



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Université Abdelhamod ben badis Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculté des Sciences et de la Technologie



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés des Matériaux

Etude des différents procédés de production et de traitement de Boulonnerie
Appliqués à la société ORSIM D'Oued rhiou – Relizane

Présenter par : Messad Lebia

Soutenu le 15/09/2022 devant le jury composé de :

Président : DAHMANE Abdellah Maitre de conférence A..... UMAB

Examineur : FARES Zineb Maitre-assistant A..... UMAB

Encadreur : BOUACHRINE Belkacem Maitre de conférence B..... UMAB

Année universitaire :

2021/2022

Sommaire

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Partie I : Présentation de la société ORSIM	
I. PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ORSIM	4
I.1. Historique	4
I.2. Différentes unités de production de BCR	4
I.3. Structure global du groupe BCR	5
I.4. Présentation de l'unité ORSIM	6
I.4.1. Fiche technique de la société	6
I.4.2. Différentes sources d'ORSIM	7
I.4.2.1. Les sources humaines	7
I.4.2.2. Les sources physiques	7
I.5. Fonctionnement d'ORSIM	7
I.5.1. Centrale d'énergie de l'usine	8
I.5.2. Capacité de production	8
I.5.3. Capacité de stockage	8
I.6. Produits d'ORSIM	9
I.6.1. Ligne standard	9
I.6.2. La ligne spécifique	12
I.7. Certificat ISO	12
Partie II : partie expérimentale	
II .1. Processus de fabrication	15

II.1.1. La matière première d'ORSIM	15
II.1.2. Différents étapes de fabrication	16
II.2. PROCÉDÉS CHIMIQUES UTILISÉES PAR LA SOCIÉTÉ ORSIM	17
II.2.1. Traitement de surface des métaux	17
II.2.1.1. Préparation des surfaces métalliques	17
II.2.1.2. Procédés de traitement	20
II.2.1.2.1. Phosphatation	20
II.2.1.2.2. Zingage	28
II.3. TRAITEMENT DES EAUX USEES	34
II.3.1. Différents étapes de traitement des effluents d'ORSIM	34
II.3.1.1. Détoxification des cyanures	34
II.3.1.2. Détoxification de chrome	35
II.3.2. Station d'épuration	36
II.4. Analyses chimiques	41
II.4.1. Les analyses de la chaîne de phosphatation	41
II.4.1.1. Résultats des analyses	43
II.4.1.2. Discussions	44
II.4.2. Les analyses de la chaîne de zingage électrolytique acide	45
II.4.2.1. Résultats des analyses	46
II.4.2.2. Discussions	46
II.4.3. Analyses de traitement des eaux usées	47
II.4.3.1. Résultats	51
II.4.3.2. Discussions	52
Conclusion générale	53

Remerciements

Avant tout, nous remercions et louons LE BON **DIEU** le tout Puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la force pour l'aboutissement de ce modeste travail.

Nos sincères remerciements s'adressent premièrement à Monsieur le Directeur Général de la société ORSIM d'Oued Rihou, wilaya de Relizane, **Mr AIT Braham**, pour la confiance qu'il nous a témoignée en nous accueillant au sein de son entreprise, ainsi à toute l'équipe de la société d'ORSIM :

Mr L. BOUCHAKOUR Chef de Département des Ressources Humaines du groupe AGM-ORSIM, **Mr M. Bousmaha**, superviseur de notre stage et **Mme F. HOCINE** la directrice de laboratoire de Chimie d'ORSIM.

Nos remerciements vont aussi à l'encadreur **M : BOUACHRINE Belkacem** , université de abdelhamid ben badis Mostaganem . Qu'il trouve ici notre profonde gratitude de nous avoir honorée en assurant la direction de ce travail.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Les produits finis pour les trois unités de BCR.	5
Figure I.2 : L'organigramme de groupe BCR.	5
Figure I.3 : La Société Algérienne des Industries Mécaniques et Accessoires.	6
Figure I.4 : Organigramme de la direction industrielle d'ORSIM.	7
Figure I.5 : a .Vis métriques à tête hexagonale, b. Vis métriques à tête cylindrique.	9
Figure I.6 : a. Vis à tôle, b. Vis à bois.	9
Figure I.7 : a. Vis à têtes diverses à six pans creux, b. Vis métriques, c. Vis auto perceuses.	10
Figure I.8 : a. Ecrous de différentes mesures, b. Rondelles de différentes mesures.	10
Figure I.9 : a. Tige filetée, b. Tige d'ancrage.	11
Figure I.10 : a. Goujon., b. Rivet.	11
Figure I.11 : Les différents produits spécifiques.	12
Figure II.1 : Stockage de la matière première.	15
Figure II.2 : Organigramme de la ligne boulonnerie.	16
Figure II.3 : Régénération systémique de H_3PO_4 dans les solutions phosphatases.	22
Figure II.4 : Cycle de phosphatation de l'acier.	26
Figure II.5 : Procédé de zingage électrolytique acide.	32
Figure II.6 : Produits électro-zingués.	33
Figure II.7 : Zone N°01 eau recyclée.	38
Figure II.8 : Zone N°02 décantation et neutralisation des eaux usées.	39
Figure II.9 : Cycle de traitement des eaux usées.	40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Types de la matière première et ses conditions de travail.	16
Tableau II.2 : Traitement des bains de phosphatation et de zingage.	37
Tableau II.3 : Les résultats des analyses chimiques de phosphatation.	43
Tableau II.4 : Les résultats des analyses chimiques de zingage.	46
Tableau II.5 : Les résultats des analyses chimiques des rejets industriels.	51

LISTE DES ABREVIATIONS

SONACOM : Société Nationale de Construction Mécanique

BCR : Entreprise Nationale de Boulonnerie Coutellerie et
Robinetterie

ORSIM : Société Algérienne des Industries Mécaniques
et Accessoires

Act : Acidité totale

Acl : Acidité libre

Mes : Matières en suspension

DCO : Demande chimique en oxygène

Introduction générale

L'acier est un matériau essentiel pour fabriquer beaucoup de produits parmi eux on trouve les vis, les écrous, les rondelles...etc. mais vu sa grande réactivité avec le milieu extérieur il se détériore rapidement par l'attaque corrosive de l'environnement s'il n'est pas protégé.

La corrosion est un fléau industriel qui est jusqu'à nos jours un problème important qui n'est pas complètement résolu. Tel qu'il provoque beaucoup de pertes de matière première qui conduisent à penser à un procédé de revêtement de ce dernier. Causant par la suite une perturbation dans le secteur économique au niveau de l'entreprise.

Les entreprises algériennes sont passées brutalement d'un environnement stable, dans lequel elles étaient chargées de satisfaire la demande nationale et de participer à la réalisation des objectifs économiques et sociaux de l'état, à un environnement instable où il faut être compétitif pour survivre. Les entreprises recherchent toujours la performance, l'efficacité et l'efficience.

En effet, ce rapport présente le travail que nous avons effectué au sein de la Société des Industries Mécaniques et Accessoires ORSIM d'Oued Rhiau, wilaya de Relizane.

Notre objectif converge à la compréhension des procédés chimiques du processus de la fabrication de boulonnerie de cette entreprise.

Ce travail consiste à voir ces différents procédés qui sont réalisés dans l'industrie.

Les opérations les plus utilisées dans l'entreprise sont :

- Le phosphatage.
- Le zincage.
- Le traitement des eaux usées.

Introduction générale

Les deux premières opérations sont très importantes pour le traitement des surfaces des métaux, et pour l'élimination du phénomène de corrosion tout en facilitant la fabrication des éléments industriels.

Dans le domaine de traitement des eaux usées effectué dans la station d'épuration, l'équipe de cette station décontamine les eaux contaminées par les produits chimiques qui rentrent dans la production des boulonnes.

La décontamination des eaux usées dépend des éléments chimiques de la production comme le cyanure, le fer, le chrome...

Pour des résultats très exacts et plus clairs, toutes les analyses sont effectuées d'une manière chronologique avec la production au niveau d'un laboratoire chimique qui se situe dans cette industrie.

Notre rapport de stage est divisé en deux grandes parties. La première expose une présentation bien détaillée sur la société ORSIM. La deuxième récapitule tous les procédés de traitements utilisés dans cette société ainsi tous les résultats des analyses réalisées dans la période de notre stage. On clôture le rapport avec une conclusion qui résume notre travail.

I.1. PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ORSIM

I.1.1. Historique

L'Entreprise Nationale de Boulonnerie Coutellerie et Robinetterie sous le sigle **BCR- SPA** (Société Par Action) a été créée en 1^{er} janvier 1983 après sa séparation définitive de SONACOM (Société Nationale de Construction Mécanique) qui fait d'elle une entreprise à part entière.

L'entreprise est passée à l'autonomie en 1990 après l'assainissement financier de celle-ci, en 1991 la direction générale BCR a décidé d'effectuer des changements dans sa structure afin d'améliorer la fonction vente pour cela elle a hérité d'un patrimoine constitué de trois unités de production importantes [1].

I.2. Différentes unités de production de BCR

BCR est constituée maintenant de trois unités mises à part, le siège situé à Sétif, la liste nominative des unités sœurs de BCR se résume comme suit :

- ✓ **SANIAK** : Société de fabrication d'Accessoires Industriels et Sanitaires, sise à AinEl Kebira (Sétif) de 300 Km à l'est d'Alger, est une société par action (SPA) dont le capital s'élève à 790 MDA. Elle est née le 1er Janvier 2002. Elle fabrique et commercialise de la robinetterie (mélangeurs, mitigeurs, robinetterie bâtiment,...).
- ✓ **ORSIM** : Sise à Oued Rihou (Relizane) à 250 Km à l'ouest d'Alger est une société par action (SPA) est spécialisée dans la fabrication des moyens de serrage identifiés par la boulonnerie, visserie, écrous et rondelles de différents diamètres et classes de qualité, destinés à toutes applications nécessitant une fixation mécanique.
- ✓ **ORFEE** : Constituée sur le site industriel de Bordj-Menaïel (Boumerdès), elle fabrique et commercialise les articles de coutellerie, platerie, poterie et terrines dans les qualités ménage, orfèvre et argent, ainsi que les éviers en acier inoxydable

La figure suivante présente les produits finis pour les trois unités de BCR.



Figure I.1 : Les produits finis pour les trois unités de BCR.

I.3. Structure global du groupe BCR

La structure du groupe BCR est présentée dans l'organigramme ci-dessous :



Figure I.2 : Organigramme de groupe BCR.

I.4. Présentation de l'unité ORSIM

L'unité ORSIM est la filiale où on a effectué notre stage pratique de fin d'étude de Master. La figure numéro I.3 présente une photo de la société algérienne des industries mécaniques et accessoires au niveau d'Oued RhiouRelizane.



Figure I.3 : La Société Algérienne des Industries Mécaniques et Accessoires.

I.4.1. Fiche technique de la société

Si dessous une fiche technique résume des informations sur la BCR.

Date de création : 1^{er} janvier 2002.

Capital : 750000000 DA.

Activité : Production et ventes d'articles de boulonnerie et visserie.

Patrimoine immobilier : Superficie globale 116877 m², couverte 40000 m².

L'organigramme de la direction industrielle d'ORSIM est présenté dans la figure suivante.

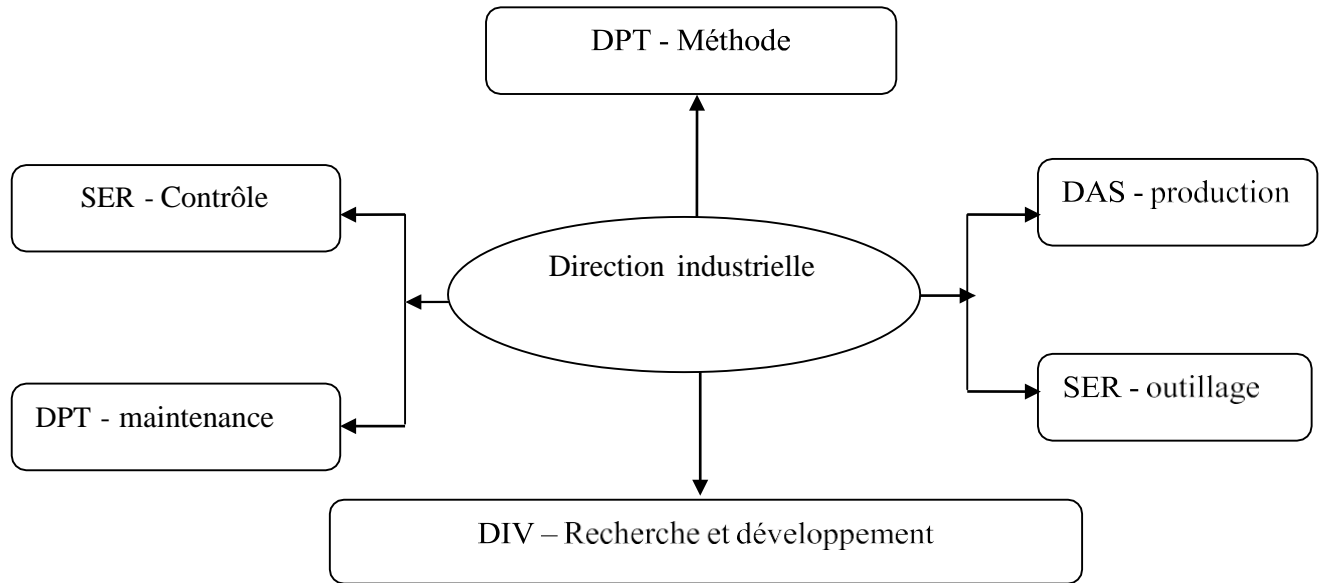


Figure I.4 : Organigramme de la direction industrielle d'ORSIM.

I.4.2. Différentes sources d'ORSIM

I.4.2.1. Les sources humaines

ORSIM Corporation a plus de 300 travailleurs expérimentés et de bonnes qualifications permettent l'activité pendant une longue période de temps étant d'activer des missions scientifiques et le processus et envoyer des travailleurs à participer à l'étranger afin de maintenir le rythme de la modernisation.

I.4.2.2. Les sources physiques

L'usine contient 269 machines à high-tech pour se tenir au courant de développement et sont tous de l'étranger et assure automatiser réseau de médias pour mener et développer une culture de l'information au sein de l'organisation pour faciliter le travail, la recherche et la rapidité de mise en œuvre. La société utilise environ 100 ordinateurs et dispose de 45 d'imprimantes type EPSON et tapez matériel laser et 06 programmes utilisés dans différentes langues de système réseau dans le programme SILOG.

I.5. Fonctionnement d'ORSIM

L'usine fonctionne grâce à son système de sécurité très bien organisé, un système chargé pour contrôler toutes les sorties et les entrées du personnel et de la marchandise. Il est également chargé de :

Partie I : Présentation de la société ORSIM

- Prévenir tout incendie par des moyens d'alarmes, extincteurs, ambulances, camions, et bouches d'incendies ;
- Traitement des eaux usées ;
- Traitement biologique des rejets afin d'éviter la pollution de l'environnement.

La section maintenance est dotée d'un personnel très qualifié :

- ✓ Pour le bon fonctionnement des machines ;
- ✓ pour l'entretien des réseaux d'éclairage ;
- ✓ pour l'entretien des réseaux téléphoniques ;
- ✓ pour l'entretien des fours.

I.5.1. Centrale d'énergie de l'usine

L'énergie électrique, l'air comprimé, le gaz butane, l'eau potable, la vapeur, les eaux chaudes sont fournies à l'usine par cette centrale.

I.5.2. Capacité de production

L'unité d'Oued Rhiou produit :

- Boulonneries-visserie : 10300 t/an, avec un taux d'intégration 100% ;
- 2400 t/an de robinetterie ;
- 25 t/ an de corps du complexe.

Depuis l'année 2003 il existe seulement la ligne de boulonnerie, parce que la ligne de la robinetterie a été transformée vers la filiale SANIAK.

I.5.3. Capacité de stockage

Avec 3500 m² de surface de stockage sur 5 niveaux, ORSIM a une capacité interne de plus de 2000 tonnes à laquelle viennent s'ajouter des possibilités externes à l'entreprise.

I.6. Produits d'ORSIM

L'entreprise ORSIM a deux lignes de fabrication :

I.6.1. Ligne standard

Cette ligne est destinée à la fabrication des produits suivants :

Les vis

Les figures si dessous présentes des photos sur les différentes vis produites par la société.



Figure I.5 : a .Vis métriques à tête hexagonale, b. Vis métriques à tête cylindrique.



Figure I.6 : a. Vis à tôle, b. Vis à bois.



Figure I.7 : **a.** Vis à têtes diverses à six pans creux, **b.** Vis métriques, **c.** Vis auto perceuses.

A. Les écrous et rondelles

Les figures suivantes présentes des photos sur les écrous et les rondelles construits par BCR.



Figure I.8 : **a.** Ecrous de différentes mesures, **b.** Rondelles de différentes mesures.

B. Les tiges

La figure I.9 présente des images sur les différentes tiges de la société.



-a-



-b-

Figure I.9 : a. Tige filetée, b. Tige d'ancrage.

C. Les goujons et les rivets

La figure si dessous montre des photos des goujons et rivets.



-a-



-b-

Figure I.10 : a. Goujon., b. Rivet.

I.6.2. La ligne spécifique

Cette ligne fabrique des produits dont la fabrication est moins fréquente et dépend du choix du client.

Les différents produits spécifiques construits par l'usine sont présentés dans la figure numéro I.11.



Figure I.11 : Les différents produits spécifiques

I.7. Certificat ISO

ORSIM est certifiée ISO 9001 version 2008 Management de la qualité, et ISO 14001 version 2004 Management environnemental. Elle se prépare pour lancer la certification selon le référentiel OSHAS 18001 Sécurité et Santé de travail.

Partie I : Présentation de la société ORSIM



II .1. PROCESSUS DE FABRICATION

II.1.1. La matière première d'ORSIM

La matière première à l'industrie de boulonnerie change d'un lieu à un autre, d'un fournisseur à un autre, d'une entreprise à une autre, et ça dépend le besoin, la demande, le marché (la disponibilité de la matière à la demande du produit). À la boulonnerie ORSIM un fournisseur allemand garantit la matière première. Elle est en général de l'acier avec différentes nuances normalisées et différents diamètres. Cette matière est sous forme de rouleau, elle est stockée et lassée puis posée à la boulonnerie par l'ordre du service d'ordonnancement si elle est en grand quantité. Le tableau 1 présente les types de cette dernière et ses conditions de travail.

La figure si dessous présente le stockage de la matière première.



Figure II.1: Stockage de la matière première.

Le tableau suivant englobe les différents types de la matière première et ses conditions de travail.

Tableau II.1: Types de la matière première et ses conditions de travail.

Matière	Diamètre	Préchauffé	Chauffage	Temps de refroidissement 100°C
Q s t 34	φ 3,4-5,5	400°C	730°C	2-5 min
C 22B	φ 14 -22,5	400°C	760-700°C	2-5 min
35 B 2	φ 08-φ 23	400°C	730-680°C	3-6 min
41 Cr 4	φ 10-φ 14	400°C	760-680°C	6-14 min

II.1.2. Différents étapes de fabrication

La figure suivante présente l'organigramme de la ligne boulonnerie.

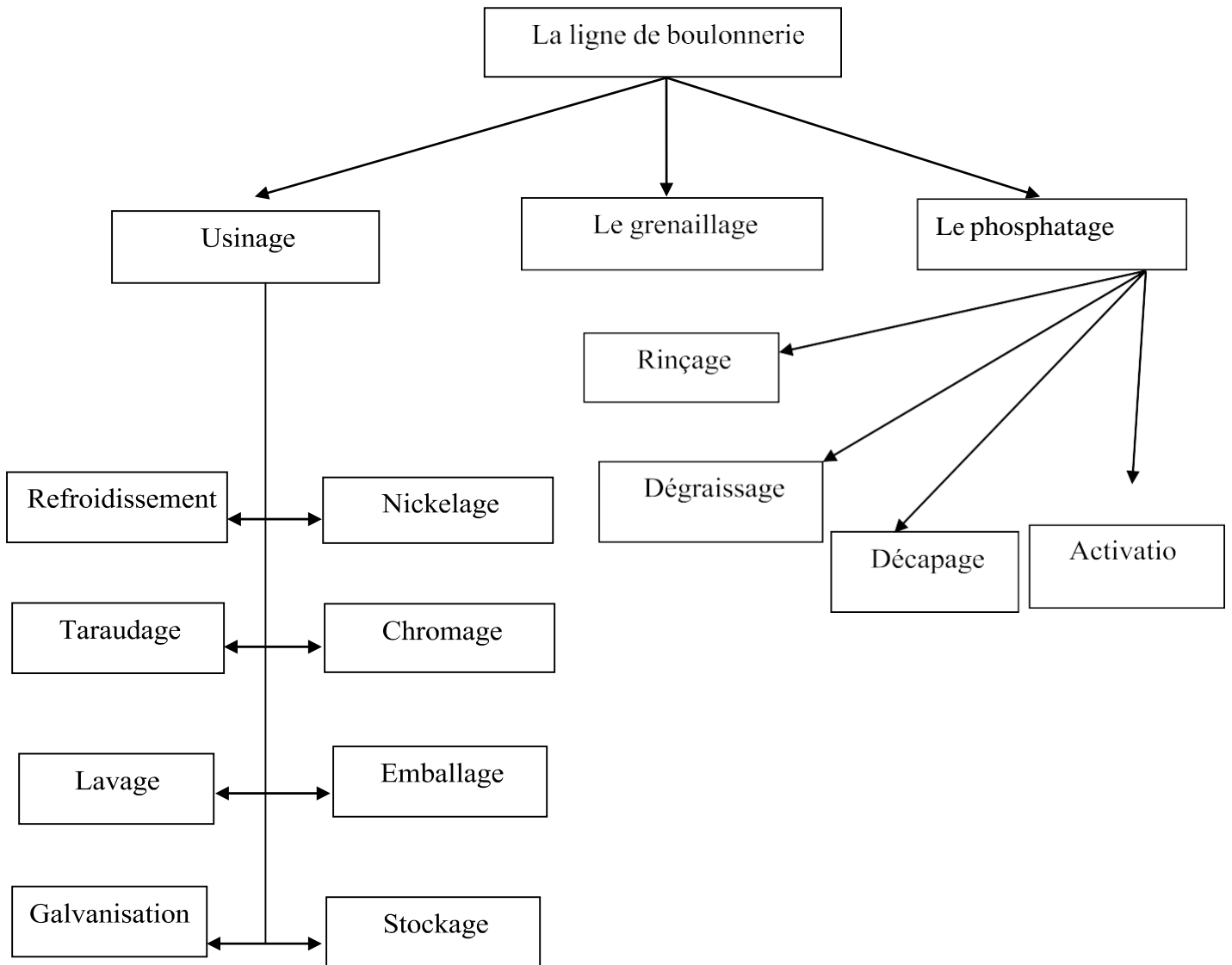


Figure II.2: Organigramme de la ligne boulonnerie.

II.2. PROCEDÉS CHIMIQUES UTILISÉES PAR LA SOCIETE ORSIM

II.2.1. Traitement de surface des métaux

L'entreprise d'ORSIM s'intéresse au traitement de surface car elle est concernée par la protection des aciers contre la corrosion par dépôts métalliques suite à une polarisation de la pièce à protéger de manière à ce que son potentiel se situe dans une zone dite de passivité dont la phosphatation, le zingage et autres procédés anticorrosifs.

Un traitement de surface désigne toute opération mécanique, chimique, électrochimique ou physique qui a pour conséquence de modifier l'aspect ou la fonction de la surface des matériaux afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données.

Les traitements de surfaces les plus connues sont les traitements anodiques, cathodiques, les dépôts métalliques ainsi que les traitements par effet mécanique.

La grande variété des caractéristiques des dépôts obtenus suivant la formulation et les conditions de dépôt de ce revêtement anticorrosif incontournable dans de nombreuses applications : tôles destinées à l'automobile ou à l'électroménager.

Outre l'électrolyse, ce traitement nécessite un procédé d'élaboration dont le choix dépend du type de produit traité. Trois familles principales d'application sont proposées à savoir:

- Le traitement en vrac (dit «au tonneau ») : destiné aux petites et moyennes pièces ne craignant pas les chocs;
- Le traitement unitaire : dédié aux pièces de plus grandes dimensions, fragiles et demandant un aspect parfait ;
- Le traitement en continu (dit « au défilé » ou « à grande vitesse ») réservé aux tôles, tubes soufflés.

II.2.1.1. Préparation des surfaces métalliques

Avant tout traitement, le nettoyage des surfaces est une phase essentielle qui a pour objet d'enlever les souillures existant à la surface des pièces. Il faut donc supprimer tous les corps étrangers qui proviennent du mode de fabrication, transport et du stockage. Ces polluants peuvent être classés en deux catégories :

- ✓ Les corps gras (huiles, graisses) éliminés lors de dégraissage ;
- ✓ Les oxydes (calamines, rouilles) éliminés lors du décapage ;

Donc la préparation de surface d'un métal avant revêtement a pour but de garantir une protection contre la corrosion et une décoration (aspect esthétique).

Les principales étapes de préparation de surface des métaux sont :

A: Dégraissage

C'est le fait d'éliminer les traces de graisse et les diverses salissures et souillures. Le dégraissage est une étape préparatoire indispensable à une opération de traitement thermique ou de traitement de surface telle que le nickelage et la phosphatation.

B: Rinçage

- a) Rinçage après dégraissage: Rinçage à l'eau fait, en général, au dégraissage basique, le dégraissant change des produits de dégradation des huiles et graisses ;
- b) Rinçage après décapage: Excepté pour la galvanisation "humide", les pièces après décapage acide doivent être rincées pour éliminer avant fluxage l'acide chlorhydrique, des sels de fer et autres impuretés importées (solubles ou insolubles). Le rinçage

Supprime donc les produits de dégraissage, évite l'entraînement de produits dans le bain de décapage c'est-à-dire évite la pollution du flux par le bain de décapage.

C: Décapage

C'est un procédé qui consiste à éliminer une couche de matière déposée sur la surface d'une autre matière ;

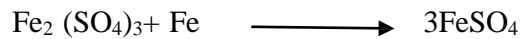
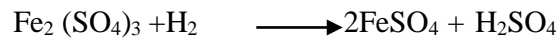
Généralement, il s'agit d'une élimination des oxydes formés sur l'acier (des traces de corrosion) avant toute opération de transformation à froid ou de revêtements métalliques ou non métalliques. Des techniques mécaniques, chimiques ou thermiques peuvent être utilisées dans ce procédé ;

Partie II : Partie expérimentale

Les réactions chimiques lors de décapage :

- L'action de l'acide sulfurique

L'hydrogène réduit les sels ferriques Fe_2O_3 qui sont peu solubles ;



Le bain en activité contient donc :



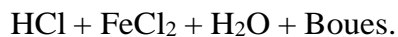
Boues = Fe_2SO + acide + eau + sulfate de fer ;

- L'action de l'acide chlorhydrique

Le chlorure ferrique FeCl_3 en présence d'hydrogène dégagé et en présence de fer à nu et réduit en chlorure ferreux ;



Le bain en activité contient donc :



Boues = oxyde de fer + acide + H_2O .

D: Fluxage

Le fluxage est la dernière opération de traitement de surface avant le revêtement qui consiste à protéger la surface de l'acier tout en assurant un bon mouillage de la pièce par le zinc liquide.

E: Séchage

C'est un procédé qui sépare un liquide d'un solide, d'un semi-solide, voire d'un

liquide par évaporation. Un séchage efficace est obtenu par un séchoir ventilé afin de s'effectuer l'évaporation de l'eau de dissolution des sels de flux. Cette opération est endothermique et nécessite l'apport d'énergie thermique. Il évite en général les projections de zinc et réduit le volume des fumées ;

Chaque opération est importable lors d'absence d'une étape, il s'agit d'une étape, il s'agit d'une perturbation au traitement et donc une mauvaise qualité de la production.

II.2.1.2. Procédés de traitement

II.2.1.2.1. Phosphatation

A/ Mécanisme de phosphatation

Le métal immergé dans un bain phosphatant généralement porté à une température comprise entre 40°C et 100 °C, est attaqué par les constituants acides du bain, notamment l'acide phosphorique libre, une faible des solutions du métal entraîne un dépôt de phosphate au bout d'une durée de contact d'autant plus court que le milieu est oxydant ;

Malgré la complexité des mécanismes de phosphatation plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer les réactions, ils ont montré l'existence de trois phénomènes fondamentaux intervenant lors du processus de phosphatation:

- 1) L'attaque initiale du métal par l'acide libre présenté dans le bain ;
- 2) Le comportement des accélérateurs oxydants vis-à-vis du métal en cours d'attaque;
- 3) La germination des premiers cristaux et la croissance de la couche de phosphate.L'attaque du métal:

Lorsque le métal est immergé dans le bain, il se produit la réaction suivante:



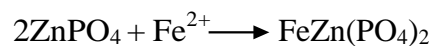
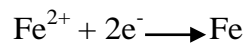
le métal, initialement à la valence 0, subit une oxydation jusqu'au degré de valence selon l'acidité libre H_3O^+ du milieu, la réaction se produit plus ou moins rapidement, la dissolution du métal doit se faire à vitesse modérée pour permettre la neutralisation et la surface ;

Un bain de phosphatation est constitué principalement de :

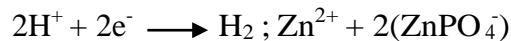
- ✓ Acide phosphorique libre: H_3PO_4 ;
- ✓ Phosphate mono zincique: $(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{Zn}$;

Le mécanisme est le suivant:

A l'anode: (dissolution du métal)



A la cathode:



Réaction d'équilibre:



a. L'acide phosphorique

La stabilité du pH de la solution phosphatée tient à la nature chimique particulière de l'acide ortho phosphorique et de ses dérivés. Cet acide présente en effet une aptitude à se régénérer dans des conditions d'oxydoréduction bien déterminées. Il manifeste deux particularités intéressantes :

1. Il peut donner facilement des complexes, en particulier avec les éléments de transition comme le fer ;
2. La structure tétraédrique de l'ion PO_4^{3-} (la configuration spatiale) est l'élément déterminant de la nature des cristaux élémentaire formés à la surface du métal.

La figure suivante présente la régénération systémique de H_3PO_4 dans les solutions phosphatases.

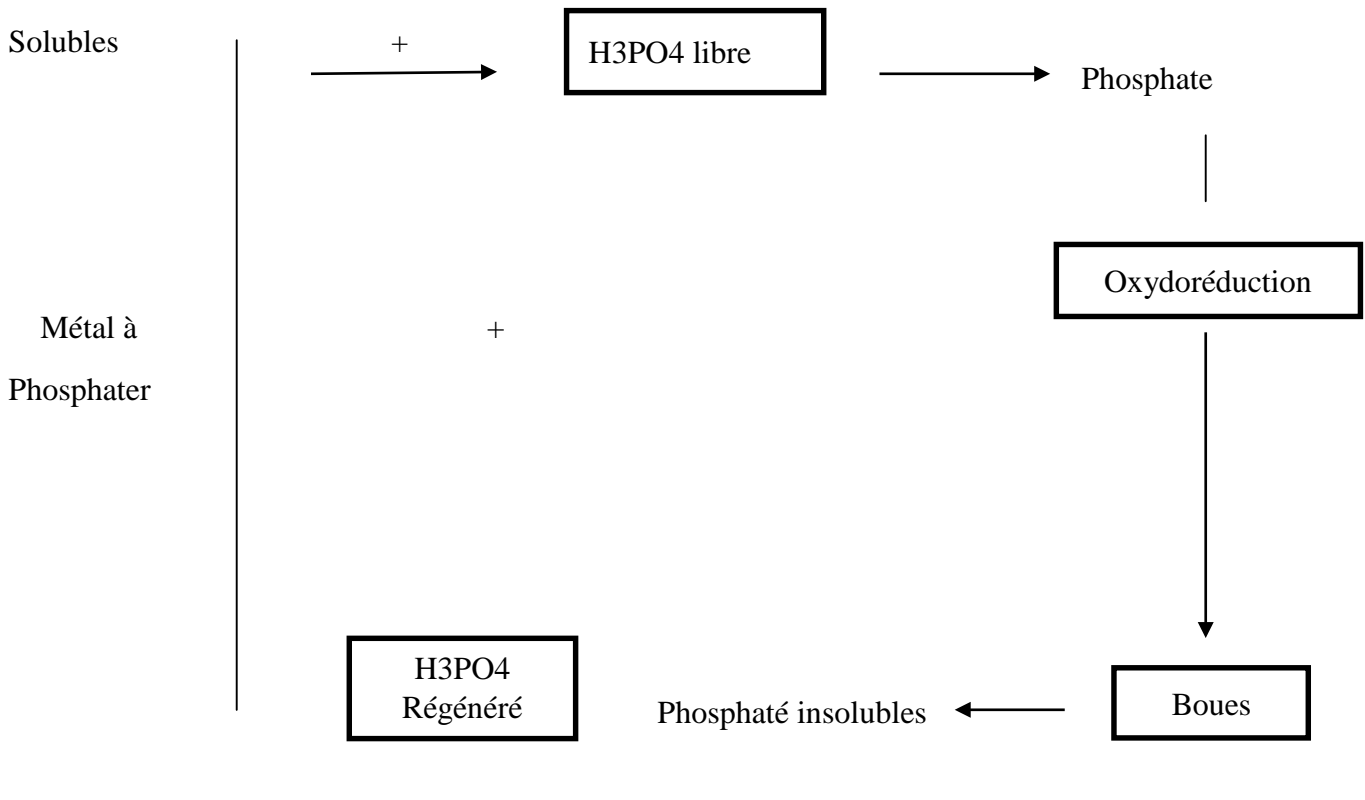


Figure II.3: Régénération systémique de H_3PO_4 dans les solutions phosphatées.

b. Acidité libre

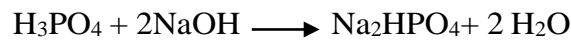
Par convention l'acidité libre représente la quantité en (ml) de solution molaire de soude ajoutée à une prise de bain, fait virer la teinte d'un indicateur coloré pour une zone de pH située de 3,1. Elle correspond à la quantité soude nécessaire pour faire passer l'acide phosphorique libre contenu dans le prélèvement à l'état de phosphate monodique ;



Mesurer l'acidité libre d'un bain, c'est donc connaître, en valeur relative sa concentration en acide phosphorique libre, responsable de l'attaque de métaux au phosphate.

c. Acidité totale (concentration totale)

L'acidité totale représente la quantité en (ml) de solution de soude molaire ajoutée à une prise de bain, fait virer de teinte d'un indicateur coloré pour une zone de pH située autour de la valeur 8,2, la quantité de soude ajoutée est double de celle retenue pour la mesure de l'acidité libre puisque l'acide phosphorique libre passe à l'état de phosphate dioïque ;



Il intervient également un ensemble de réactions de double décomposition entre les sels constituants du milieu phosphatant et la soude caustique. Par convention avec: la prise de bain représente généralement 10 ml, le plus souvent une solution déci-molaire de soude est utilisée et l'acidité est exprimée en points, le point est une unité arbitraire équivalente au ml.

b. Rapport d'acidité

Les acidités totales et libres influencent la formation de la couche de phosphate. Ces deux paramètres étant deux caractéristiques importantes d'un phosphatant. Soit r le rapport de ces deux acidités:

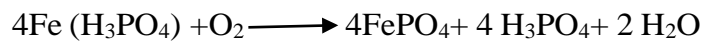
$$r = \text{acidité totale} / \text{acidité libre}$$

On a constaté du point de vue de la qualité des résultats obtenus en phosphatation que l'on obtient un revêtement homogène d'adhérent en métal de base lorsque les valeurs du rapport des deux acidités en question (r) sont comprises:

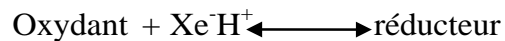
$r = 6$ à 8 pour traitement par immersion, $r = 15$ à 25 pour traitement au jet.

Les accélérateurs des bains de phosphatation des métaux

Les accélérateurs favorisent la formation de la couche de phosphate soit en freinant dégagement de H_2 produit par l'attaque du métal soit oxydés en ions Fe^{3+} puis sont précipités sous forme de phosphate tertiaire FePO_4 insoluble. Le taux de phosphate de fer dans la couche finale est réduit selon la réaction:



Agissant en milieu acide, les accélérateurs obéissent à la réaction d'oxydoréduction très Classique:



Les accélérateurs les plus utilisés sont les chlorates, les nitrates et les nitrites.

Les chlorates

L'ion ClO_3 est caractérisé par une oxydation forte et sa vitesse de réaction est grande même à des températures moyennes de l'ordre 50°C à 60°C . Introduit généralement dans le bain phosphatant sous forme de chlorate de sodium, il est rapidement transformé en chlorure. Toutefois, s'il est très efficace tant qu'accélérateur, il présente par contre le défaut de conduire à la libération croissante d'ions et d'éléments défavorables en anticorrosion.

Les nitrates et les nitrites

L'élément nitrate joue un rôle essentiel d'accélération, il est présenté dans le bain phosphatant sous forme de sels métalliques tels que le sodium zinc, nickel manganèse calcium... etc. Son caractère fondamental est présenté par l'équilibre chimique suivant :

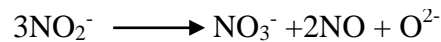


Ainsi le nitrite NO_2^- , élément fugace produit lors de la réduction du nitrate NO_3^- au niveau des zones polarisées par attaque du métal conduit à:

Soit à l'oxydation par exemple, des ions ferreux apparus dans la solution ;



- 1) Soit à l'oxydation et à la passivation du métal par formation d'une faible couche d'oxydation en surface ;
- 2) Soit à la dépolarisation de la surface métallique en particulier au niveau des zones à forte densité électronique ;
- 3) Soit à la régénération de l'élément nitrate par :
dismutation:



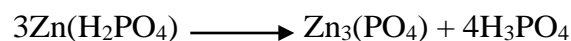
Dans ces conditions le bain phosphatant aux nitrates est le siège de réactions chimiques multiples et complexes.

Formation et croissance de la couche phosphatée

Les études sur la composition des couches phosphatées montrent qu'elles sont composées pour la plupart de phosphate métallique tertiaire. Or, le matériau constituant à l'origine à solution phosphatée est un phosphate primaire soluble, il en résulte l'équation fondamentale caractéristique de l'équilibre propre à tous les bains de phosphatation.

❖ Phosphate tertiaire et phosphate primaire

Cet équilibre n'est déplacé que par la libération ou l'absorption d'acide phosphorique libre. Dans le cas du traitement d'un acier dans de phosphatation ou zinc, l'équation fondamentale est la suivante:



Le taux de phosphate déposé sur un métal est en fonction avec le rapport d'activité. Si ce rapport est trop faible, il y aura une attaque excessive du substrat empêchant la formation du dépôt de phosphate. Dans le cas contraire, il s'agit d'une attaque insuffisante du métal qui entraîne une réduction très élevée sous la dépendance des facteurs suivants:

- La température de solution et le pH ;
- La concentration en acide phosphorique libre ;
- La concentration totale en phosphate sous forme libre ou combinée ;

Au cours de notre étude, nous nous intéressons uniquement à la phosphatation par immersion. Dans ce cas le temps de dégraissage et la phosphatation sont plus longs, mais le revêtement est plus compact.

Les sels de rinçage

Le traitement de phosphatation exige un rinçage contenant un sel affineur de couche afin de réguler la taille des cristaux et le poids de couches de revêtement ;

Les sels se déposent sur les surfaces des pièces immergées dans le bain de phosphatation. Ils jouent le rôle de germinateur de la cristallisation. Ses effets ne dépendent pas de leur concentration dans le bain mais à leur nature physico-chimique.

La figure ci dessous présente le cycle de phosphatation de l'acier.

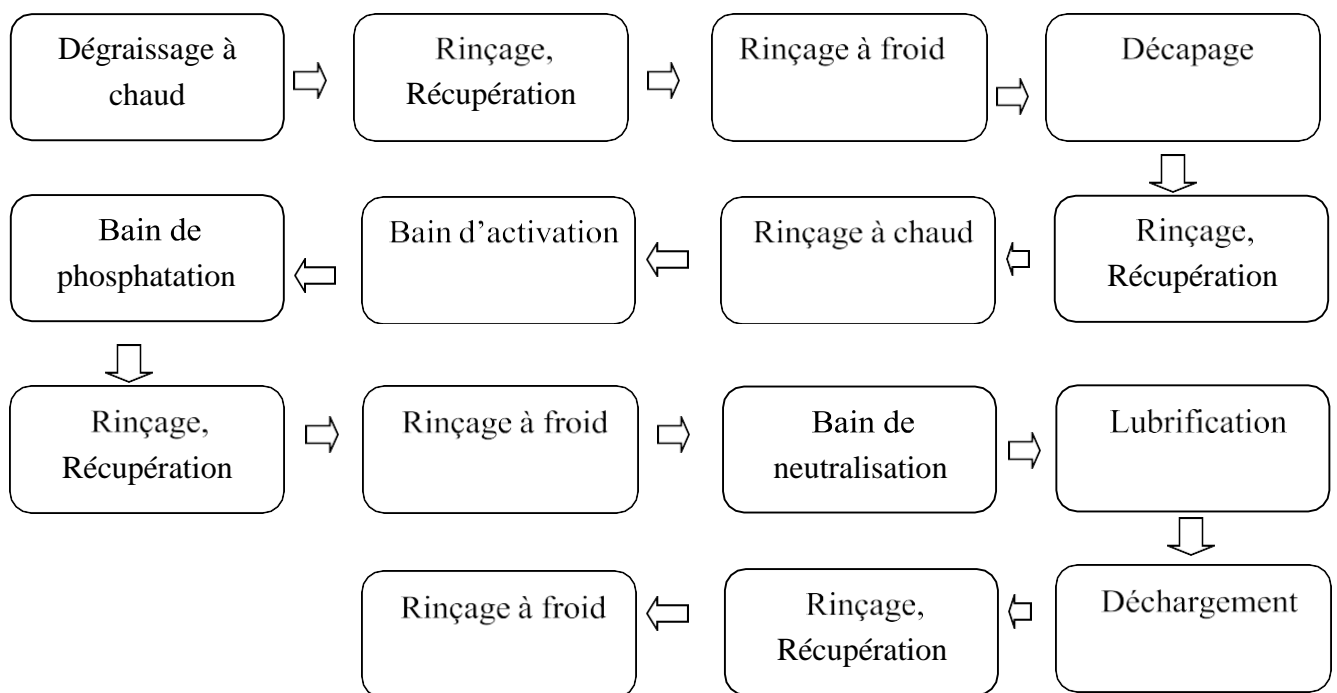


Figure II.4: Cycle de phosphatation de l'acier.

Installations de phosphatation

Bain 02 : Lavage (PARCO 440) :

1. Température de travail : 80-95°C ;
2. Durée de traitement : 10 min.

Bain 03 : Rinçage économique (eau).

Bain 04 : Rinçage à froid (eau recyclée)

Bain 05-5A : Décapage (H_2SO_4) :

1. Température de travail : 65-70°C ;
2. Durée de traitement : 10 à 30 min.

Bain 06 : Rinçage économique (eau).

Bain 07 : Rinçage à froid (eau recyclée).

Bain 08 : Activation (sel de neutralisation) :

1. Température de travail : 40-80°C ;
2. Durée de traitement : 1 min.

Bain 09 : Phosphatage (Bondérise 181 XE et XA) :

1. Température de travail : 65-70°C ;
2. Durée de traitement : 10 à 30 min.

Bain 10 : Rinçage économique (eau).

Bain 11 : Rinçage à froid (eau recyclée).

Bain 12 : Neutralisation (PARCO 21).

1. Température de travail : 25-40°C ;
2. Durée de traitement : 3 min.

Bain 13 : Bonderlube 234 Bonclérisation :

1. Température de travail : 70-80°C ;
2. Durée de traitement : 3 min.

Bain 14 : PARCO 482 (Lavage de Bonclard) :

1. Température de travail : 80-95°C ;
2. Durée de traitement : 10 min.

Avantages de la phosphatation

- ❖ Augmentation de la vitesse de travail ;
- ❖ Possibilité de taux d'allongement plus élevé ou de réduction de nombre de passes ;
- ❖ Réduction de l'usure de l'outillage ;
- ❖ Diminution du nombre de recuits inertes des aires et par conséquent des décapages ;
- ❖ Réduction des rebuts ;
- ❖ Amélioration de la qualité mécanique de produit fini ;
- ❖ Obtention d'un meilleur état de surface.

II.2.1.2.2. Zingage

A/ Principe physico-chimique du zingage

Le zingage électrolytique est un procédé qui consiste à revêtir des pièces métalliques par électrolyse d'une solution aqueuse contenant des sels métalliques et non métalliques dont la nature dépend de l'application envisagée et des propriétés souhaitées du revêtement (généralement la soude caustique) ;

Ce procédé est basé sur un principe qui conjugue les deux types de protection contre la corrosion: physique par enrobage de la pièce, et chimique par apport d'un métal sacrificiel (le zinc) ;

Les pièces trempées dans le bain d'électrolyse et soumises à un courant redressé (continu) sont branchées sur la cathode (-). Le contact électrique de ces dernières est réalisé soit par un crochet relié à une barre de cuivre ou par le brassage des pièces entre elles dans un tonneau. Il s'agit d'une électrolyse à froid (température maintenue à 25°C) ;

Le zinc, de numéro atomique 30, est un métal aux reflets gris bleuté de potentiel standard par rapport à EHN (Electrode Hydrogène Normale) égale à -0,77V. L'emploi du

zinc comme revêtement contre la corrosion de l'acier est basé sur une double propriété de ce métal :

- Dans l'atmosphère, il se forme dans de bonnes conditions un hydrox-carbonate adhérent et compact qui interdit tout échange avec le milieu extérieur ce qui assure, dans des limites de pH comprises entre 5,5 et 9,0, une bonne protection ;
- Le potentiel électrochimique du zinc par rapport à EHN est de $-0,77V$, alors que celui du fer est de $-0,44V$. En milieu humide et aéré, la pile zinc-fer fonctionne avec dissolution du zinc (anode) et réduction de l'oxygène sur le fer (cathode) ;

A cet effet, le zinc a une tendance anodique plus forte que l'acier et va donc s'oxyder à la place de l'acier qu'il protège. Ce métal ayant une cinétique d'oxydation environ 25 fois plus lente que celle de l'acier, son oxydation est retardée. Il se dissout par de la soude caustique dans le bain de dissolution et cette solution circule ensuite en circuit fermé sur le bain d'électrolyse ;

La pièce zinguée s'oxyde rapidement en rouille blanche. C'est la raison pour laquelle elle doit être passivée ou chromatée (finition). Elle reçoit ensuite éventuellement un vernis pour renforcer sa tenue à la corrosion.

B/ Cycle de zingage

- a. Dégraissage chimique ;
- b. Rinçage économique ;
- c. Rinçage à l'eau ;
- d. Dégraissage électrolytique. Rinçage économique ;
- e. Rinçage à l'eau ;
- f. Décapage chimique HCl ;
- g. Rinçage économique ;
- h. Rinçage à l'eau ;
- i. Zingage acide ;
- j. Neutralisation HCl ou HNO_3 ;
- k. Rinçage économique ;

- l. Passivation (bleu ou jaune) ;
- m. Séchage ;
- n. Emballage.

C/ Installation de zingage

Bain 04 :

1. Passivation jaune : est un sel de passivation jaune s'emploie dans de l'eau à présent de 30 g/l, en cas de présence d'impuretés il est préférable de changer de bain que d'essayer de la corriger (par HNO₃ ou NaOH diluée) ;
2. Température de travail ambiante, pH = 1.5 – 2 ;
3. Durée de traitement 30 à 60 secondes ;
4. Renouvellement : selon aspect non satisfaisant des pièces.

Bain 07 :

1. Passivation bleu(AQUAZUR) : est un sel pur pour la passivation d'aspect bleu très brillant ;
2. Température de travail : 18-25°C, pH = 1.4 – 2 ;
3. Concentrations : 7 à 8 g/l solution bleue, 10 à 15 g/l acide nitrique concentré ;
4. Durée de traitement : 5-30 secondes selon évolution du pH.

Bain 09 :

1. Bain de zingage qui permet de travailler avec de concentration de KCl comprise entre 200 et 400 gr/l ;
2. Température de travail : de (Zeta plus à 20-50°C optimal 35°C, zinc à 20 à 45°C) ;
3. Durée de traitement : 42 min ;
4. Tension de service : 8-12 volts, produits pour le travail en tonneaux ;
5. Contrôle des bains : deux fois moins ;

6. Enrichissement : selon analyse du laboratoire ;
7. Composition et concentration de bain :
 - Zinc : 3538 gr/l ;
 - pH = 4.8 -5.2 ;
 - Acide : 23-25 gr/l ;
 - Brillanteur (zincal 500) 1.22.21/10.000 AH ;
 - Bas zincal 01:1-0.41/10.000AH ;
 - Bas Zeta : 0.3-0.51/10.000AH ;

Bain 10 :

1. Après le zingage : les produits sont lavés dans un bain d'eau morte N° 11 et un bain deneutralisation N° 12.
2. Dégraissage chimique par PRESOL 7050, produit alcalin enlevant les huiles provenant au traitement des aciers ;
3. Température de travail : 50-60c ;
4. Concentration : 50Kg/1000 l'eau ;
5. Durée de traitement : 2-10 min selon l'état de surface du produit à laver ;
6. Renouvellement : toutes les deux semaines ;
7. Après dégraissage les produits sont rincés dans deux bains de rinçage: un bain d'eau morte N°11 et un bain recycle N°12.

Bains 13 et 14 :

1. Bains de décapage acide chlorhydrique HCl 50 pour décapage de produit même fortement oxydé ;
2. Température de travail : à froid ;
3. Concentration : acide chlorhydrique a 10% ;
4. Durée de traitement : 2-30 min selon l'état du produit à décaper ;
5. Après décapage les produits sont rincés dans un bain d'eau morte N°11 et un bain d'eau recyclé N°12 ;

6. Renouvellement : selon les analyses chimiques.

Bain 15 :

1. Dégraissage électrolytique PRESOL 7030 : dégraissage alcalin ;
2. Travaillant canoniquement pour faire le dégraissage chimique ;
3. Température de travail : 20-50°C ;
4. Electrification : 6-8 v ;
5. Renouvellement : selon le besoin.

La figure suivante présente le procédé de zingage électrolytique acide.

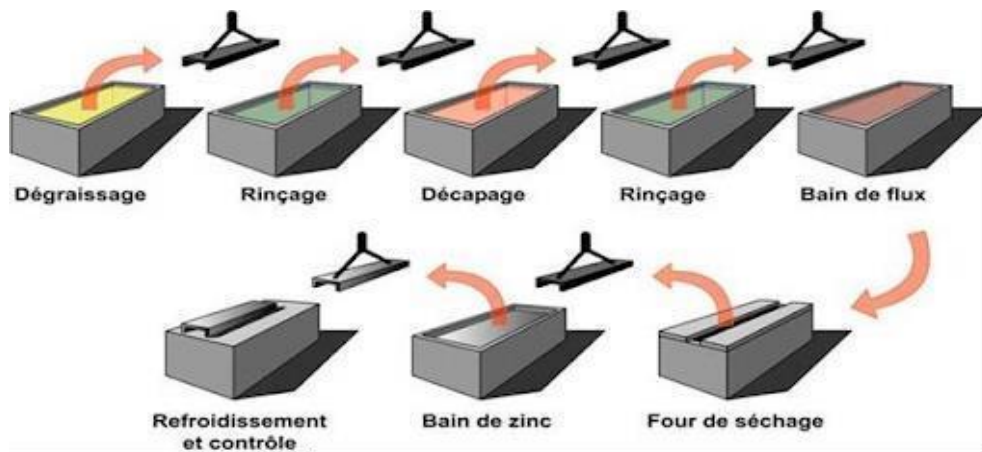


Figure II.5: Procédé de zingage électrolytique acide.

Avantages de zingage électrolytique

- ❖ Une durée de vie exceptionnelle ;
- ❖ Une grande résistance aux chocs ;
- ❖ Dépôt brillant et ductile, même à forte épaisseur ;
- ❖ Excellent pouvoir anticorrosif rassurant une protection totale et économique.

Remarque :

Complété par une étape finale par passivation chromique ou chromatisation, le zingage électrolytique acide est aussi appelé « zinc-chromatisation », et ce par immersion de ces pièces dans un bain à base de chrome VI pour renforcer davantage la durabilité des propriétés anticorrosives ;

En effet, les caractéristiques des dépôts sont améliorées par de deux finitions chromiques qui terminent le traitement : la passivation jaune (haute résistance à la corrosion) et la passivation bleue (résistance à un niveau de corrosion réduit), dont les tenues à la corrosion et leurs couleurs varient en fonction de type de passivation ;

L'épaisseur moyenne du dépôt de zinc est initialement de $8\ \mu\text{m}$ mais la passivation chromique hexavalente (zinc blanc) consomme $2\ \mu\text{m}$;

La corrosion commence par attaquer la finition chromique jusqu'à atteindre le zinc, de l'oxyde de zinc blanc se développe, l'on parle alors d'oxydation du zinc et de corrosion blanche ;

La corrosion continue jusqu'à avoir consommé la couche de zinc en épaisseur et atteint la couche en acier, l'on parle alors de corrosion rouge (rouille).

La figure ci-dessous présente les produits électro-zingués.



Figure II.6: Produits électro-zingués.

II.3. TRAITEMENT DES EAUX USEES

La question de l'élimination des eaux usées a connu une importance croissante pour l'industrie d'ORSIM face à la menace à la santé humaine, à la faune et la flore et à la qualité de l'environnement.

Le traitement des eaux usées s'est présenté dans cette unité de production par une station d'épuration de techniques spécifiques qui leur permettent d'exécuter trois rôles principaux :

- ❖ Décontamination des produits acides et alcalins ;
- ❖ Décontamination des huiles ;
- ❖ Recyclage de l'eau.

Et donc, les méthodes de traitement sont :

- ✓ Les méthodes d'oxydation de cyanures ;
- ✓ La réduction de chrome VI.

II.3.1. Différents étapes de traitement des effluents d'ORSIM

Les eaux sont traitées par l'oxydation de cyanure (CN^-) dans un milieu basique (bassin des solutions basiques) et la réduction du chrome (Cr^{6+}) dans un milieu acide (bassin des solutions acides).

Ensuite, la collecte des solutions de bassins dans un seul bassin appelé bassin de traitement afin d'établir le processus d'ajustement.

II.3.1.1. Détoxication des cyanures (CN^-)

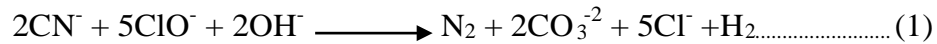
Les cyanures, minéraux et organiques sont indissociables de la vie (comme intermédiaires du métabolisme) et de l'industrie. Les plus courants sont le cyanure d'hydrogène (HCN), les sels solubles dans l'eau (NaCN et KCN par exemple) et les complexes appelés cyanométallates comme les ferrocyanures ;

Le but de cette opération est de détruire l'ion de cyanure libre du contenu sous la forme de composés, car l'ion de cyanure est très toxique dont prouve la formule suivante : ACN où ($\text{N}=\text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4\dots$) ;

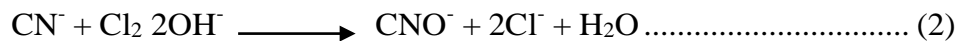
La méthode la plus largement utilisée pour retirer le cyanure est l'oxydation par l'eau de Javel (NaOCl), ou le chlore (Cl_2) ou l'acide de Caro (H_2SO_5), comme le montrent les réactions

chimiques suivantes :

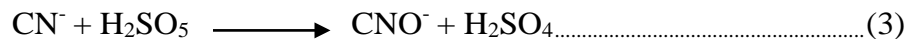
- Par l'eau de Javel :



- Par le dichlore (Cl_2) :



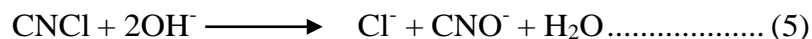
- Par (H_2SO_5) :



Les réactions (1) et (2) se produisent à la fois en pratique à $\text{pH}=12$, mais la vitesse de la réaction diminue très rapidement lorsque le pH diminue ($\text{pH}=10.5$), quelle que soit la valeur de pH le premier composé produit est chlorure de cyanure (CNCl) et est un composé toxique comme (HCN) selon la réaction suivante:



Cependant, à partir de $\text{pH}=10.5$ le chlorure de cyanure se détache pour donner les ions de cyanate encore une fois selon la réaction suivante :



✓ Retraitement du cyanure par échange d'ions

En milieu alcalin, où le pH est compris entre 10 et 12.



II.3.1.2. Détoxication de chrome (Cr^{6+})

Cette opération consiste à détruire le chrome Cr^{6+} le très toxique au chrome Cr_2O_3 non

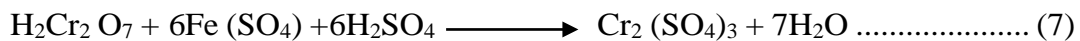
Partie II : Partie expérimentale

toxique sous forme d'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (solubilité difficile) ,il s'agit d'un réductase en milieu acide par le (NaHSO_3) ,le sulfate de fer (II) ou le dioxyde de soufre (SO_2) suivant les réactions :

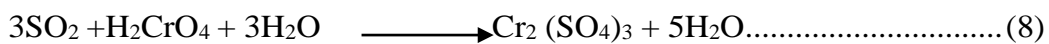
- Par le (NaHSO_3) :



- Par le sulfate de fer (II) :



- Le dioxyde de soufre (SO_2) :



Cette réaction d'oxydo-réduction est valable lorsque $2 < \text{pH} < 3$, il doit être en un milieu acide (H_2SO_4) .Ce pH (acide) est assuré par un courant électrique entre 200 et 300 mv.

II.3.2. Station d'épuration

Cette unité fait le traitement des eaux recyclées dans les bains de phosphatage et de zingage.

Le tableau suivant présente le traitement des bains de phosphatation et de zingage.

Tableau II.2: Traitement des bains de phosphatation et de zingage.

N° de bain	Capacité de bain	Nature de bain
B1	153 m ³	L'eau brute (l'eau de recyclage)
B3	53 m ³	Alcalin
B4	44 m ³	Acide (acide sulfurique ; acide nitrique)
B5	23 m ³	Acide
B6	1.2 m ³	Des pertes
B7	62 m ³	Bain de contamination
B8	62 m ³	Bain de décontamination
B13	53 m ³	Bain de réception des émulsions
B14	06 m ³	Bain de réception de la boue d'huile
B15	400 l	Cuve à décantage
B16	800 l	Cuve à réception d'huile
B17	160 l	Cuve à réception
B18	12 m ³	Cuve à réaction
B19	04 m ³	Cuve à rinçage Neutralisation
B23	06	Cuve de liquide concentré
B22	Contrôle finale Contrôle finale	

Toutes les étapes de traitement des eaux recyclées dans les bains de phosphatage et de zingage sont illustrées dans les figures ci-dessous.

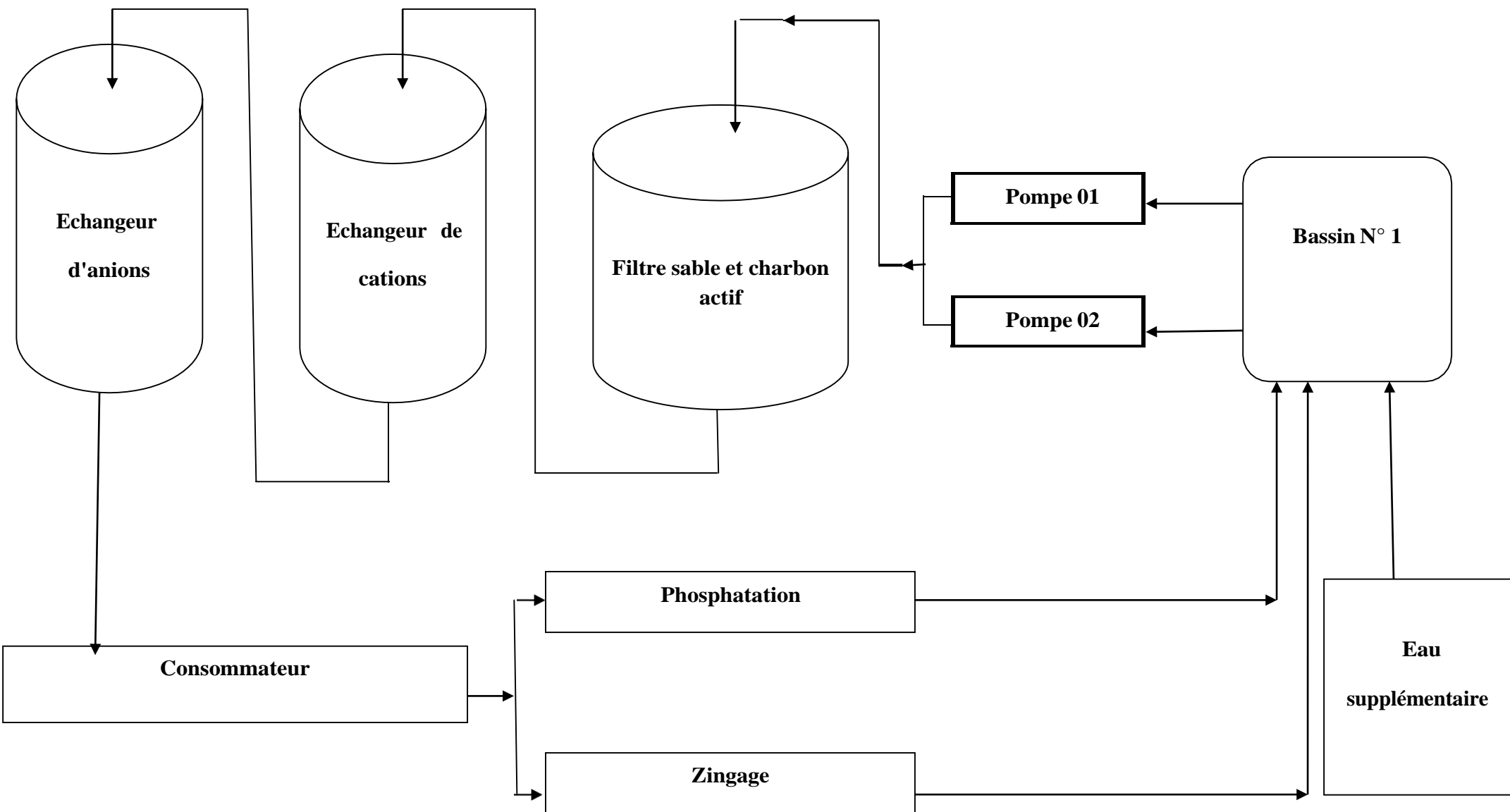


Figure II.7: Zone N°01 eau recyclée.

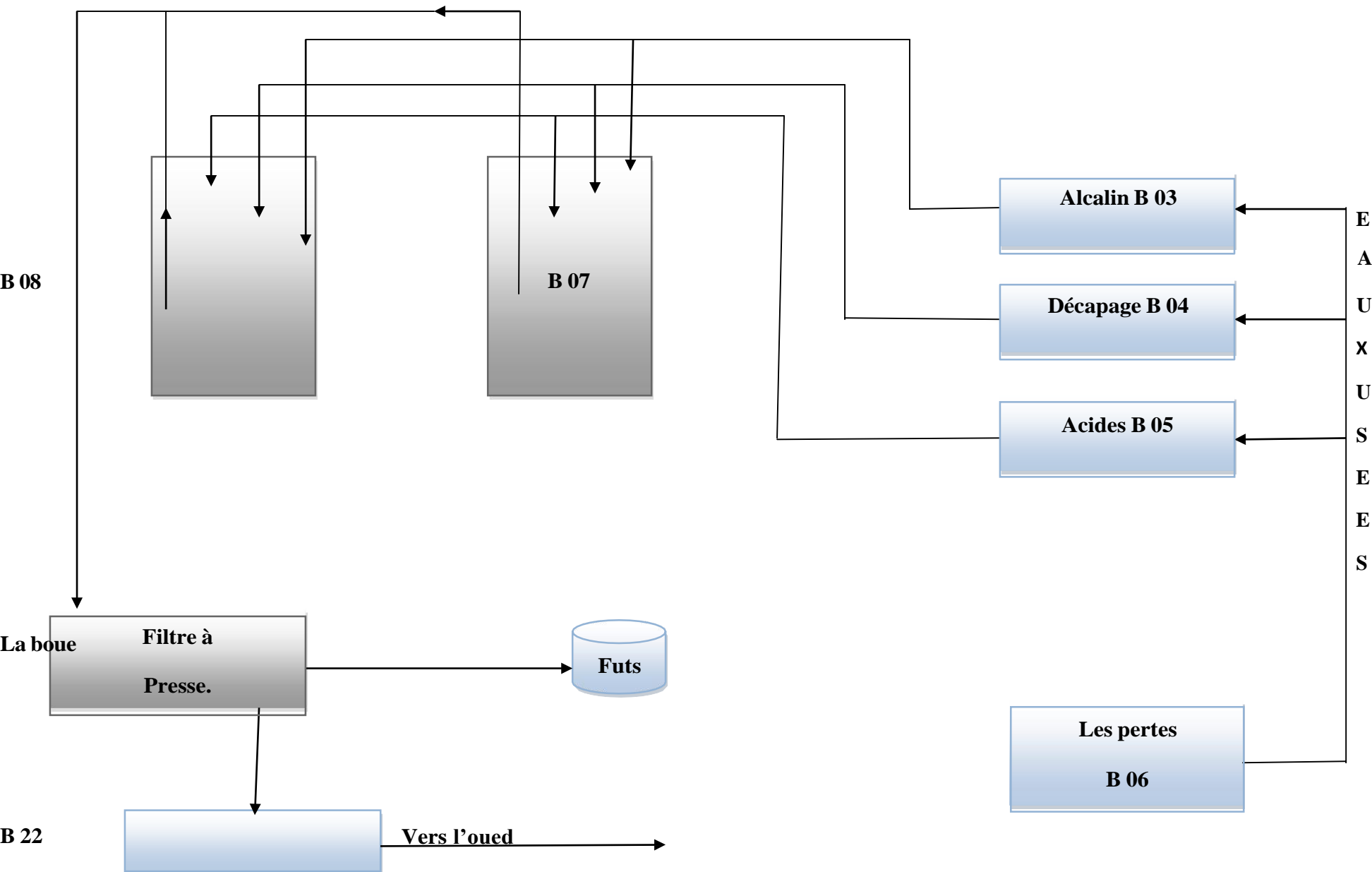


Figure II.8: Zone N°02 décantation et neutralisation des eaux usées.

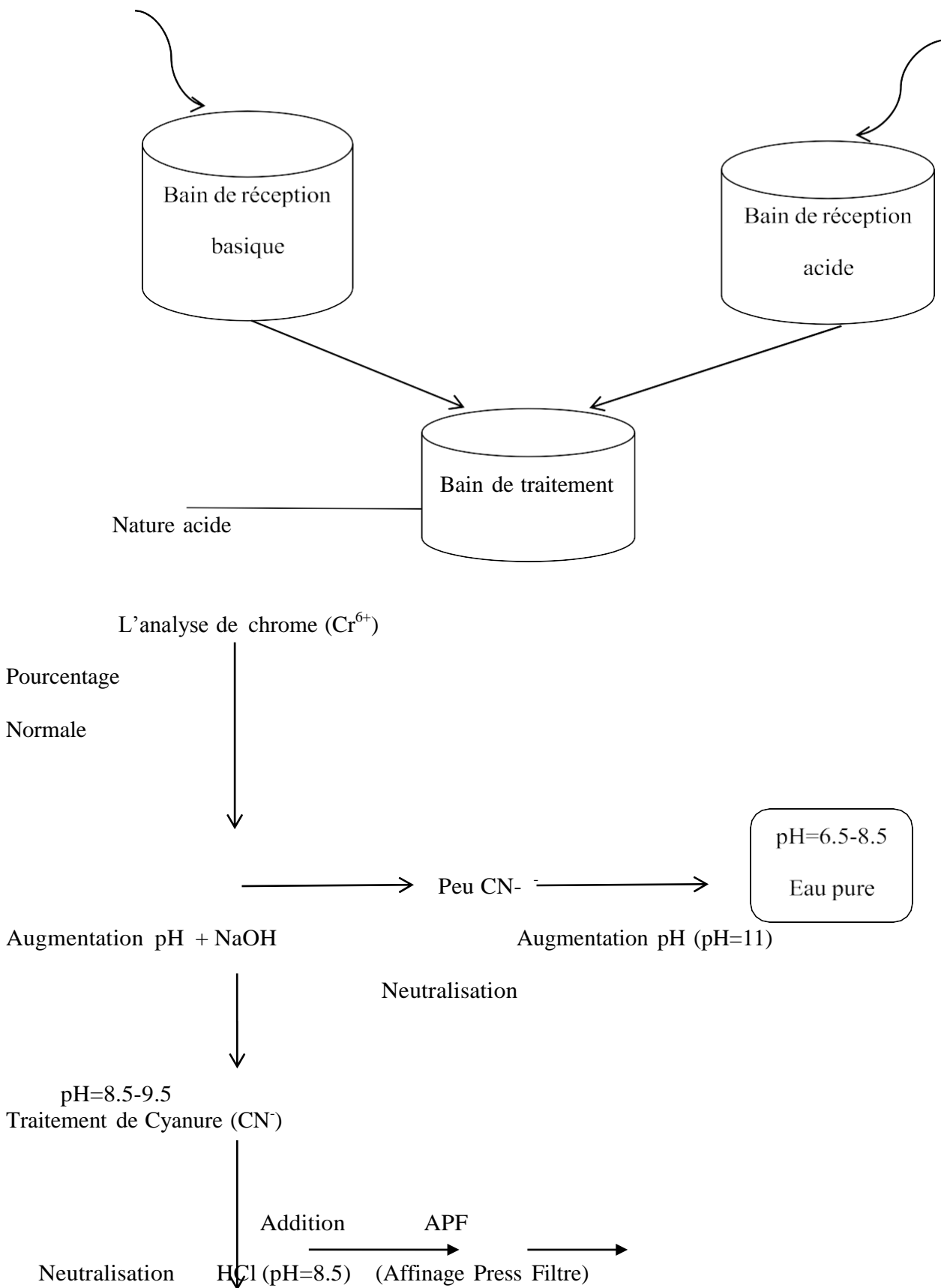


Figure II.9: Cycle de traitement des eaux usées.

II.4. Analyses chimiques

II.4.1. Les analyses de la chaîne de phosphatation

La phosphatation par immersion est l'un des fondamentaux traitements de surfaces en acier utilisé à l'entreprise ORSIM. Pour mieux comprendre ce procédé chimique, des analyses chimiques ont été effectuées pour confirmer et assurer le bon fonctionnement de cette chaîne.

Dans un premier temps, les pièces en acier ont été immergées dans l'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 85% en masse, pour des durées de quelques minutes, puis rincées à l'eau et séchées à l'air chaud. Après un tel traitement, les pièces présentent une surface dénuée de dépôt apparent à l'œil nu.

Par la suite, le traitement de phosphatation a été réalisé sur des échantillons des boulonnes, par immersion dans les mêmes conditions que précédemment, mais sans rinçage ultérieur. Après un tel traitement la surface des échantillons est recouverte d'une substance visqueuse, qui ne disparaîtra qu'après un traitement thermique de 30 min à $200^\circ C$ sous atmosphère d'argon (conduisant probablement à la déshydratation du composé déposé).

Ce traitement sera appliqué à tous les échantillons destinés à être testés en condition d'oxydation à haute température.

1 Bain N°5 :

Acide libre:

25 ml d'eau distillée + 10 ml de solution de bain + (2-3) gouttes de méthylorange + titrage avec NaOH (1N) jusqu'à la coloration jaune-bleu. Les ml de NaOH consommés seront multipliés par le facteur 4.9 et donneront $[H_2SO_4]$ libre en g/l.

$$[H_2SO_4] = V(\text{NaOH}) \times 4.9$$

Fer:

2ml de solution de bain + 100ml d'eau distillée + 5ml de H_2SO_4 50% + titrage avec $KMnO_4$ (0.1N) jusqu'à la couleur rose. Les ml de $KMnO_4$ (0.1N) consommés

Partie II : Partie expérimentale

seront multipliés par le facteur 2.8.

$$[\text{Fe}^{2+}] = V (\text{KMnO}_4) \times 2.8$$

2 Bain N°8 :

Alcalinité

libre :

10 ml de solution du bain froide + 30 ml d'eau distillée + (3-5) gouttes de phénolphthaléine et on titre avec H_2SO_4 (0.1N) (incolore vers couleur rose). 0.7 points (ml) de H_2SO_4

(0.1N) implique 5 g/l de sel neutralisant.

Concentration en sel neutralisant :

2ml de solution froide de bain+ 20 gouttes de H_2SO_4 50 % +titrage avec KMnO_4 (0.1N) jusqu'à persistance de la coloration rose. X ml de KMnO_4 (0.1N) seront multipliés avec le facteur 2.94 de sel neutralisant. 5g/l de sel neutralisant implique 1.7 point KMnO_4 (0.1N).

$$[\text{Sel}] = V (\text{KMnO}_4) \times 2.94$$

3 Bain N°9:

Acidité totale:

10 ml de bain + (3-5) gouttes de phénolphthaléine, et on titre avec NaOH (0.1N) jusqu'à la couleur rouge claire.

$$V(\text{NaOH}) = X \text{ pts} = \text{Acidité totale (Act)}$$

Acidité libre:

10 ml de bain +2 à 3 gouttes de bleu de Boromo phénol et on titre avec NaOH (0.1N) jusqu'à la couleur rouge/jaune.

$$V(\text{NaOH}) = Y \text{ pts} = \text{Acidité libre (Acl)}.$$

Acidité:

Le rapport d'acidité (r) = Acidité totale / Acidité libre, il doit être compris entre 5.5 et 7.5.

Accélérateur BZ:

100 ml de bain +10 gouttes de H₂SO₄ 50% + titrage avec N/10 KMnO₄ jusqu'à la coloration rouge stable pendant 10s.

V (KMnO₄) doit être compris à l'intervalle 2-5 points(BZ).

II.4.1.1. Résultats des analyses

Le tableau suivant présente les résultats des analyses chimiques de phosphatation.

Tableau II.3 : Les résultats des analyses chimiques de phosphatation.

Bain N°	Température	Analyse	Valeurs Recommandée	Résultats des analyses			
				11/02/2022	15/02/2022	17/02/2022	20/02/2022
BN°05 : H ₂ SO ₄	57°C	Con Fe ²⁺ +	<200g/l <90g/l	220.5g/l 86.8 g/l	217.07g/l 78.4g/l	215.6g/l 84g/l	200.75g/l 67.8g/l
B N°08 : Sel neutralisant	42 °C	AC Libre Con	3-5g/l	Con 68g/l pH=14.20	pH=14	Con 24g/l pH=13.67	Con 68g/l pH=13.50
B N°09 : BondériteXE	75 °C	Act Acl	>40 points	40	38	41	37
		Sel B Z	2-5	3	2	3	4
		Rpt= Act/Acl	5.5-7.5	5	5	6	4
B N°12: Parcolene21	41 °C	pH	8.5-9.8	9.1	8.88	8.65	8.50

II.4.1.2. Discussions

Au vu des analyses chimiques menées pour la station de phosphatation, nous avons signalé un dépôt d'aspect homogène et visqueux formé de films de phosphates très épais et réguliers, et ce pour les pièces caractérisées par les paramètres physico-chimiques (pH et concentrations massiques) respectant les valeurs recommandées. Ce lien de causalité est clairement interprété par le fait qu'une réaction chimique s'est produite dont le principe consiste à insolubiliser des métaux lourds par la formation de complexes phosphatés stables qui incorporent dans leur structure cristalline ses résidus minéraux.

L'analyse datée en 23 /12/2019, indiquée dans le tableau ci-dessous, fait apparaître un résultat anormale dont la concentration de Fe^{2+} est très élevée

(98g/l > 90g/l). Il est à faire remarquable que cette concentration a conduit à des dépôts de films de phosphates épais et irréguliers présentant des cavités et de nombreuses taches noires.

Lors d'une intense cellule de mesure nous avons signalé que l'augmentation du pH par ajout de soude 1N ou sa diminution par addition d'acide phosphorique provoque soit la passivation immédiate du métal, soit sa corrosion. On s'aperçoit donc que le rapport d'acidité libre (concentration en acide phosphorique) est de toute première importance. Lorsque ce rapport augmente, il y a prédominance de l'attaque acide du métal. Quand celui-ci diminue, la formation de phosphates et d'hydroxydes de fer interviennent pour bloquer la surface métallique.

Ces interprétations révèlent que le pH et les concentrations en question ont des effets qui sont clairement manifestés par l'existence d'une relation de corrélation directe entre la normalité de ses valeurs et la conformité de la phosphatation : en générale : les résultats qui sont inférieures aux limites réglementaires doivent être corrigé par le renforcement dit l'enrichissement des bains qu'ils correspondent. Tandis que ceux qui sont supérieures conduisent au renouvellement des bains concernés (dans ce cas bain N°5 d'acide sulfurique H_2SO_4).

II.4.2. Les analyses de la chaîne de Zingage électrolytique acide

Afin d'assurer une conception qualitative de l'installation de la station de zingage, nous avons effectué des analyses chimiques et des contrôles de base des bains de cette chaîne en vertu des prélèvements d'échantillonnage avec fiabilité et des suivis intensifs des instructions de ces travaux pratiques.

Zn (métal):

1 ml de solution de bain + 200 ml d'eau distillée + 20 ml de Tampon pH10 et un peu de Noir ERICHROME (violet) + titrage avec EDTA (0.1 N) jusqu'à coloration bleue. Les ml d'EDTA consommés seront multipliés avec le facteur 6.5 de Zn^{2+} (g/l). $[Zn^{2+}] = V(EDTA) \times 6,5$

Cl (chlore):

0,5 ml de solution de bain + 100 ml d'eau distillée + $Na_2Cr_2O_7$ (6 gouttes) et on titre avec $AgNO_3$ (0.1 N) jusqu'à la coloration jaune-marron.

$$[Cl] = V(AgNO_3) \times 7.09$$

H₃BO₃ (acide borique):

5 ml de solution de bain + 1/2 cuillère de MANITOLE $C_6H_{14}O_6$ + quelques gouttes de Bromocrisole (jaune). On titre avec NaOH (0.1N) jusqu'à la coloration jaune-bleue. Les ml de NaOH consommés seront multipliés avec le facteur 1.236 de H_3BO_3 (g/l).

$$[H_3BO_3] = V(NaOH) \times 1.236$$

KCl (chlorure de potassium)

$$[Zn^{2+}] \times 1,09 = A,$$

$$[Cl] - A = B,$$

$$B \times 2, 1 = g/l \text{ de KCl.}$$

II.4.2.1. Résultats des analyses

Le tableau ci-dessous présente les résultats des analyses chimiques de zingage.

Tableau II.4: Les résultats des analyses chimiques de zingage.

Analyses	Valeurs Recommandées	Résultats des analyses		
		11/02/2022	15/02/2022	17/02/2022
Temperature (°C)	18-46°C	20	20	21
pH	4.8-5.3	4.50	4.53	4.60
Zn ²⁺ (g/l)	35-42	38.35	39.65	39
Cl tot (g/l)	142-170	141.8	148.8	134.71
H ₃ BO ₃ (g/l)	20-30	21.01	19.77	18.54
KCl (g/l)	200-240	210	207.03	218.50
Fe ²⁺ (g/l) (décapage)	< 90g/l	5.88	07.84	08.86
Dégraissage Bain 16001	PH:12-14	12.60	10.09	9.65

II.4.2.2. Discussions

Il est bien connu qu'en matière de traitement de surfaces métalliques, les paramètres concentrations et pH sont primordiaux. Ceci est particulièrement vrai dans le procédé de zingage où l'intervalle de concentration de Zn²⁺, H₃BO₃, Fe²⁺, chlore total est favorable à la formation des couches protectrices en zinc de bonne qualité. Le processus de zinc acide est réalisé quand ce métal est chimiquement attaqué par les acides dilués, encore que cela se fasse lentement lorsque l'acide est concentré. Parfois cela entraîne une difficulté au moment de contrôler les paramètres du bain processus de zinc-acide. La solution est formée principalement par du chlorure de potassium et de l'acide borique.

De ces analyses, il ressort que plus le pH des bains de zingage, évolue vers la valeur limite 5.3, plus le traitement n'est pleinement efficace. Au-dessus du pH

critique (pH=6.01 signalé dans le tableau), il se forme rapidement un film d'oxydes à la surface métallique. Cependant, ce film poreux est constitué d'oxydes instables n'assurant pas un zingage (passivation jaune ou bleue) correcte du métal.

Il est à faire remarquable que les valeurs de concentrations du bain de dégraissage 16001 déterminées pour 34g/l et 32g/l qui impliquent l'exigence d'une augmentation de l'alcalinité de ce bain vers l'intervalle 40-70 g/l favorisant un dégraissage chimique ou électrolytique de l'acier. Ce renforcement a été effectué par un ajout de 16 Kg et 14 Kg de PRESOL 7030, produit alcalin, exempt de soude, spécialement conçu pour l'élimination de toute graisse de quelque nature qu'elle soit à la présence d'éléments tensioactifs qui diminuent la tension superficielle du bain. Il présente l'avantage de pouvoir être utilisé comme un solvant à froid.

De plus, l'utilisation de bains fraîchement préparés assure la formation d'une couche métallique de zinc relativement compacte.

II.4.3. Analyses de traitement des eaux usées

Toutes les eaux usées doivent être collectées et traitées avant leur rejet dans le milieu naturel. Dans l'optique d'une meilleure protection de l'environnement, les rejets de la station d'épuration d'ORSIM doivent présenter des taux d'abattement de pollution les plus élevées possibles. Quelle est l'évolution des performances épuratoires de la station d'épuration d'ORSIM ? Quelle est la qualité de l'eau à la sortie de cette station par rapport à l'entrée ? Le fonctionnement de cette station est-il optimal ? Les normes relatives aux paramètres pris en compte dans la réglementation sont-elles respectées ?

Afin que nous puissions répondre à ces questions, une démarche d'échantillonnage en embarcation de la qualité des eaux usées soumis à des essais de toxicité et aux analyses chimiques est essentielle.

Les analyses des eaux usées se font par un calorimètre tout en mesurant les concentrations massiques des : Mes (Matières en suspension), Cr^{6+} , Fe^{2+} , PO^{3-} , Zn^{2+} , CN^- , Cu, DCO (Demande chimique en oxygène), aussi le pH et la température.

1) Mesure du pH et de la conductivité

Eau de chaudière :

100 ml de solution de bain + 20 ml de tampon pH=10 Eriochrome, et on titre avec EDTA. Résultat= $V(\text{EDTA}) \times 10$.

100 ml d'eau distillée + 30 gouttes de phénolphthaléine + 3 à 4 gouttes de méthylorange, et on titre avec HCl (0.1N), jusqu'à la coloration jaune vert.

Résultat= $V(\text{HCl}) \times 5$.

2) Analyse des rejets industriels

Avant tout, on lave les matériels avec l'acide et on presse 7, 1, 3, Enter.

Chrome hexavalent (0 à 0.50 mg/l Cr^{6+}).

Technique avec réactifs en gélules:

1. Entrer le numéro de programme mémorisé pour le chrome hexa valent (Cr^{6+}).

Presser : PRGM, l'affichage indique PRGM.

2. Presser 13 entrer.

L'affichage indique mg/l Cr^{6+} et le symbole ZERO.

NOTE : Pour d'autres formes (CrO_4 , Cr_2O_7) presser la touche conçue.

3. Remplir une cuvette avec 10 ml d'échantillon.

NOTE : Pour les échantillons ayant un pH extrême voir section interférence.

4. Ajouter le contenu d'une gélule de réactif chrome vers 3 à la cuvette (l'échantillon préparé), boucher et agiter.

NOTE : En présence de chrome hexa valent, une coloration violette se développe.

5. Presser TIMER ENTER une période de réaction de 5 min commence.

6. Remplir une autre cuvette avec 10 ml d'échantillon (le blanc).

7. Lorsque le minuteur sonne, placer le blanc dans le puits de mesurer, ajuster le capot de l'appareil pour couvrir la cuvette.

8. Presser : Zéro.

Le curseur déplace vers la droite puis l'affichage indique 0.01 mg/l CrVI.

9. Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure ajuster la capot de l'appareil pour couvrir la cuvette.

10. Presser : READ

Le curseur se déplace vers la droite puis le résultat en mg/l de chrome hexa valents' affiche.

Fer : 25 ml de l'échantillon + le réactif ferreux et agiter la cuvette un peu et laisse la 3 min, la période de la réaction puis presser READ.

Zinc :

Le préparé : l'échantillon + le réactif. Le blanc : seulement l'échantillon ;

Appuyer program 9, 7, entrer l'appareil s'affiche 'ZN' ;

20 ml de l'échantillon et on la partager en 2 (10 ml par cuvette). L'un des deux est le blancet l'autre le préparé ;

Le préparé + 0.5 ml de cyclohexanone (bleu). La période de la réaction : 3 min presser ZERO, il s'affiche 0.00 mg/l ;

On pose l'échantillon préparé et on presse READ.

Cyanure: (0 à 0.10 mg/l).

Méthode pyridine-pyrazolone:

1. Entrer le numéro de programme mémorisé pour le cyanure.

Presser PREM, l'affichage indique PREM.

2. Presser 23 ENTER, l'affichage indique mg/l CN et le symbole Zéro.
3. Remplir une cuvette avec 10 ml d'échantillon.
4. Ajouter le contenu d'une gélule de cyanite vers 3.

Boucher la cuvette.

5. Presser TIMER ENTER une période de réaction de 30 secondes commence, agiterla cuvette pendant les 30 secondes.
6. Lorsque le minuteur sonne l'affichage indique : 0:30 timer2 : presser ENMER unepériode de réaction de 30s commence puis laisser reposer la cuvette.
7. Lorsque le minuteur sonne ajouter le contenu d'une gélule cyanure vers3 et boucherla cuvette.
8. Agiter la cuvette pendant 10 secondes.
9. Ajouter le contenu d'une gélule de réactif cyanure vert et boucher la cuvette.
10. Agiter rigoureusement pour dissoudre complètement la réactive cyanite vers 5(l'échantillon préparé) ;

L'affichage indique : 30:00 timer3 ;

Presser entrer.

11. Remplir une autre cuvette avec 10 ml d'échantillon "le blanc".

12. lorsque le minuteur sonne placer le blanc dans le puits de mesure et ajuster le capot de l'appareil pour couvrir la cuvette.
13. Presser Zéro : le curseur se déplace vers la droite puis l'affichage indique : 0.000ml/l CN.
14. Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure, ajuster le capot de l'appareil pour couvrir la cuvette.
15. Presser : READ.

II.4.3.1. Résultats

Tableau II.5: Les résultats des analyses chimiques des rejets industriels.

Elément à contrôler	Limites réglementaires	Résultats des analyses		
		11/02/2022	17/02/2022	21/02/2022
Temperature (°C)	30°C	18	17	18
pH	6.5-8.5	8.26	8.17	8.21
Chrome 6 (Cr ⁶⁺)	0.50 mg/l	0.00	0.021	0.05
Cyanure (CN)	0.10 mg/l	0.00	0.13	0.011
Cu	0.50 mg/l	0.00	0.00	0.00
Phosphate total	10 mg/l	0.00	0.01	0.00
Fe ²⁺	3 mg/l	0.00	0.04	0.26
Matières en suspension (Mes)	35 mg/l	003	2	2
Zn	3 mg/l	1.23	0.73	0.36
DCO	120 mg/l	0.00	0	0.00

II.4.3.2. Discussions

L'interprétation des résultats d'analyses chimiques des rejets d'ORSIM se fait au regard des normes ou objectifs de la conduite de système d'épuration ;

Les analyses effectuées des paramètres physico-chimiques suivants : chrome 6, cyanure, fer, cuivre, zinc, phosphate total, demande chimique en oxygène (DCO), et les matières en suspension (MES), nous ont permis de déceler une très légère détérioration de la qualité des eaux à traiter ;

De fait, les faibles concentrations massiques de ces contaminants analysés témoignent de labonne qualité des eaux usées car aucun lien de causalité clair entre les teneurs et la toxicité n'a été observé ;

Par ailleurs, les incidents techniques liées à des circonstances exceptionnelles (météorologiques, panne de courant, travaux de grande envergure, conditions d'échantillonnage, etc.) peuvent affecter la prise de mesures ou le processus épuratoire. Unregistre de ces évènements est tenu quotidiennement à jour par l'équipe technique de la station d'épuration .Il permet d'expliquer certaines valeurs journalières « anormales ».En revanche, à l'échelle annuelle, l'impact de ces évènements est jugé négligeable ;

Et comme les analyses et les contrôles de la station d'épuration sont conformes, le laboratoire autorise le diversement de ces rejets.

Conclusion générale

Au cours de notre stage pratique au sein de la Société Algérienne des Industries Mécaniques et Accessoires ORSIM de Oued R'Hiou, nous avons suivi toutes les étapes physico-chimiques du processus de production de boulonnerie, allant de mécanismes anticorrosives de revêtements métallique (**zingage**) et non métallique (**phosphatation**) jusqu'au traitement des eaux usées par la station d'épuration de cette industrie. Cette étude a été entreprise avec une multitude de techniques d'échantillonnage soumis à des contrôles de base et des analyses physico-chimiques.

Nous avons constaté que le procédé de zingage apporte une bonne protection contre le phénomène de corrosion. Or, il est très onéreux et de forte consommation d'électricité. À cet effet, la mise en évidence de techniques pratiquement économiques et qui pouvant être des substituts aux méthodes atteignant leur limite dans la protection par revêtement métallique, est une importante alternative que nous procurons. La phosphatation peut être généralisée pour tous les résidus minéraux et constituée une première étape dans l'insolubilisation effective des métaux lourds. Ceci nous a permis d'envisager pour le futur une possible revalorisation des résidus minéraux phosphatés comme matière première secondaire. La phosphatation n'apporte pas une grande protection contre la corrosion. Elle est utilisée en tant que base pour les peintures car elle donne une bonne adhérence à la peinture de l'acier.

L'efficacité du processus épuratoire de toute industrie dépend du degré de dilution des polluants dans les eaux à traiter: de manière générale, la qualité décroît lorsque la dilution augmente. Conséquemment, la récupération de la qualité de ces eaux doit être complète et très rapide.

Les rapports des analyses chimiques et des contrôles des rejets industriels sont conformes au regard des normes internationales. Or la panache des effluents est visible et des odeurs sont perçues. Face à cette situation préoccupante, nous suggérons une analyse de l'évolution des paramètres de pollution comme étant l'une des alternatives qui fait ressortir la diminution de la pression quantitative et qualitative sur la ressource en eau.

Références :

- W. Herzallah, «**Préparation et Caractérisation de Dépôts Composites Electrodeposités en Présence d'Inhibiteurs Organiques** », mémoire de magister, Université Mohamed Khider De Biskra, 2006.
- M. Wery, **dégraissage, m1450**, technique de l'ingénieur, 2000
- S. Audisio, **préparation d'une surface, généralités, traitement de surface et protection Contre la corrosion**, Ecole d'été, Aussois, 1987.
- H. Uhlig, **Corrosion et Protection**, DUNOD, Paris (France 1970).
-]”**corrosion et protection des métaux**”tome1-généralité,essays de corrosion, protection cathodique.
- Projet fin d'études pour l'obtention du diplome des etudes universitaire appliqué
 “Controlé de bain de zingage électrolytique par le cellule de Hull”
 (2006-2007)N°115 université d'USTO
- E.POPESCOet R.TOURNIER-**“le zingage électrolytique pratique”** EdutiraMerdo Bucuresti1994.
- V.ALEHEEV.”**Analyse qualitative**”,

Résumé

Le métal est le matériau le plus utilisé dans la vie humaine, les humains ont utilisé des métaux et continuent de les utiliser parfois excessivement, souvent inconsciemment. Si les métaux composent la civilisation, ils peuvent aussi être défaits parce que le métal constitue en partie un élément très toxique.

Parmi les alliages des métaux, l'acier est essentiellement, utilisé dans l'industrie pour la fabrication de divers pièces et engins entre autres on trouve les vis, les écrous, les rondelles...etc, mais ces matériaux par leur réactivité, sont sensibles aux effets du milieu extérieur il se dégrade par l'attaque corrosive de l'environnement ce qui a conduit donc, les scientifiques et les ingénieurs à chercher des moyens à les protéger pour mieux répondre à la demande et améliorer la qualité de ces produits pour satisfaire les consommateurs domestiques et industriels.

La corrosion est un fléau industriel, un problème majeur qui n'est pas encore entièrement résolu, un procédé de revêtement doit être envisagé en raison de la forte perte de matières premières tels que le chromage, le nickelage et le cuivrage qui sont les techniques de galvanoplastie les plus couramment utilisées.

Du coup l'Algérie à travers ses sociétés industrielles est appelé à développer ses capacités en ce qui concerne la maîtrise de ce type de traitements afin d'offrir une meilleure gestion économique de ses ressources en matières premières en réduisant le prix du coût d'importation de l'article chromée et nickelé.

Par ailleurs, l'élaboration de ces revêtements est basée sur le traitement de surface de l'acier et en conséquences engendre une pollution par leurs rejets liquides.

L'objectif de notre travail consiste à superviser toutes les étapes suivies par les procédés chimiques de la fabrication de boulonnerie de l'entreprise ORSIM à savoir : le phosphatage, le zincage et le traitement des eaux usées.

Mots clés : l'acier, corrosion, galvanoplastie, environnement, pollution.