécié la facilité offerte par la plate-forme dans la gestion des données comme les sauvegarde/chargement des fichiers de configuration ou la sauvegarde des résultats de simulation par exemple. Un exemple des fichiers qui ont été enregistrés sur la plate-forme est montré dans la Fig. I.6. Lors de la deuxième expérience, ces fonctionnalités ont été encore plus appréciées par les élèves puisqu'elles leur offrent plus de flexibilité et de mobilité dans la gestion des données.
- o Cependant, les élèves ont rencontré un problème répétitif. Pour les raisons inconnues, la plate-forme *eMersion* rejette toutes requêtes envoyées sur la base de données et il fallait redémarrer le serveur. Ce problème est particulièrement dérangeant pour les élèves lorsqu'il survient en soirée et en week-end puisque cette opération nécessite une présence physique sur place.

Chapitre 2

Exploitation des résultats de simulation du processus de rinçage

Il est bien entendu nécessaire de valider le modèle physique avec des mesures réelles mais nous pouvons, d'ores et déjà envisager quelques pistes d'exploitation, rendues possibles grâce aux résultats de simulation. D'abord, ils permettent de vérifier certaines hypothèses que nous avons avancées. Par exemple : dans le modèle comportemental, afin d'obtenir la nouvelle valeur de la concentration en \mathbf{M} dans le bain à la fin du régime transitoire (I.22), nous avons supposé que la cuve était homogène. Le résultat du modèle physique, présenté dans la Fig. I.14, nous démontre que cette hypothèse n'est pas justifiée. Cependant, il serait intéressant de comparer les deux modèles, ainsi que de déterminer l'erreur de l'un par rapport à l'autre. D'autres possibilités d'exploitation de ces résultats sont également envisageables, nous allons en présenter quelques unes maintenant.

II.1 Outil de prévision

La première idée est d'utiliser ce modèle comme un outil de prévision. En effet, nous avons un moyen d'estimer le temps d'alimentation (ou volume) nécessaire pour que la concentration en \mathbf{M} à la sortie soit inférieure ou égale à une valeur limite donnée. Prenons le cas de notre application numérique, les temps et volume d'eau nécessaires sont présentés dans le Tab. II.1. Le volume d'eau nécessaire à l'obtention d'une concentration limite peut

être déterminé à partir de la courbe présentée dans la Fig. 2.1(a).

Concentration limite (10^{-4} mol/l)	Temps d'injection (<i>mn</i>)	Volume d'eau à verser (m^3)
0.9	18.1	1.087
0.8	21	1.263
0.7	23.8	1.427
0.6	26.7	1.602
0.5	30.1	1.804
0.4	34.2	2.023
0.3	39.7	2.382
0.2	47.7	2.865
0.1	62.3	3.737

TAB. II.1 – Temps et volume nécessaires afin d'atteindre une valeur donnée pour la concentration en **M** à la sortie de la cuve

Dans la partie §I.5, nous avons vu que, pour un débit d'eau constant, la concentration en **M** dépend linéairement du volume d'eau injectée. Autrement dit, il est possible de considérer les valeurs limites comme des seuils de pourcentage par rapport à la concentration initiale dans la cuve. La Fig. 2.1(a) va se transformer en Fig. 2.1(b). Bien entendu, cette courbe est spécifique à une configuration donnée, qui est caractérisée par le niveau d'eau dans la cuve et le débit d'eau entrant.

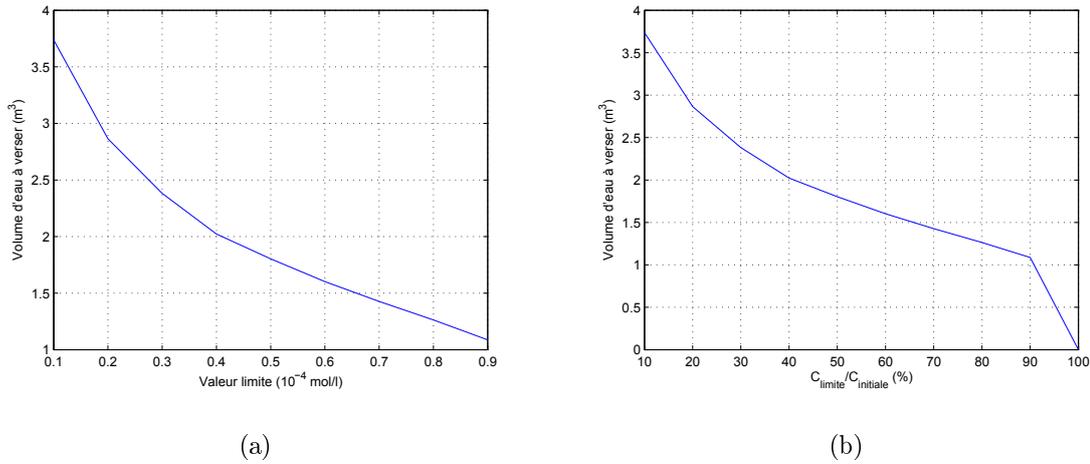
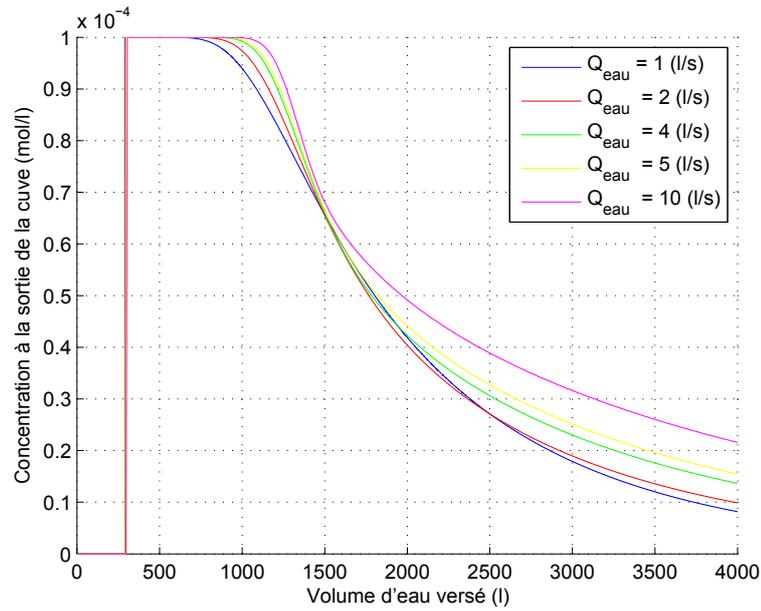


FIG. II.1 – Le volume d'eau nécessaire pour obtenir une concentration limite en **M** à la sortie de la cuve (a) et un rapport entre la concentration en **M** à la sortie de la cuve et la concentration initiale (b)

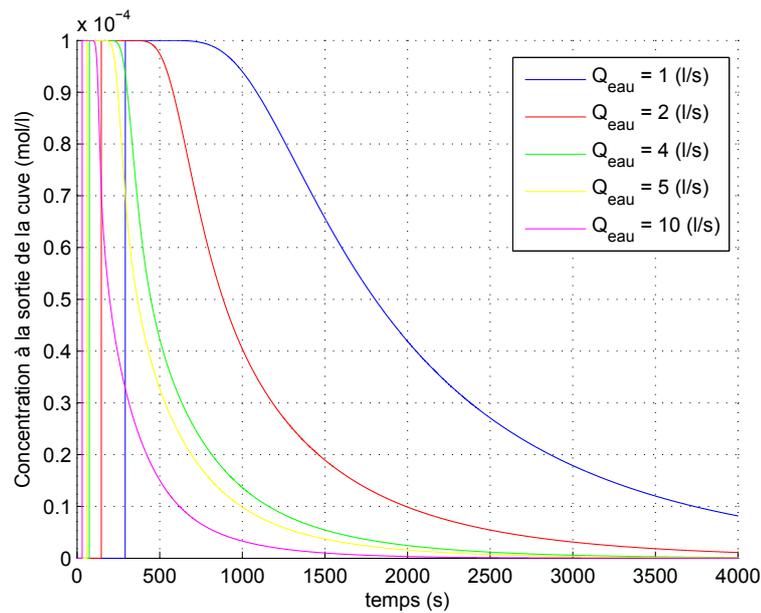
II.2 Outil de comparaison et d'optimisation de la production

Pour les mêmes niveaux d'eau et concentration en **M** au départ, les simulations avec différents débits d'eau ont été réalisées afin de comprendre leur impact sur l'évolution de la concentration à la sortie. Pour chaque débit, nous pouvons observer l'évolution de la concentration en **M** à la sortie en fonction du volume d'eau introduit (Fig. 2.2(a)) ou en fonction du temps (Fig. 2.2(b)).

Nous pouvons facilement constater que plus le débit est élevé, moins le temps nécessaire pour atteindre l'objectif sera important. Cependant, si nous nous intéressons au volume d'eau consommé dans chacun des cas, nous observons une surconsommation en eau provoquée par un débit élevé. Il s'agit d'un cas de figure très représentatif où tous les critères ne puissent être satisfaits en même temps. Même si cela nécessite un travail d'optimisation approfondi, mais ces premiers résultats permettent déjà d'avoir de meilleures compréhensions quantitatives sur le système. Nous allons effectuer ce travail d'optimisation dans le future.



(a)



(b)

FIG. II.2 – La concentration en M à la sortie de la cuve en fonction du débit d'eau introduit (a) et en fonction du temps (b)

Conclusion

Les efforts considérables ont été observées, ces dernières décennies, de la part de tous les acteurs de la société dans la prévention à la source contre la pollution. Les industriels ont une place particulière dans cette démarche collective d'une part à cause de forts impacts environnementaux dus à leurs activités, d'autre part pour leur rôle moteur dans la recherche et la mise en place des nouvelles technologies qui permettent de réduire l'impact des activités humaines sur l'environnement.

L'eau qui, depuis longtemps, est connue comme ressource indispensable à la vie prend une place à part. Il est non seulement nécessaire de limiter sa consommation, mais aussi très important de s'assurer que les eaux usées ne contiennent pas d'éléments toxiques, et qu'elles ne contaminent pas d'autres ressources comme les nappes aquatiques, les fleuves ou l'océan.

En étudiant une problématique de gestion des chaînes de production et de traitement des eaux usées dans l'industrie des traitements de surface, ces travaux de thèse se sont intéressés à un secteur industriel qui consomme une quantité d'eau et d'éléments chimiques importante et qui génère de grandes quantités d'effluents aqueux riches en espèces toxiques pour l'homme et l'environnement.

Les ouvrages existants proposent des études approfondies sur les aspects théoriques des nombreux processus présents dans un atelier de traitement de surface. Il est cependant difficile pour l'industriel d'exploiter ces connaissances dans l'optique d'optimiser ses procédés pour plusieurs raisons. D'abord, ces études traitent souvent de cas spécifiques pour une espèce ou un type d'installation donné. Ensuite, la compréhension de ces études nécessite un certain niveau de connaissances théoriques pluridisciplinaires. Enfin, la mise en application de ces résultats théoriques se doit dans le contexte industriel de passer par

un outil intuitif et facile à utiliser.

Dans le cadre cette thèse, nous avons engagé une étude théorique sur le processus de rinçage en cascade à contre courant et les processus de détoxification : déchromatation et décyanuration, pour arriver à l'objectif d'élaborer un outil de simulation qui pourra être utilisé aussi bien par l'industriel, que par d'autres utilisateurs dans de différents contextes.

Dans un premier temps, les études bibliographiques ont été nécessaires pour comprendre les mécanismes qui régissent sur le processus de rinçage et les processus de détoxification. Ainsi, ont pu être identifiés les principales étapes qui composent un cycle de fonctionnement du système de rinçage, ainsi que les phénomènes physiques qui s'y produisent. Une attention particulière a été portée à l'étape de remplissage des cuves à la fin de chaque passage de panier et au transfert de matière dû à l'écoulement de l'eau entre les cuves par débordement. La complexité des réactions redox a rapidement été identifiée comme principale difficulté pour l'étude sur les processus de détoxification. Cependant, les études bibliographiques ont permis de bien cibler les paramètres influents comme la concentration initiale des réactifs, le pH ou la présence de catalyseurs.

Des méthodologies adéquates ont pu être proposées à partir des résultats issus de cette première phase. Lors de la deuxième étape, il a été question d'utiliser à la fois des méthodes de modélisation théoriques et expérimentales, de coupler les modèles physiques et comportementaux, mais aussi de combiner les méthodes de résolution numérique.

Un modèle comportemental et un modèle physique ont pu être élaborés pour le transfert de matière lors de l'écoulement de l'eau entre les cuves de rinçage, nécessitant des hypothèses dont certaines ont pu être validées par le biais des expériences menées sur une ligne de production de notre partenaire industriel. Compte tenu des contraintes sur la performance de l'outil de simulation, nous avons jugé judicieux de coupler les méthodes des éléments finis et des différences finies dans la résolution des équations de Navier et de transport, nécessaire à l'élaboration du modèle physique.

Quant aux processus de détoxification, à cause de la complexité des réactions redox, il a été préférable de réaliser un plan d'expérience en faisant varier les paramètres du système dessus afin d'obtenir une base de données. Cette dernière nous a permis de construire un modèle comportemental qui exprime quantitativement l'impact de ces paramètres sur la

concentration des espèces surveillées, à savoir les cyanures libres ou le chrome hexavalent.

La troisième phase a rapidement pu être entamée avec le développement d'un outil de simulation. Il a été testé dans le cadre des formations proposées par le Centre SITE à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Grâce au retour des apprenants ayant participé à cette formation, cet outil a pu être considérablement amélioré en termes d'efficacité et d'ergonomie. Cette première expérience est très encourageante puisque les élèves ont totalement adhéré à l'outil pour ses intérêts scientifique et pédagogique. Ceci nous incite à la renouveler et à l'élargir vers d'autres publics comme celui de la formation continue en entreprise par exemple. Ce simulateur sera également très utile dans le cadre des campagnes de sensibilisation à la sécurité ou de vulgarisation scientifique auprès du grand public.

Cependant, certaines limites ont été relevées et ceci nous a donné quelques idées sur les pistes de travail à approfondir : la première consiste à enrichir la base de données expérimentales pour les réactions redox avec l'utilisation d'autres réactifs comme le fer Fe(II) dans la déchromatation par exemple ou d'autres catalyseurs comme le cuivre Cu(II) dans la décyanuration. Il sera également intéressant d'étudier le cas où plusieurs catalyseurs sont présents dans le réacteur et de pister d'éventuelles influences des uns sur les autres. Ceci permettrait de s'affranchir de la condition sur l'unicité des catalyseurs présents et d'appliquer ainsi le modèle à de cas plus génériques. La deuxième piste consiste à valider le modèle physique du processus de rinçage grâce aux nouvelles expérimentations sur la chaîne de rinçage. Il sera question de vérifier les hypothèses avancées comme celle sur l'homogénéité des cuves ou celle sur le passage du régime transitoire au permanent. Une fois validé, le modèle physique permettra de simuler les différents cas fonctionnels du système de rinçage avec précision et de caler les paramètres du modèle comportemental qui est, lui, moins précis mais plus facile à manipuler dans un travail d'optimisation.

En plus des résultats déjà obtenus, ces futurs travaux serviront de base de réflexion à l'élaboration d'un outil d'optimisation global. Avec cet outil, nous avons l'ambition de couvrir l'ensemble des processus utilisés dans un atelier de traitement de surface et de donner aux gestionnaires la possibilité de simuler non seulement tout le flux de production mais aussi les processus de détoxification en fin de ligne. Ainsi, l'industriel sera

en mesure d'optimiser la productivité tout en limitant le coût financier et l'impact sur l'environnement.

Annexe

Annexe A

Annexe A

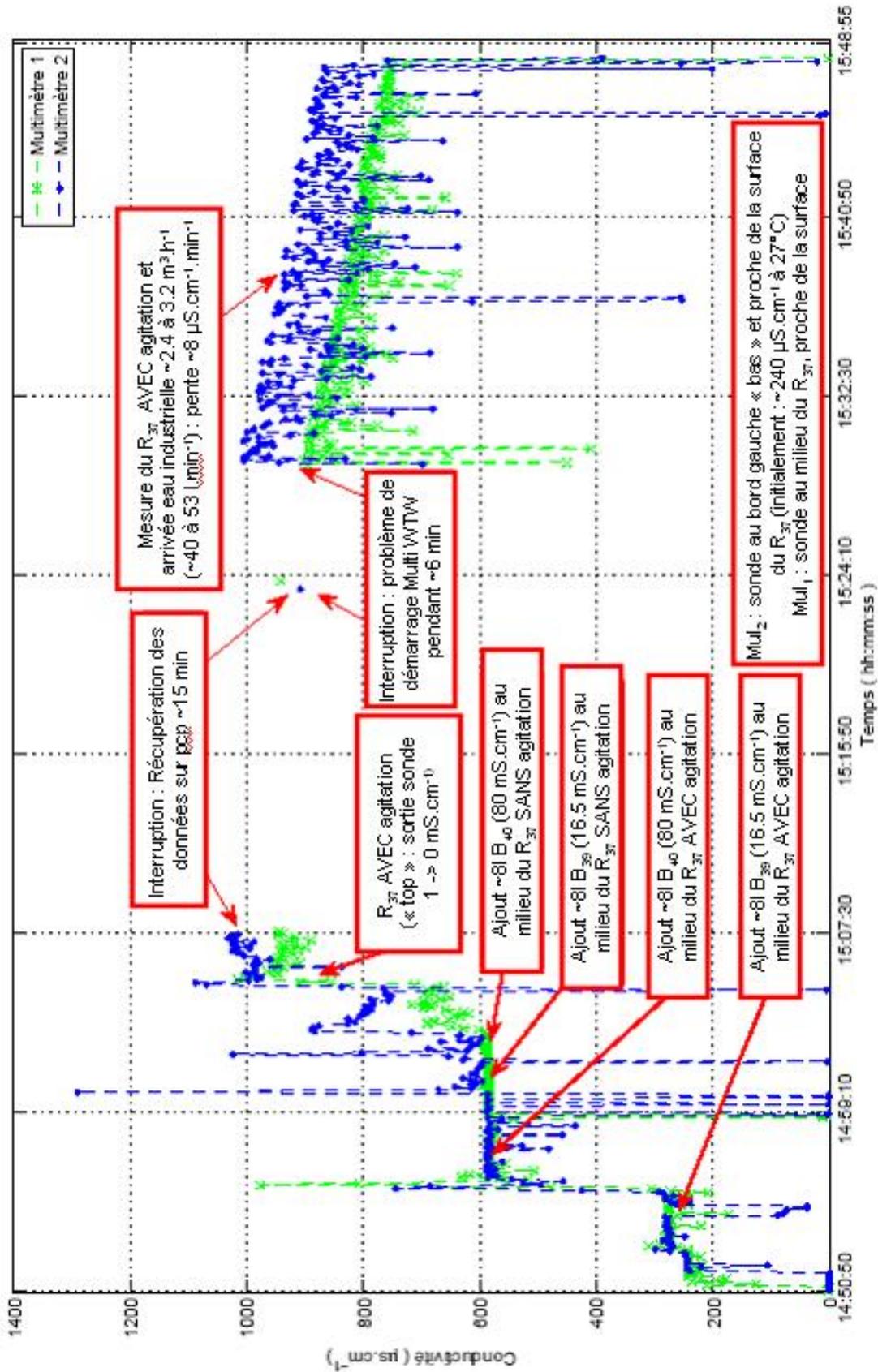


FIG. .1 – L'ensemble des mesures acquises le 31-Oct-2006



FIG. .2 – L'ensemble des "bains de dégraissage lessiviel alcalin" et des trois rinçages en cascade



FIG. .3 – Le bain de rinçage B_2 avec mélangeur en marche



FIG. .4 – Multimètre WTW 340i

Annexe B

Annexe B

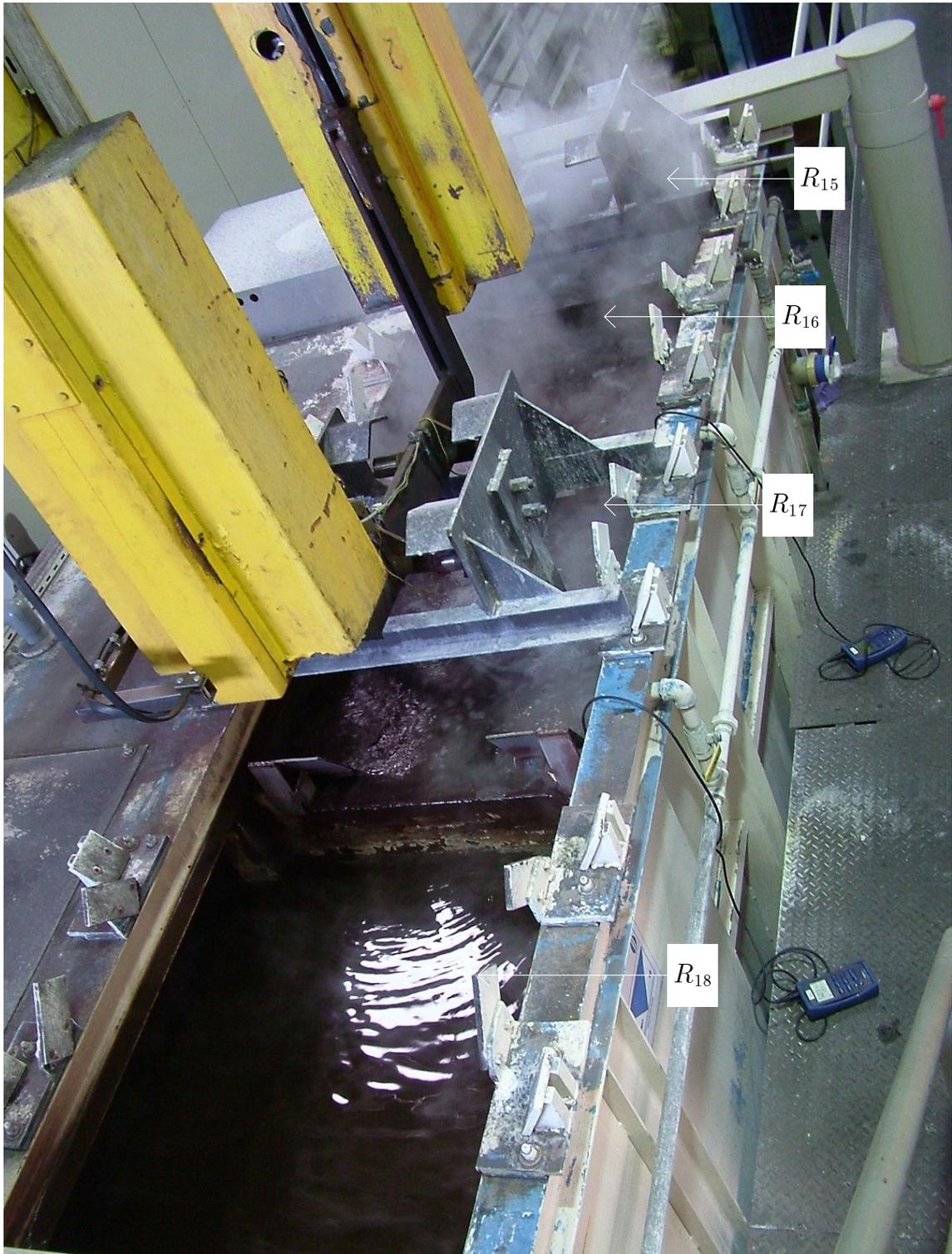


FIG. .1 – Système composé de 4 rinçages

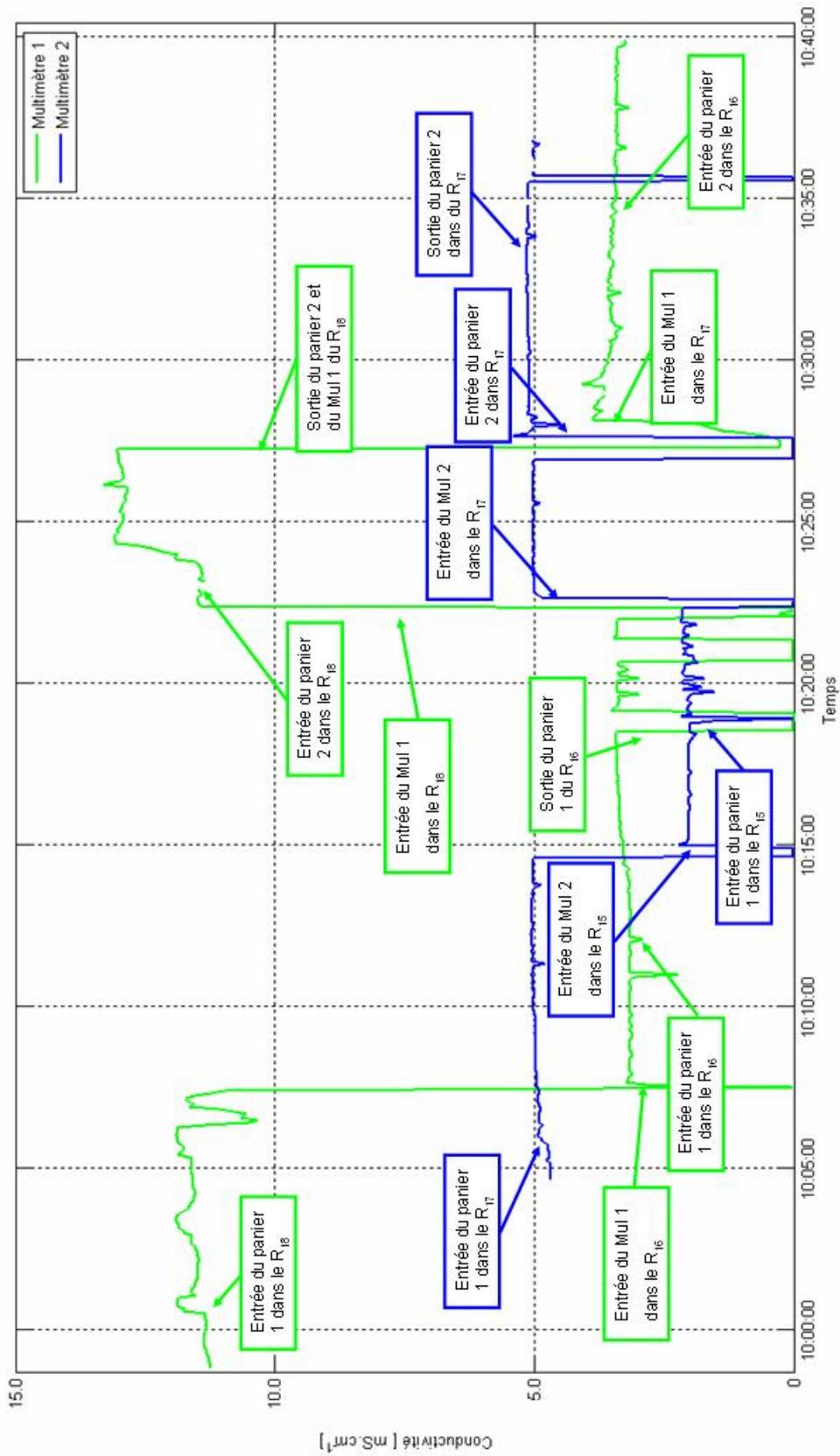


FIG. .2 – Mesure de la conductivité pendant la première série d'expériences

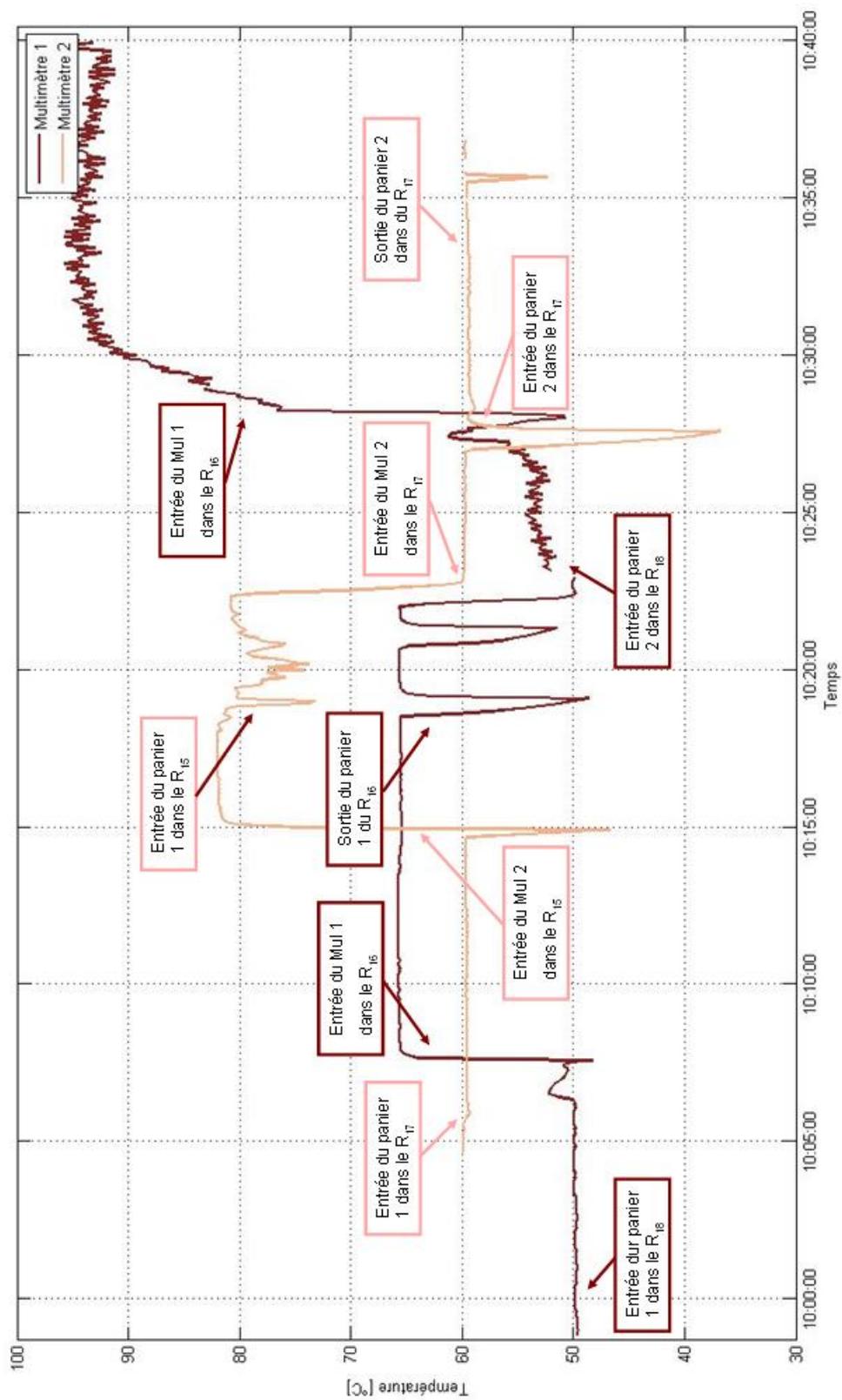


FIG. .3 – Mesure de la température pendant la première série d'expériences

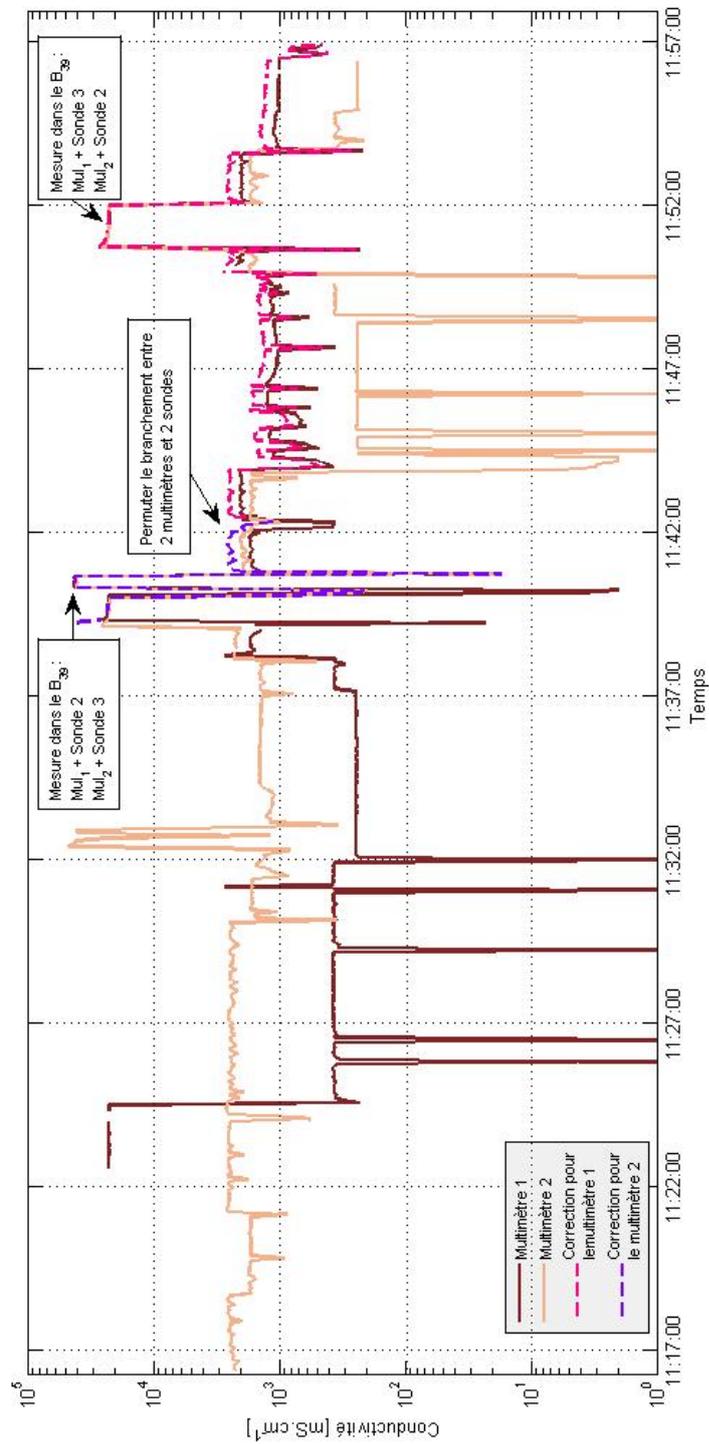


FIG. .4 – Mesure de la conductivité pendant la deuxième série d’expériences et la série de tests

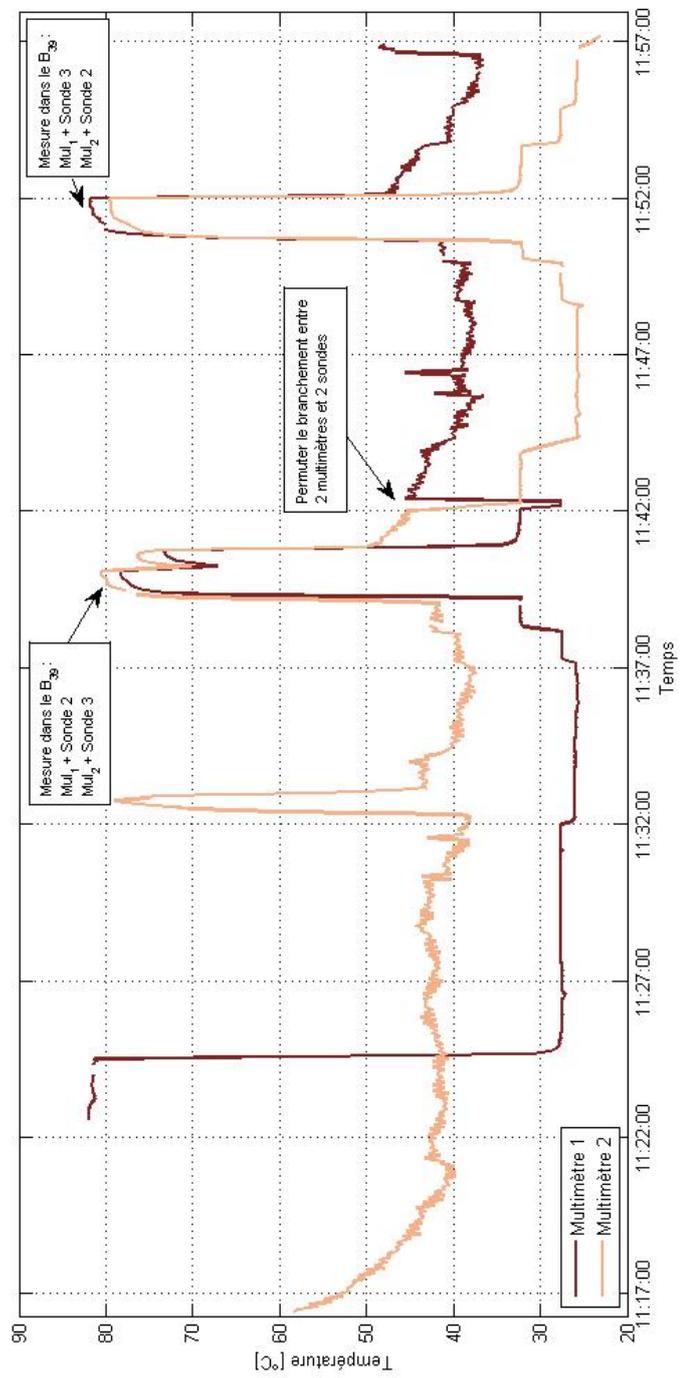


FIG. .5 – Mesure de la température pendant la deuxième série d'expériences et la série de tests

Annexe C

Annexe C

.1 Calcul de la teneur en NaOH et de l'incertitude sur le résultat

L'incertitude sur les matériels utilisés est :

- Balance : $\pm 10^{-4}$ g
- Fiole de 100 mL : ± 0.1 mL
- Pipette de 50 mL : ± 0.05 ml
- Pipette de 10 ml : ± 0.02 ml
- Burette : ± 0.025 ml

Il est à rappeler que :

- M_{NaOH} [g.mol⁻¹] : masse molaire de NaOH
- M_{HCl} [g.mol⁻¹] : = 36.46, masse molaire de HCl
- V_{p10} [ml] : = 10, volume prélevé avec la pipette de 10 ml
- V_{p50} [ml] : = 50, volume prélevé avec la pipette de 50 ml
- V_{f100} [ml] : = 100, volume obtenu avec la fiole jaugée de 100 ml
- m_{sel} [g] : masse du sel fondu utilisé pour le titrage
- m_{NaOH} [g] : masse de NaOH contenu dans la solution du sel fondu utilisé pour titrage
- [NaOH] [M] : concentration en NaOH de la solution du sel fondu
- [HCl]₀ [M] : concentration de la solution de HCl concentrée

- [HCl] [M] : concentration de la solution de HCl diluée et utilisée pour le titrage
- V_{HCl} [ml] : volume de HCl nécessaire pour atteindre l'équivalence lors du titrage
- V_{NaOH} [ml] : volume de la solution du sel fondu utilisé pour titrage
- $\%m_{\text{NaOH}}$ [%] : teneur en NaOH du sel fondu

A l'équivalence, nous avons :

$$[\text{NaOH}] = \frac{[\text{HCl}] * V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} \quad (.1)$$

avec

$$[\text{HCl}] = \frac{[\text{HCl}]_0 * V_{\text{p10}}}{V_{\text{f100}}} \quad (.2)$$

Donc :

$$[\text{NaOH}] = \frac{[\text{HCl}]_0 * V_{\text{p10}} * V_{\text{HCl}}}{V_{\text{f100}} * V_{\text{p50}}} \quad (.3)$$

$$m_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] * M_{\text{NaOH}} * V_{\text{f100}} \quad (.4)$$

Le teneur en NaOH du sel fondu est donné par :

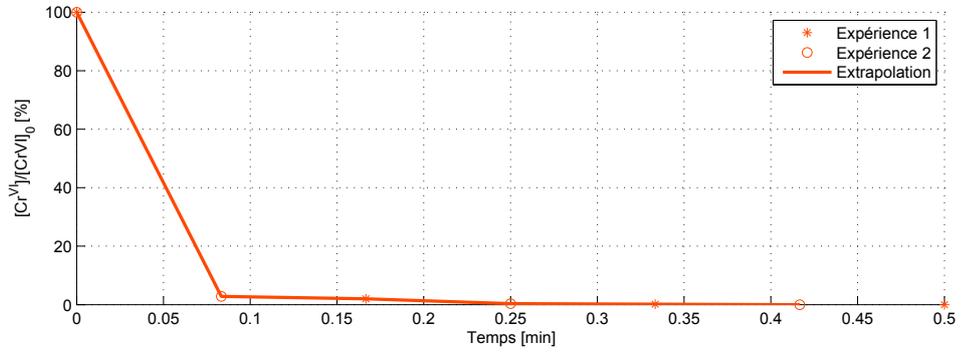
$$\begin{aligned} \%m_{\text{NaOH}} &= \frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{sel}}} = \frac{[\text{NaOH}] * M_{\text{NaOH}} * V_{\text{f100}}}{m_{\text{sel}}} \\ &= \frac{[\text{HCl}]_0 * V_{\text{p10}} * V_{\text{HCl}} * M_{\text{NaOH}} * V_{\text{f100}}}{V_{\text{f100}} * V_{\text{p50}} * m_{\text{sel}}} \end{aligned} \quad (.5)$$

D'où l'incertitude relative :

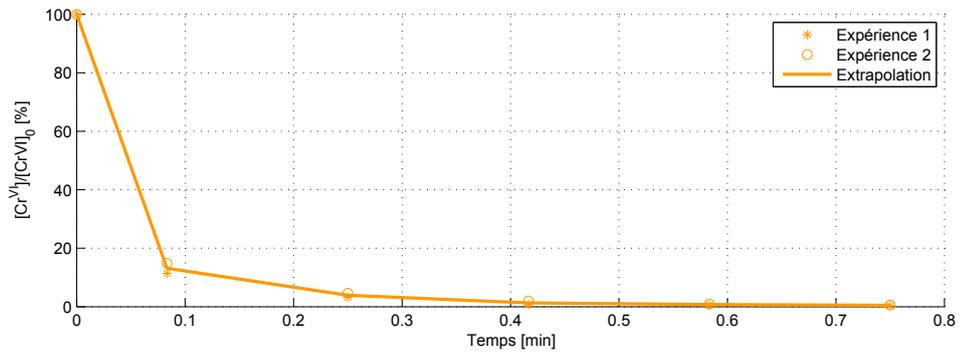
$$\frac{\Delta \%m_{\text{NaOH}}}{\%m_{\text{NaOH}}} = \frac{\Delta V_{\text{p10}}}{V_{\text{p10}}} + \frac{\Delta V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} + 2 \frac{\Delta V_{\text{f100}}}{V_{\text{f100}}} + \frac{\Delta V_{\text{p50}}}{V_{\text{p50}}} + \frac{\Delta m_{\text{sel}}}{m_{\text{sel}}} \quad (.6)$$

Annexe D

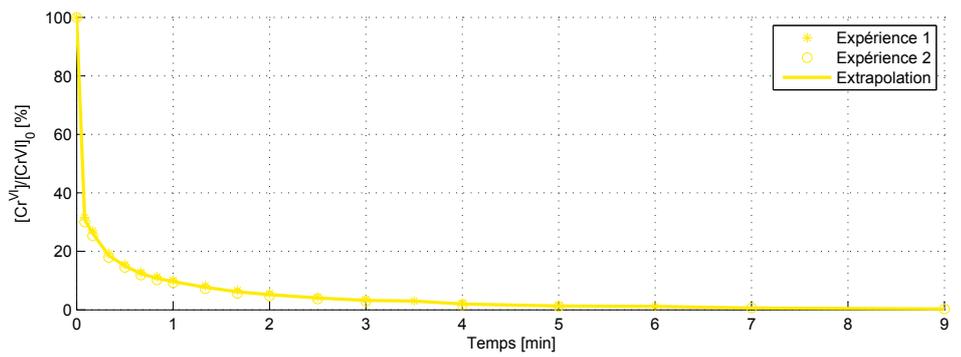
Annexe D



(a) pH = 2

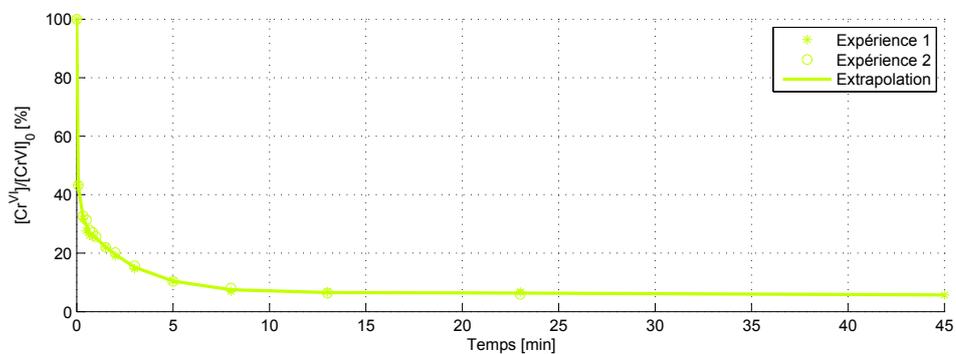


(b) pH = 2.5

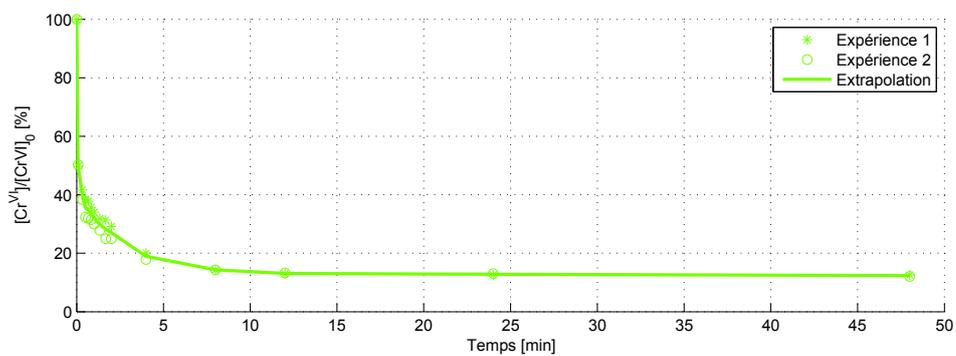


(c) pH = 3

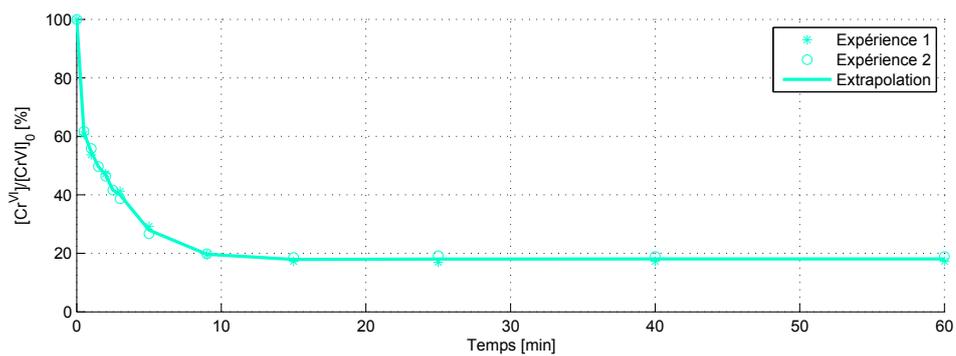
FIG. .1 – Rapport initial = 5, pH initial = 2 (a), 2.5 (b), 3 (c)



(d) pH = 3.5

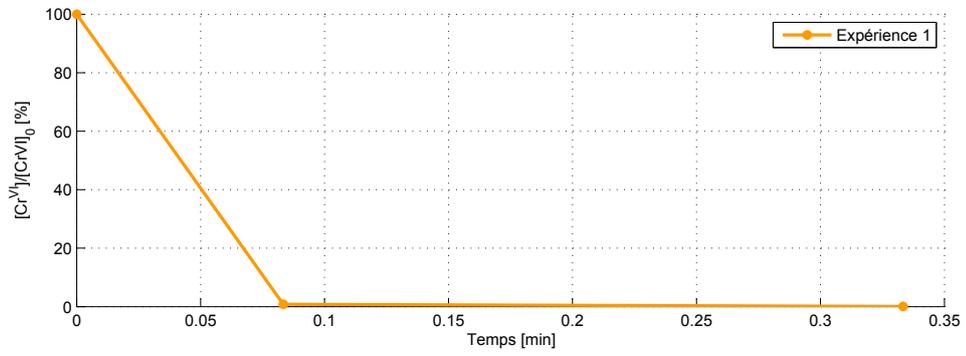


(e) pH = 4

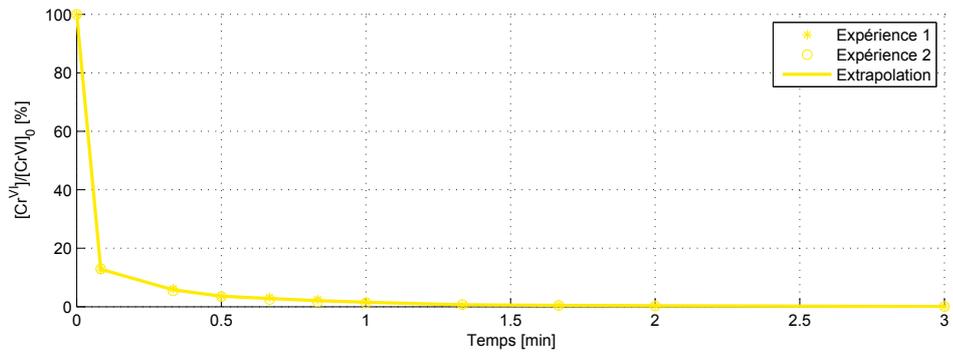


(f) pH = 6

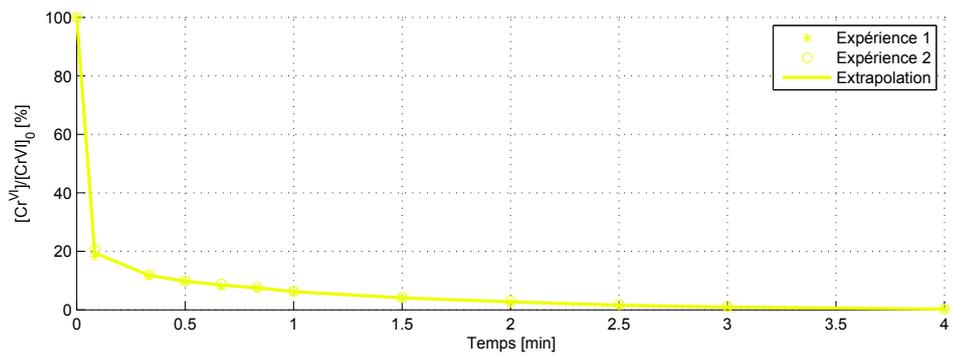
FIG. .1 – Rapport initial = 5, pH initial = 3.5 (d), 4 (e), 6 (f)



(a) pH = 2.5

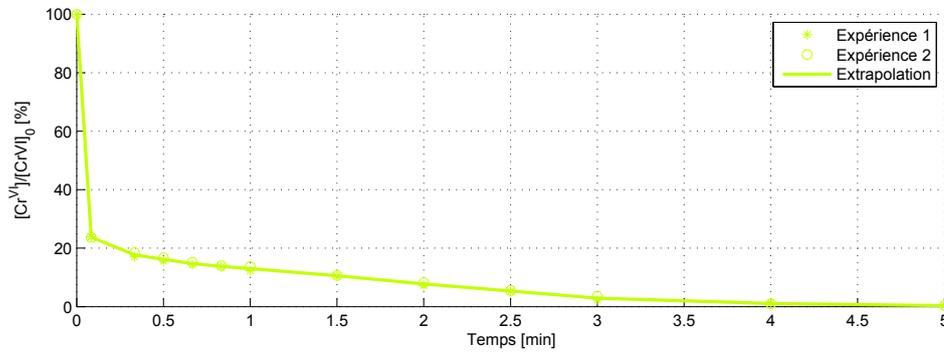


(b) pH = 3

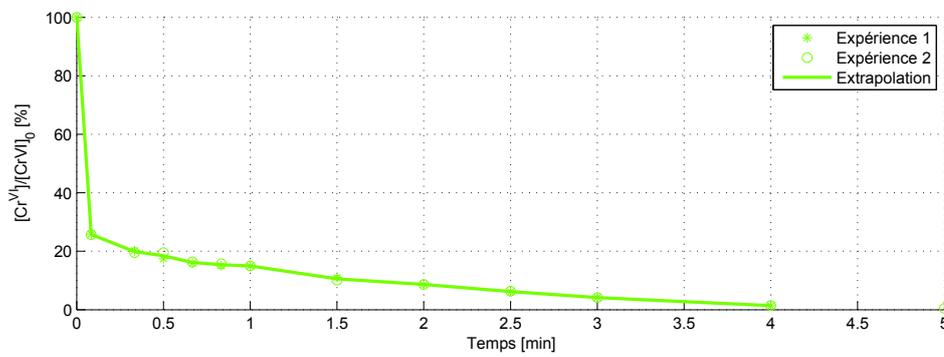


(c) pH = 3.25

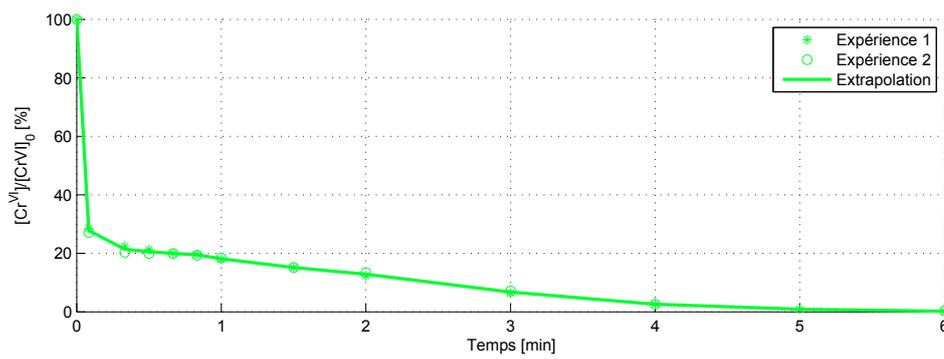
FIG. .2 – Rapport initial = 7.5, pH initial = 2.5 (a), 3 (b), 3.25 (c)



(d) pH = 3.5

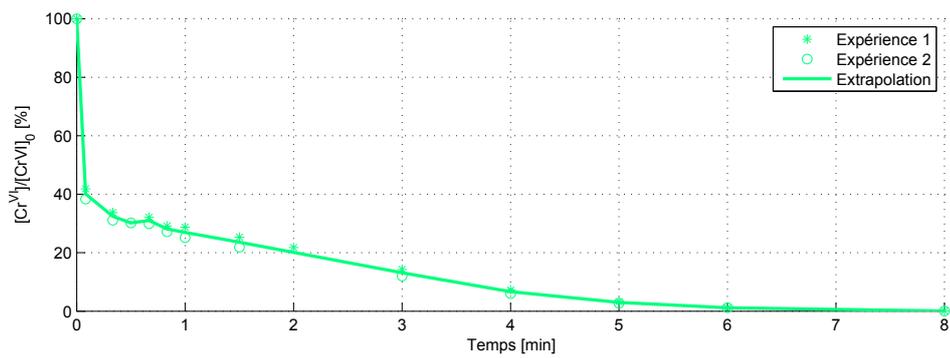


(e) pH = 4

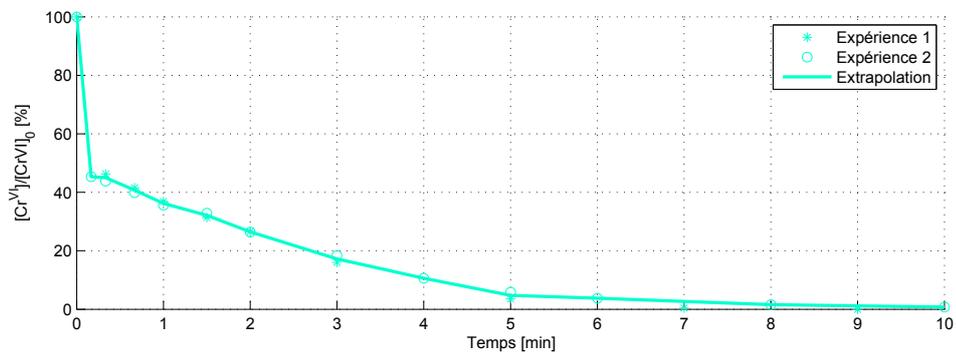


(f) pH = 5

FIG. .2 – Rapport initial = 7.5, pH initial = 3.5 (d), 4 (e), 5 (f)



(g) pH = 5.5



(h) pH = 6

FIG. .2 – Rapport initial = 7.5, pH initial = 5.5, (g)6 (h)

Annexe E

Annexe E

Objectif : Application d'un outil de simulation et de e-Learning pour l'optimisation du fonctionnement d'une station d'épuration des eaux usées industrielles.

- 1^{ère} étape :
 - Objectifs :
 - Se familiariser avec le simulateur et la plate-forme de e-Learning eMersion
 - Savoir :
 - choisir un réactif, régler des paramètres de régulation.
 - sauvegarder/récupérer des configurations, sauvegarder des courbes.
 - charger un fichier de données industrielles.
 - Comprendre le rôle des différents paramètres.
 - Utiliser les valeurs de pH à l'entrée par défaut, tester les jeux de paramètres (choix de réactifs, paramètres de régulation)
 - Pour chaque jeu de paramètres, sauvegarder la configuration + courbe (sur la plateforme eMersion) avec de noms explicites (correspondant aux groupes d'élèves). + noter le résultat (QN, coût...)
 - Sélectionner (selon critères propres aux utilisateurs) 1 – 3 jeu(x) de paramètres qui seront candidat(s) à la 2eme étape.
- 2^{ème} étape :
 - Tester ces jeux de paramètres avec des données industrielles :
 - Sauvegarder toutes les courbes avec de noms explicites.
 - Noter des résultats (comme précédemment).
 - Faire une deuxième sélection pour avoir un jeu de paramètres qui, selon vous, est optimal. (Rappel : Il n'y a pas LA solution, L'essentiel est de motiver et expliquer son choix)
- 3^{ème} étape :
 - Rédiger un rapport (par binôme) de 10 pages au plus, dans lequel, seront présentés :
 - la démarche,
 - les analyses,
 - les figures pertinentes et résultats chiffrés, motivés et expliqués.
 - A noter : aucune affirmation non justifiée sera prise en compte. Il est inutile de redire du cours. Toutes remarques, appréciations personnelles sur le cours et/ou le simulateur seront demandées dans un questionnaire à part.

Bibliographie

- [AB93] H.M. Kohler A. Bonan, L.A. Texeira. Kinetics of the oxidation of free and copper cyanides in aqueous solutions with hydrogen peroxide. *Treatment and Minimization of Wastes*, pages 357–367, 1993.
- [Arr85] Arrêté. **Arrêté du 26 Septembre 1985** relatif aux ateliers de traitement de surfaces, 1985.
- [Arr06] Arrêté. **Arrêté du 30 Juin 2006** relatif aux ateliers de traitement de surfaces, 2006.
- [Bar98] J.-C. Bara. *Traitement de surface, Environnement et compétitivité*. Editions Eyrolles, 1998.
- [BD96a] Alan T. Stone Baolin Deng. Surface-catalyzed chromium (vi) reduction : Reactivity comparaisons of different organic reductants and different oxide surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 30 :2484–2494, 1996.
- [BD96b] Alan T. Stone Baolin Deng. Surface-catalyzed chromium(vi) reduction : Tio2-crvi- mandelic acid system. *Environ. Sci. Technol.*, 30 :463–472, 1996.
- [CJ92] U. Lindaur C.A. Johnson, I. Sigg. à chercher !!! *Limnol. oceanogr.*, 37 :315–321, 1992.
- [Déc77] Décret. **Décret n°77-1133 du 21 Septembre 1977** modifié pris pour l'application de la loi n°76-663 du juillet 1976, jo du 8 octobre 1977, 1977.
- [DS97] P.G. Chan D.L. Sedlak. Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 :2185–2191, 1997.
- [EPF] EPFL. <http://lawwww.epfl.ch/page13172.html>.

- [FG04] B. Leckner F. Ghirelli. Transport equation for the local residence time of fluid. *Chemical Engineering Science*, 59 :513–523, 2004.
- [FH05] A. Le-Hyari F. Hecht, O. Pironneau. *FreeFem++*. Laboratoire Jacques-Louis Lions, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [FR91] A.C.M. Bourg F.C. Richard. Aquous geochemistry of chromium : a review. *Water Research*, 25 :807–816, 1991.
- [Gar69] Jr.W.C. Gardiner. *Rates and Mechanisms of chemical reactions*. The Benjamin/Cummings Publishing Co, Menlo Park, CA., 1969.
- [GC84] G. Cardillo G. Cainelli. *Chromium Oxidations in Organic Chemistry*. Springer-Verlag New York, Inc, 1984.
- [IB97] S.J. Hug I.J. Buerge. Kinetics and pH dependance of Chromium(VI) reduction by Iron(II). *Environ. Sci. Technol.*, 31 :1426–1432, 1997.
- [Jam94] B.R. James. à chercher!!! *J. Environ. Q.*, 23 :227–233, 1994.
- [JdL99] H. Gaillard J. de Laat. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(iii) in homogenous aqueous solution : Mechanism and kinetic modeling. *Environmental Science & Technology*, 33 :2726–2732, 1999.
- [Kol02] O. Kolditz. *Computational Methods in Environmental Fluid*. Masson, 2002.
- [LA94] J.A. Davis L.D. Anderson, D.B. kent. Batch experiments characterizing the reduction of Cr(VI) using suboxic material from a mildly reducing sand and gravel aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 28 :178–185, 1994.
- [Lac97] Lacourcelle. *Traité de galvanoplastie*. Galvano Edition, 1997.
- [Laf99] V. Laforest. *Technologies propres. Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface*. 1999.
- [LE88] D. Rai L.E. Eary. Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous iron. *Environ. Sci. Technol.*, 22 :972–977, 1988.
- [LE91] D. Rai L.E. Eary. Chromate reduction by subsurface soils under acidic conditions. *Soil Aci. Soc. Am. J.*, 55 :676–683, 1991.

-
- [Loi76] Loi. **Loi n°76-663 du Juillet 1976** modifié relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, jo du 20 juillet 1976, 1976.
- [ME03] MET.-EDD. *Wastewater Engineering, Treatment and Reuse*. McGraw-Hill, 2003.
- [MP97] L. Campanella M. Pettine, L. D'Ottone. The reduction of Cr(IV) by iron(ii) in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 :1509–1519, 1997.
- [MS96] H.S. Mazhar M.M. Selim, M.K. El-Aiashi. Decomposition of H₂O₂ over manganese-chromium oxide catalyst in aqueous and alkaline solutions. *Materials Letters*, pages 417–421, 1996.
- [MS01] I. Han M.A. Schlautman. Effects on pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous system. *Water Research*, 35 :1, 2001.
- [Nar05] C. Narce. *Système interactif d'aide à la décision pour la supervision et à la formation environnementales appliquées aux entreprises traitement de surface*. PhD thesis, Ecole des Mines de Saint-Etienne, France, 2005.
- [Rie97] M. Rieutord. *Une introduction à la dynamique des fluides*. Masson, 1997.
- [Roc96] C. Rochaix. *Electrochimie, Thermodynamique-Cinétique*. Editions Nathan, 1996.
- [SES06] SESSI. *Enquête annuelle d'entreprise 2006*. 2006.
- [SK94] M.M. Wilkens S. Krishnamurthy. Environmental chemistry on chromium. *NorthEastern Geol.*, 16 :14–17, 1994.
- [Ste64] R. Stewart. *Oxidation Mechanisms. Applications to Organic Chemistry*. W.A. Benjamin, Inc., 1964.
- [VC06] T.V. Choudhary V.R. Choudhary, C. Samanta. Factors influencing decomposition of H₂O₂ over supported Pd catalyst in aqueous medium. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, pages 115–120, 2006.

- [VHN06] K. Szafnicki V.-H. Nguyen, C. Narce. Simulator of an industrial wastewater treatment process in easy java. *in ACE'06 - The 7th Symposium on Advances in Control Education, Madrid, Spain, 2006.*
- [VHN07] K. Szafnicki V.-H. Nguyen, C. Narce. E-learning and resource sharing using a chemical process simulator applied in engineering education - a feedback. *in ICEE 2007 - International Conference on Engineering Education, Coimbra, Portugal, 2007.*
- [Wan05] J. Wang. Rapport de stage. Technical report, SITE, EMSE, 2005.
- [Wes49] F.H. Westheimer. *Chemi. Rev.*, 45 :419–451, 1949.
- [WTW02] WTW. *Manual d'utilisation du Multi 340i*, 2002.
- [YL88] I. Epstein Y. Lou, K. Kustin. Kinetics and mechanism of H₂O₂ Decomposition catalyzed by Cu²⁺ in alkaline. *Inorganic Chemistry*, 27 :2489–2496, 1988.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 545 SGE

Viêt-Hai NGUYEN

Formation Interactive, expérimentation à distance, partage des ressources.
Application : Automatique et Ingénierie de l'Environnement.

Speciality: Sciences for Environment.

Keywords: Interactive formation, Experience in distance, forecasting tool.

Abstract:

The surface treatments industry uses a lot of complex processes and toxic substances. It subjects to different regulations which are strict and limiting quantities of rejected pollutants in the nature. It is always difficult for industrials to comply to these regulations because of a more and more cutthroat competition.

Thereof, this economic sector is naturally considered as a rich suggestion box for researchers. The diversity of used processes asks competences, knowledge and approaches from different fields.

In the frame of this thesis, our works have focused on the rinsing system and the wastewater detoxication plants: decyanidation and dechrommation. Thanks to different approaches, these processes have been modeled and a simulation tool has been developed. Such a tool could answer to a lot of needs. It will be possible for industrials to optimize processes in taking into account different factors as cost, productivity as well as environmental impacts. In the engineering formation, it will be easier for students to understand how industrial processes work and to familiarize with industrial constraints.

École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne

N° d'ordre : 545 SGE

Viêt-Hai NGUYEN

Formation Interactive, expérimentation à distance, partage des ressources.
Application : Automatique et Ingénierie de l'Environnement.

Spécialité: Sciences pour l'Environnement.

Mots clefs : Formation interactive, expérimentation à distance, outil prévisionnel.

Résumé :

L'industrie des traitements de surface fait intervenir de nombreux processus complexes. De plus, elle est soumise aux dispositions des nombreux textes de loi dans le domaine environnemental. S'ajoutent à cela, les contraintes économiques imposées par la concurrence qui, dans la majorité des cas, s'opposent aux efforts de l'industriel de mettre en application ces textes de loi.

En conséquence, ce secteur économique est naturellement considéré comme une boîte à questions très riche pour les scientifiques. A l'image de la diversité des processus utilisés, ces questions sont très diverses et variées. Elles nécessitent les compétences, les connaissances et les approches des chercheurs venant de différents horizons comme la physique, la chimie, la thermodynamique ou encore l'automatique.

Les deux points que nous souhaitons aborder dans le cadre de cette thèse sont : la modélisation d'un système de rinçage et celle des processus de traitements des eaux usées à la sortie de la chaîne de production.

L'intérêt et l'originalité de ce travail se situent dans la diversité des approches proposées. Le couplage des études théoriques avec les expériences au laboratoire ou sur le terrain, des modèles physiques et expérimentaux a permis de modéliser ces processus malgré leur complexité. Ces modèles servent, ensuite, au développement d'un outil de simulation qui peut être utilisé comme un outil pédagogique ou un outil d'optimisation auprès des industriels.

II.2.1 Entraînement et Sortie du panier d'un bain de traitement ou de rinçage

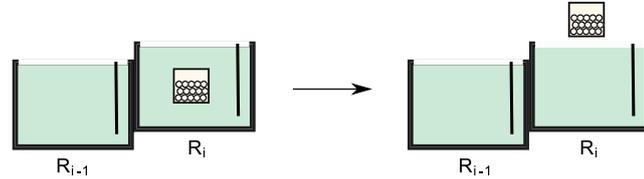


FIG. II.3 – Sortie du panier d'un bain de rinçage

Lors de la sortie d'un panier d'un bain de traitement B ou d'une cuve de rinçage R_i (Fig. II.3), malgré l'égouttage, il y a toujours un film de liquide qui reste sur la surface de la pièce. Appelé l'*entraînement* et noté e , il est caractérisé par son volume V_e et sa concentration molaire en \mathbf{M} , notée C_e [mol.l⁻¹]. C_e dépend de la composition du liquide qui entoure la pièce juste avant sa sortie. Le volume V_e , quant à lui, dépend de plusieurs facteurs comme la forme des pièces (une pièce de forme concave entraîne un volume plus important qu'une pièce de forme convexe), le type de portant ou la viscosité du liquide (V_e est plus grand lorsque le liquide est plus visqueux), le temps d'égouttage. Il est à préciser que V_e peut être donné en litres par mètre carré de surface traitée [l.m⁻²] ou en litre par heure [l.h⁻¹]. Ces deux types d'unité sont respectivement utilisés en cas de rinçage discontinu et de rinçage continu. A cause de ces nombreux facteurs, il est difficile de réaliser un modèle physique permettant d'obtenir une expression analytique caractérisant le volume d'entraînement. Dans la pratique, ce volume peut être déterminé expérimentalement par la méthode suivante [Laf99] :

- Soient deux cuves I et II qui :
 - o Contiennent respectivement deux volumes V_I et V_{II} ,
 - o Sont homogènes avec deux concentrations en \mathbf{M} respectivement égales à C_I et C_{II} .
- En sortant de la cuve I , la pièce a un entraînement caractérisé par $C_e = C_I$ et V_e qui reste à déterminer.
- Lors de l'entrée de la pièce dans la cuve II , nous allons attendre "«suffisamment»"

longtemps pour que l'homogénéité soit rétablie. La nouvelle concentration de la cuve II (notée C'_{II} ⁵) peut être mesurée.

– Notons S [m²] la surface de la pièce, V_e [l.m⁻²] peut être déterminé par :

$$V_e = \frac{(C'_{II} - C_{II})V_{II}}{(C_I - C'_{II})S} \quad (\text{II.1})$$

Malgré le fait d'être simple et très utilisée, cette méthode présente quand même certains défauts. Les entreprises ont souvent à traiter des pièces de formes très variées. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures expérimentales pour chaque type de pièce. Ce défaut peut être résolu par l'établissement d'un classement de quelques pièces de référence selon leur forme géométrique. Pour chaque cas réel, V_e sera estimé en se basant sur ce classement et la forme de la pièce.

Cette méthode exige l'hypothèse sur l'homogénéité de la cuve I (B ou R_i) puisque la détermination de la composition exacte de e est particulièrement difficile. La vérification de cette hypothèse consisterait à réaliser des mesures en différents endroits dans le bain juste avant la sortie du panier.

La composition du bain reste inchangée suite à la sortie du panier. Seul son volume diminue à cause de l'entraînement e : $V'_{rl_i} = V_{rl_i} - V_e$.

II.2.2 Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i

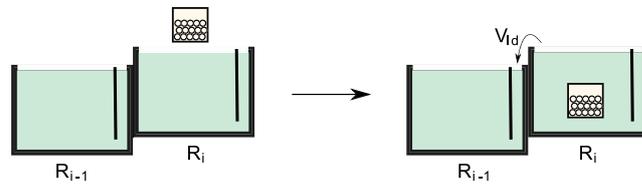


FIG. II.4 – Entrée du panier dans un bain de rinçage

L'entrée du panier dans une cuve de rinçage R_i (Fig. I.1) modifie le volume de la cuve, ainsi que sa composition. La R_i possède initialement un volume V_{rl_i} . Après l'entrée du

⁵Par la suite, le terme X' désignera la nouvelle valeur du terme X

panier, le volume total occupé par le liquide et le panier est donné par :

$$V_{total} = V_{r_i} + V_p + V_e \quad (\text{II.2})$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (\text{II.3})$$

où V_p [m^3] est le volume occupé par le panier et les pièces. Dans la pratique, la quantité des pièces disposées dans le panier est indiquée par leur poids. En supposant que le volume du panier vide soit négligeable devant le volume des pièces, V_p est donné par (I.2), avec m_p [kg] la masse des pièces et ρ_p [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] la masse volumique des pièces. En notant V_{r_i} comme la capacité totale du R_i , les deux cas de figure suivants sont envisageables :

- Si $V_{total} > V_{r_i}$, il y aura un débordement de la R_i . Par conséquent, une partie du liquide va entrer dans la cuve en aval et cela y entraînera également des modifications.
- Si $V_{total} \leq V_{r_i}$, il n’y aura aucun débordement de la R_i , donc pas des conséquence sur les cuves en aval.

L’évolution de la composition est due à l’apport de la matière par le phénomène d’entraînement. La nouvelle composition de la cuve dépendra de la manière dont la matière sera répartie dans la cuve. Les études approfondies seront abordées dans la §I.1.

II.2.3 Remplissage des bains

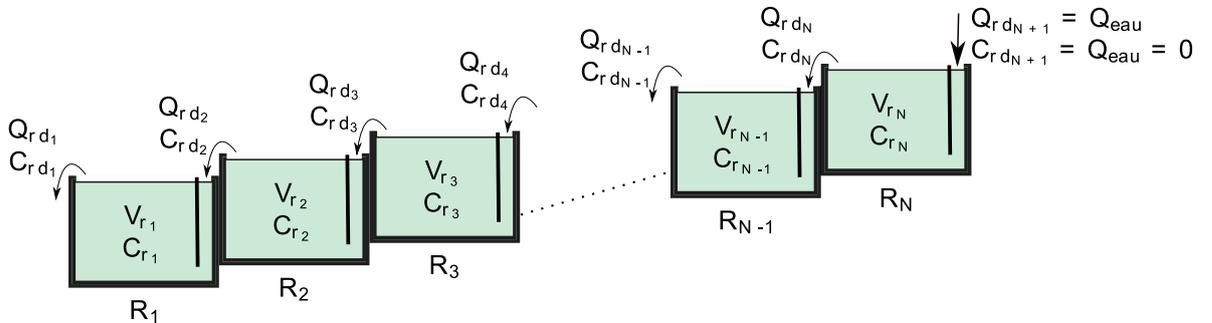


FIG. II.5 – Remplissage des bains de rinçage

I.1 Entrée du panier dans un bain de rinçage R_i

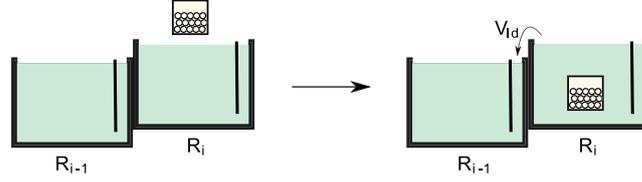


FIG. I.1 – Entrée du panier dans un bain de rinçage

L'entrée du panier dans une cuve de rinçage R_i (Fig. I.1) provoque des modifications dans non seulement la R_i mais aussi dans certains cas, dans les cuves en aval.

La R_i possède initialement un volume V_{rl_i} . Après l'entrée du panier, le volume total occupé par le liquide et le panier est donné par :

$$V_{total} = V_{rl_i} + V_p + V_e \quad (\text{I.1})$$

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (\text{I.2})$$

où V_p [m^3] est le volume occupé par le panier et les pièces. Dans la pratique, la quantité des pièces disposées dans le panier est indiquée par leur poids. En supposant que le volume du panier vide soit négligeable devant le volume des pièces, V_p est donné par (I.2), avec m_p [kg] la masse des pièces et ρ_p [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] la masse volumique des pièces. En notant V_{r_i} comme la capacité du R_i , Les deux cas de figure suivants sont envisageables :

- Si $V_{total} > V_{r_i}$, il y aura un débordement de la R_i . Par conséquent, une partie du liquide va entrer dans la cuve en aval et cela entraînera des conséquences dont nous allons discuter par la suite.
- Si $V_{total} \leq V_{r_i}$, il n'y aura aucun débordement de la R_i , donc aucune conséquence sur les cuves en aval.

Avant de discuter sur d'éventuelles conséquences sur les cuves en aval, plaçons-nous d'abord dans le deuxième cas de figure. La nouvelle valeur de V_{rl_i} est donnée par : $V'_{rl_i} = V_{rl_i} + V_e$. La composition de ce liquide est plus difficile à déterminer. Elle est modifiée par le transfert de masse ayant lieu entre e et le liquide initial de la R_i . Ce transfert de matière