



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2/GPE/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : GENIE DES PROCÉDES

Option: GENIE DES PROCÉDES DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**Traitement d'un effluent de raffinerie de pétrole
(ERP)**

Présenté par :

EL TEBIB Billal

Soutenu le : 24/09/ 2019 devant le jury composé de :

Président : Pr M.R. GHEZZAR

Université de Mostaganem

Examineur : Dr S.I. ABDELLI

Université de Mostaganem

Encadreur : Pr F. ABDELMALEK

Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2018/2019.

Remerciement

Avant tout, je tiens à remercier Dieu tout Puissant de m'avoir donné tous les moyens et m'a dirigé vers ce qui est le meilleur.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire, ainsi qu'à tous les doctorants, qui m'ont permis de réaliser ce stage dans les meilleures conditions au niveau du laboratoire de recherche STEVA.

Mes remerciements vont également à mon encadreur Madame F.ABDELMALEK, de m'avoir encadré et orienté dans ce modeste travail.

Je tiens à remercier Monsieur MR GHEZZAR de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Je tiens exprimer ma gratitude à Madame S.ABDELLI pour avoir examiné et évalué mon mémoire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Ibtihal et Ibtissam pour tout le soutien qui m'ont donné au labo

En fin, mes remerciements les plus sincères vont à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A ma sœur que j'aime beaucoup et qui m'a soutenu tout au long de ce projet.

A mon neveu Mohamed et ma petite sœur Djaidaa que j'aime beaucoup

A mes collègues Ibtihal et Ibtissam qui m'ont aidé pendant toute la période du stage au labo

A toute ma famille, et mes amis,

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Billal

Résumé

L'industrie pétrolière en général et l'activité de raffinage en particulier sont désignées comme source de pollution. La pollution par les produits pétroliers est essentiellement une pollution par les hydrocarbures qui, en raison des propriétés de ceux-ci, présente la particularité d'être d'autant plus nocif. Les effluents issus des raffineries de pétrole peuvent être contaminés par le pétrole brut, les apports d'eau, les eaux pluviales, les eaux provenant des navire-citerne, les eaux des égouts, les produits chimiques de transformation et les catalyseurs, les produits de réaction, les additifs chimiques... Les effets nocifs de ce type de pollution peuvent être considérablement réduits ou atténués en mettant en application des solutions parmi lesquelles figure le traitement par coagulation floculation. Ce traitement n'est efficace qu'en utilisant un produit chimique (coagulant) performant en fonction de la qualité de l'eau à traiter afin de favoriser son traitement.

Les principaux objectifs que nous nous sommes fixés dans ce mémoire sont (i) de réaliser une recherche bibliographique sur le procédé de coagulation-floculation appliqué aux effluents de raffineries de pétrole (ERP), (ii) maîtriser la méthodologie de la coagulation-floculation, à travers les optimisations du procédé en intervenant sur les paramètres essentiels : pH, dose du coagulant, (iii) maîtriser les méthodes analytiques telles que la demande chimique en oxygène (DCO) par la méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, (iv) répondre à une problématique concernant le choix des coagulants en se basant sur les données de la littérature et sur les expérimentations et (iv) aboutir à des recommandations efficaces pour le procédé.

Sommaire

| | |
|------------------------|----|
| Remerciement | |
| Dédicace | |
| Résumé | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des figures | |
| Liste des abréviations | |
| Introduction générale | 01 |

I. Chapitre I

| | |
|--|----|
| I.1.Introduction | 03 |
| I.2.Historique | 03 |
| I.3.Présentation du complexe | 03 |
| I.4.Le rôle de la raffinerie | 03 |
| I.5.Capacité de production | 04 |
| I.6.Les principales installations de production de la raffinerie | 04 |
| I.6.1. Département Production P1 | 04 |
| I.6.2.Département Production P2 | 06 |
| I.6.3.Département Production P3 | 07 |
| I.6.4.Département de production P4 | 07 |
| I.7.Zone de traitement des effluents | 07 |
| I.7.1.Description de la zone 27 : | 07 |
| I.7.2.Principales étapes de traitement pour la zone 27 | 07 |
| I.7.2.1. Prétraitement | 08 |
| I.7.2.2.Traitement primaire | 09 |
| I.7.2.3.Traitement secondaire | 11 |
| I.7.2.4.Traitement tertiaire | 12 |
| I.7.2.5.Traitement de boue | 12 |
| conclusion | 13 |

II. Chapitre II

| | |
|--|----|
| II.1. Techniques actuelles de traitement des effluents de raffineries de pétrole (ERP) | 15 |
| II.2. Coagulation / Flocculation | 19 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| II.3. Description du procédé de coagulation-floculation | 20 |
| II.3.1 Définition | 20 |
| II.3.2.Les particules mises en jeu : Les colloïdes | 21 |
| II.3.2.1.Généralités : | 21 |
| II.3.2.2.Les particules colloïdales | 21 |
| II.3.2.3. Les types de colloïdes | 22 |
| II.3.2.4.Structure des colloïdes | 22 |
| II.4.Phénomène de la coagulation | 23 |
| II.4.1.Coagulant | 23 |
| II.4.2.Théorie | 23 |
| II.4.3. Mécanismes de la Coagulation | 24 |
| II.4.3.1. Déstabilisation | 24 |
| II.4.3.2. Théorie de la double couche | 24 |
| II.4.3.3.Potentiel Zêta | 24 |
| II.5.Phénomène de floculation | 25 |
| II.5.1.Théorie | 25 |
| II.5.2.Temps de coagulation et de floculation | 25 |
| II.5.3.Synthèse des phénomènes | 25 |
| II.6. Coagulants utilisés | 26 |
| II.7.Floculants utilisés | 27 |
| II.7.1.Floculants minéraux | 27 |
| II.7.2.Floculants organiques (polymères naturels) | 27 |
| II.8.Facteurs influençant la coagulation | 27 |
| conclusion | 28 |

III. Chapitre III : Etude expérimentale

| | |
|-----------------------------|----|
| III.1.Introduction : | 30 |
| III.1.1.Composition des ERP | 30 |
| III.1.1.Composition des ERP | 30 |
| III.2.Partie Expérimentale | 33 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| III.2.1.Introduction | 33 |
| III.2.2.Matériels et méthodes | 33 |
| III.2.2.1.Produits utilisés | 33 |
| III.2.2.1.1.Sulfate d'aluminium et chlorure ferrique | 33 |
| III.2.2.1.2.Jar-test | 33 |
| III.2.2.2.Méthodes analytiques (Turbidité et DCO) | 34 |
| III.2.2.2.1.Mesure de la turbidité | 34 |
| III.2.2.2.2.Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) | 34 |
| III.2.2.2.2.Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) | 35 |
| III.2.3.Méthode de coagulation-Floculation | 36 |
| III.2.3.1.Prélèvement d'échantillons | 36 |
| III.2.4.Méthodologie | 37 |
| III.3.Résultats et discussions | 37 |
| III.3.1.Détermination de la demande chimique initiale du rejet | 37 |
| III.3.2.Optimisation du pH et de la concentration en coagulant | 39 |
| III.3.2.1.Traitement par le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 39 |
| III.3.2.1.1.Optimisation de la concentration en $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ à pH=6 | 40 |
| III.3.2.1.2.Optimisation du pH pour $[FeCl_3]= 1g/l$ | 41 |
| interprétation | 44 |
| III.3.2.2.Traitement par le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | 45 |
| Interprétation | 46 |
| Récapitulatif et conclusion | 47 |

Conclusion générale

| | |
|-----------------------------|----|
| Conclusion générale | 50 |
| Recommandations | 52 |
| Références bibliographiques | 53 |
| Liste des annexes | |

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Capacité de production des différents produits pétroliers en 2016.

Tableau II.1. Vue d'ensemble des travaux réalisés dans le domaine des applications de traitement physico-chimiques pour traiter les eaux usées de pétrole rapportées par divers chercheurs.

Tableau II.2. Les différents phénomènes de la coagulation floculation.

Tableau III.1. Caractéristiques des ERP reportés par différents chercheurs.

Tableau III.2. Valeurs de la DCO initiale du rejet 1.

Tableau.III.3. Valeurs de la turbidité à pH 7.

Tableau III.4. Valeurs de la turbidité à pH6.

Tableau III.5. Valeurs de la turbidité en présence de 1g/l en FeCl_3 .

Tableau III.6. Valeurs de la turbidité en fonction de la dose du coagulant.

Tableau III.7. Valeurs de la DCO en fonction de la dose du coagulant à pH 8.

Tableau III.8. Valeurs de la turbidité en fonction du pH.

Tableau III.9. Valeurs de la DCO en fonction du pH.

Liste des Figures

- Figure I.1. Les différentes étapes de prétraitement et traitement primaire
- Figure I.2. Deversoir et bassin d'orage
- Figure I.3. Bac tampon
- Figure I.4. Bassins API
- Figure I.5. Système de flottation IGF
- Figure I.6. Bacs biologiques SBR
- Figure I.7. Les filtres
- Figure I.8. Traitement de la boue
- Figure I.9. Incinération
- Figure II.1. Coagulation floculation
- Figure II.2. Théorie de la double couche
- Figure II.3. Potentiel zêta
- Figure II.4. Jar test
- Figure III.1. Point de prélèvement au niveau de la zone 27
- Figure III.2. Photographie du rejet brut en présence des réactifs de la DCO
- Figure III.3. Photographie du rejet dilué en présence des réactifs de la DCO
- Figure III.4. Photographie des échantillons traités par l'ajout du coagulant à pH 7.5
- Figure III.5. Variation de la turbidité en fonction de la dose du coagulant
- Figure III.6. Photographie des échantillons traités en présence de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à pH 6
- Figure III.7. Variation de la turbidité à pH 6
- Figure III.8. Photographie des échantillons traités en présence de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à différents pH
- Figure III.9. Variation de la turbidité en fonction du pH
- Figure III.10. Photographie des échantillons traités en présence de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à pH 8
- Figure III.11. Variation de la turbidité en fonction de la dose du coagulant
- Figure III.12. Variation de la DCO en fonction de la dose du coagulant
- Figure III.13. Variation de la turbidité en fonction du pH
- Figure III.14. Produits d'hydrolyse de l'aluminium

Liste des abréviations

RA1Z : Raffinerie d'Arzew

STEP : Station d'épuration

MEK : Méthyl éthyle cétone

SPO : Spindle

SAE10 : Huile mi visqueuse

SAE30 : Huile visqueuse

BS: Bright stock

HB3: Huile de base 3

HB4: Huile de base 4

API: Institut américain du pétrole (American petroleum institute)

SBR : Bassin à réacteur séquentiel

DCO : demande chimique en oxygène

DBO : Demande biologique en oxygène

ERP : Effluent de raffinerie de pétrole

pH : Potentiel d'Hydrogène

Introduction générale

L'industrie pétrolière en général et l'activité de raffinage en particulier sont désignées comme source de pollution. La pollution par les produits pétroliers est essentiellement une pollution par les hydrocarbures qui, en raison des propriétés de ceux-ci, présente la particularité d'être d'autant plus nocif. Les effluents issus des raffineries de pétrole peuvent être contaminés par le pétrole brut, les apports d'eau, les eaux pluviales, les eaux provenant des navire-citerne, les eaux des égouts, les produits chimiques de transformation et les catalyseurs, les produits de réaction, les additifs chimiques... Les effets nocifs de ce type de pollution peuvent être considérablement réduits ou atténués en mettant en application des solutions parmi lesquelles figure le traitement par coagulation floculation. Ce traitement n'est efficace qu'en utilisant un produit chimique (coagulant) performant en fonction de la qualité de l'eau à traiter afin de favoriser son traitement.

Les principaux objectifs que nous nous sommes fixés dans ce mémoire sont (i) de réaliser une recherche bibliographique sur le procédé de coagulation-floculation appliqué aux effluents de raffineries de pétrole (ERP), (ii) maîtriser la méthodologie de la coagulation-floculation, à travers les optimisations du procédé en intervenant sur les paramètres essentiels : pH, dose du coagulant, (iii) maîtriser les méthodes analytiques telles que la demande chimique en oxygène (DCO) par la méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, (iv) répondre à une problématique concernant le choix des coagulants en se basant sur les données de la littérature et sur les expérimentations et (v) aboutir à des recommandations efficaces pour le procédé.

Ce mémoire est constitué d'une introduction et de trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons présenté brièvement la raffinerie d'Arzew et ses différentes installations ainsi qu'une description du traitement des effluents dans la zone 27.

Dans le deuxième chapitre, une synthèse bibliographique sur les techniques de traitement des effluents de raffineries de pétrole a été présentée, ainsi que la description du procédé de coagulation-floculation.

Le troisième chapitre aborde la partie expérimentale qui englobe la caractérisation des effluents de raffineries de pétrole d'un point de vue bibliographique, les méthodes analytiques et de et les résultats suite au traitement et discussions.

Nous terminons ce mémoire par une conclusion et des recommandations.

I.1.Introduction :

La raffinerie d'Arzew (RA1Z) est l'une des unités la plus productive participante au développement du pays, étant donné que le traitement et la transformation locale des richesses de notre sous sol apparaissent plus rentable que leur exploitation à l'état brut.

Il est primordial que les effluents rejetés par la raffinerie répondent aux normes de rejet en mer méditerranée selon les conditions environnementales. Ces derniers présentent un large spectre de polluants solides ou dissouts, la RA1Z a été obligée de construire une nouvelle unité de traitement des effluents pour faire la combinaison entre les unités de production et les normes de rejet. Alors la RA1Z contient 2 stations d'épuration (STEP) : unité 1800 (l'ancienne STEP) qui a pour but de traiter les eaux usées venants du département de production 1 (P1), et la zone 27 (la nouvelle STEP) qui a pour but de traiter les eaux usées venant du département de production 2 (P2) [1].

I.2.Historique :

Notre pays possède d'importante réserve en pétrole, il est donc dans l'obligation de bâtir des complexes afin de permettre le traitement de cette richesse pour obtenir des produits de consommation, et assurer le développement de tout le pays par son utilisation comme matière première dans d'autres secteurs. La raffinerie d'Arzew, a été construite dans le cadre du premier plan quadriennal durant la période 1970-1975, l'ensemble des unités ont été mises en service en mars 1973 [1].

I.3.Présentation du complexe :

Le raffinage du pétrole consiste à transformer le pétrole brut en une gamme importante de divers variétés de produits finis ou semi-finis au moyen de différents procédés tels que le craquage et la distillation, le lieu où se trouve les installations de ces transformations est appelé **Raffinerie d'Arzew (RA1 /Z)**.

La raffinerie d'Arzew occupe une superficie de 170 hectares de la zone industrielle sur le plateau d'El Mouhgoun d'Oran à environ 5 km de la mer méditerranée [1].

I.4.Le rôle de la raffinerie :

C'est le troisième et important complexe construit dans cette région, la raffinerie d'Arzew répond aux impératifs suivants :

- traiter le pétrole brut de Hassi Messaoud.
- satisfaire les consommations croissantes en carburants du marché national.

- fabriquer les produits stratégiques tels que les lubrifiants et les bitumes [1].

I.5.Capacité de production:

La production de la raffinerie est très diversifiée et se compose de : [2]

Tableau I-1 : Capacité de production des différents produits pétroliers en 2016.

| Produits | Tonne/an |
|-----------------|-----------|
| Propane | 21 775 |
| Butane | 93 772 |
| Essence normale | 62 888 |
| Essence super | 298 693 |
| Naphta | 598 404 |
| Fuel BTS | 925 525 |
| Fuel HTS | 59 205 |
| Kérosène | 138 907 |
| Gasoil | 1 478 368 |
| Huile finis | 103 752 |
| Huile de base | 14 915 |
| Graisse | 1017 |
| Paraffine | 0 |
| Bitume routier | 96 420 |
| Bitume oxydé | 7 916 |

I.6.Les principales installations de production de la raffinerie :

A l'intérieur du complexe, il existe des unités spécialisées pour l'emballage et le conditionnement des produits finis.

I.6.1. Département Production P1 :

Les installations du département P1 sont celles construites en 1970. Elles produisent les carburants, les lubrifiants et les bitumes. Chaque zone est destinée à produire les utilités et les produits préliminaires ou finaux selon la répartition suivante. Ces installations sont constituées de :

a) Zone3:UTILITES

Cette zone a la charge d'alimenter les autres zone en : air, vapeur, eau, électricité et gaz qui est vital pour les unités de traitement. Elle se divise en plusieurs unités :

- **Unité 31** : Production de vapeur d'eau à haute pression qui sert au stripage, et comme energie motrice des turbos générateurs.
- **Unité 32** : Production de l'eau distillée qui est utilisé comme eau d'alimentation pour les chaudière.
- **Unité 33** : Distributions d'eau de refroidissement, utilisée pour les opérations de refroidissement des produits.
- **Unité 34** : Production d'électricité qui sert à alimenter les unités de traitement.
- **Unité 35** : Gaz de combustion au niveau des chaudièreset des fours .
- **Unité 36** : Productions d'air service et d'air instrument.
- **Unité 67** : Réseaux d'incendie [3].

b) Zone 4 : CARBURANTS

Cette zone comprend trois (03) unités :

- ✓ **Unité 11** : Unité de distillation atmosphérique « Topping » pour la production des carburants et comprend deux sections :
 - a) Section fractionnement principal.
 - b) Section stabilisation.
- ✓ **Unité 12** : Unité de platforming.
- ✓ **Unité 13** : Séparation des gaz « Gas Plant » [1].

c) Zone 7 : LUBRIFIANTS

Cette zone a pour tache de produire les huiles de base à partir du brut réduit atmosphérique (BRA) provenant de la zone 4, elle comprend :

- ✓ **Unité 21** : Distillation sous vide.
- ✓ **Unité 22** : Désasphaltage au propane.
- ✓ **Unité 23** : Extraction des aromatique au furfural.
- ✓ **Unité 24** : Déparaffinage au MEK-Toluène.
- ✓ **Unité 25** : Hydrofinishing. [4]

d) Zone 10 : BITUMES

Cette zone est composée de deux ensembles :

- ✓ **Unité 14** : Bitumes routiers.
- ✓ **Unité 15** : Bitumes Oxydé. [4]

I.6.2.Département Production P2 :

En 1978, suite aux besoins importants en lubrifiants, RA1/Z a lancé la réalisation d'un ensemble de production de 120000 T/an d'huile de base dont le démarrage de cet ensemble fut en 1982. Il comprend trois zones :

a) Zone 19 : UTILITES II

Cette unité entre dans le plan de l'extension de la raffinerie, elle a les mêmes tâches que la zone 3 du département P1, donc son objectif est de fournir les besoins des unités de P2 en vapeur, électricité, air, (service et instrument), eau (distillées et de refroidissements). Elle comprend les unités suivantes :

- ✓ **Unité 1100** : Production de la vapeur.
- ✓ **Unité 1200** : Production de l'électricité.
- ✓ **Unité 1300** : Tour de refroidissement.
- ✓ **Unité 1400** : Fuel gaz.
- ✓ **Unité 1500** : Unité d'air comprimé.
- ✓ **Unité 1600** : Production de l'eau distillée.
- ✓ **Unité 1700** : La torche.
- ✓ **Unité 280** : Production de gaz inerte (azote) [4].

b) Zone 5 : lubrifiants II

Cette zone assure la production des huiles de base (**SPO, SAE10, SAE30, BS**), elle une capacité de production de **120 000 T/an**. Le traitement se fait de la même façon que dans la zone 07.Elle englobe deux compartiments: HB3 et HB4.

HB3 : composé des unités suivantes:

- **Unité 100** : distillation sous vide.
- **Unité 150** : huile caloporteur.
- **Unité 160** : traitement des eaux acides.
- **Unité 200** : désalphaltage au propane.
- **Unité 300** : extraction au Furfural.

HB4 : comprend les unités suivantes :

- **Unité 400** : déparaffinage/déshuilage au MEK-Toluène.
- **Unité 500** : hydro finishing.
- **Unité 600** : hydrogénation des paraffines [3].

I.6.3.Département Production P3 :

a) Zones 6 : Conditionnement des huiles finies et graisses

Elle comprend les unités suivantes:

- ✓ **Unité 3000:** Huiles finies.
- ✓ **Unité 3100:** Blending des huiles.
- ✓ **Unité 3200:** Graisses.
- ✓ **Unité 3300:** Conditionnement de la paraffine.
- ✓ **Unité 3600:** Remplissage des huiles en vrac.
- ✓ **Unité 3900:** Conditionnement et emballage des huiles finies [2].

I.6.4.Département de production P4 :

a) Zones 28 : Stockage, mélange et expédition.

Il s'agit du stockage des produits finies comme les carburants, les GPL ainsi que les additifs chimiques, le brut de Hassi-Messaoud, et le mélange des essences. Une dernière tâche, est l'expédition des produits finis au moyen des camions (propane, butane, essence, gasoil), par canalisation et par navires au niveau de l'ISP [2].

b) Zone 27 (Unité 1800) station de traitement des effluents

L'installation a été projetée pour l'épuration des eaux résiduaires de la raffinerie pour obtenir des eaux traitées, dont une partie peut être recyclée au circuit de refroidissement, et le surplus sera rejeté dans la mer sans provoquer de pollution.

I.7.Zone de traitement des effluents

I.7.1.Description de la zone 27 :

Cette station est une nouvelle unité de traitement des eaux usées provenant des drainages des unités de production P1, P3 et P4. Cette zone dispose d'un réseau d'assainissement de type séparatif qui collecte les eaux usées de process et les eaux pluviales ainsi que les drainages vers la station d'épuration. Elle est conçue pour traiter des eaux usées avec un débit de 200 m³/h et avec des caractéristiques [2].

I.7.2.Principales étapes de traitement pour la zone 27 :

La station d'épuration des eaux usées (unité 27) comprend les étapes suivantes:

- ✓ Déversoir d'orage,
- ✓ Bassin d'orage,
- ✓ Bac tampon,

- ✓ Déshuileurs API
- ✓ Unité de flottation,
- ✓ Bac de rétention,
- ✓ Réacteurs biologiques séquentiels (SBR),
- ✓ Filtres à sable et anthracite,
- ✓ Epaisseur,
- ✓ Déshydratation des boues,
- ✓ Incinérateur de boues [2].

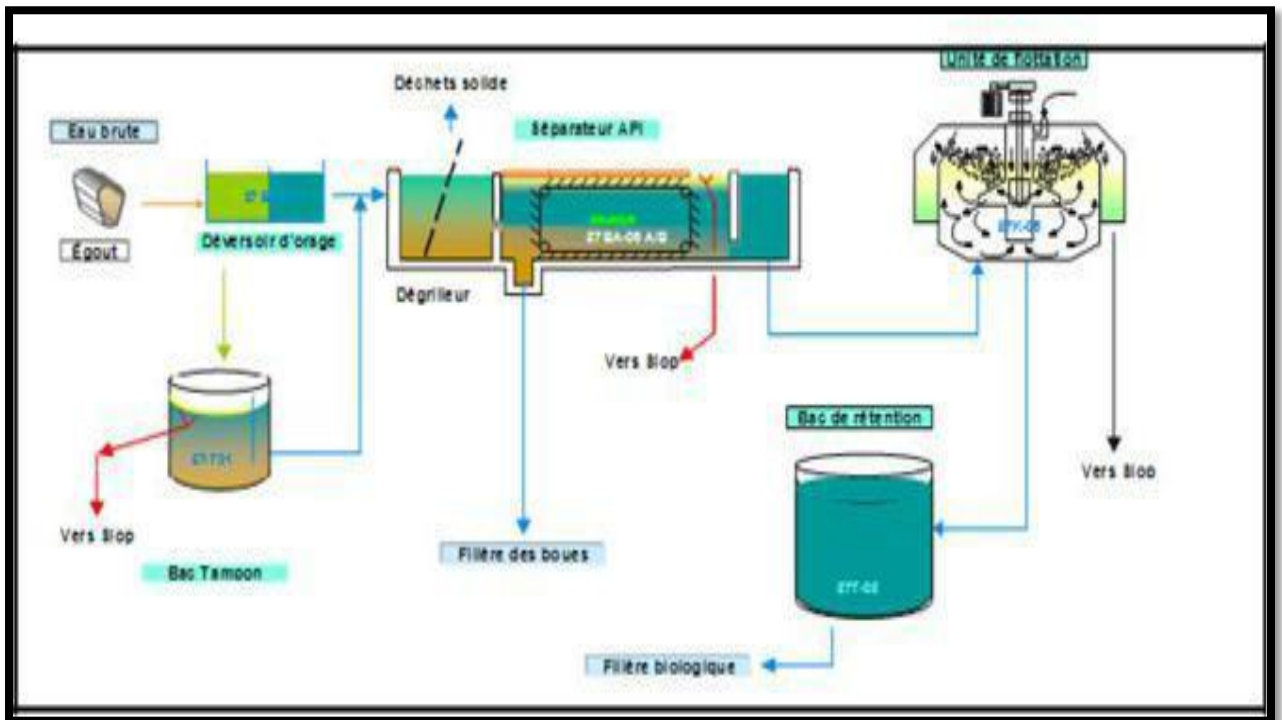


Figure I-1: les différentes étapes de prétraitement et traitement primaire

I.7.2.1. Prétraitement :

✓ Déversoir d'orage :

Cet ouvrage permet d'alimenter gravitairement en eau usée le nouveau déshuileur API avec un débit max de 200 m³/h et le surplus (cas pluvial) se déversera dans le bassin d'orage.

✓ Bassin d'orage :

C'est un ouvrage en béton armé composé de trois différentes zones :

1. Une zone de pré-sédimentation (dégrilleur) des matières en suspension véhiculées par les eaux pluviales, des pompes immergées assurent l'extraction des boues vers l'épaisseur et une zone de pré déshuilage où est installé un disque (disc oil) sur la surface pour la récupération des hydrocarbures libres.
2. Une station de pompage qui évacue les eaux vers le bac tampon.



Figure I-2 deversoir et bassin d'orage

✓ **Bac tampon :**

Le bassin tampon est un bac métallique où les eaux pluviales chargées en pollution sont stockées puis traitées par la station d'épuration. Cet ouvrage est équipé d'une barrière de rétention des flottants et d'une goulotte de récupération des huiles [2].



Figure I-3: bac tampon

I.7.2.2. Traitement primaire :

✓ **Dégrillage :**

Élimination des déchets volumineux par un dégrilleur motorisé.

✓ **Déshuilage API :**

Chapitre I : traitement des effluents de la raffinerie d'Arzew

C'est un traitement physique qui sert à séparer les hydrocarbures libres et les matières en suspension des eaux huileuses par la décantation.

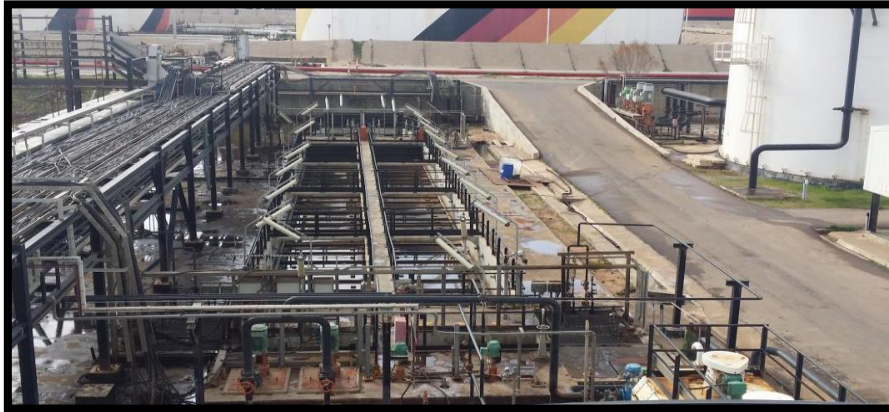


Figure I-4: Bassins API

✓ **Système de flottation IGF (induced gaz flotation) :**

Sert à éliminer les hydrocarbures et les matières en suspension dissoutes dans l'eau prétraitée jusqu'à satisfaction des normes à l'entrée de traitement biologique. Ce traitement est réalisé en utilisant un coagulant.

- **Coagulation** : procédé physico-chimique visant la déstabilisation et l'agglomération des particules colloïdales présentes dans l'eau. Ce procédé sera présenté dans le chapitre II.



Figure I-5 : système de flottation IGF

✓ **Bac de rétention :**

C'est un bac de stockage qui sert à retenir les eaux prétraitées sortie IGF et alimentation des bacs biologiques [2].

I.7.2.3. Traitement secondaire :

✓ Réacteurs biologiques séquentiels :

C'est un système à boue activée qui sert à éliminer la matière organique, l'azote et le phosphore par oxydation dans un bassin à réacteur séquentiel (SBR) où l'aération et la clarification sont réalisées dans le même bassin.



Figure I-6 : bacs biologiques SBR

Un cycle unique pour chaque réacteur est composé de cinq périodes :

- **Remplissage :**
En anoxie : Durant le remplissage en anoxie, la DBO soluble est absorbée et stockée par de la biomasse jusqu'à le début d'injection d'air qui va métaboliser la nourriture.
Avec aération : durant l'aération et la recirculation, la biomasse commence à métaboliser la nourriture (pollution) qui a été déjà absorbée et cela jusqu'à ce que le niveau haut du bac soit atteint.
- **Réaction :** après le remplissage du bassin, à son niveau haut, commence la biodégradabilité de la pollution (DBO) et sa consommation totale par les micro-organismes.
- **Stabilisation :** arrêt de l'aération, stabilisation et décantation de la biomasse.
- **Récupération de l'eau traitée :** après la décantation, la récupération de l'eau traitée est envoyée vers le bassin.
- **Arrêt / récupération de la boue :** lorsque l'arrêt de réacteur pour recevoir un autre batch, la boue récupérée est envoyée vers l'épaisseur [2].

I.7.2.4. Traitement tertiaire :

- ✓ **Filtration** : sert à éliminer les particules solides à partir de l'eau traitée.



Figure I-7 : les filtres

I.7.2.5. Traitement de boue :

- ✓ **Épaississement** : la diminution de la teneur en eau de boue.

Centrifugation : la déshydratation de la boue par l'injection de produit chimique (un polymère) [2].

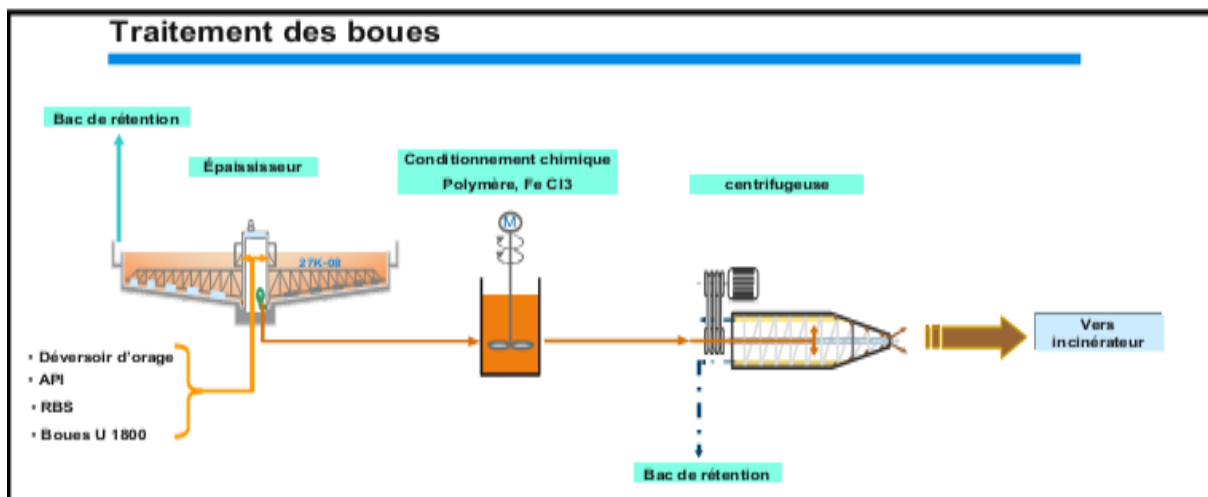


Figure I-8: traitement de la boue

- ✓ **Incinération** : c'est un réacteur à lit fluidisé contient de sable a pour but d'incinérer la boue sortie de centrifugeuse pour avoir une boue inerte.

Chapitre I : traitement des effluents de la raffinerie d'Arzew

Traitement des fumées : par l'injection des produits chimique (urée, charbon active, bicarbonate) à fin de protéger l'atmosphère [2].

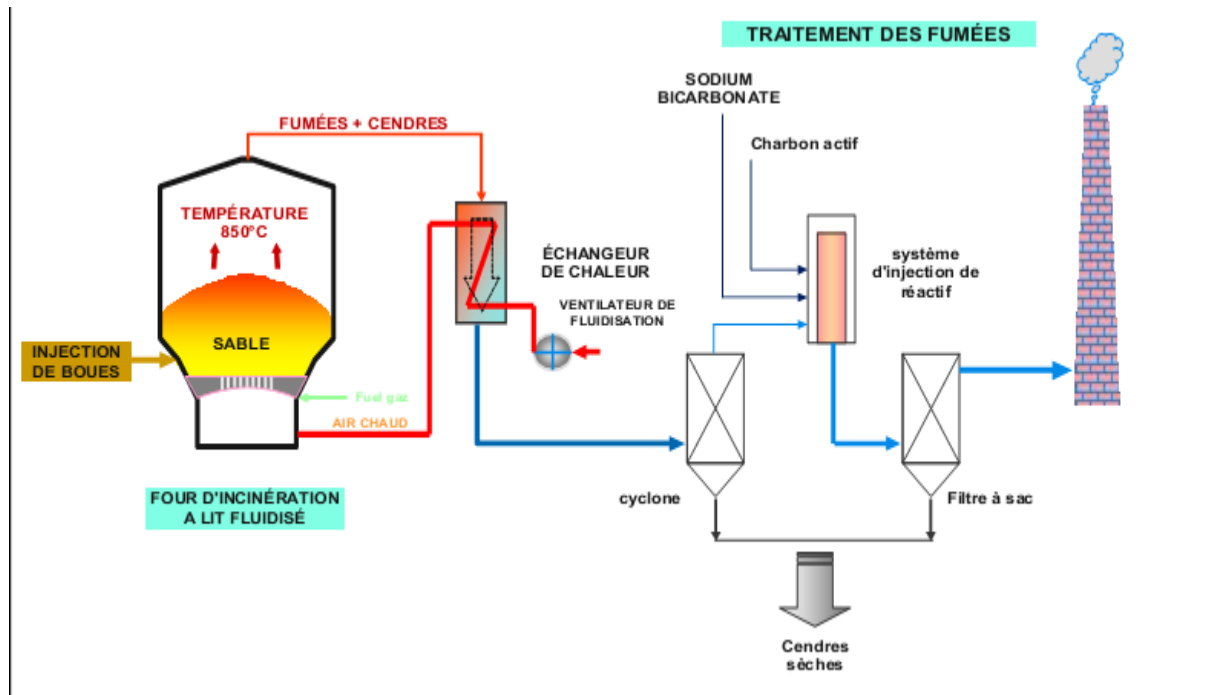


Figure I-9 : incinération

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la raffinerie d'Arzew et nous avons cité les différentes installations de production et de traitement des eaux. Les eaux usées de process et les eaux pluviales qui en résultent, sont collectées et traitées pour être évacuées vers le milieu naturel. Le chapitre suivant consiste à présenter le procédé de traitement qui est la coagulation-floculation.

II.1. Techniques actuelles de traitement des effluents de raffineries de pétrole (ERP) [5] :

Les traitements des eaux usées de pétrole sont classés en trois types ; physique, chimique et biologique. Cependant, le traitement nécessite une application adaptée du système intégré en raison de la complexité des caractéristiques des eaux usées de pétrole. Ainsi, les méthodes de traitement conventionnelles nécessitent un traitement en plusieurs étapes. La première étape consistait en un prétraitement, qui comprend des traitements mécaniques et physicochimiques suivis par la deuxième étape, qui consistait en un traitement avancé des eaux usées prétraitées.

De nos jours, des technologies physiques telles que la sédimentation sont utilisées avant le traitement biologique afin d'éliminer les solides en suspension. Le traitement de sédimentation, utilisé pour séparer le pétrole de l'eau, est réalisé mécaniquement par gravité dans des séparateurs en API ou des réservoirs de séparation. Le processus de coagulation a été utilisé pour éliminer la turbidité et la réduction de la charge organique. Cependant, les procédés physiques étaient relativement inefficaces pour le traitement des eaux usées de pétrole en raison de leur complexité et, par conséquent, d'autres procédés pourraient être utilisés pour le prétraitement.

Comme le montre le tableau III.1, Wang et al. (2015) [6] ont rapporté que les réductions maximales des acides naphthéniques totaux (AN) et des acides naphthéniques aromatiques par les processus physicochimiques étaient de 16% et 24%, respectivement, dans les eaux usées d'une raffinerie, alors qu'elles étaient respectivement de 65% et 86%, par les processus biologiques.

Chapitre II : Techniques de traitement des ERP

TableauII.1. Vue d'ensemble des travaux réalisés dans le domaine des applications de traitement physico-chimiques pour traiter les eaux usées de pétrole rapportées par divers chercheurs

| N0 | Méthodes appliquées | Type des eaux usées | Polluants éliminés | Efficacité d'élimination % | références |
|-----------|--|--|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | Procédé physico-chimique | Eaux usées de raffinerie | Acides naphténiq ue totales | 16 | Wang et al., (2015) |
| | | | Acides naphténiq ue aromatiques | 24 | |
| 2 | procédé à membrane immergée | Eau usée de raffinerie de pétrole | teneur en huile des eaux usées | 69 | Al-Malak (2016) |
| 3 | Membrane bioréacteur (MBR) | Eau usée pétrochimique | Métaux lourds | 70 | Malamis et al., (2015) |
| | | | fer | 75 | |
| 4 | Membrane nanocomposite avec le nanotube de carbone à parois multiples (MWCNT) incorporé dans une matrice de polyfluorure de vinylidène (PVDF) | Eau usée de raffinerie | huile | / | Moslehyani et al., (2015) |
| 5 | un bioréacteur à membrane à flux croisés (CF-MBR) | Eau usée de pétrole | DCO | 93 | Rahman et Al-Malak (2006) |

Chapitre II : Techniques de traitement des ERP

| | | | | | |
|----|--|--|--|-----------|---|
| 6 | bioréacteur à membrane de fibres creuses (HF-MBR) | eaux usées de raffineries de pétrole réel | DCO | 82 | Ravazi et Miri (2015) |
| | | | DBO5 | 89 | |
| | | | TSS | 98 | |
| | | | VSS | 99 | |
| | | | Turbidité | 98 | |
| 7 | Réacteur discontinu de séquençage membranaire | Eau usée de pétrole synthétique | Polluants hydrocarboniq ues | 97 | Shariati et al., (2011) |
| 8 | Ultrafiltration (UF) membrane | Eau usée de raffinerie | DCO | 44 | Asatekin et Gharbani (2012) |
| 9 | polychlorure d'aluminium et chlorure ferrique pour le traitement de la coagulation | Eau usée de pétrole | DCO | 58 | Farajnezhad et Gharbani (2012) |
| 10 | silicate de poly-zinc (PZSS) et polyacrylamide anionique (A-PAM) pour le traitement de la coagulation / floculation | Eau usée d'huile lourde | Huile | 99 | Zeng et al, (2007) |
| 11 | coagulation ultérieure / H₂O₂ | Eau usée de raffinerie de pétrole | DCO | 58 | Wagner et Nicell (2001) |
| | | | DBO5 | 78 | |
| 12 | Coagulation par aluminium | Eau usée pétrochimique | DCO | 61 | Altaher et al., (2011) |
| | Coagulation par chlorures ferriques (FeCl₃) | | DCO | 52 | |

Chapitre II : Techniques de traitement des ERP

| | | | | | |
|----|--|-----------------------------------|-----------------------|------|-----------------------------|
| 13 | Coagulation électronique | Eau usée pétrochimique | Phénol | 100 | El-Ashtoukhy et al., (2013) |
| 14 | Cellule avec cathode en aluminium orientée horizontalement et anode d'écran en aluminium horizontale a densité de courant élevé | effluent de raffinerie de pétrole | Phénol | 97 | Abdelwaheb et al., (2009) |
| 15 | Coagulation électronique | Eau usée de pétrole | Phénol | 51 | Jafarzadeh et al., (2011) |
| 16 | adsorption par argile | Eau usée de pétrole | Substances organiques | 62 | Cavalcanti et al., (2012) |
| 17 | une adsorption sur charbon actif | Eau usée de pétrole | DCO | 60 | El-Naas et al., (2009) |
| 18 | un procédé d'oxydation catalytique à l'air humide assisté par micro-ondes | Eau usée de pétrole | DCO | 90 | Sun et al., (2008) |
| 19 | Le procédé O ₃ / UV / TiO ₂ | Eau usée de pétrole | Phénol | 99.9 | Correa et al., (2010) |
| | | | Sulfure | 97.2 | |
| | | | DCO | 89.2 | |
| | | | Huile | 98.2 | |
| 20 | Précipitant partiel [FeCl ₃ .6H ₂ O et FeSO ₄ .7H ₂ O] et auxiliaires coagulants [ca(OH) ₂ et CaCO ₃] | Eau usée de raffinerie de pétrole | DCO | 75 | Atlas et Buyukgungor (2008) |
| | | | Sulfure | 99 | |

II.2. Coagulation / Flocculation

Le processus de coagulation chimique est une méthode importante et conventionnelle de traitement des eaux usées pour réduire ou éliminer la turbidité, la couleur, la DCO et les MES [7]. Il s'agit d'un processus de prétraitement efficace lorsqu'il est utilisé avant le processus de traitement biologique ou par membrane ou en tant que traitement final afin de réduire ou d'éliminer les matières organiques non biodégradables dans les eaux usées de pétrole [7]. Un processus de coagulation ou de flocculation a été réalisé pour le traitement des eaux usées de pétrole afin d'obtenir une élimination maximale de la DCO et autres paramètres. Cependant, la coagulation est considérée comme inappropriée pour un traitement complet des eaux usées en raison de son efficacité limitée pour éliminer la matière organique. Farajnezhad et Gharbani (2012) [7] ont utilisé du chlorure de polyaluminium et du chlorure ferrique pour le traitement de la coagulation des eaux usées dans l'industrie du pétrole. Ils ont observé que le polychlorure d'aluminium était plus efficace. La variation du pH n'a pas d'effet significatif sur l'élimination de la couleur des eaux usées de pétrole. L'efficacité de l'élimination de la DCO des eaux usées de pétrole dépend des caractéristiques des eaux usées de pétrole et des coagulants, qui peuvent généralement être des sels métalliques inorganiques tels que le sulfate d'aluminium (alun), le sulfate ferreux, le chlorure ferrique et le chlorosulfate ferrique, ainsi que le dosage du coagulant. Altaş et Büyükgüngör (2008) [8] ont montré que l'efficacité d'élimination de la DCO des eaux usées des raffineries de pétrole variait entre 45 et 75% en utilisant un précipitant partiel [$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] et des coagulants auxiliaires [$\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3]. Les valeurs de pH et l'efficacité d'élimination du sulfure étaient de 96 à 99%. Les efficacités d'élimination de la DCO des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} avec les coagulants auxiliaires [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] étaient respectivement de 50-80 et 32-50%. Plusieurs enquêtes ont révélé que la coagulation favorisait l'élimination des composés organiques dans les eaux usées de pétrole. Zeng et al. (2007) [9] ont montré que plus de 99% de l'huile avait été retirée des eaux usées d'hydrocarbures lourds à 40 min et à un pH de 6,5 à 9,5 à l'aide du silicate de polyzincin (PZSS) et du polyacrylamide anionique (A-PAM) pendant une période prolongée pour la coagulation / flocculation de l'huile et des matières en suspension. Le silicate de polyzinc (PZSS) a été plus efficace que le sulfate poly-ferrique (PFS) et le chlorure de polyaluminium (PAC) [9].

Conclusions

- Les eaux usées de pétrole ont été traitées par différents procédés, tels que des traitements physiques, chimiques et biologiques.

- Les eaux usées des industries pétrolières et des raffineries contiennent principalement du pétrole, des matières organiques et d'autres composés.
- Les eaux usées de la raffinerie de pétrole contiennent des composés dangereux qui nuisent à l'écosystème s'ils sont rejetés dans l'environnement.
- Le traitement des eaux usées de pétrole comporte deux étapes : premièrement, l'étape de prétraitement pour réduire la graisse, l'huile et les matières en suspension. Deuxièmement, une étape de traitement avancé pour dégrader et réduire les polluants à des valeurs de rejet acceptables.
- Ces dernières années, de nombreuses modifications des approches technologiques en matière de traitement avancé et de prétraitement ont été apportées, à l'exception de la séparation physique en raison de son efficacité dans les eaux usées de pétrole.
- De nombreux modèles de bioréacteurs différents ont été utilisés dans le traitement des eaux usées de raffinerie, notamment des réacteurs discontinus, des lits fluidisés et des systèmes à membrane.
- La sélection parmi les processus alternatifs est basée sur les coûts d'investissement et d'exploitation, la disponibilité des terrains, la complexité opérationnelle et les limites de rejet standard.
- De nombreuses technologies ne sont pas utilisées pour certains composés récalcitrants et persistants, qui ne sont pas suffisamment éliminés par le système biologique, en raison de la mauvaise performance de ces processus avec ces composés. La combinaison de procédés de traitement appropriés peut fournir un traitement efficace de ces composés dans les eaux usées du pétrole et industrielles.

II.3. Description du procédé de coagulation-floculation

Nous allons présenter dans ce qui suit le procédé de coagulation-floculation puisque c'est la technique que nous avons retenu pour traiter le rejet prélevé au niveau de la zone 27 de la raffinerie d'Arzew.

II.3.1 Définition

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration [10].

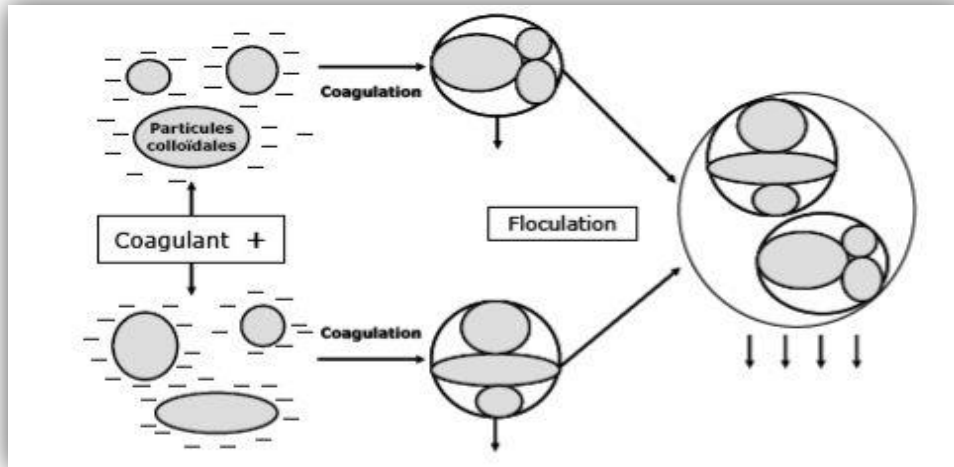


Figure II-1-coagulation flocculation

II.3.2. Les particules mises en jeu : Les colloïdes :

II.3.2.1. Généralités :

Les matières existantes dans l'eau peuvent se présenter sous les trois états suivants :

- État de suspension qui regroupe les plus grosses particules.
- État colloïdal.
- État dissous des sels minéraux et des molécules organiques.

Cette classification résulte de la taille des particules. Les colloïdes présentent un diamètre compris entre $1\mu\text{m}$ et 1nm . Ils possèdent deux autres caractéristiques très importantes/ Leur rapport surface/volume leur confère des propriétés d'adsorption des ions présents dans l'eau. Ce phénomène explique en partie l'existence de charges électriques à leur surface. Ces charges, souvent négatives, engendrent des forces de répulsion inter colloïdales. Celles-ci permettent d'expliquer la grande stabilité de ces particules mises en solution [11].

II.3.2.2. Les particules colloïdales :

Les particules colloïdales sont caractérisées par deux points essentiels : d'une part, elles ont un diamètre très faible (de $1\mu\text{m}$ à 1nm) - d'autre part, elles ont la particularité d'être chargées électro-négativement, engendrant des forces de répulsions inter-colloïdales. Ces deux points confèrent aux colloïdes une vitesse de sédimentation extrêmement faible (que l'on peut même considérer comme nulle dans le cadre du traitement de l'eau).

La coagulation est un procédé permettant, en deux temps, de s'affranchir de cette absence de sédimentation [11].

II.3.2.3. Les types de colloïdes

- Colloïdes hydrophobes

Les macromolécules organiques (protéines, sucres) constituent les particules hydrophiles. Elles présentent des groupements électronégatifs de type R-NH₂, R-OH, RCOOH. Ces radicaux créent des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Cette couche d'hydratation s'oppose au rapprochement des particules colloïdales et constitue un facteur de stabilisation. Il est à noter que les colloïdes de nature hydrophile sont responsables de la coloration des eaux [11] [12].

- Colloïdes hydrophobes

Ils sont en général de nature minérale. Ils n'ont aucune affinité pour les molécules d'eau. La formation d'une couche d'hydratation est impossible. Leur surface présente des charges négatives qui engendrent une répulsion mutuelle empêchant toute agglomération. Ce type de particules est en partie responsable de la turbidité. Peu de colloïdes sont exclusivement hydrophiles ou hydrophobes. Il s'agit en fait d'un degré d'hydratation plus ou moins important autorisé par la présence de groupements fonctionnels de type hydrophile [11] [12].

II.3.2.4. Structure des colloïdes

Les colloïdes portent des charges électriques négatives situées à leur surface. L'ensemble constitue la charge primaire de la particule qui a pour origine l'ionisation de groupements chimiques tels que OH, COOH et NH₂ et l'adsorption d'anions présents dans l'eau. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée ou de Stern. Cette couronne accompagne la particule lors de ces déplacements dans l'élément liquide. La couche de Stern attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité de cations. Cette nouvelle formation comporte une alternance d'anions et de cations. C'est la couche diffuse ou couche de Gouy. Il y a donc formation d'une double couche ionique, présente au niveau de tout colloïde.

Il se crée entre ces deux couches un potentiel électrostatique ou de Nernst qui est fonction de la température. Ce potentiel s'exprime en fonction de la quantité de charges positives et négatives présentes au niveau de la double couche. La figure II.2 donne l'allure de la variation de ce potentiel à partir de la surface vers la périphérie [11].

II.4. Phénomène de la coagulation :

II.4.1. Coagulant :

Produit chimique ou organique utilisé afin de favoriser la coagulation des colloïdes contenus dans l'eau à traiter, le coagulant est :

- Un cation trivalent.
- Il est non toxique.
- Il est insoluble dans un pH relativement neutre [13].

II.4.2. Théorie :

La charge électrique et la couche d'eau qui entourent les particules hydrophiles tendent à éloigner les particules les unes des autres et, par conséquence, à les stabiliser dans la solution. Le but principal de coagulation est de déstabiliser ces particules pour favoriser leur agglomération. On peut obtenir cette déstabilisation par:

- **Compression de la double couche**

L'agglomération des particules peut être favorisée soit par la diminution du potentiel de répulsion entre les particules (augmentation de la force ionique), soit par l'augmentation de l'énergie cinétique [13].

- **Adsorption et neutralisation des charges**

Le phénomène de renubilisation pourrait s'expliquer par un surdosage de coagulant qui entraînerait l'adsorption de cations (issus du coagulant) et inverserait la charge des particules qui deviendrait positive [13].

- **Emprisonnement des particules dans un précipité :**

L'ajout de coagulants qui sont des sels métalliques trivalents ($\text{Al}_2(\text{SO}_3)$ ou FeCl_3) permet d'obtenir un précipité nommé floc ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$) à pH neutre ou acide. Le floc formé emprisonnerait les particules négatives et les entraînerait durant l'étape de décantation [13].

- **Adsorption et pontage**

L'utilisation de polymères anioniques, cationiques ou non-anioniques possédant une masse moléculaire élevée et une longue chaîne permet l'adsorption d'un colloïde à une extrémité tandis que l'autre extrémité demeurera libre pour d'autres colloïdes formant ainsi des ponts entre les particules [13].

II.4.3. Mécanismes de la Coagulation :

II.4.3.1. Déstabilisation :

Neutralisation de la surface de la charge des colloïdes par l'addition d'ions à charge positive, sels métalliques ou minéraux [13].

II.4.3.2. Théorie de la double couche :

Les colloïdes portent des charges négatives situées à leur surface. Ces charges négatives attirent les ions positifs en solution dans l'eau. Ceux-ci sont étroitement collés au colloïde et forment la couche liée. Elle attire à son tour des anions accompagnés d'une faible quantité de cations : c'est la couche diffuse. Il y a donc formation d'une double couche ionique, l'un accompagnant la particule lors de ces déplacements (couche liée), l'autre se déplaçant indépendamment ou avec un certain retard (couche diffuse) comme s'est indiqué dans la Figure II.2 [13].

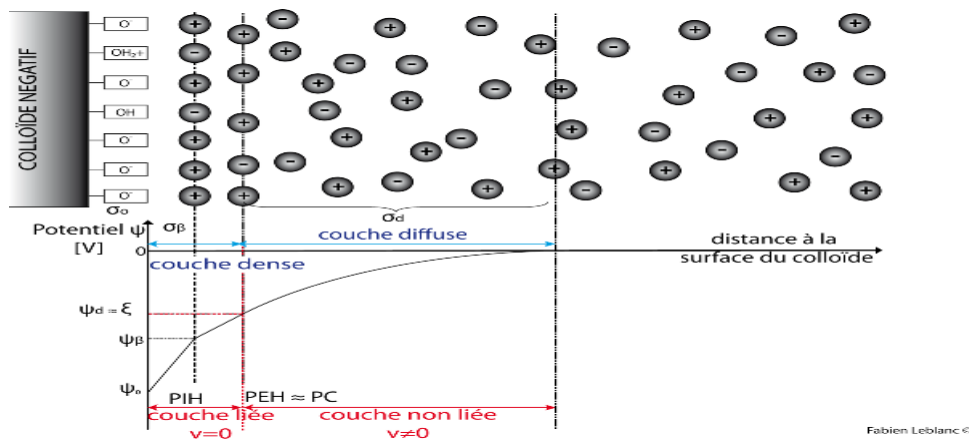


Figure II-2-théorie de la double couche

II.4.3.3. Potentiel Zêta :

Le potentiel Zêta se situe à la limite extérieure de la couche liée. C'est ce potentiel qui persiste lorsque la particule se déplace. Le potentiel Zêta est important car il définit le comportement électrocinétique des particules et par voie de conséquence leur stabilité dans la solution. L'annulation du potentiel Zêta est l'objectif de la coagulation. Cela permet de déstabiliser les particules et de favoriser leur agglomération. En déduit donc que l'élimination des colloïdes passe par l'annulation du potentiel zêta afin d'annuler les forces de répulsion [13].

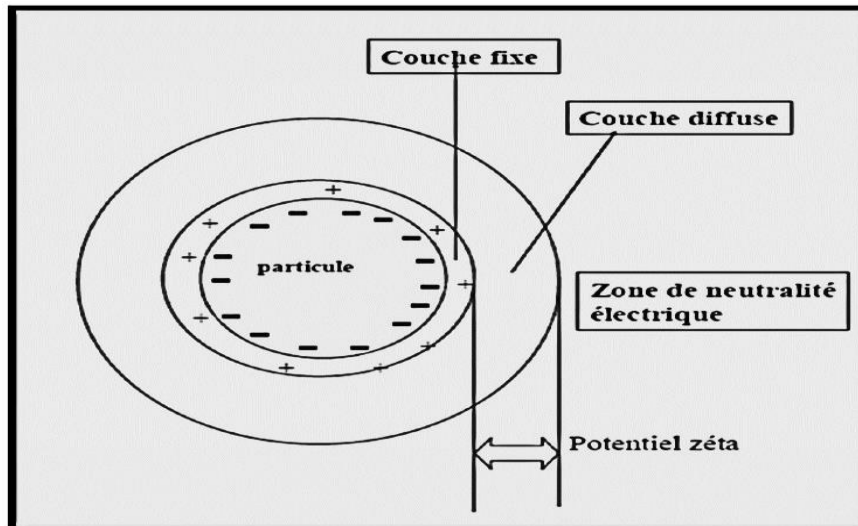


Figure II-3-potentiel zéta

II.5. Phénomène de floculation

II.5.1. Théorie

C'est l'agglomération des particules (préalablement « déchargées ») en microflocs par pontage, soit par les hydroxydes résultant de l'hydrolyse du coagulant minéral, soit par les macromolécules du polyélectrolyte cationique. Les microflocs s'agrègent ensuite en flocons plus volumineux et décantables, le floc. Cette floculation peut être améliorée par l'ajout d'un autre réactif : l'adjuvant de floculation, plus simplement appelé le floculant. [En fait, ces agrégations successives composant le floc dépendent de deux phénomènes de transport qui régissent la vitesse de floculation [2].

II.5.2. Temps de coagulation et de floculation :

L'unité de temps de la coagulation est la seconde, tandis que celle de la floculation est la minute (ex. typique : 3 secondes - 20 minutes) [2].

II.5.3. Synthèse des phénomènes :

Au total le tableau II-2 récapitule les diverses phases successives ou simultanées conduisant à la formation de flocons à partir d'une suspension colloïdale [2].

Chapitre II : Techniques de traitement des ERP

Tableau II.2. les différents phénomènes de la coagulation floculation

| | | |
|--------------------|---|-------------|
| Ajout du coagulant | Ionisation hydrolyse | |
| déstabilisation | Compression de la double couche. Adsorption du coagulant à la surface du colloïdale. | coagulation |
| | Inclusion du colloïdales dans un précipité d'hydrolyse. Liaisons inter molécules par des espèces polymérique du coagulant. | floculation |

II.6. Coagulants utilisés

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules et pour produire un floc sont :

✓ Les sels d'aluminium

Les réactifs les plus employés sont :

- **le sulfate d'aluminium**, soit cristallisé : $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14$ ou $18H_2O$, soit liquide ; couramment appelé sulfate d'alumine ou encore « Alum » en anglais.
- **le chlorure d'aluminium** $AlCl_3$ liquide (efficace mais rare)
- **l'aluminate** liquide Al_2O_3 , n NaOH qui de fait s'hydrolyse en AlO^- accompagné de plus ou moins de NaOH en excès [2].

✓ Les sels de fer :

- **les chlorures ferriques** sublimé $FeCl_3$ ou cristallisé $FeCl_3$. ;
- **le sulfate ferrique** cristallisé en poudre $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, voire des chlorosulfates ferriques ;
- **le sulfate ferreux** en poudre $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; en revanche ce réactif doit être préalablement oxydé (Fe^{2+} , Fe^{3+}), souvent par Cl_2 , pour tout emploi à pH voisin de la neutralité ; par ailleurs, $FeSO_4$, sous-produit industriel, a rarement la qualité voulue en traitement d'eau potable ou même industrielle [2].

II.7.Floculants utilisés :

II.7.1.Floculants minéraux :

✓ **Silice activée :**

La silice activée a été le premier floculant employé. Elle donne de bons résultats principalement quand elle est associée au sulfate d'aluminium en eau froide. Peu stable, elle est préparée juste avant utilisation par neutralisation partielle de l'alcalinité d'une solution de silicate de sodium [2].

✓ **Silicoaluminate :**

Acide, le sulfate d'alumine en solution peut être utilisé pour réaliser l'activation du silicate de sodium. On obtient alors un silicoaluminate polymérisé. Il existe aussi des produits commerciaux composites à effet coagulant et floculant, fabriqués en incorporant de l'acide polysilicique dans un sel d'aluminium pour former, suivant le cas, un polysilicosulfate (PASS) ou un polysilicochlorure d'aluminium (PASIC) [2].

✓ **Autres adjuvants minéraux**

- certaines argiles (bentonite, kaolin) ;
- carbonate de calcium en poudre ;
- charbon actif en poudre (utilisé principalement comme adsorbant) ;
- sable fin [2].

II.7.2.Floculants organiques (polymères naturels) :

Ce sont des polymères naturels extraits de substances animales ou végétales.

✓ **Alginates :**

Les alginates de sodium sont obtenus à partir de l'acide alginique, lui-même extrait d'algues marines [2].

✓ **Amidons :**

Les amidons sont obtenus à partir de maïs, pommes de terre, tapioca ou extraits de graines végétales [2].

II.8.Facteurs influençant la coagulation :

Les principaux facteurs influençant le processus de coagulation sont :

Le pH : ce paramètre influe considérablement sur le processus de coagulation, en effet pour chaque eau, il existe une gamme de pH pour laquelle la coagulation a lieu rapidement. Cette

Chapitre II : Techniques de traitement des ERP

gamme dépend de la nature du coagulant utilisé, de sa concentration et de la composition de l'eau à traiter [11].

▪ Pour le sulfate d'aluminium :

La gamme optimale de pH pour l'utilisation du sulfate d'alumine est conditionnée par l'obtention et la persistance de la forme précipitée $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il s'agit ici de la fourchette 5,8 à 7,2. Entre ces deux valeurs, le précipité est prédominant. De plus, la forme dissoute Al^{3+} est inexistante. Toute fuite de cet ion au niveau d'une filière de traitement est problématique. L'ajout d'un adjuvant de floculation pour obtenir un floc cohérent est recommandé dans le cas de fuite chronique après vérification du pH [11].

▪ Pour les chlorures ferriques :

Le chlorure ferrique possède une fourchette plus large comprise entre 5,5 et 8,3. Toute fuite de Fe^{3+} peut entraîner une coloration rouge de l'eau et une corrosion sur le réseau de distribution du fait de l'existence des ferrobactéries et des phénomènes d'oxydoréduction [11].

Conclusion

Les notions de coagulation-floculation ont été présentées dans ce chapitre. Il en ressort que le choix et la dose du coagulant est capital pour la réussite du traitement. De même que le pH qui compte parmi les paramètres à optimiser avec attention et précision. Les autres conditions opératoires se révéleront par la pratique au cours des expérimentations.

III.1.Introduction :

Les données de la caractérisation de l'effluent de la raffinerie qui a fait l'objet de notre étude n'a pas pu être récupérées du laboratoire de la raffinerie comme prévu. C'est pourquoi, nous avons décidé en ce début de chapitre de présenter une synthèse bibliographique sur la caractérisation des effluents de raffineries de pétrole (ERP).

III.1.1.Composition des ERP

La composition des effluents de raffineries de pétrole dépend de la qualité du brut. Cela varie avec les conditions d'exploitation (Benyahia et al., 2006) [14]. Dans la raffinerie, les substances non hydrocarbonées sont éliminées et l'huile est décomposée en ses divers composants et mélangée en produits utiles. Ainsi, les raffineries de pétrole produisent de grands volumes d'eaux usées. Elles ne peuvent donc pas être traitées facilement et sont difficiles à traiter biologiquement (Vendramel S. et al., 2015) [15]. L'élimination des polluants produits par les installations industrielles est une nécessité pour la réutilisation de l'eau et est conforme aux normes environnementales (Farajnezhad et Gharbani, 2012) [7]. Les eaux usées de pétrole sont une source majeure de pollution de l'environnement aquatique et proviennent d'industries produisant principalement du raffinage du pétrole brut, de la fabrication de carburants et de lubrifiants et d'intermédiaires pétrochimiques. Coelho et al. (2006) [16]. ont indiqué que le volume des eaux usées de pétrole générées au cours du traitement était de 0,4 à 1,6 fois supérieur à la quantité de pétrole brut traitée. Ces effluents sont composés de composés de graisse et de pétrole composés de trois groupes de paraffine [très peu d'atomes de carbone (C_1 à C_4) tels que le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6) et le propane (C_3H_8), le naphène [tels que le cyclohexane (C_6H_{12}) et le diméthylcyclopentane (C_7H_{14})] et les aromatiques [Le plus de carbone une molécule d'hydrocarbure telle que le benzène (C_6H_6), le toluène (C_7H_8) et le xylène (C_8H_{10})] [6]. En outre, les acides naphéniques (AN), une classe de composés connus pour avoir des effets toxiques sur les eaux usées des industries pétrolières, et leur élimination des eaux usées des champs pétrolifères constituent un défi important pour la dépollution de grands volumes d'effluents pétrochimiques [6]. Les eaux usées de pétrole peuvent varier considérablement en fonction de la configuration de l'installation, des procédures d'exploitation et le type d'huile traitée [17].

III.1.2.Caractéristiques des eaux usées de pétrole

Les différents types de matières organiques que l'on trouve généralement dans le pétrole et qui le place parmi les polluants dangereux (Mrayyana et Battikhi, 2005) [18] sont représentés dans le tableau 1.. L'identification des polluants organiques dans les eaux usées des raffineries de pétrole dans certaines raffineries a montré que les composés principaux étaient des fractions différentes

Chapitre III : Etude expérimentale

d'hydrocarbures aliphatiques du pétrole (jusqu'à C10) et des composés aromatiques bien connus tels que le benzène, le toluène et l'éthyl-benzène [17].

Les eaux usées de pétrole sont des matrices complexes de polluants organiques, comme le montre le tableau 1, et la plupart d'entre elles sont saturées d'huiles et de graisses, qui obstruent les tuyaux de drainage et causent des odeurs désagréables ainsi que la corrosion et sont collantes, les composés phénoliques, qui menacent l'environnement en raison de leur toxicité extrême et de leur stabilité [19], et les composants azote et soufre, représentés respectivement sous forme d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène (H₂S) [8]. En outre, les acides naphthéniques (AN) constituent une classe de composés connus pour avoir des effets toxiques dans les eaux usées des industries pétrolières.

La composition des effluents dans les eaux usées de pétrole dépend de la qualité du brut, des conditions de fonctionnement et des sources de pollution des eaux usées. La plupart des composés présents dans les eaux usées de pétrole sont des huiles dissoutes et dispersées, c'est un mélange d'hydrocarbures (benzène, éthylbenzène, xylènes, toluène, polyaromatique, phénol et hydrocarbures (HAP)). En outre, les minéraux de formation dissous sont des composés inorganiques, notamment des métaux lourds.

Les additifs pour carburant, sont cancérigènes, tels que le dichloroéthane (DCE), le dichlorométhane (DCM) et le t-butylméthyléther (tBME), ils sont considérés comme la majeure partie des hydrocarbures pétroliers totaux non dégradés [20].

Chapitre III : Etude expérimentale

Tableau III.1. Caractéristiques des ERP reportés par différents chercheurs

| paramètres | Références | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| | Vendrame et al (2015) | Aljoubour y et al, (2014) | Saber et al (2014) | Gasim et al (2012) | Tony et al (2012) | Hassan et al (2012) | Abdelwaheb et al (2009) | El-nass et al (2009) | Atlas et al (2008) | Dincer et al (2008) | Zenga et al (2007) | Demicri et al (1998) |
| pH | 8.3 | 6.5-9.5 | 6.7 | 8.48 | | 7.0 | 8 | 9.5 | 7.19-9.22 | 2.5 | 6.5- 6.8 | 6.5-8.5 |
| DCO (mg/l) | 1250 | 550-1600 | 450 | 7896 | | 1343 | 80-120 | 4050 | 220 | 21000 | 500-1000 | 800 |
| DBO (mg/l) | - | - | 174 | 3378 | | 846 | 40.25 | - | - | 8000 | - | 350 |
| TSS (mg/l) | 150 | - | 150 | - | | - | 22.8 | 80 | - | 2580 | 90-300 | 100 |
| Ammoniac (mg/l) | - | - | - | 13.5 | | 105 | - | - | - | 69 | - | - |
| Phénol (mg/l) | - | - | - | - | | - | 13 | - | - | - | 10-20 | 8 |
| Sulfures (mg/l) | - | - | - | - | | - | - | 1222 | 20 | - | 15-30 | 17 |
| Turbidité (NTU) | - | - | - | - | | 83 | - | - | - | - | 150-350 | - |
| Huiles et Graisses (mg/l) | - | - | 870 | - | | 240 | - | - | - | 1140 | 400-1000 | 3000 |
| TDS (mg/l) | - | - | - | - | | - | - | - | - | 37000 | 3000-5000 | - |
| COT (mg/l) | - | 220-265 | 119 | - | | 398 | - | - | - | - | - | - |

III.2.Partie Expérimentale :

III.2.1.Introduction :

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la conformité aux exigences établies par la réglementation en vigueur (voir décret 06-141 en annexe), concernant la qualité des rejets, issus de la station de la zone 27. Cette station est une nouvelle unité de traitement des eaux usées provenant des drainages des unités de production P1, P3 et P4. Cette zone dispose d'un réseau d'assainissement de type séparatif qui collecte les eaux usées de process et les eaux pluviales ainsi que les drainages vers la station d'épuration. Elle est conçue pour traiter des eaux usées avec un débit de 200 m³/h. Nous avons réalisé au sein du laboratoire STEVA diverses expériences sur les rejets prélevés en sortie du traitement physique de cette station.

Les principaux objectifs du travail de mémoire sont:

- Réaliser une recherche bibliographique sur le procédé de coagulation-floculation appliqué aux effluents de raffineries de pétrole (ERP).
- Maîtrise de la méthodologie de la coagulation-floculation, à travers les optimisations du procédé en intervenant sur les paramètres essentiels : pH, dose du coagulant.
- Maîtrise des méthodes analytiques telle que la demande chimique en oxygène (DCO).
- Répondre à une problématique concernant le choix des coagulants en se basant sur les données de la littérature et sur les expérimentations.
- Aboutir à des recommandations efficaces pour le procédé.

III.2.2.Matériels et méthodes

III.2.2.1.Produits utilisés

III.2.2.1.1.Sulfate d'aluminium et chlorure ferrique

Au cours de nos essais, nous avons utilisé comme réactif coagulant le Sulfate d'Aluminium hydraté $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, qui est un produit fabriqué par Panreac (origine espagnole) et chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hydraté qui est un produit par Biochem Chemopharma (origine français).

III.2.2.1.2.Jar-test :

Le Jar-test que nous avons utilisé, de marque STUART FLOCULATOR SW6, comporte 6 agitateurs dont la vitesse de rotation peut varier entre 15 et 200 tr/min. Les pales sont de type à hélices (75mm × 20mm) (figure 2) et le volume des béciers est de 1 litre.



Figure II.4. Jar test

- **Agitation rapide**

Le début de la coagulation nécessite une agitation rapide (180 tr/mn). Le coagulant, dans ce cas, est ajouté dans les échantillons en même temps. Cette étape est de casser l'émulsion par la neutralisation de la charge, elle dure 2 mn.

- **Agitation lente**

Après l'agitation rapide, on procède à l'agitation lente pendant 20 mn en diminuant la vitesse (40 rpm) permettant ainsi le contact entre les particules sans les casser permettant la formation des petits floccs.

- **Stabilisation**

Quand la formation des floccs est complétée, l'agitation est arrêtée, en enlevant les agitateurs des différents échantillons afin d'assurer une bonne stabilisation de l'eau traitée (échantillon) et par conséquent donner un temps suffisant de clarification (20 mn). A l'œil nu, on ne peut apprécier l'effet du traitement, la mesure de la turbidité des échantillons devient indispensable.

III.2.2.2.Méthodes analytiques (Turbidité et DCO)

III.2.2.2.1.Mesure de la turbidité

Elle permet de déterminer la qualité de l'eau, la clarté et la transparence de celle-ci.

Principe

L'interaction entre une onde lumineuse incidente et une particule en suspension engendre principalement des phénomènes de diffusion, réflexion, absorption et réfraction. Elle se mesure en NTU (Nephelometric Turbidity Unit). Cette unité est utilisée lorsque la

mesure s'effectue en lumière diffusée à 90°, à une longueur d'onde de 860 nm. L'appareil utilisé est un turbidimètre de type HANNA.

Mode Opérateur

On verse l'échantillon à analyser (10 ml) dans une cuve transparente et placée dans le réceptacle de l'appareil. La valeur de la turbidité se lie directement à l'écran.

III.2.2.2. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO) :

La DCO est la quantité d'oxygène consommé par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires, dans des conditions opératoires définies. La mesure est particulièrement utile pour la caractérisation de toutes les eaux brutes ou traitées par voie biologique ou physico-chimique.

Les matières oxydables dans l'eau sont oxydées quantitativement par une quantité connue (en excès) de bichromate de potassium en milieu acide fort H_2SO_4 et au reflux pendant 2 heures. L'excès de bichromate, qui en fin de réaction n'a pas réagi, est titré par une solution de Fe^{2+} (solution de sel de Mohr, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$). On obtient la DCO en faisant la différence entre la quantité initiale de bichromate et l'excès non consommé par l'oxydation chimique.

La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau distillée qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'.

Mode opératoire

Prise d'essai :

Nous introduisons 10 ml de l'échantillon à analyser dilué dans un ballon de 500 ml puis 5 ml de dichromate de potassium qui contient du sulfate de mercure. Nous ajoutons ensuite lentement et avec précaution 15 ml d'acide sulfurique mélangé avec du sulfate d'argent.

Le ballon est agité soigneusement d'un mouvement circulaire puis il est refroidi sous l'eau courante pour éviter toute perte de substances organiques volatiles. Nous relions le réfrigérant au ballon et nous portons à ébullition sous reflux pendant deux heures. Après cette durée d'ébullition, on laisse le ballon refroidir. Nous complétons le volume à 75ml avec l'eau distillée et nous laissons refroidir à température ambiante. Enfin, quelques gouttes de ferroïne sont ajoutées.

L'excès de dichromate est titré avec une solution de sel de Mohr en présence d'un indicateur (ferroïne), la coloration passe du vert au rouge brique

Essai à blanc

On effectue un essai à blanc pour une série journalière de dosage, en suivant le même mode opératoire que pour l'essai, mais en remplaçant la prise d'essai par 10 ml d'eau distillée.

La valeur de la DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$\text{DCO (mg d'O}_2\text{L}^{-1}) = 8000 * C * (V_1 - V_2) / V_0$$

C : titre de la solution de sel de Mohr (éqg L⁻¹),

V₀: volume de la prise d'essai (mL),

V₁ : volume de sel de Mohr versé pour l'essai à blanc (mL),

V₂ : volume de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (mL).

III.2.3.Méthode de coagulation-Floculation

Un sel métallique hydrolysable (SMH) appelé coagulant (sel d'aluminium ou de fer) est ajouté à l'eau brute, dans l'optique de déstabiliser les particules en suspension et de les regrouper sous forme de floccs ; cette déstabilisation peut être optimisée par l'ajout d'un polymère organique de synthèse (floculant) qui regroupe ces floccs en agrégats plus volumineux. On procède ensuite à une séparation des agrégats formées par simple décantation.

Dans la pratique, les essais de coagulation sont au préalable réalisés au Jar-test afin de déterminer la dose adéquate de coagulant. Une suspension est coagulée avec des doses variables de coagulant. La turbidité du surnageant, indique l'efficacité de la coagulation, correspondante à une dose optimale de coagulant.

III.2.3.1.Prélèvement d'échantillons

Les échantillons ont été prélevés à la sortie de traitement physique « sortie API » de la station de traitement des effluents de la zone 27 de la raffinerie d'Arzew (figure III.1, point 2).

Les principes de base de l'échantillonnage, qui ont été respectés dans notre travail, sont les suivants :

- Homogénéisation des échantillons après tout prélèvement ;
- Stabilisation et conservation des échantillons qui sont conservés au réfrigérateur à 4°C et à l'abri de la lumière, pour éviter une photodégradation ou thermodégradation de certains polluants organiques.
- Etiquetage des échantillons en précisant l'origine et la date de chaque prélèvement.

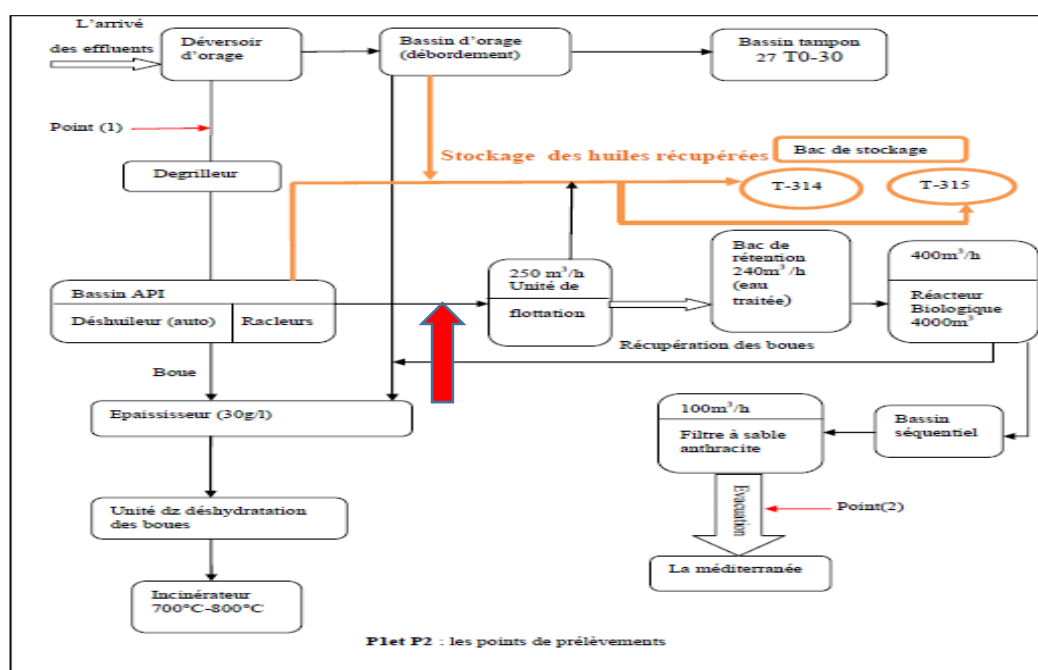


Figure III.1 : point de prélèvement au niveau de la zone 27

III.2.4.Méthodologie :

Après avoir rempli chacun des 6 béchers avec 500 ml de rejet à traiter, on ajoute la dose de coagulant ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ = 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 4 et 5 g/l). Les échantillons sont mélangés à grande vitesse 180 tr/min pendant 2 mn, en ayant fixé au départ le pH (en ajustant avec une base (soude à 0,1 N) ou un acide (acide chlorhydrique à 0,1 N)). Cette étape est suivie d'une agitation lente effectuée à 40 tr/min pendant 20 minutes. On laisse reposer pendant 20 minutes, puis on prélève 50 ml du surnageant à l'aide d'une pipette placée à une profondeur constante dans chaque bécher. La mesure de la turbidité se fait sur le surnageant. En parallèle, la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est effectuée, afin d'évaluer l'effet de la coagulation sur la matière organique.

III.3.Résultats et discussions :

Les résultats de caractérisation de l'effluent de la raffinerie d'Arzew qui a été étudié dans ce mémoire n'ont pas été communiqués comme prévu. De ce fait, le paramètre de pollution DCO est essentiel pour apprécier l'efficacité du traitement en plus de la turbidité.

III.3.1.Détermination de la demande chimique initiale du rejet :

Nous tenons à préciser que les différents prélèvements ont révélé une importante fluctuation de la composition du rejet. Rappelons que les échantillons proviennent du point sortie API.

Chapitre III : Etude expérimentale

Tableau III.2. Valeurs de la DCO initiale du rejet 1

| | Essai 1 | Essai 2 | Essai 3 | Essai 4 | Essai 5 |
|---------------------------------------|---------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Rejet brut | Rejet brut | Dilution 1/5 | Dilution 1/5 | Dilution 1/5 |
| DCO (mg d'O₂/l) | Coloration verte | Coloration verte | 360 | 355,2 | 360 |

La mesure de la DCO du rejet étudié n'a pas été une tâche aisée. Il a fallu répéter les analyses de très nombreuses fois. Les problèmes rencontrés sont surtout liés à la forte concentration du rejet en matière organique qui donne immédiatement une coloration verte (Figure III.2) après ajout des réactifs DCO. Dans ce cas, on doit procéder à une dilution des échantillons qui donnerait la coloration adéquate montrée par (Figure III.3).



Figure III.2. Photographie du rejet brut en présence des réactifs de la DCO



Figure III.3. Photographie du rejet dilué en présence des réactifs de la DCO

La collecte des échantillons a été effectuée à 4 reprises entre le 6 mai et le 18 juin 2019, les valeurs de la DCO variaient entre 2 valeurs 1800 (rejet 1, 2 et 3) et 360 (rejet 4) mg d'O₂/l.

Les traitements par coagulation ont été effectués avec une même DCO initiale qui est de 360 mg d'O₂/l. A savoir, le rejet 4 brut et les rejets 1, 2 et 3 dilués au 1/5. La turbidité des échantillons des rejets bruts 1, 2, 3 et 4 variait entre 50 et 57 NTU.

III.3.2.Optimisation du pH et de la concentration en coagulant :

III.3.2.1.Traitement par le chlorure ferrique FeCl₃.6H₂O

Optimisation de la concentration en FeCl₃ à pH 7,5

L'optimisation a concerné la concentration du coagulant (FeCl₃), les valeurs appliquées sont de 0,5 ; 1 ; 3 et 5 g/l. La turbidité initiale du rejet traité est de 50 NTU, le pH a été fixé à 7,5. Comme pour toutes les expériences, l'agitation s'est faite en deux temps : à 180 tr/mn pendant 2 mn et ensuite à 40 tr/mn pendant 20 mn. Le temps de décantation a été fixé à 20 mn.

Tableau.III.3.Valeurs de la turbidité à pH 7

| pH | 7,5 | 7,5 | 7,5 | 7,5 |
|----------------------------|------|------|-----|-----|
| [FeCl ₃] (g/l) | 0,5 | 1 | 3 | 5 |
| Turbidité (NTU) | 64,5 | 69,9 | 114 | 151 |

La variation de la turbidité en fonction de la quantité de coagulant ajouté (Figure.III.4) montre, qu'il n'y a aucune efficacité avec l'ajout du réactif, au contraire les valeurs obtenues ont augmenté de manière importante. La (FigureIII.5) montre la photographie des échantillons traités, on constate l'important trouble causé par l'ajout du coagulant.

Pour tenter d'améliorer nos résultats, nous avons testé d'autres valeurs de pH.



Figure III.4.photographie des échantillons traités par l'ajout du coagulant à pH7.5

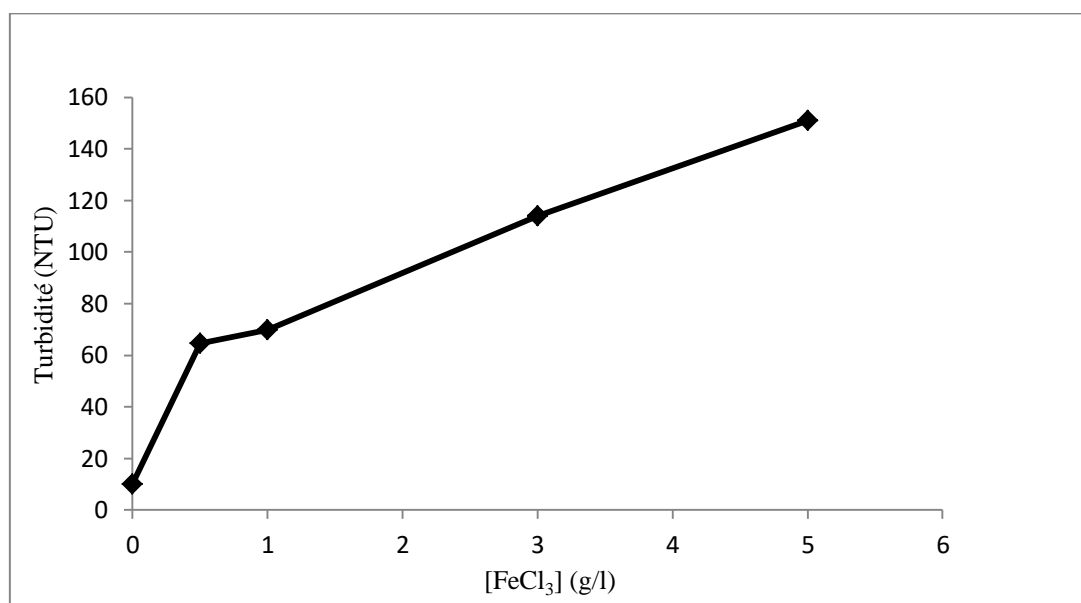


Figure III.5. variation de la turbidité en fonction de la dose du coagulant

Nous avons procédé à une optimisation du pH, en reprenant les mêmes expériences que précédemment mais à pH 6. Les résultats sont mentionnés dans le tableau III.3 et Figure III.6

III.3.2.1.1. Optimisation de la concentration en FeCl₃.6H₂O à pH=6.

Tableau III.4. Valeurs de la turbidité à pH6

| | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| pH | 6 | 6 | 6 | 6 |
| [FeCl₃] (g/l) | 0.5 | 1 | 3 | 5 |
| Turbidité (NTU) | 18,6 | 1,68 | 11,6 | 10,8 |



Figure III.6. Photographie des échantillons traités en présence de FeCl₃.6H₂O à pH 6

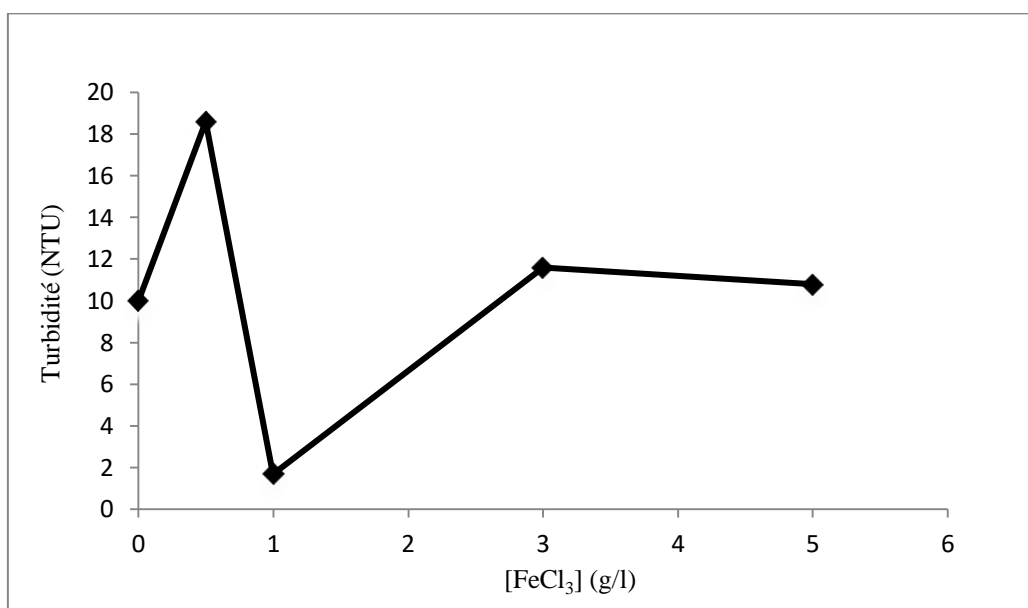


Figure III.7. variation de la turbidité à pH6

La diminution de la turbidité a été constatée sur tous les échantillons comme l'indique la figure III.7. Le meilleur résultat a été obtenu à une concentration en chlorure ferrique de 1 g/l (pH 6). Nous poursuivons nos investigations en maintenant la concentration à 1 g/l mais en variant le pH aux valeurs 5, 6, 7 et 8.

III.3.2.1.2. Optimisation du pH pour [FeCl₃]= 1g/l

Tableau III.5. valeurs de la turbidité en présence de 1g/l en FeCl₃

| pH | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----------------------------|-----|------|------|------|
| [FeCl ₃] (g/l) | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Turbidité | 121 | 20.2 | 5.71 | 4.84 |

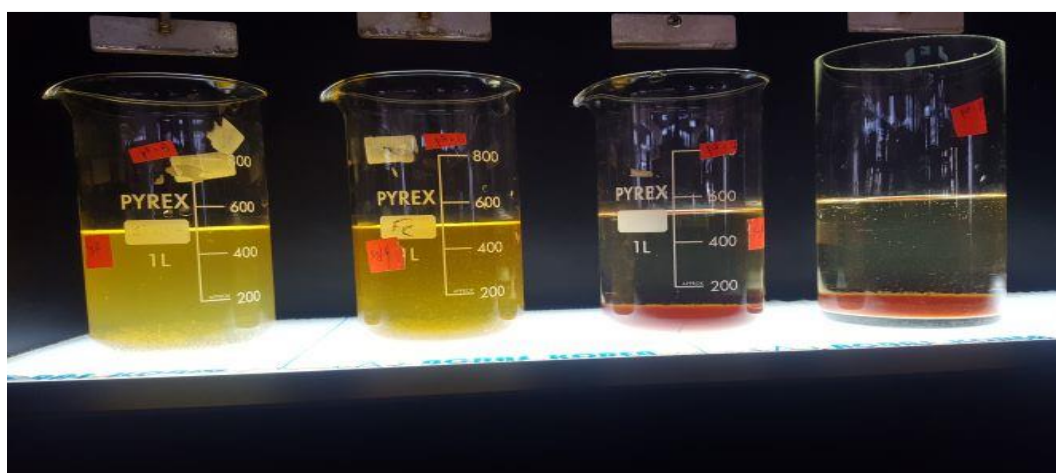


Figure III.8. Photographie des échantillons traités en présence de FeCl₃.6H₂O à différents pH

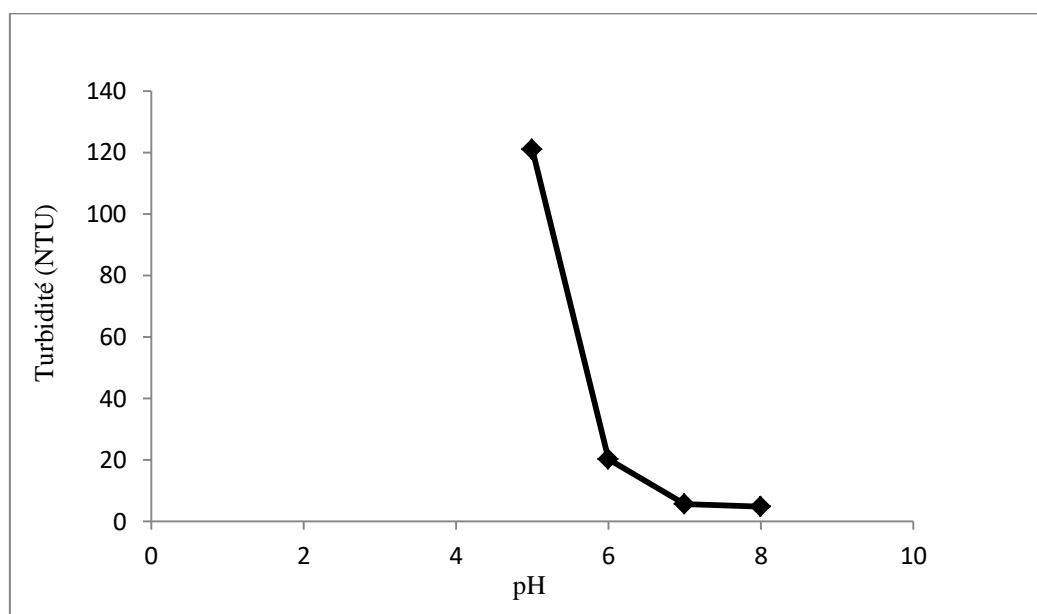


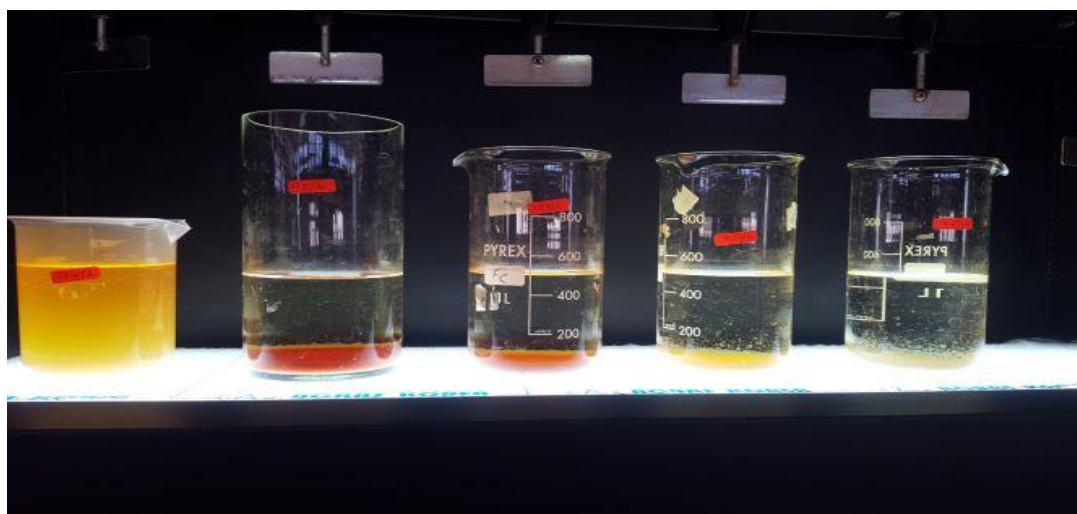
Figure III.9. variation de la turbidité en fonction du pH

Les résultats indiquent que le pH 5 doit être écarté car la valeur de la turbidité a nettement augmenté, tandis que le pH de 7, 8 ont permis de réduire considérablement la turbidité. La plus faible valeur de turbidité 4,84 NTU a été obtenue à pH 8.

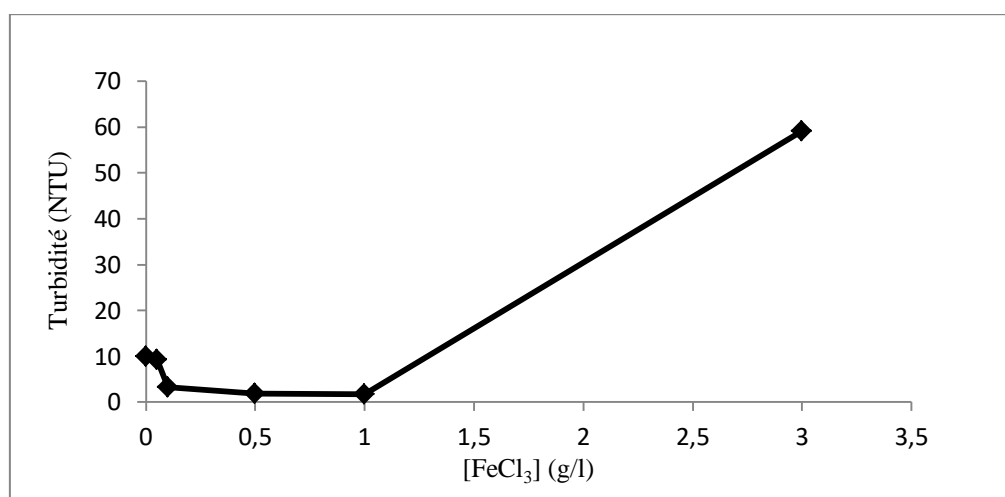
A ce stade de l'étude, nous sommes satisfaits des résultats obtenus avec le chlorure ferrique. Néanmoins, les valeurs des concentrations sont plus ou moins élevées, ce qui pourrait engendrer des problèmes de corrosion des conduites. Dans ce contexte, nous avons cherché à appliquer des concentrations plus faibles en coagulant ferrique.

Tableau III.6. Valeurs de la turbidité en fonction de la dose du coagulant

| | | | | | |
|---------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| pH | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| [FeCl₃] (g/l) | 3 | 1 | 0,5 | 0,1 | 0,05 |
| Turbidité | 59,1 | 1,73 | 1,94 | 3,22 | 9,22 |



FigureIII.10. Photographie des échantillons traités en présence de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à pH 8



FigureIII.11. variation de la turbidité en fonction de la dose du coagulant

En fixant le pH à 8, nous avons fait varier la concentration en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 et 3. La turbidité a diminué pour trois concentrations 0,1 ; 0,5 et surtout 1g/l (voir photographie de la figureIII.11). La concentration de 1 g/l est la dose optimale pour ce traitement.

En termes de turbidité, les résultats sont très satisfaisants, les échantillons obtenus ont présenté des dépôts de floccs intéressants. Il reste à s'assurer que la charge organique a été réduite sous ces conditions de traitement. Pour le prouver, nous avons mesuré la DCO des échantillons précédemment traités. Les résultats sont consignés dans le tableauIII.6.

TableauIII.7. Valeurs de la DCO en fonction de la dose du coagulant à pH 8

| [FeCl ₃] mg/l | 0,05 | 0,1 | 0,5 | 1 | 3 |
|------------------------------|-------|-----|-----|-------|-------|
| DCO (mg d'O ₂ /l) | 499,2 | 240 | 288 | 259,2 | 902,4 |

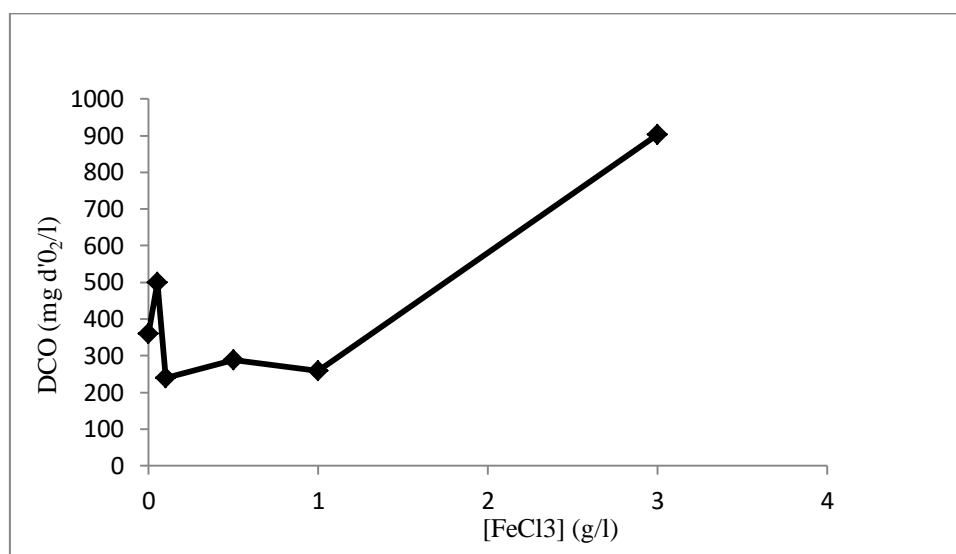


Figure III.12. Variation de la DCO en fonction de la dose du coagulant

Les résultats montrent que l'efficacité de la coagulation dans la diminution de la turbidité ne signifie nullement la réduction de la charge organique du rejet. En effet, les concentrations ayant réduit la turbidité qui sont 0,1 ; 0,5 et 1 g/l ont donné respectivement un abattement de la DCO de seulement 33, 20 et 28% des valeurs jugées élevées en termes de législation qui fixe la norme de la DCO à 100 mg d'O₂/l pour que le rejet soit rejeté dans le milieu naturel. Les expériences de coagulation aux concentrations de 0,05 et 3 g/l ont donné lieu à des valeurs de DCO inadmissibles.

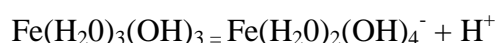
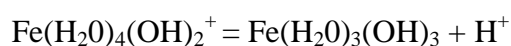
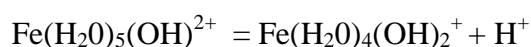
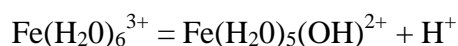
Interprétations

Les phénomènes ayant lieu durant l'étape de coagulation sont donc les hydrolyses du coagulant, la compression de la double couche et enfin l'adsorption du coagulant à la surface du colloïde.

A pH d'eaux naturelles, la réaction de dissolution suivante a lieu immédiatement :



Il y a donc du fer III sous forme Fe^{3+} ou plutôt sous forme hydratée $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ainsi que les formes suivantes issues de distinctes étapes d'hydrolyse :



Chapitre III : Etude expérimentale

Les espèces en solution sont donc $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ et le précipité $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ [21].

L'adsorption des produits d'hydrolyse du coagulant permet la neutralisation du milieu par annulation du potentiel Zêta (ceci peut également être dû au pontage de polymères). Enfin, il peut également y avoir coagulation par entraînement avec coprécipitation lors de la décantation du floculant $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui possède une grande surface spécifique [21].

Le pH va tout d'abord jouer sur la spéciation du fer et donc sur son hydrolyse.

Le point de charge nulle (PCN) du précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est de 8,1, ce qui est un pH proche du pH de travail. Cela signifie cependant que le pH va influencer le type de coagulation. Le chlorure ferrique possède une fourchette de persistance du précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ plus large comprise entre 5,5 et 8,3. Toute fuite de Fe^{3+} peut entraîner une coloration rouge de l'eau et une corrosion sur le réseau de conduite du fait de l'existence des ferrobactéries et des phénomènes d'oxydoréduction.

En conclusion, le pH est une donnée difficile à extraire car il n'existe pas de pH optimum tel quel. Il s'agit plutôt de faire un compromis entre pH de coagulation (influence sur PZC des colloïdes, plutôt acide) et pH de floculation (Minimum de solubilité du métal, plutôt basique) [22].

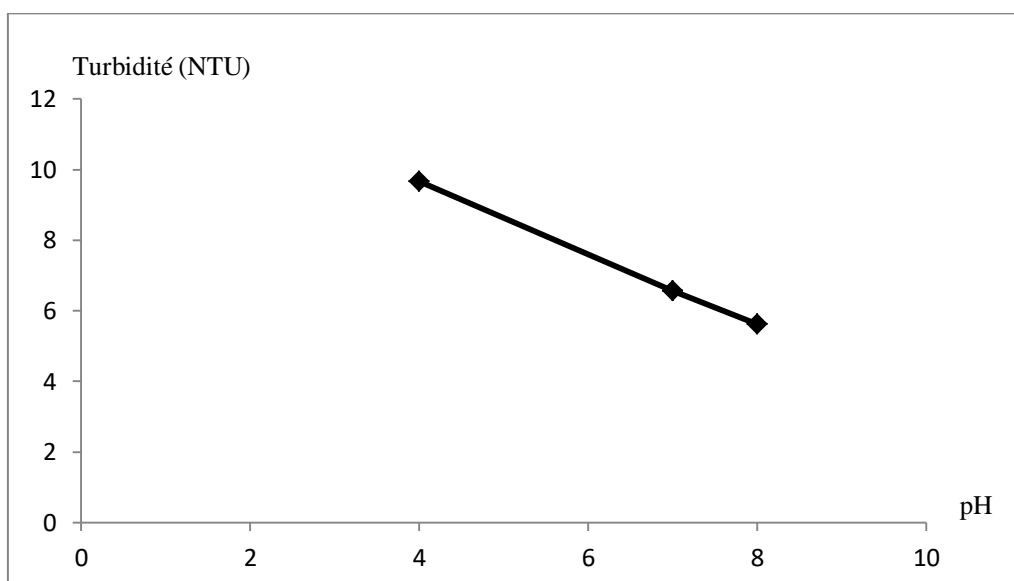
La littérature rapporte différentes gammes de pH dits optimaux. Pallier (2008) [23] donne des gammes supérieures à 6,4 tandis que Gregory (2006) [24] prévoit plus large, à partir de 5. Barrès et al (2007) [25] donnent un pH optimum de 6,5.

III.3.2.2. Traitement par le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

Nous avons poursuivi notre étude avec le même rejet, en appliquant la même procédure. La différence réside dans le coagulant employé qui est un sel d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ employé à une concentration de 1g/l. L'objectif de cette expérience est de comparer l'effet coagulant des deux sels choisis.

Tableau III.8. Valeurs de la turbidité en fonction du pH

| pH | 4 | 7 | 8 |
|-----------------|------|------|------|
| Turbidité (NTU) | 9.67 | 6.57 | 5.62 |



FigureIII.13.Variation de la turbidité en fonction du pH

L'optimisation du pH a donné des résultats acceptables pour les valeurs de 4, 7 et 8. Les expériences aux pH 5 et 6 ont été écartées à cause du trouble des échantillons. La DCO a été également mesurée comme pour le chlorure ferrique.

Tableau III.9.Valeurs de la DCO en fonction du pH

| pH | 4 | 7 | 8 |
|------------|----|----|----|
| DCO (mg/l) | 72 | 48 | 48 |

D'après le tracé de la FigureIII.13, on peut remarquer que la valeur de la DCO diminue d'une façon considérable dès l'ajout d'une quantité de coagulant de 1g/l, elle atteint une valeur minimale de 48 pour les pH de 7 et 8, et 72 mg d'O₂/l pour le pH 4. L'abattement de la DCO est respectivement de 80 et 87%. Des valeurs nettement inférieures à la norme des rejets à évacuer dans le milieu naturel (100 mg d'O₂/l).

Interprétation : [11] [26]

Les produits d'hydrolyse dans ce cas regroupent des monomères cationiques, des polymères cationiques complexes, des microcristaux et un précipité d'hydroxyde de l'ion métallique comme l'indique la FigureIII.14.

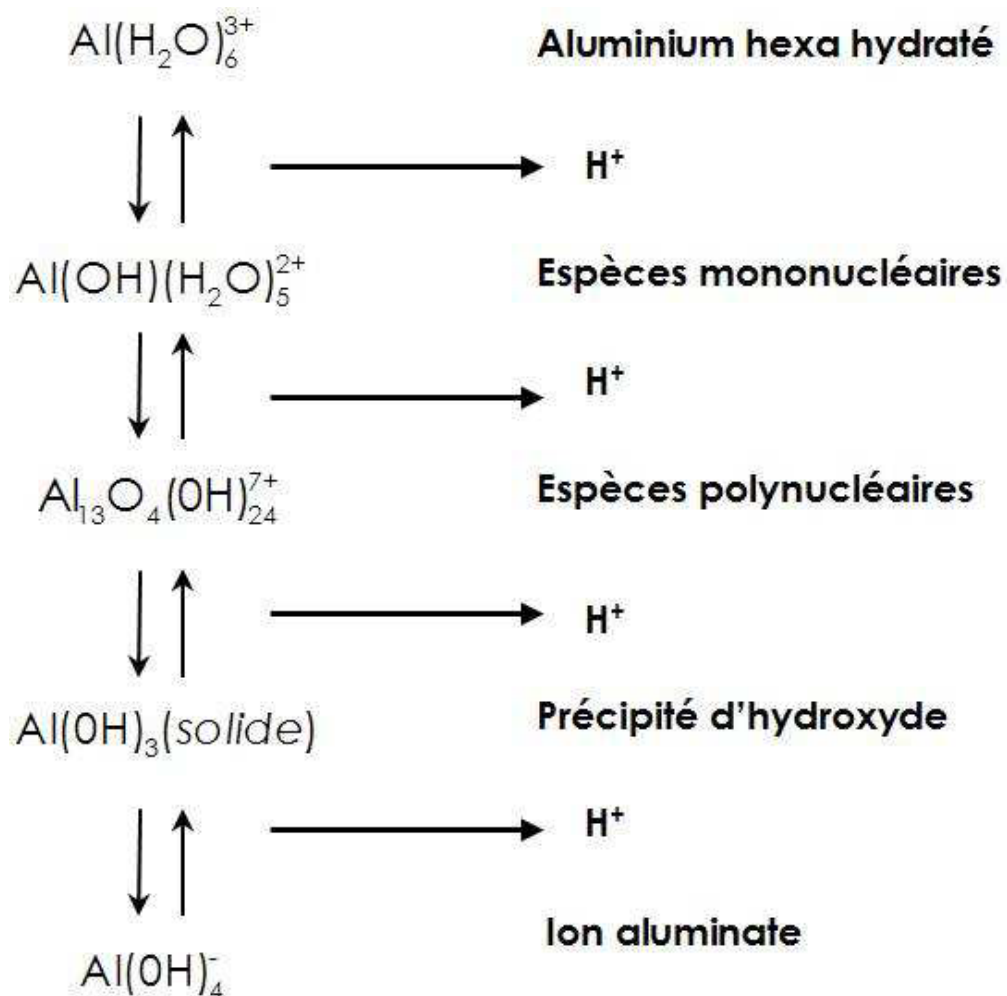


Figure III.14 : Produits d'hydrolyse de l'aluminium

L'étape 1 dépend de la température et nécessite un pH compatible avec l'existence de ces intermédiaires polychargés. Le temps de formation de ces composés est de l'ordre de 0,1 s.

L'étape 2 permet la formation du précipité $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cette réaction dépend de l'agitation du milieu. Ce précipité est l'élément qui assure le pontage et la coalescence entre les colloïdes déstabilisés : c'est la forme floculante. Tout coagulant présente successivement les deux formes actives coagulante et floculante [26].

La gamme optimale de pH pour l'utilisation du sulfate d'alumine est conditionnée par l'obtention et la persistance de la forme précipitée $\text{Al}(\text{OH})_3$. Il s'agit ici de la fourchette 5,8 à 7,2. Entre ces deux valeurs, le précipité est prédominant, son point de charge nulle (PCN) proche de pH 8 [26]. De plus, la forme dissoute Al^{3+} est inexistante, une fuite serait à la longue nuisible au milieu naturel [26].

Récapitulatif et conclusion

Les résultats de cette étude montrent l'intérêt de procéder à des optimisations dans le traitement par coagulation appliqué à l'effluent de raffinerie de pétrole. Un autre point

Chapitre III : Etude expérimentale

important, c'est distinguer entre la mesure de la turbidité et de la DCO. Des échantillons transparents ne signifient jamais l'absence de pollution organique.

Dans les meilleurs cas, une diminution considérable a été obtenue pour la turbidité et la DCO juste après l'ajout du coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.

L'analyse de ces résultats, nous permet de dire, que dans des conditions optimales du coagulant sulfate d'aluminium, nous obtenons un bon traitement de notre eau huileuse du moment où toutes les analyses obtenues sont dans le respect des normes [26].

Conclusion générale

Les effluents de raffineries de pétrole (ERP) sont contaminés par le pétrole brut, les apports d'eau, les eaux pluviales, les eaux provenant des navire-citerne, les eaux des égouts, les produits chimiques de transformation, les catalyseurs, les produits de réaction et les additifs chimiques... Nous nous sommes intéressés à l'étude d'un rejet issu de la zone 27 de la raffinerie d'Arzew. Un rejet en sortie du déshuileur API, un traitement physique qui sert à séparer les hydrocarbures libres et les matières en suspension des eaux huileuses par la décantation. Ce rejet contient des particules colloïdales non décantées chargées négativement, ces charges négatives rendent les particules colloïdales non décantables par la présence de forces de répulsion. La technique de traitement appropriée est la coagulation-floculation qui fait apparaître divers mécanismes, souvent complexes et dépend fortement du type d'eau à traiter. Dans ce mémoire, nous avons cherché à optimiser la coagulation pour un double abattement celui de la turbidité et des polluants, notamment organiques.

Les résultats des analyses (DCO et turbidité) obtenus après le traitement du rejet avec deux coagulants le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le sulfate d'aluminium $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ont donné des résultats différents.

Nous avons en premier lieu pris le temps de maîtriser la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) par la méthode de reflux, de nombreux essais ont été nécessaire pour caractériser correctement le rejet. Un rejet dont la valeur de la DCO initiale varie entre deux valeurs 1800 et 360 mg d' O_2 /l. Le travail avec le coagulant ferrique a permis de réduire la turbidité après une optimisation du pH et de la dose du coagulant. Le pH de 8 associé à des concentrations en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0,1 ; 0,5 et 1 g/l ont permis d'atteindre des valeurs très satisfaisantes de turbidité respectivement de 3,22 ; 1,94 et 1,73 NTU. Notre objectif étant d'éliminer les polluants organiques et réduire ainsi la charge en matière organique, nous avons donc mesuré la DCO des échantillons l'expérience précédente. Les résultats obtenus sont 240, 288 et 259,2 mg d' O_2 /l en présence des doses respectives de 0,1 ; 0,5 et 1 g/l en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Des pourcentages de 28, 20 et 33% insuffisants comparés à la norme de sortie du rejet traité vers le milieu naturel qui est de 100 mg d' O_2 /l.

À ce stade de l'étude, nous avons repris la même procédure en présence du coagulant $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. A pH 8 et en présence de 1 g/l de coagulant, nous avons obtenu le double abattement de turbidité et de la DCO qui donne respectivement 5,62 NTU et 48 mg d' O_2 /l, soit une diminution de la DCO de 87%. Un résultat tant attendu et répondant aux normes.

Grâce à ce travail de mémoire, il sera possible de tester les différents coagulants commerciaux ou autres qui parviendront au laboratoire de la raffinerie, d'effectuer aisément les

Conclusion générale

optimisations des paramètres pH, dose de coagulant... très importantes dans le cas de la coagulation-floculation, ça permet d'éviter les fuites des ions Al^{3+} et Fe^{3+} et les conséquences environnementales associées. Le contrôle de l'alcalinité (TAC) et du pH se révèlent décisifs et incontournables pour le bon déroulement du traitement.

Nous avons proposé des recommandations relatives à la dose du coagulant, aux conséquences d'une chute de pH pendant le traitement, aux risques encourus en cas de traitement des ERP par les techniques biologiques, et insister sur la notion de chaîne de traitement ou système de traitement intégré.

1- La dose de coagulant :

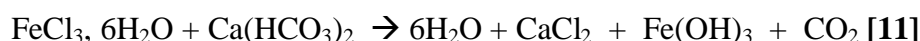
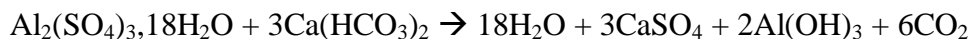
C'est le premier facteur influençant la coagulation flocculation mais également la concentration finale en fer et en aluminium résiduels. Il existerait un seuil à partir duquel la tendance s'inverse. Il dispose à la surface des particules des charges positives, rendant le potentiel Zêta positif, et provoque ainsi la re-dispersion des particules. Quand la dose de coagulant dépasse un certain seuil, elle atteint sa capacité maximale dite « buffer » [25]. Le pH chute ce qui entraîne la formation d'espèces moins polymérisées et moins efficaces.

A petites concentrations, l'effet réduit est dû à la rareté du fer ou de l'aluminium respectivement à l'abondance de colloïdes. Il y a alors forte influence des réactions entre espèces Al^{3+} ou Fe^{3+} et ions déjà présents dans le milieu [25].

2- Conséquence de la chute du pH

Une autre particularité de l'addition de coagulant dans l'eau est à examiner. Tout coagulant mis en solution consomme de l'alcalinité. Cette perte d'alcalinité est fonction de la nature et de la concentration du composé mis en jeu. L'acidification qui en résulte serait préjudiciable pour un traitement biologique [11].

L'équation d'hydrolyse permet d'expliquer ce phénomène :



3- Traitement biologique

L'élimination des huiles et des graisses par [dégradation biologique](#), bien que possible, présente une série de difficultés qu'il est préférable d'éviter, que ce soit en conditions aérobies ou anaérobies. En premier lieu, l'huile et les graisses ne disposent pas d'une composition qui permette leur biodégradation sans ajout de produits chimiques ou mélange avec d'autres déchets, de manière à ce que les microorganismes trouvent tous les nutriments dont ils ont besoin pour leur croissance. En second lieu, le processus biologique ne supporte pas bien les fluctuations dans le débit ou dans la charge d'entrée. De plus, dans un processus aérobie, la biodégradation d'huiles et de graisses entraîne d'importantes consommations d'oxygène, ce qui exige une consommation d'énergie et des coûts d'exploitation élevés. Et, enfin, le fonctionnement de ce processus nécessite un opérateur qualifié [27].

4- La coagulation

Elle est considérée comme inappropriée pour un traitement complet des ERP en raison de son efficacité limitée pour éliminer la matière organique [5].

Références bibliographiques

- [1] : **Karima AGGARI, Ismail KOUIDER DAOUADJI** ‘‘ Etude comparative de traitement des effluents liquides entre les deux STEP l’Unité 1800 et l’Unité 27 au niveau de la raffinerie d’Arzew RA1Z’’, mémoire de fin d’études pour l’obtention du diplôme de master, université m’hamed BOUGARA boumerdas (2016).
- [2] : **Imane BENDJEBAR** ‘‘OPTIMISATION DU CHOIX D’UN CAOGULANT PAR LE JAR-TEST ‘’, Projet professionnel de fin de formation Pour l’obtention du diplôme d’ingénieur spécialisé En RAFFINAGE ET PETROCHIMIE (2017).
- [3] : **Billal EL TEBIB** ‘‘ Les huiles de bases de la raffinerie d’Arzew ‘’, MEMOIRE DE FIN D’ETUDE DE LICENCE ACADEMIQUE, université Abdelhamid IBN BADIS Mostaganem Algérie (2016).
- [4] : **Habiba BELHOUCINE, Nawel AIT SIDHOUM** ‘‘ Etude descriptive de l’incinérateur de boue ‘’, Mémoire de fin d’études en vue de l’obtention du diplôme de Technicien Supérieur Spécialisé en Raffinage et Pétrochimie (2013).
- [5] : **Aljuboury D.A.D.A., Palaniandy P., Abdul Aziz H.B. and Feroz S.** (2017), Treatment of petroleum wastewater by conventional and new technologies - A review, *Global NEST Journal*, **19**(3), 439-452. (2017).
- [6]: **Wang B., Yi W., Yingxin G., Guomao Z., Min Y., Song W. and Jianying H.** (2015), Occurrences and behaviors of Naphthenic Acids in a petroleum refinery wastewater treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 5796-5804. (2015).
- [7]: **Farajnezhad H. and Gharbani P.** (2012), Coagulation treatment of wastewater in petroleum industry using poly aluminum chloride and ferric chloride, *Inter. J. Res. Review. Appl. Sci.*, **13**, 306-310. (2012).
- [8]: **Altas L. and Buyukgungor H.** (2008), Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation, *J. Hazard Mater.*, **153**, 462-469. (2008).

Références bibliographiques

- [9]: **Zeng Y., Yang C., Zhang J. and Pu W.** (2007), Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation, *J. Hazard. Mater.*, **147**, 991-96. (2007).
- [10] : **Yassine BENCHERIF, Nasreddin KERKEB** “ Etude de l’efficacité du chitosane/ bentonite comme adjuvants de coagulation-floculation pour le traitement des lixiviats de la décharge de Saida”, mémoire de licence, Université Dr Moulay Tahar de Saida (2014).
- [11] : **Claude Cardot**, Génie de l'environnement, Les traitements de l'eau pour l'ingénieur: Procédés physico-chimiques et biologiques - cours et problèmes résolus - Paris : Ellipses, (2010).
- [12]: **Fatima Zohra SEBBANE, Khadidja BOUABDELLI** “optimisation des paramètres de traitement des eaux usées par coagulation-floculation”, mémoire de master, université Abdelhamid ibn badis Mostaganem (2018).
- [13]: **Sana NECIB** “ Valorisation et traitement des eaux huileuses dans l'industrie pétrolière”, Mémoire présenté en vue de l’obtention du diplôme de Master en : Génie des Procédés, université Mohamed khider Biskra (juin 2015).
- [14]: **Benyahia F.** (2006), Refinery wastewater treatment: a true technological challenge. 7th Annual U.A.E. University Res. Confer. 186-194. (2006).
- [15]: **Vendramel S., Bassin J.P., Dezotti M. and Sant’ Anna Jr G.L.** (2015), Treatment of petroleum refinery wastewater containing heavily polluting substances in an aerobic submerged fixed-bed reactor, *Environ. Tech.*, **36**, 2052-205. (2015).
- [16]: **Coelho A., Castro A.V., Dezotti M., Anna G.Jr.L.S.** (2006), Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes, *J. Hazard Mater.B*,**137**, 178-184. (2006).
- [17]: **Saien J. and Nejati H.** (2007), Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions, *J. Hazard. Mater.***148**, 491-495. (2007).

Références bibliographiques

[18]: **Mrayyana B. and Battikhi M.N.** (2005), Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge, *J. Hazard. Mater.*, **120**, 127-134. (2005).

[19]: **Abdelwahab O., Amin N.K. and El-Ashtoukhy E-S.Z.** (2009), Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater, *J. Hazard Mater.*, 163, 711-716. (2009).

[20]: **Diyauddeen B.H., Wan M.A., Wan D. and Abdul Aziz A.R.** (2011), Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review, *Process Saf. Environ. Protec.*, **89**, 95-105. (2011).

[21] : <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/beiepe/book/export/html/962>

[22] : **BOUAZZA I.**, 2011, Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz, Université Abou Bekr Belkaid. (2011).

[23] : **PALLIER V.**, 2008, Elimination de l'arsenic par coagulation/floculation et électrocoagulation d'eaux faiblement minéralisées. Université de Limoges. 282p. (2008).

[24]: **GREGORY J.**, 2006, Particles in water, properties and processes. CRC Press (Taylor and Francis), Boca Raton. (2006).

[25]: **BARRES O., d'ESPIROSE DE LA CAILLERIE J.B., FROCHOT C., GHANBAJA J., HUPONT S., KAMGA R., KAYEM G.J., LARTIGES B.S., LEVITZ P., MICHOT L.J., SIELECHI J.M., THIEME J.**, 2007, Changes in humic acid conformation during coagulation with ferric chloride : Implications for drinking water treatment, in *Water Research* 42, p. 2111-2123. (2007).

[26] : **MOISE DESIRE DIHANG** UNIVERSITE PAUL SABATIER, TOULOUSE III.. MECANISMES DE COAGULATION ET DE FLOCCULATION DE SUSPENSIONS D'ARGILES DILUEES RENCONTREES EN TRAITEMENT DES EAUX. (2007).

[27] <https://condorchem.com/fr/blog/traitement-des-emulsions-eaux-usees-huileuses/>

ANNEXES

DECRETS

Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

Le Chef du Gouvernement,

Sur le rapport du ministre de l'aménagement du territoire et de l'environnement,

Vu la Constitution, notamment ses articles 85-4° et 125 (alinéa 2) ;

Vu la loi n° 90-08 du 7 avril 1990, complétée, relative à la commune ;

Vu la loi n° 90-09 du 7 avril 1990, complétée, relative à la wilaya ;

Vu la loi n° 03-10 du 19 Jomada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable ;

Vu la loi n° 04-04 du 5 Jomada El Oula 1425 correspondant au 23 juin 2004 relative à la normalisation ;

Vu la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005 relative aux hydrocarbures ;

Vu le décret présidentiel n° 04-136 du 29 Safar 1425 correspondant au 19 avril 2004 portant nomination du Chef du Gouvernement ;

Vu le décret présidentiel n° 05-161 du 22 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 1er mai 2005 portant nomination des membres du Gouvernement ;

Vu le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels ;

Décète :

Article 1er. — En application des dispositions de l'article 10 de la loi n° 03-10 du 19 juillet 2003, susvisée, le présent décret a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

SECTION 1

DES DISPOSITIONS PRELIMINAIRES

Art. 2. — Au sens du présent décret on entend par rejet d'effluents liquides industriels tout déversement, écoulement, jet et dépôt d'un liquide direct ou indirect qui provient d'une activité industrielle.

Art. 3. — Les valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels sont celles fixées en annexe du présent décret.

Toutefois, en attendant la mise à niveau des installations industrielles anciennes dans un délai de cinq (5) ans, les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels prennent en charge l'ancienneté des installations industrielles en déterminant une tolérance pour les rejets d'effluents liquides industriels émanant de ces installations. Ces valeurs sont fixées et annexées au présent décret.

Pour les installations pétrolières, le délai est de sept (7) ans conformément aux dispositions législatives en vigueur, et notamment celles de la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005, susvisée,

En outre et en raison des particularités propres aux technologies utilisées, des tolérances particulières aux valeurs limites sont également accordées selon les catégories industrielles concernées. Ces tolérances sont annexées au présent décret.

SECTION 2

DES PRESCRIPTIONS TECHNIQUES RELATIVES AUX REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Art. 4. — Toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en annexe du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

Art. 5. — Les installations de traitement doivent être conçues, exploitées et entretenues de manière à réduire à leur minimum les durées d'indisponibilité pendant lesquelles elles ne peuvent assurer pleinement leur fonction.

Si une indisponibilité est susceptible de conduire à un dépassement des valeurs limites imposées, l'exploitant doit prendre les dispositions nécessaires pour réduire la pollution émise en réduisant ou en arrêtant, si besoin, les activités concernées.

SECTION 3

DU CONTROLE DES REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

Art. 6. — Au titre de l'autocontrôle et de l'autosurveillance les exploitants d'installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent tenir un registre où sont consignés la date et les résultats des analyses qu'ils effectuent selon des modalités fixées par arrêté du ministre chargé de l'environnement et, le cas échéant, du ministre chargé du secteur concerné.

Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par la réglementation en vigueur.

Art. 7. — Les résultats des analyses doivent être mises à la disposition des services de contrôle habilités.

Art. 8. — Les services habilités en la matière effectuent des contrôles périodiques et ou inopinés des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des rejets d'effluents liquides industriels visant à s'assurer de leur conformité aux valeurs limites fixés en annexe du présent décret.

Art. 9. — Le contrôle des rejets comporte un examen des lieux, des mesures et analyses opérées sur place et des prélèvements d'échantillons aux fins d'analyses.

Art. 10. — L'exploitant de l'installation concernée est tenu d'expliquer, commenter ou fonder tout dépassement éventuellement constaté et fournir les actions correctives mises en œuvre ou envisagées.

Art. 11. — Les opérations de contrôle, telles que définies ci-dessus, donnent lieu à la rédaction d'un procès-verbal établi à cet effet.

Le procès-verbal comporte :

— les noms, prénoms et qualité des personnes ayant effectué le contrôle,

— la désignation du ou des générateurs du rejet d'effluents liquides industriels et de la nature de leur activité,

— la date, l'heure, l'emplacement et les circonstances de l'examen des lieux et des mesures faites sur place,

— les constatations relatives à l'aspect, la couleur, l'odeur du rejet, l'état apparent de la faune et de la flore à proximité du lieu de rejet et les résultats des mesures et des analyses opérées sur place,

— l'identification de chaque échantillon prélevé, accompagné de l'indication de l'emplacement, de l'heure et des circonstances de prélèvement,

— le nom du ou des laboratoires destinataires de l'échantillon prélevé.

Art. 12. — Les méthodes d'échantillonnage, de conservation et de manipulation des échantillons ainsi que les modalités d'analyses sont effectuées selon les normes algériennes en vigueur.

Art. 13. — Toutes dispositions contraires au présent décret et notamment les dispositions du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993, susvisé, sont abrogées.

Art. 14. — Le présent décret sera publié au *Journal officiel* de la République algérienne démocratique et populaire.

Fait à Alger, le 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006.

Ahmed OUYAHIA.

ANNEXE I

VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS

| N° | PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|----|-------------------------------------|-------|-----------------|--|
| 1 | Température | °C | 30 | 30 |
| 2 | PH | - | 6,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 |
| 3 | MES | mg/l | 35 | 40 |
| 4 | Azote Kjeldahl | " | 30 | 40 |
| 5 | Phosphore total | " | 10 | 15 |
| 6 | DCO | " | 120 | 130 |
| 7 | DBO5 | " | 35 | 40 |
| 8 | Aluminium | " | 3 | 5 |
| 9 | Substances toxiques bioaccumulables | " | 0,005 | 0,01 |
| 10 | Cyanures | " | 0,1 | 0,15 |
| 11 | Fluor et composés | " | 15 | 20 |
| 12 | Indice de phénols | " | 0,3 | 0,5 |
| 13 | Hydrocarbures totaux | " | 10 | 15 |
| 14 | Huiles et graisses | " | 20 | 30 |
| 15 | Cadmium | " | 0,2 | 0,25 |
| 16 | Cuivre total | " | 0,5 | 1 |
| 17 | Mercuré total | " | 0,01 | 0,05 |
| 18 | Plomb total | " | 0,5 | 0,75 |
| 19 | Chrome Total | " | 0,5 | 0,75 |
| 20 | Etain total | " | 2 | 2,5 |
| 21 | Manganèse | " | 1 | 1,5 |
| 22 | Nickel total | " | 0,5 | 0,75 |
| 23 | Zinc total | " | 3 | 5 |
| 24 | Fer | " | 3 | 5 |
| 25 | Composés organiques chlorés | " | 5 | 7 |

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

ANNEXE II

TOLERANCE A CERTAINES VALEURS LIMITEES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS SELON LES CATEGORIES D'INSTALLATIONS

1 - INDUSTRIE AGRO-ALIMENTAIRE :

a - Abattoirs et transformation de la viande :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITEES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|--------------------|-----------------------|------------------|--|
| Volume /quantité | m3/t carcasse traitée | 6 | 8 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 6-9 |
| DBO ₅ | g/t | 250 | 300 |
| DCO | " | 800 | 1 000 |
| Matière décantable | " | 200 | 250 |

b - Sucrierie :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITEES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|--------------------|-------|------------------|--|
| Température | °C | 30 | 30 |
| PH | - | 6-9 | 6-9 |
| DBO ₅ | mg/l | 200 | 400 |
| DCO | " | 200 | 250 |
| MES | " | 300 | 350 |
| Huiles et graisses | " | 5 | 10 |

c - Levurerie :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITEES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|------------------|-------|------------------|--|
| Température | °C | 30 | 35 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 6,5 - 8,5 |
| DBO ₅ | mg/l | 100 | 120 |
| DCO | " | 7 000 | 8 000 |
| MES | " | 30 | 50 |

d - Brasserie :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITEES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITEES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|------------------|---------------------|------------------|--|
| Température | °C | 30 | 30 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 9 - 10,5 |
| DBO ₅ | g/t de malt produit | 250 | 300 |
| DCO | " | 700 | 750 |
| MES | " | 250 | 300 |

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

e - Corps Gras :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|------------------|-------|-----------------|---|
| Température | °C | 30 | 30 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 6-9 |
| DBO ₅ | g/t | 200 | 250 |
| DCO | " | 700 | 800 |
| MES | " | 150 | 200 |

2 - Industrie de l'Energie :

a - Raffinage de pétrole :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|--------------------|-------------------|-----------------|---|
| Débit d'eau | m ³ /t | 1 | 1,2 |
| Température | °C | 30 | 35 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 5,5 - 8,5 |
| DBO ₅ | g/t | 25 | 30 |
| DCO | " | 100 | 120 |
| MES | " | 25 | 30 |
| Azote total | " | 20 | 25 |
| Huiles et graisses | mg/l | 15 | 20 |
| Phénol | g/t | 0,25 | 0,5 |
| Hydrocarbures | g/t | 5 | 10 |
| Plomb | mg/l | 0,5 | 1 |
| Chrome 3+ | " | 0,05 | 0,3 |
| Chrome 6+ | " | 0,1 | 0,5 |

b - Cokéfaction :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|---|-------|-----------------|---|
| DBO ₅ | mg/l | 30 | 40 |
| DCO | " | 120 | 200 |
| Phosphores | " | 2 | 2 |
| Cyanures | " | 0,1 | 0,1 |
| Composés d'Azote | " | 35 | 40 |
| Indice Phénols | " | 0,3 | 0,5 |
| Benzène, Toluène, Xylène | " | 0,08 | 0,1 |
| Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques | " | 0,08 | 0,1 |
| Sulfure | " | 0,08 | 0,1 |
| Substances filtrables | " | 40 | 50 |

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

3 - Industrie mécanique :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|---------------|-------|-----------------|---|
| Température | °C | 30 | 30 |
| PH | - | 5,5- 8,5 | 5,5- 8,5 |
| DCO | mg/l | 300 | 350 |
| Cyanure | " | 0,1 | 0,15 |
| Cuivre | " | 0,7 | 1 |
| Nickel | " | 0,7 | 1 |
| Zinc | " | 2,5 | 3 |
| Plomb | " | 0,7 | 1 |
| Cadmium | " | 0,5 | 1 |
| Hydrocarbures | " | 15 | 20 |
| Phénol | " | 0,5 | 1 |
| Métaux totaux | " | 20 | 25 |

4 - Industrie de transformation des métaux :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|------------|-------|-----------------|---|
| Cuivre | mg/l | 1.5 | 2 |
| Nickel | " | 2 | 2,5 |
| Chrome | " | 1,5 | 2 |
| Fer | " | 5 | 7,5 |
| Aluminium | " | 5 | 7,5 |

5 - Industrie de minerais non métallique :**a - Céramique :**

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|--------------------|-------|-----------------|---|
| Température | °C | 30 | 30 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 5,5 - 8,5 |
| DCO | mg/l | 80 | 120 |
| Matière décantable | " | 0,5 | 1 |
| Plomb | " | 0,5 | 1 |
| Cadmium | " | 0,07 | 0,2 |

b - Verre :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES INDUSTRIES ANCIENNES |
|-------------|-------|-----------------|--|
| Température | °C | 30 | 30 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 5,5 - 8,5 |
| DCO | mg/l | 80 | 120 |
| MES | " | 0,3 | 0,5 |
| Plomb | " | 0,5 | 1 |
| Cadmium | " | 0,07 | 0,2 |
| Chrome | " | 0,1 | 0,1 |
| Cobalt | " | 0,1 | 0,1 |
| Cuivre | " | 0,1 | 0,3 |
| Nickel | " | 0,1 | 0,5 |
| Zinc | " | 2 | 5 |

PH : Potentiel d'hydrogène
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension

c - Ciment, plâtre et chaux :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|--------------------|-------|-----------------|---|
| Température | °C | 30 | 30 |
| PH | - | 5,5 - 8,5 | 5,5 - 8,5 |
| DCO | mg/l | 80 | 120 |
| Matière décantable | " | 0,5 | 1 |
| Plomb | " | 0,5 | 1 |
| Cadmium | " | 0,07 | 0,2 |
| Chrome | " | 0,1 | 0,1 |
| Cobalt | " | 0,1 | 0,1 |
| Cuivre | " | 0,1 | 0,3 |
| Nickel | " | 0,1 | 0,5 |
| Zinc | " | 2 | 5 |

6 - Industrie de textile :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|----------------------|-------|-----------------|---|
| Température | °C | 30 | 35 |
| PH | - | 6,5-8,5 | 6-9 |
| DBO ₅ | mg/l | 150 | 200 |
| DCO | " | 250 | 300 |
| Matière décantable | " | 0,4 | 0,5 |
| Matière non dissoute | " | 30 | 40 |
| Oxydabilité | " | 100 | 120 |
| Permanganate | " | 20 | 25 |

7 - Industrie de tannerie et mégisserie :

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES INDUSTRIES ANCIENNES |
|------------------|-------|-----------------|--|
| DBO ₅ | mg/l | 350 | 400 |
| DCO | " | 850 | 1000 |
| MES | " | 400 | 500 |
| Chrome total | " | 3 | 4 |

PH : Potentiel d'hydrogène
DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours
DCO : Demande chimique en oxygène
MES : Matière en suspension