



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



N° d'ordre :M2...../GP/2020

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Option: GENIE PETROCHIMIQUE

Par

Mr.AMARA BOUDJEMAA

La filtration de GPL au niveau du complexe GP1/Z

Soutenu le 16 / 09 / 2020 devant le jury composé de :

Président :	N Boukabcha	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Z.Mohamed Seghir	MAA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	M.Djennad	Pr	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2019/2020

I. Introduction générale : Le complexe a pour objet de la séparation du GPL en propane et butane. Le GP1/Z ou " JUMBO GPL " s'étend sur une surface de 120 hectares sur la bande de terre comprise entre la route nationale 11 ,et le bord de la mer méditerranée. Le complexe a été construit en trois phases avec le concours d'un Consortium Japonais IHI- ITOCHU ,après un contrat passé le 11 Décembre 1978, la première phase de quatre trains a été réceptionnée en 1984, la seconde phase de deux trains en 1998 , et la troisième phase de trois trains en 2010. Le complexe a pour mission de produire du Butane , et le Propane , par le traitement du GPL par le procédé distillation sous pression, Provenant en plus grande partie du grand sud Algérien, des champs pétroliers: Complexe Hassi Messaoud, Hassi R'Mel, Ain Amenas.....etc.

Le mercure élémentaire est un métal liquide. Il est présent les hydrocarbures liquides, et gazeux. Il touche notre vie quotidienne par des produits tels que les thermomètres, les baromètres, les commutateurs électrique, les produit chimiques, les pigments pour la peinture, le mercure entre dans la composition des amalgames dentaires aussi.

L'exposition à une quantité excessive de mercure contenue dans l'air, l'eau, ou les aliments, peut présenter un danger pour la santé de l'homme.

Particulièrement dans les industries utilisant de grandes quantités de mercure, ont accéléré le développement des méthodes analytiques pour déterminer les très faibles teneurs de mercure.

Traditionnellement, les industries du traitement du pétrole et du gaz ne se sont guère souciées de la présence ou de l'absence de mercure dans le pétrole ou le gaz naturel. Cependant, l'arrivée du traitement cryogénique du gaz, où des échangeurs de chaleur en aluminium sont utilisés, a rendu impérative la prise en considération de la teneur en mercure du gaz d'alimentation de l'usine. En effet, le mercure liquide en présence d'humidité dans les industries de liquéfaction de

GPL peut provoquer la corrosion de l'aluminiumet parfois même celle de l'équipement en acier inoxydable comme les échangeurs de chaleur .

I.1. Introduction sur le complexe GP1/Z :

Le complexe a pour objet de la séparation du GPL en propane et butane.

Le GP1/Z ou " JUMBO GPL " s'étend sur une surface de 120 hectares sur la bande de terre comprise entre la route nationale 11 , et le bord de la mer méditerranée.

Le complexe a été construit en trois phases avec le concours d'un Consortium Japonais IHI- ITOCHU , après un contrat passé le 11 Décembre 1978, la première phase de quatre trains a été réceptionnée en 1984, la seconde phase de deux trains en 1998 , et la troisième phase de trois trains en 2010.

Le complexe a pour mission de produire du Butane , et le Propane , par le traitement du GPL par le procédé distillation sous pression , Provenant en plus grande partie du grand sud Algérien, des champs pétroliers: Complexe Hassi Messaoud, Hassi R'Mel , Ain Amenas.....etc.

I.2. Principales installations du complexe GP1/Z :

L'installation de la production de GPL au niveau de complexe GP1 /Z est composée de :

- 22 sphères de stockage de la charge d'alimentation de 1000m³ chacune.
- 09 trains de traitement du GPL.
- 04 unités de re-liquéfaction des boil-off.
- 01 station électrique de (60 KV) alimentée par SONELGAZ.
- 06 générateurs de secours pour assurer l'électricité en cas de coupure de courant.
- 04 bacs de stockage de propane à basse température 70000 m³ pour chacun.
- 04 bacs de stockage de butane à basse température 70000 m³ pour chacun.
- 01 sphère de stockage de propane ambiant produit fini 500 m³.
- 03 sphères de stockage de butane ambiant produit fini 500m³.
- 01 sphère de stockage de pentane 500m³.
- 05 salles de contrôle.
- 01 Une station de pompage d'eau de mer pour le réseau eau incendie.
- 02 quais de chargement (jetées D1 et M6).
- 01 rampe pour chargement camions.
- Système de télésurveillance.
- Bâtiment administratif.
- Laboratoire d'analyses et de contrôle.

- Atelier de maintenance.
- Magasin d'approvisionnement
- Unité de démercurisation.

I.3. Description du système de production de (GPL) :

Le système est devisé de :

I.3.1 Section démercurisation de GPL :

Cette section se compose de :

Deux filtres, deux coalesceurs , et six démercuriseurs , qui sont installés afin d'enlever les particules solides , l'eau libre , et le mercure contenue dans la charge d'alimentation GPL.

I.3.1.1.Les filtres GPL pour éliminer les particules solides :

Par les normes suivant :

- Particules solides contenues dans la charge GPL à l'entrée de filtre est : 0.1ppm.
- Particules solides après le traitement de filtre (GPL filtré) : inférieur à 5 μm .

I.3.1.2.Coalesceur pour éliminer l'eau libre dans la charge GPL :

Qui traiter :

- L'eau libre dans la charge GPL avant le traitement : au maximum 100 ppm.
- L'eau libre contenue dans la charge GPL après le coalesceur (après traitement) : au maximum 25 ppm.

I.3.1.3.Démercuriseur pour éliminer le mercure dans la charge de GPL :

Par adsorption chimique avec un adsorbant solide sous les normes suivants :

- Mercure contenue à l'entrée de demercuriseur avant le traitement est :1000 nano-g/m³ jusqu'à 120 000 nano-g/m³ .
- Mercure contenue à la sortie après traitement de la charge : 5 nano-g/m³

I.3.2.Section de stockage d'alimentation GPL:

Cette section pour stocké la charge GPL avant le traitement :

Le GPL provenant de complexe de distribution RTO (région transport ouest) par des pipe-line représente, l'alimentation principale des neuf trains du procédé qui fonctionnent en parallèle. Le GPL est stocké au niveau des 22 sphères , où il est acheminé directement vers les trains de production au moyen des pompes , avec une pression de 29.42 Bar et une température ambiante.

I.3.3. Traitement du GPL brut :

Le complexe GP1/Z comprend neuf (09) trains dans la zone de procédé , et des moyens communs pour la charge .Qui constituée de :

II.3.3.1. Section déshydratation :

Cette section est pour l'élimination de l'eau dissoute dans la charge GPL pour éviter le givrage en basse température par absorption avec les tamis moléculaire :

Le but de cette section est de réduire la teneur en eau de 100 ppm à 5 ppm dans les 03 déshydrateurs de charge en (PH I , PH III) , et 02 déshydrateurs de charge en PH II , et de 5 ppm à environ 1 ppm dans le déshydrateur de garde (dans la section réfrigération) , pour but d'éviter la formation du givre aux niveaux des vannes aux basses températures.

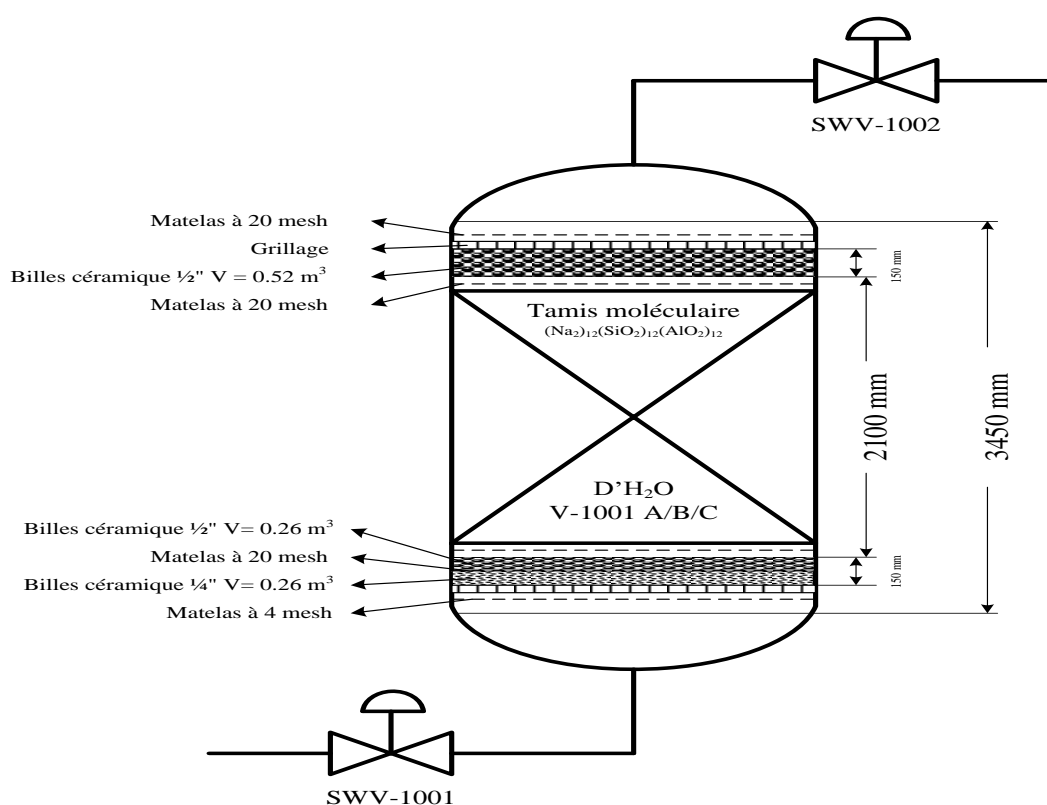


Figure I.1. Schéma sur la colonne d'absorption de la section déshydratation.

I.3.3.2. Section séparation :

Cette section est pour la séparation des gaz suivants éthane , propane , butane , et pentane , par les traitement suivants :

A la sortie de la section déshydratation le GPL doit être porté à une température de 71°C , par l'intermédiaire de trois stades de préchauffeurs , avant de pénétrer dans le

fractionnateur , le liquide d'alimentation est séparé en un produit de tête (propane , éthane) et un produit de fond (butane , et pentane) .

Le produit de tête du fractionnateur est envoyé à l'aide d'une pompe vers le dééthaniseur , afin de réduire sa teneur en éthane. Le gaz riche en éthane sortant de la partie supérieure du dééthaniseur est utilisé comme combustible du four . Le propane sortant de la partie inférieure du dééthaniseur est canalisé vers la section réfrigération .

Le produit de fond du fractionnateur est envoyé vers le débutaniseur commun à l'ensemble des trains , afin de réduire sa teneur en pentane.

Le butane sortant de la tête de débutaniseur , est envoyé à la section de réfrigération . Le pentane recueilli du fond du débutaniseur sera refroidi par aéro-réfrigérant et envoyé vers le stockage ambiant.

SECTION DE SEPARATION

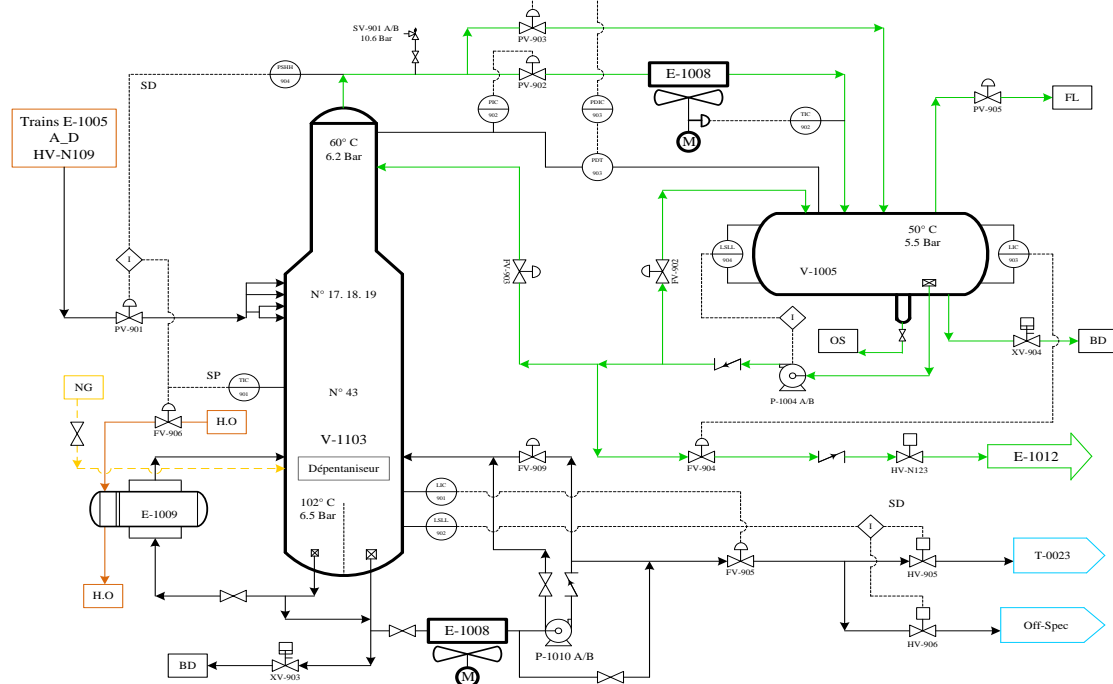


Figure I.2.Schéma sur la section de séparation des gaz butane et propane .

I.3.3.3.Section de réfrigération :

Cette section pour réfrigère les produit finis par les traitements suivant :

Le propane , et le butane provenant de la section de séparation sont refroidis à des températures correspondantes à leur point de saturation liquide soit (- 40 °C) pour le propane , et (- 5 °C) pour le butane . Ils sont ensuite canalisés vers les bacs de stockage à basse température. Le refroidissement se fait par l'intermédiaire de trois schillers ,pour le

propane , et trois schillers pour le butane , suivant un cycle fermé formant une boucle de réfrigération au propane pur (agent réfrigérant) fonctionnant sous trois stades de pression distinctes HP (haut pression) , MP (moyen pression) , et BP (basse pression) . Les vapeurs issues de l'évaporation du propane pur au niveau des trois stades de réfrigération sont collectées dans les trois ballons d'aspiration , où elles sont aspirées par un compresseur centrifuge à trois étages, entraîné par une turbine à gaz (PH I) ,ou un moteur électrique (PH II ,et PH III) , pour être ensuite condensées dans les aérocondenseurs , et accumulées dans le ballon accumulateur.

I.3.3.4.Section utilités :

Les utilités de production nécessaire sont :

Cette section comprend la production et la distribution de toutes les utilités nécessaires au fonctionnement du complexe , à savoir : le gaz naturel , l'eau distillée , l'eau de refroidissement, l'eau industrielle , le gasoil , la vapeur d'eau , l'azote , l'air instrument , l'air service et méthanol ainsi que la section d'huile chaude .

I.3.3.5.Stockage de produit finis :

Il existe deux types de stockage :

I.3.3.5.1.Stockage à température ambiante :

Pour la consommation locale :

Prévu pour la commercialisation du propane , et du butane à l'échelle nationale , le chargement camion se fait à partir de quatre sphères de capacité 500 m³ chacune. Il existe aussi une sphère pour le pentane.

I.3.3.5.2.Stockage à basse température :

Pour l'exportation par des navires :

Les produits réfrigérés (propane , butane) sont véhiculés vers 08 bacs de stockage où ils seront stockés dans les conditions de basse température. La capacité de chacun des bacs est de 70000 m³et sont munis de pompes immergées pour la circulation des produits et chargement des navires.

I.3.3.6.Section chargement par camion :

Pour la distribution des produits finis

S'occupe de la gestion des enlèvements par camion au niveau de la rampe de chargement par camion (client NAFTAL et les opérateurs privés).

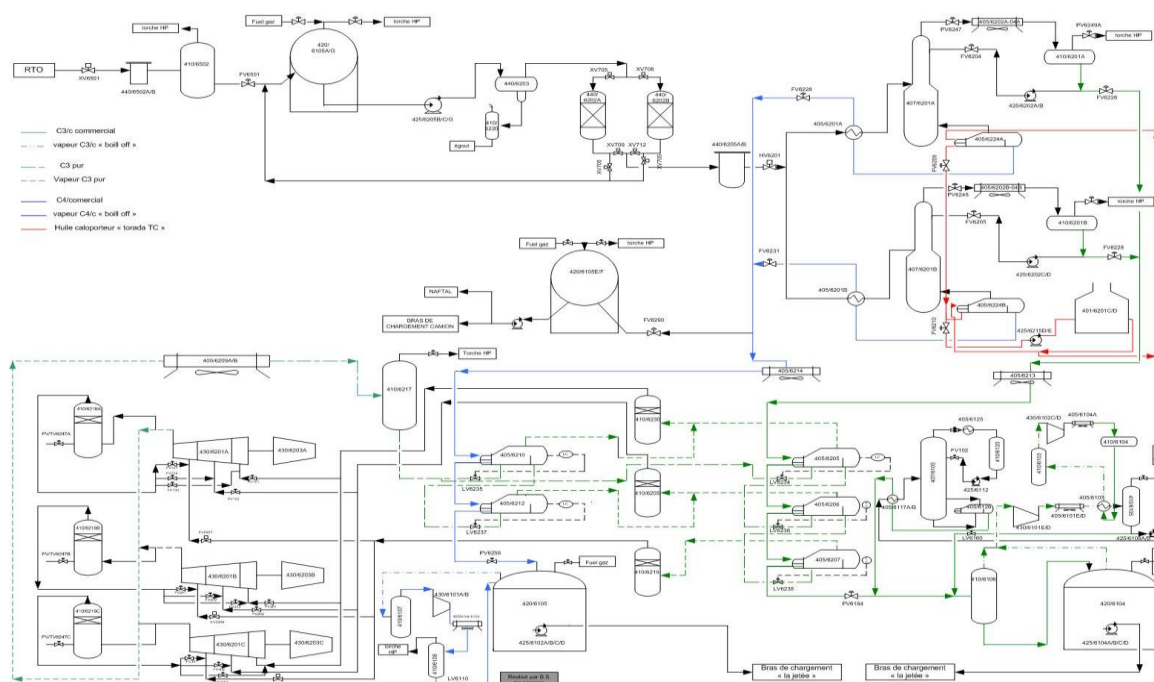


Figure I.3. Schéma d'implantation des équipements .

I.4. Introduction sur le traitement de gaz pétrole liquéfié le GPL :

Le raffinage du GPL dans le complexe GP1/Z , est basé sur la distillation sous pression , qui rend le procédé facile, en passant par les sphères de réception de la charge après la section de démercurisation , pour une éventuelle décantation ,et puis le train de procédé qui sera composé de quatre section , la section déshydratation , la section séparation de propane , et le butane ,dont leur température de stockage qui est destinée au marché national , ou l'exportation .

I.5 .Généralités sur le GPL :

Le gaz pétrole liquéfié le GPL est un mélange gazeux composé essentiellement de butane , et propane à température ambiante , et à pression atmosphérique , mais il peut demeurer à l'état liquide sous pression relativement bases à 4-18 bars .

La composition chimique de GPL est variable , selon les normes et ses utilisation dans différentes pays de monde par exemple : aux Etats-Unis 95 % propane , 5% butane , il peut contenir le propylène , butène , et une faible quantité de méthane , éthylène , pentane , et des hydrocarbures le butadiène , l'acétylène et le méthylacrylique.

I.6. Les sources de GPL :

Les gaz de pétrole liquéfié GPL proviennent des différentes sources, parmi elles on peut citer:

- Les champs pétroliers 34% .
- Les champs de gaz naturel 60%.
- Proviennent des raffineries du pétrole brut 3%.
- Proviennent des unités de traitement du gaz naturel 3%.

La charge d'alimentation est livré par RTO (Région Transport Ouest) au complexe GP1Z , en GPL brut en provenance des différents champs du sud (Hassi Messaoud, Hassi R'mel, Adrar, In Amenas, Tin-Fouye Tabankort , et Rhourde Nouss).

I.8. Les Propriétés générales physico-chimique de propane et le butane :

Le GPL est considéré comme étant un mélange de gaz liquéfiés . Il est constitué essentiellement de propane , et de butane . La composition moyenne en général des GPL de complexe GP1/Z se situe autour de 60% de propane , et 40% de butane .

On donnera dans le tableau suivant les propriétés physico-chimique de propane et butane :

Tableau I.1. Les propriétés physico-chimique des gaz butane et propane.

Composés	Propane	Butane
Point d'auto inflammation dans l'air	490 °C	287 °C
LII	2.4%.	1.8%
LSI	9.3%	8.8%
LIE	2.1%	1.8 %
LSE	9.5 %	8.4 %
Tension de vapeur 37.8 °C (100°F)	14.21 Bar	4.9 Bar
Températures d'ébullition	-42°C	-5°C
Pouvoir calorifique inferieur	11091 Kcal/Kg	10945 Kcal/Kg.
Pouvoir calorifique supérieur	11176 Kcal/Kg	11031.5 Kcal/Kg
Masse volumique à 15 °C (état vapeur)	2.0	2.6
Masse Volumique ϕ à 15 °C (état liquide)	510 [kg/m ³]	580 [kg/m ³]
Densité par rapport à l'air	1.54	2.07
Dilatation à 15°C et P=1bar pour 1litre	Libère 329 L	Libère 287 L

I.7. Les caractéristiques générales de GPL :

Les propriétés chimiques de GPL :

- **Couleur :**

Le GPL est incolore que ce soit en phase liquide, ou en phase vapeur.

- **Odeur :**

Le GPL est pur et inodore à l'état naturel, pour des raisons de sécurité (détection des fuites) on lui donne une odeur particulière au moyen de substances appropriées (mercaptans).

- **Inflammabilité et explosivité :**

Les GPL raffinés sont extrêmement inflammables, étant donné leurs grandes volatilités, ils peuvent donner au contact de l'air des mélanges explosifs.

- **Toxicité :**

Les GPL ne sont pas vraiment toxiques, ils présentent tout au plus un léger pouvoir anesthésiant s'ils sont inhalés longtemps, et provoquent des migraines et des maux d'estomac.

- **Propriété lubrifiante :**

Le GPL n'a aucune propriété de lubrification, ce qui doit être pris en considération lors de la conception des équipements pour GPL (pompe et compresseur).

II.8. Utilisation du GPL :

Les domaines d'utilisation du GPL sont très nombreux et extrêmement variés, on peut citer les plus importants :

- le chauffage .
- Le GPL dans la climatisation .
- Utilisation de GPL dans la pétrochimie, 18% des GPL sont consommés comme charge pétrochimique.
- GPL/C carburant Il est adopté sous le nom commercial « SIRGHAZ ».
- Pour la production d'électricité

- Utilisé dans les ménages , le butane est utilisé principalement dans le secteur domestique pour la cuisine et le chauffage.

I.9. Les risque liées sur la production de GPL dans les industries de gaz :

Parmi les risques principales de production des GPL , on peut citer :

- Les GPL sont fréquemment stockés à l'état liquide sous pression , la fuite du liquide peut par évaporation rapide donner un grand volume de gaz (dilatation) inflammable , difficile à maîtriser, par conséquent en cas de fuite , les gaz se propagent à ras du sol .
- La limite inférieure d'inflammabilité du gaz approximativement à 2.4 % pour le propane , et de 1.8 % butane du volume du gaz dans l'air . Une petite portion de gaz dans l'air , peut donner un mélange inflammable qui peut être enflammé par un élément chaud ou une étincelle à distance d'un point de fuite .
- Les GPL liquides par évaporation peuvent causer des brûlures sévères , des protections individuelles (vêtements de protection, gants, lunettes). doivent être portés.

I.10. Les normes NGPA (national fire protection association) pour le propane et le butane commercial :

Sa fonction première est définir et règlementer les normes de sécurité .

On donnera dans le tableau suivant les normes NGPA des gaz propane et butane :

Tableau I.2 : Les normes NGPA pour propane et butane commercial.

Les normes (NGPA)	La teneur (% molaire)
La teneur maximale de l'éthane dans le propane	4,8
La teneur maximale de butane dans le propane	2,2
La teneur maximale de propane dans le butane	25
La teneur maximale de propane dans le pentane	10
La teneur maximale de propane dans l'éthane	12
La teneur maximale de pentane dans le butane	1,75

II.1 Introduction sur le mercure :

Le mercure élémentaire est un métal liquide. Il est présent les hydrocarbures liquides, et gazeux. Il touche notre vie quotidienne par des produits tels que les thermomètres, les baromètres, les commutateurs électrique, les produit chimiques, les pigments pour la peinture, le mercure entre dans la composition des amalgames dentaires aussi.

L'exposition à une quantité excessive de mercure contenue dans l'air, l'eau, ou les aliments, peut présenter un danger pour la santé de l'homme. Particulièrement dans les industries utilisant de grandes quantités de mercure, ont accéléré le développement des méthodes analytiques pour déterminer les très faibles teneurs de mercure.

Traditionnellement, les industries du traitement du pétrole et du gaz ne se sont guère souciées de la présence ou de l'absence de mercure dans le pétrole ou le gaz naturel. Cependant, l'arrivée du traitement cryogénique du gaz, où des échangeurs de chaleur en aluminium sont utilisés, a rendu impérative la prise en considération de la teneur en mercure du gaz d'alimentation de l'usine. En effet, le mercure liquide en présence d'humidité dans les industries de liquéfaction de GPL peut provoquer la corrosion de l'aluminium et parfois même celle de l'équipement en acier inoxydable comme les échangeurs de chaleur .

II.2.Le mercure dans les gisements mondiaux :

On donnera dans le tableau suivant la teneur en $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de mercure dans les gisements les plus connus dans le monde :

Tableau II.1.Le mercure dans les gisements mondiaux .

Localisation	Teneur ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)	Localisation	Teneur ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
Amérique du sud	69 à 119	Afrique	0.02 à 0.16
Amérique du nord	0.0005 à 0.04	Indonésie	200 à 300
Moyen orient	1 à 9	Allemagne	15 à 450
Extrême orient	0.02 à 0.16	Hollande	180

Les teneurs en mercure dans le gaz algérien , comparé à celles des gisements mondiaux sont moyennes. En effet à la sortie des puits de « Hassi-R'mel », le gaz contient du mercure avec des concentrations variant entre 50 et 100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Après un prétraitement

sur le champ , la teneur en mercure est abaissée jusqu'à des valeurs comprises entre 20 et 25 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Cette quantité se réduit continuellement pendant le transport du gaz vers les unités GNL et GPL , et cela par effet d'absorption sur les parois du gazoduc. Les quantités relevées du gazoduc Arzew est de 25 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. En amont de l'usine de liquéfaction de Skikda ou d'Arzew , la teneur en mercure est inférieure à 10 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Le gaz liquéfié ne doit pas en contenir aucune trace , d'où la nécessité d'un démercuriseur.

II.3.Généralités sur le mercure :

Sous les conditions normales le mercure le seul métal à l'état liquide :

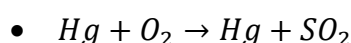
Le mercure est un métal lourd présent naturellement dans l'environnement sous différentes formes chimiques. A température ambiante , sa forme pure le mercure élémentaire est liquide, et tendance à forme lentement des vapeurs de mercure au contact de l'air.

Dans la nature , le mercure se trouve plus souvent sous forme de mercure inorganique , et de mercure organique, il consiste et existe dans des phénomènes naturel (exemple: l'érosion des roches) et certains activités humaines (exemple : la fabrication des combustibles) , peuvent provoquer des rejets de mercure dans l'environnement , une fois rejets le mercure peut alors facilement se propager dans l'air , et peuvent passe d'une forme à une autre du fait certains procédés naturels.

II.3.1.Les propriétés de mercure :

Le mercure est un métal présent naturellement dans l'environnement :

Le mercure tire sous symbole Hg du mot grec latinisé hydrargyrique (argent liquide), le mot actuel a été introduit au VI siècle , par les chimistes qui le présentaient par le symbole de la planète mercure . A température ordinaire le mercure est le seul métal rencontré à l'état liquide . C'est un élément du groupe II du tableau périodique . Sa masse atomique est de 200.59 g/mol , et son noyau atomique est d'environ 1.54 A° à l'état naturel , le mercure se trouve sous forme de cinabre Hg-S (molécule de soufre) , dont l'aspect est rouge . Son extraction se fait par grillage de minerai à l'air selon l'équation suivante :



Le mercure même à l'état liquide possède un arrangement atomique , en effet un analyse aux rayon X qui montre un atome centrale entouré de six atomes distants de 3.0005 A° , on lui attribue ainsi une structure hexagonale et cette structure persiste même au chauffage

à 250°C . Le vif argent , l'ancien nom français du mercure , est considéré comme un métal noble par rapport à sa réactivité et les potentiels des réactions sont :

- $2Hg \rightarrow Hg_2^{2+} + 2e^-$ $E= + 0.789 \text{ V.}$
- $Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+} + 2e^-$ $E= + 0.920 \text{ V.}$
- $Hg_2^{2+} \rightarrow Hg + Hg^{2+}$ $E= + 0.854 \text{ V.}$

La tension superficielle du mercure est très élevée , c'est pourquoi il ne mouille pas les surface avec lesquelles il est en contact .

II.3.2.Les propriétés générales de mercure :

Le mercure élémentaire et ses propriétés générales sur le tableau suivant :

Tableau II.2. Les propriétés générales du mercure .

Les propriétés générales	Valeur
Nom	Mercure
Z Symbole	80 Hg
Série chimique	Métaux de transition.
Groupe, Période, bloc	12, 6, d
Masse volumique à 20°C	13. 6 g.
etat naturel (condition normal)	Liquide
Couleur.	Argenté blanc

II.3.3. Propriétés chimiques du mercure :

Les propriétés chimique sont données sur le tableau suivant :

Tableau II.3. les propriétés chimique de mercure .

Les propriétés chimique	valeur
La masse atomique	200,6 g/mol
Point de fusion	-38.9° C
Point d'ébullition	357.3 °C
Potentiel de couple (Hg^{2+}/Hg)	0.85 V

II.3.4. Propriété physiques :

Les principales propriétés physique sont données au tableau suivant :

Tableau II.4. Les propriétés physique du mercure sous forme liquide .

Les propriétés physique	Valeur
Etat ordinaire	Liquide
Chaleur massique	138.8 J/(Kg.k)
Chaleur spécifique	0.1397 J/(Kg.k)
Conductivité thermique	8.34 W/(m.k)
Densité	13.6 g/cm ³
Pression de vapeur à 20 °C	0.26 Pa
Viscosité dynamique η	17×10^{-3} Pa.s
Tension superficielle.	471.6 dyne/cm

II.4. Point de fusion et d'ébullition des espèces organo-mercuriques :

La température de fusion est de passage les espèces de l'état solide à l'état liquide .Le tableau suivant donnée point de fusion pour quelque espèces organo-mercurique :

Tableau II.5 .Point de fusion et d'ébullition de quelques espèces organo-mercurique.

Composé	Point d'ébullition C°	Composé	Point de fusion C°
Hg	357	(C6 H5) 2Hg	121
(CH3) Hg	96	CH3 Hg Cl	170
C2 H5 Hg CH3	54 à (0.07atm)	Hg Cl2	276
(C2 H5)Hg	159	(C12 H10) Hg	338
(C6 H5)2Hg	190	Hg S	584 (sublimé)

II.5.La solubilité de mercure :

C'est la température de mercure ou dissoudre dans l'eau :

La solubilité du mercure dans l'eau est très faible , mais non négligeable , elle augmente avec la température de milieu , les valeurs sont exprimées en mg/L à l'abri de l'air . Le tableau suivant montre quelque valeur sur la solubilité de mercure dans l'eau dans des différents température :

Tableau II.6 . La solubilité de mercure en fonction de la température

Température (°C)	Solubilité dans l'eau (mg /L)
20 à 30	0,02 – 0,03
28	0,025 – 0,023
65	0,07
85	0,3

II.5.1. L'amalgame la solubilité des métaux dans le mercure :

Formation d'amalgame est la solubilité des quelques métaux dans le mercure :

Un mercure métallique en contact avec un métal forme un alliage appelé amalgame , beaucoup des métaux qui se dissolvent dans le mercure dans les température ordinaire mais leurs point de solubilité est faible , seules font exception celles du plomb , du zinc , gallium ... ect .Ce sont les métaux avoisinant , le mercure dans la classification périodique . Les élément dont le point de fusion est élève tel que le fer , platine , forment difficilement (par des condition) des amalgames .



Figure II.1.Le mercure pur à l'état naturel .

II.5.2. La solubilité des métaux qui peut former des amalgames avec le mercure :

Qui sont données sur tableau suivant à température 18-20 °C et 35 °C :

Tableau II .7. La solubilité des certains métaux dans le mercure .

Métal	Solubilité en (mg)	Métal	Solubilité en (mg)
Aluminium	0,003	Gallium	1,3 (35°)
Argent	0,042	Indium	56,5
Calcium	0,30	Lanthane	9.10^{-3}
Chrome	$< 4.10^{-7}$	Nickel	$< 2.10^{-6}$
Cobalt	$< 1.10^{-6}$	Or	0,13
Cuivre	2.10^{-3}	Platine	2.10^{-2}
Fer	$1,5.10^{-6}$	Plomb	1,3

II.6. Apparition environnementaux :

La toxicité et le risque liée sur l'apparition de mercure :

Le mercure est toxique et éco-toxique , sous forme de vapeur , sous forme d'ions , les composés mercuriques étant plus toxiques que mercureux . En milieu aquatiques , le mercure sous forme de mono-éthyle-mercure (Hg-CH₃) est très toxique , et bio-cumulable. Et dans la chaine alimentaire aquatique , il se concentre dans les poissons prédateurs , source d'alimentation et de risques pour l'homme .

II.7. Effets sur la santé de l'exposition au mercure :

Le mercure est très dangereux sur les organes humains surtout pour :

Le mercure élémentaire , et le méthyle-mercure , sont toxique pour les systèmes nerveux centrale , et périphérique . L'inhalation des vapeurs de mercure peut avoir des effets nocifs sur les système nerveux , digestif , et immunitaire , et le mercure inorganique est corrosifs pour la peaux , les yeux , et peuvent être toxiques pour les reins , en cas d'ingestion et aussi des troubles neurologiques , et comportementaux peuvent être observés après exposition aux différents composés de mercure par inhalation , ingestion , ou contact dermique.

II.8. Les utilisations du mercure :

Le mercure est utilisé dans des différents domaines certains d'entre eux :

- Les amalgames dentaires appelés improprement plombages , qui contenaient jusqu'à récemment des quantités appréciables de mercure se libérant progressivement dans nos bouches .
- Les piles alcalines dite piles bouton ou pile galvanique , en électrochimie , pouvant contenir du mercure avec les couples (Zn^{2+}/Zn) et (Hg/Hg_2^{2+}).
- Les lampes basse consommation à vapeur de mercure , fluo compactes , doivent maintenant selon les règlements européens contenir moins de 5 mg de mercure .
- Les thermomètres à mercure utilisant la bonne propriété de l'expansion thermique.



Figure II.2. Importance relative des divers emplois du mercure

II. 9.Effets du mercure sur l'aluminium :

L'effet du mercure sur les équipements cryogéniques :

Les effets néfastes de mercure sur l'aluminium , et ses alliages sont un phénomène connu depuis un demi-siècle. Cependant , la corrosion de ce matériau cryogénique constituant les échangeurs de chaleur des unités de liquéfaction du gaz par le mercure , est apparue en Algérie pour la première fois à l'unité de Skikda en 1973. L'étude de la poudre blanche découverte dans différents points des installations du complexe a confirmé cette corrosion qualifiée de catastrophique. L'originalité du problème a fait que les inspections durent presque deux ans avant de pouvoir proposer des solutions . L'absence d'une technique fiable de détection des traces de mercure était en grande partie responsable. Cela dit , l'élimination du mercure en amont des installations de liquéfaction semblait être la solution efficace pour éviter tout contact mercure - aluminium . Malgré la découverte de plusieurs masses de piégeage , les faibles quantités de mercure circulant dans le circuit cryogénique du GPL , ou GNL , s'avéraient toujours problématiques dans

les zones de pertes de charges , dans les coudes , et autres points bas ou le mercure peut stagner.

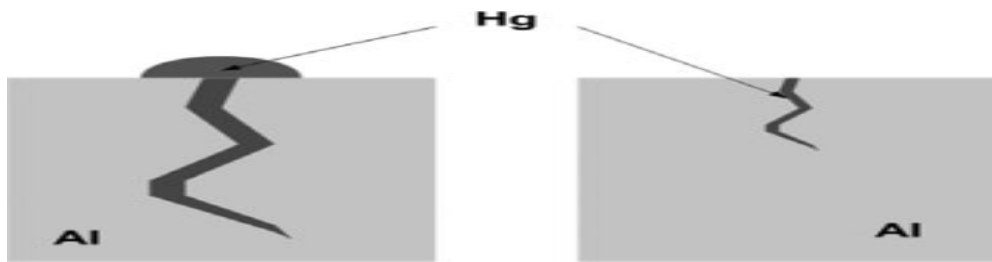


Figure II.3.L'effet de mercure sur la paroi d'aluminium .

II.9.1. Les formes d'attaque Hg dans les échangeurs de chaleur en aluminium :

Le mercure peut se produire en stock de gaz d'alimentation naturelle , souvent à des niveaux très bas , et peut parfois s'accumuler en quantité suffisante pour provoquer une crise sévère à la présence de fonctionnement en aluminium . Le système de refroidissement dans un processus de séparation des gaz est généralement un échangeur de chaleur à plaques en aluminium .

Les alliages en aluminium haute résistance qui contient du magnésium , comme agent de renforcement mène des caractéristiques métallurgiques potentiellement sensibles à la fragilisation du métal liquide.

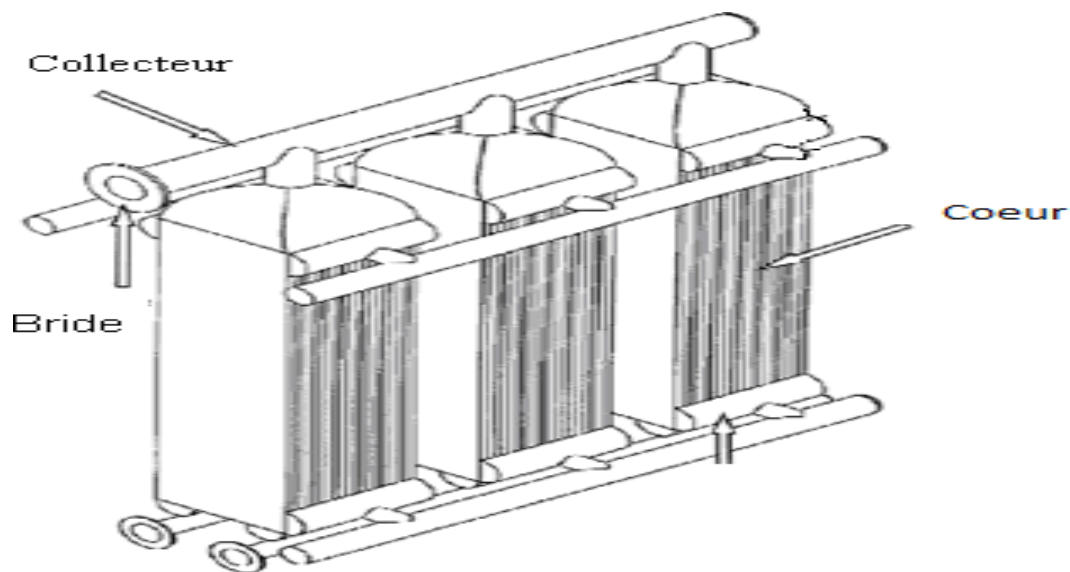


Figure II.4 .Echangeur de chaleur en aluminium.

II.9.2. Mécanisme de la fragilisation par le métal liquide :

Le contact entre le métal l'aluminium en général et le mercure Hg

La fragilisation par le métal liquide exige que le mercure sorte en phase liquide et en contact physique avec le métal l'aluminium , et pas seulement avec l'oxyde sur la surface , les fissures dans les alliages d'aluminium de haute résistance propagent d'une manière inter-granulaire ,cette fragilisation est distincte de la corrosion sans contrainte , en ce sens qu'aucun processus électrochimique purement n'est impliqué. Le mécanisme de la fragilisation par le métal liquide est illustré de manière simplifiée sur la figure suivantes

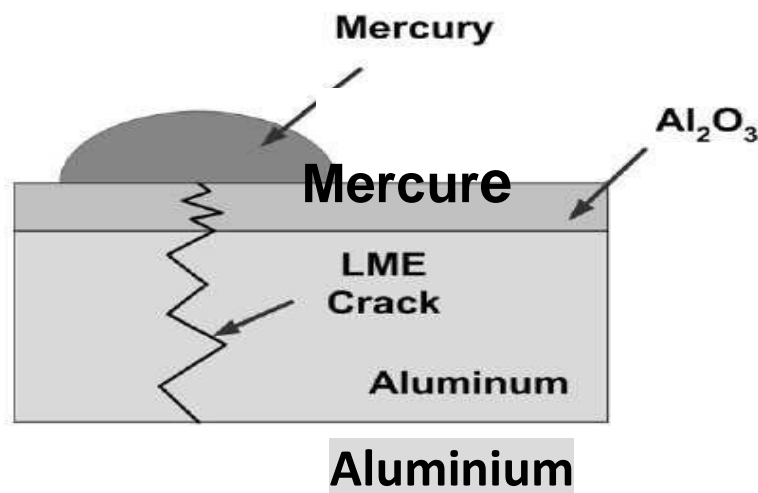


Figure II.5. Fragilisation du mercure sur l'aluminium.

II.9.3. Corrosion des alliages d'aluminium par le mercure :

La corrosion en présence de l'eau et le mercure dans les alliages d'aluminium

Les alliages d'aluminium qui constitue une bonne part des matériaux utilisés dans les étapes de liquéfaction du gaz , sont parmi les plus touchés par la corrosion du mercure. En fait , le mercure provoque la corrosion de l'aluminium et de ses alliages , un phénomène connu depuis ½ siècles naturel lui-même. Les résultats obtenus firent apparaître une corrosion du type inter-granulaire caractéristique de la corrosion par le mercure en présence d'eau. La cassure de la couche de la surface d'oxyde d'aluminium passive par des moyens mécaniques ou chimiques permet d'effectuer un pas en avant dans l'amorçage de la réaction de corrosion irrémédiable , étant donné que le mercure ne mouille pas une surface d'aluminium en laissant intact la couche de l'oxyde.

II.10.Mécanisme de la fragilisation par le métal liquide :

Le mercure se dépose dans les échangeurs de chaleur par condensation (en Hg liquide) , de vapeurs de mercure dans le gaz , ou par précipitation (en Hg solide) ,du mercure dissous dans l'hydrocarbure liquide . Les transitions de phase sont provoquées par le refroidissement de l'échangeur de chaleur lui-même ou par refroidissement externe par effet Joule-Thomson. Le mercure peut s'accumuler dans l'équipement en aluminium soit sous forme liquide ou solide. Dans les cours d'eau froide , le mercure solide peut s'effectuer sur de longues distances et donc les dépôts de mercure se retrouvent souvent dans les zones d'écoulement limitées loin du point de condensation réel , ou de précipitation . Les dépôts solides deviennent liquides lorsque des échangeurs de chaleur s'échauffent lors d'un arrêt .

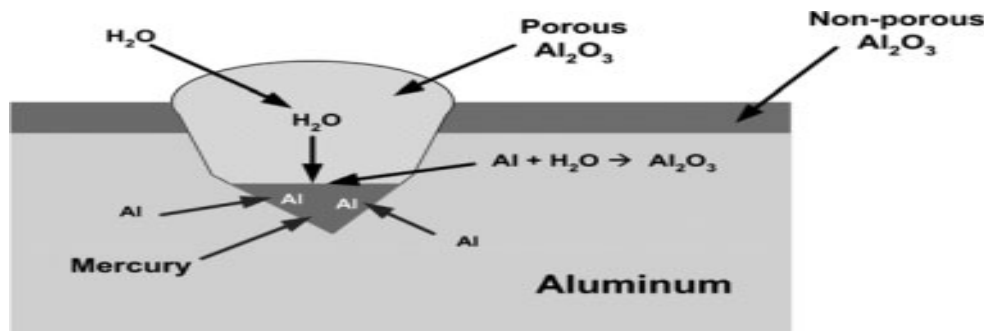


Figure II.6. Le dépôt de mercure en présence de l'eau sur l'aluminium .

II.10.1. Métallurgie :

L'initiation de la fragilisation par le mercure est plus probable dans les alliages d'aluminium contenant du magnésium comme élément d'alliage. Il s'agit notamment des alliages d'aluminium 5000 , et 6000 , qui ont des ajouts de magnésium d'environ 0,2 à 6,0% , pour permettre une résistance à la traction d'environ 138 à 335 MPa , à l'état recuit . Les alliages (Al-Mg) , sont soudés avec des alliages métal d'apport qui contiennent aussi du magnésium , pour que la soudure atteigne la résistance du métal de base. Les alliages d'aluminium de plus de 2 -3% de magnésium , ont le potentiel de sensibilisation. .

- contact Hg et Al-Mg sous forme la réaction suivante :
- $Hg + Al_3Mg_2 \rightarrow Hg_2Mg + 3Al.$

Parce que le mercure attaque le (Al_3Mg_2) dans les joints de grains , la fragilisation d'alliages (Al-Mg) est strictement inter- granulaire , c'est-à-dire les fissures suivent les joints des grains de métal et ne traversent pas les grains (**Figure II.7**)

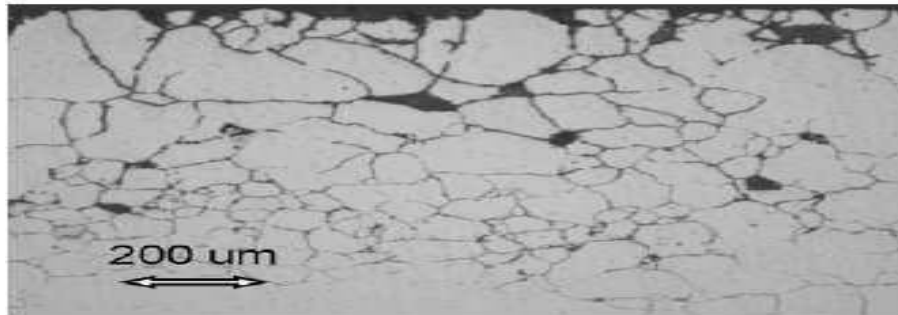


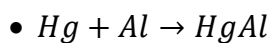
Figure II.7.Attaque inter-granulaire sur Al-Mg.

II.11.Mécanisme de la Corrosion par amalgame :

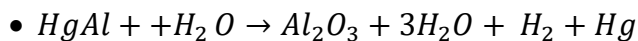
La formation d'amalgame

La corrosion d'aluminium , par amalgame est similaire à la FML (fibre métal laminer) en ce sens que l'oxyde sur la surface doit être traversé pour permettre un contact physique du Hg et Al . Le contact du mercure avec un alliage d'aluminium va produire l'amalgame. La corrosion par amalgame se produit spontanément , si la vapeur d'eau ou des contacts de l'eau liquide entre en contact avec l'amalgame. Le taux de pénétration de la corrosion par amalgame est proportionnel à l'humidité . Le schéma réactionnel est le suivant :

➤ Formation d'amalgame entre Hg et Al :



➤ Amalgame entre Hg-Al en présence des molécules d'eau :



La corrosion de l'amalgame ne consomme pas le mercure et donc se propage par elle-même aussi longtemps que le mercure est en contact avec l'aluminium et de l'eau est disponible.



Figure II.8.Séparation de base due à la corrosion d'amalgames.

II.12. Technique d'élimination du mercure dans les industries du gaz :

Pour éviter les problèmes de corrosion par le mercure dans une usine de GPL , il faut considérer l'élimination du mercure des courants de gaz contenant pas plus de 5 Ng/Nm³.

➤ Tout système d'élimination du mercure doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Exploitabilité dans les conditions de pression et de température d'exploitation du gaz pétrolière .
- Capacité de rétention du mercure suffisamment élevée pour éviter le recours à un équipement d'une dimension excessive.
- Compatibilité avec les autres composants des courants de gaz naturel tels que le dioxyde de carbone (CO₂),sulfure d'hydrogène(H₂S) , et l'eau (H₂O).
- Aptitude à éliminer le mercure jusqu'à des concentrations inférieures à 5 Ng/Nm³ avec des adsorbant quelques soit dans la phase gazeux exemple le GN ou liquide comme le GPL.

La figure (II.9) suivante montre le phénomène d'adsorption sur la couche externe d'adsorbant :

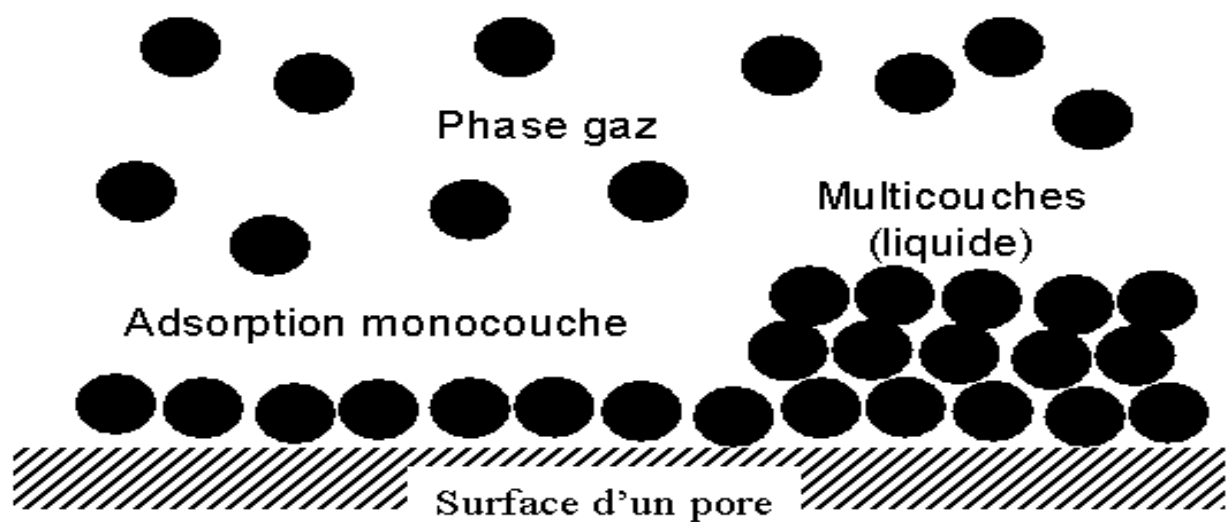


Figure II.9. Phénomène d'adsorption dans une phase gazeux.

I.12.1. Les adsorbant utilisées pour l'élimination de mercure dans les hydrocarbures :

Le tableau suivant représente les différents systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures :

Tableau II.8. Systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures .

Réactif (agent actif)	Substrat (support)	Complexe formé	Application
Sulfure	Charbon	HgS	Gaz
Sulfure métallier	Al ₂ O ₃	HgS	Gaz, Condensat
Hydrogéné, Sulfure métallier	Al ₂ O ₃	HgS	Condensat
Argent Ag	Zéolite	Ag/Hg amalgame	Gaz, Condensat
Cuivre sulfure	cuivre	HgS	Gaz liquéfié
Oxyde métallier	Oxyde métallier sulfuré	HgS	Gaz, Condensat

II.12.2. Les adsorbant commerciaux les plus utilisées dans les industries de traitement et élimination de mercure dans les gaz : :

Le tableau suivant représentent les différents adsorbant commerciaux et le procédé d'élimination de mercure dans les hydrocarbures :

Tableau II.9. Les adsorbants commerciaux.

Procédé d'élimination du mercure	Technologie	Considérâtes de procès
Charbon actif imprégné de soufre	Calgon (HCRR) Nucon (Mersorbr)	Gaz exempts d'eau et d'hydrocarbure lourds.
Charbon actif imprégné de métal sulfure	Nucon (Mersorbr)	Elimination de HgO de courant liquides
Sulfure de métal sur de l'alumine	Johnson Matthey (PURASPEC)	Traitement de liquide et de gaze.
Ag sur un support de tamis moléculaires	UOP (HgSIV)	Traitement liquide et de gaz.
Charbon actif imprégné d'iode	Calgon (HGR LH)	Traitement liquide et de gaz.

II.13. Techniques d'analyses:

L'absence d'une méthode fiable de détection de mercure à l'état de traces était en grande partie responsable. En fait , le gaz peut contenir des teneurs minimales de mercure , dont les dégâts sont extrêmement importants. Depuis , plusieurs techniques d'analyse de mercure , étaient mises au point présentant des différences notables mais convergeant tous vers une limite de détection allant de quelques nano-grammes , à quelques microgrammes , par mètre cube.

- Le tableau suivant représentent les différents technique de détection de mercure avec sont limites de détection :

Tableau II.10. Limites de détection des différentes méthodes d'analyse

Technique d'analyse	Limite de détection du mercure (μ g)
Absorption atomique sans flamme	0,0005
Spectroscopie de fluorescence atomique	0,01
Spectroscopie Zeeman d'absorption atomique	0,00007
Détecteur de mercure à filme d'or	0,00005
Détecteur piézo-électrique du mercure	0,005
Photomètre UV à double faisceau	1 à 2
Absorptiométrie de la dithizone	2
Analyse par activation neutronique	0,002
Polarographie	20
Spectroscopie de masse à étincelle	0,0001
Differential puls voltammetry	0,00004

III.1. Généralités sur le mercure élémentaire :

Le mercure élémentaire est facilement piégé par les matériaux de piégeage à base de soufre qui permettent la fixation de mercure volatil sous forme de cinabre non volatil , Hg-S. Les matériaux de piégeage disponibles dans le commerce diffèrent quant à la nature de l'agent de piégeage et du support. Les principaux types d'agents de piégeage sont : le soufre élémentaire, les sulfures de métal , l'argent .

Les différents types de supports utilisés dans les pièges à mercure sont : L'alumine , le charbon actif , le cuivre , et les produits à base de zéolithe . Il est clair que aussi bien les produits à base de zéolithe que le charbon actif sont des matériaux à taille de pore réduite , sujets à une condensation capillaire s'ils sont utilisés dans des conditions proches du point de rosée.

III.2. Section de démercuration :

Cette section située en phase III de complexe GP1/Z , c'est la section responsable d'élimination le mercure.

Le GPL (Gaz pétrole liquéfié) est livré par RTO à notre complexe GP1/Z à l'aide de pipe-line (canalisation) , et avec un débit de 1500 T/h , en passant par la section de démercuration via la HV-1571 (vanne motorisées) , ensuite acheminé vers les sphères de charge sous les conditions de pression , et la température .

III.2.2. Description de la section démercuration :

Cette section traite la charge d'alimentation GPL pour tous les 9 trains :

Cette section se compose de deux filtres GPL , un filtre marche et l'autre stand by (en repos) , deux coalesceurs un coalesceur marche , et l'autre stand by , et six démercureuses marches ensemble .

Les filtres GPL , les coalesceurs , et les démercureuses , sont installés servent à enlever : Les particules solides , l'eau libre , et le mercure , contenus dans la charge d'alimentation GPL avant d'entrée à les sphères de stockage la charge d'alimentation GPL .

III .2.3. Base du calcul :

La section de démercuration est composée de :

Les filtres , les coalesceurs et les démercureuses devront avoir la capacité suffisante afin de traiter la charge d'alimentation GPL pour tous les trains de phase I , II , III .

III .2.4. Base de calcul des équipements de la section demercurisation :

Les bases de calcul et la flexibilité d'exploitation prévues pour chacun des équipements principaux sont résumées ci-après :

III.2.4.1 .Elimination des particules solides par les filtres GPL (37-M-0010 A/B) :

- Particules solides (SLOP) contenues dans l'entrée de la charge GPL (avant le traitement) : 0.1 ppm.
- Les particule solide contenue après filtres GPL (après le traitement) : inférieur à 5 micro-m.(des micro-particule) .

III.4.2.2.Elimination de l'eau libre par les Coalesceurs GPL (37-M-0015 A/B) :

- Eau libre contenue dans la charge GPL avant le traitement : Max. 100 ppm .
 - Eau libre contenue après le coalesceurs (après le traitement) est : Max. 25 ppm.
- L'élimination de l'eau libre par le procédé suivant :
- Les grosses gouttelettes d'eau de la phase dispersées quittent le coalesceurs et sont séparées par différence densité entre les deux phases (l'eau libre et GPL) dans la zone de décantation du l'eau libre , car la densité de l'eau est très élevé que la densité de GPL . L'eau libre collectée est déposée au fond dans une « appendicite » comme un poche ou l'eau se stabilise , après sa jeter vers égouts .

III.4.3.Elimination le mercure par les 6 demercuriseurs (37-V-0021 A/B/C/D/E/F) :

- Mercure contenu à l'entrée : entre 1000 nano-g /Nm³ à 120000 nano-g/Nm³.
- Mercure contenue à la sortie : 5 nano-g/Nm³.

L'élimination de mercure par adsorption (phase liquide et un solide) le complexe GP1/z utilisé un adsorbant solide à base de soufre .

III.2.5. Les conditions de pression et de température de traitement :

Le GPL brut d'arrivée sera reçu de l'usine dans les conditions suivantes :

- Température : 5 – 41.8°C.
- Pression : 1.8 -2.2 MPa .

III.3. Description de circulation de procédé dans la section

demercurisation :

Les filtres GPL, les coalesceurs ,et les démercuriseurs sont installés côté Est de la zone de la section de chargement par camion (client NAFTAL et les opérateurs privés) , et côté sud de la zone des sphères de stockage de la charge d'alimentation de la phase II .

La charge GPL passe par les filtres GPL , et les coalesceurs, ,ensuite envoyée au démercuriseurs. Les sphères de stockage de la charge d'alimentation de la phase I, II, III sont alimentées en GPL démercurisé .

III.3.1. Description des filtres GPL :

Les filtre sont utilisés pour éliminer les particule solide

Le filtre GPL est mono-étagé avec 120 jeux de cartouches micro-filtres spéciales . Le flux du GPL est conçu pour circuler de l'extérieur à l'intérieur des cartouches qui sont montées horizontalement dans le corps du filtre. En outre , le corps du filtre est équipé d'un trou d'homme d'accès pour la maintenance , notamment pour remplacement des cartouches . Le flux de GPL pénètre dans le filtre , dans lequel les particules de corps étrangers sont captées à le milieu filtrant . Le flux de GPL ainsi décontaminé est libéré par la sortie pour subir le processus subséquent de séparation d'eau à travers le coalesceur. Les corps étrangers ayant été captés s'entassent sous forme de "gâteau" sur la surface du milieu filtrant. Il glisse parfois au fond du corps de filtre.

III.3.2. Description des coalesceurs :

Les coalesceurs pour éliminer l'eau libre

Le coalesceur est bi-étagé avec 180 jeux de cartouches spéciales , et 40 jeux de cartouches de séparateur. Le flux du GPL est conçu pour circuler de l'intérieur vers l'extérieur pour les cartouches de coalesceur , tandis que le sens de circulation est inverse pour les cartouches de séparateur . Les deux type des cartouches sont montés horizontalement dans le corps .

En outre , le corps du coalesceur est doté d'un trou d'homme d'accès pour la maintenance , notamment pour remplacement des cartouches . Les flux de GPL pénètre dans le coalesceur , dans lequel l'eau émulsifiée dans le GPL est séparée par l'action du coalesceur et du séparateur .

Ainsi un flux de GPL propre, sans eau est libéré à partir de la sortie .L'eau collectée est déposée au fond du corps, puis est évacuée par la soupape appropriée.

Le premier capture principalement les contaminants solides, alors que le second est conçu pour coalescence de l'eau émulsifiée dans le GPL , et accroissement de petites gouttelettes en plus grosses . Les grosses gouttelettes d'eau sont libérées de la surface du coalescer par circulation de l'intérieur vers l'extérieur du flux de GPL.

L'élément est recouvert cylindriquement d'un milieu hydrophobe pour éviter l'infiltration de gouttelettes relativement petites d'eau à son intérieur.

III.3.3. Description des démercuriseurs :

Les demercuriseurs pour l'élimination de mercure

Le démercuriseur est conçu de manière que flux de GPL circule du haut en bas de la colonne , de plus la colonne est équipée d'un trou d'homme d'accès pour la maintenance, notamment pour remplacement d'adsorbant.

A mesure que le flux de GPL traverse le démercuriseur , la teneur en mercure du GPL est adsorbée par le lit de démercurisation . Ainsi un flux de GPL exempt de mercure est livré à la sortie . Au début de la phase d'adsorption, la première partie du lit d'adsorbant commence à capter le mercure élémentaire du fluide . L'adsorbant se caractérise par sa capacité de charge par rapport au mercure , c'est-à-dire la quantité maximale de mercure pouvant être capté. Lorsque cette valeur est atteinte , l'adsorbant est saturé de mercure et ne peut plus capter le contaminant . Résultat : la première partie du lit d'adsorbant est le premier être saturé du mercure tandis que le bas de l'adsorbant est encore actif.

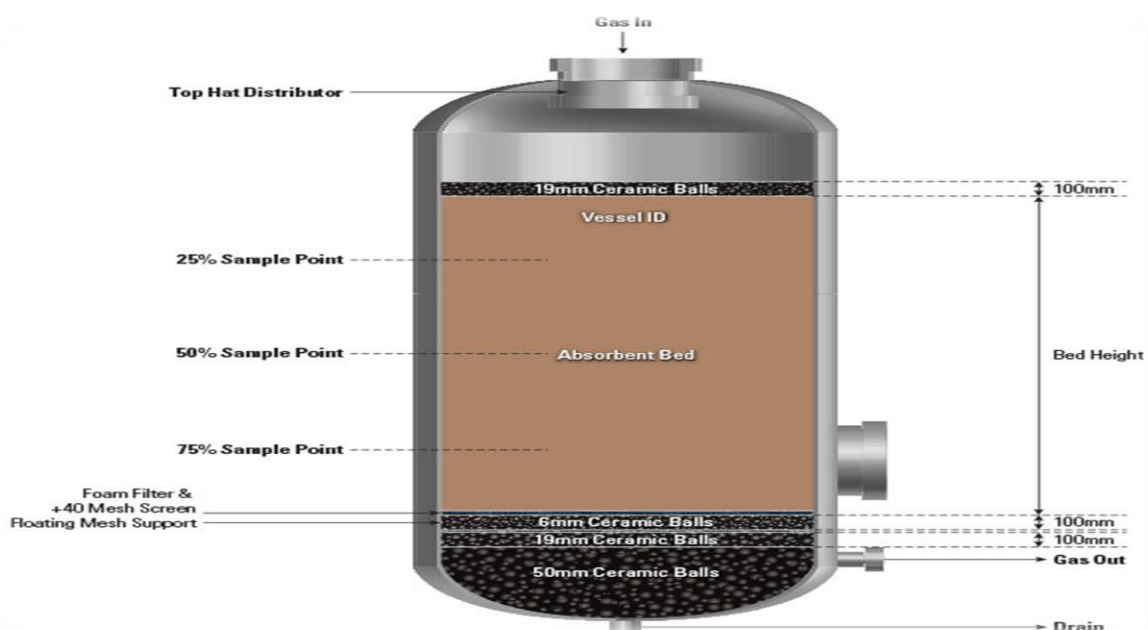


Figure III.1.Colonne d'adsorption de mercure le demercuriseur .

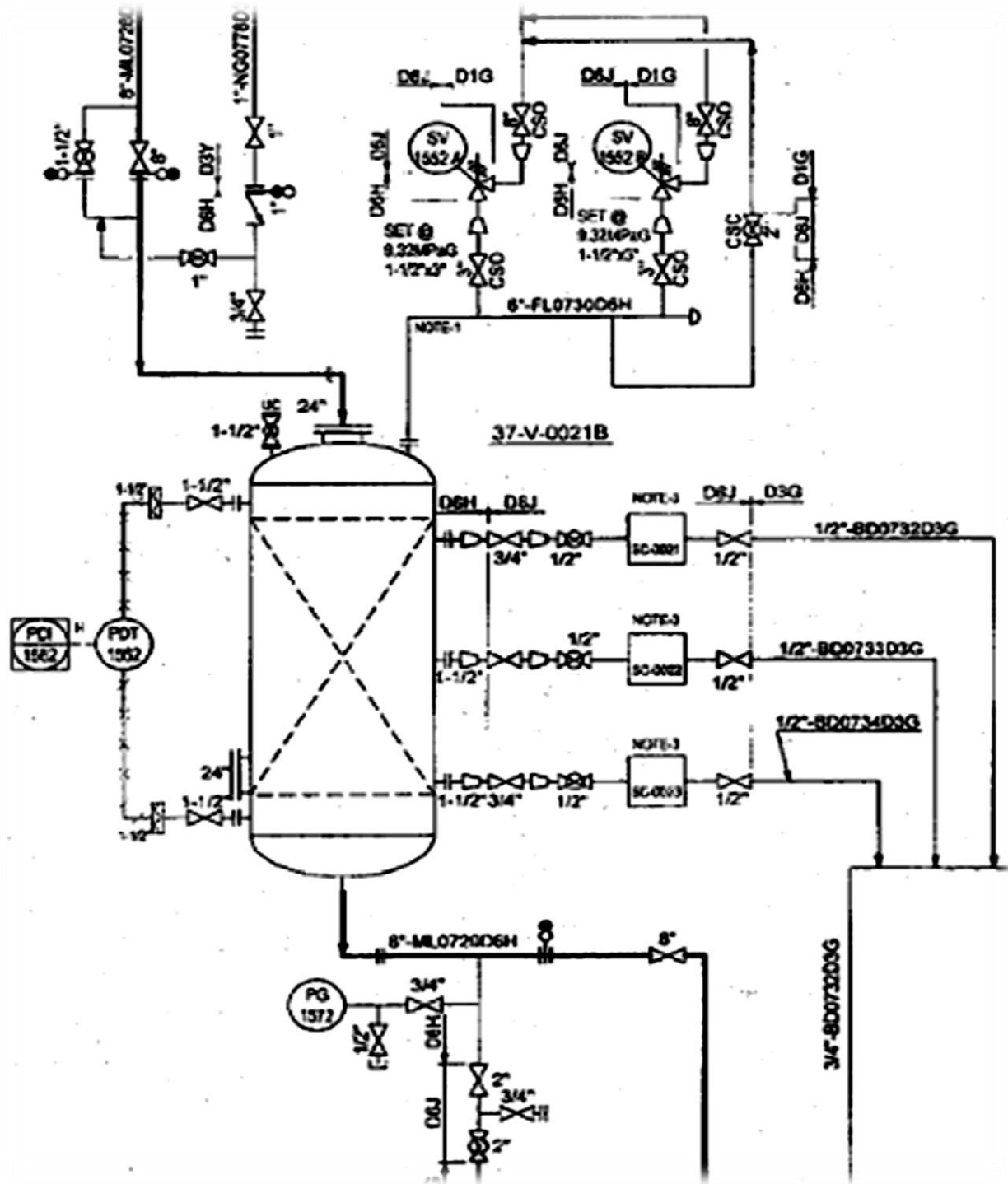
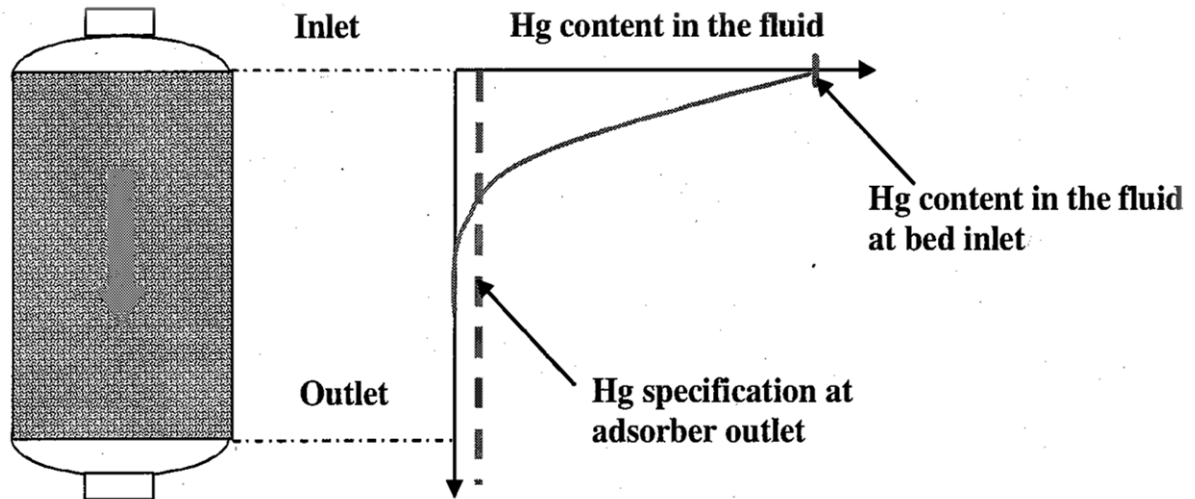


Figure.III.2. : Schéma technologie du demercuriseur.

III.3.4. La concentration de mercure dans le GPL diminue comme le schéma suivant:

La figure suivante montrée la diminution de mercure à la sortie de lit d'adsorption après une adsorption chimique de mercure élémentaire



[Légende schéma]

Inlet = Entrée

Hg content in the fluid = Teneur en Hg dans le fluide

Hg content in the fluid at bed inlet = Teneur en Hg dans le fluide à l'entrée du lit

Hg specification at adsorber outlet = Spécification Hg à la sortie de l'adsorbant

Outlet = Sortie

Figure III.2 : Colonne d'adsorption du mercure .

III.4. Les étapes réactionnel de procédé d'adsorption de mercure :

Les différents procédé de traitement de cette section décrivent :

- Le mécanisme de la réaction .
- Les caractéristiques du lit de garde.
- Les variables du procédé.

III.4.1. Le mécanisme d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption entre l'adsorbant CuS et l'adsorbé Hg .

L'adsorption est un phénomène de surface impliquant un solide et un fluide liquide . Un transfert de masse sélectif se produit entre ces deux phases . On distingue d'une part la surface du solide , appelée l'adsorbant , et d'autre part la phase fluide contenant le composé à adsorber , appelée le soluté . La sélectivité classique entre les solutés et les autres composants de la phase fluide par rapport à la phase active de l'adsorbant rend possible l'accumulation du soluté sur la surface adsorbante . Le type d'adsorption est :

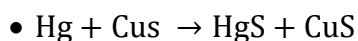
- La chimie-sorption (adsorption chimique) : qui implique une réaction chimique entre le soluté et la phase active de l'adsorbant (formation des liaisons chimique) .

Seule l'adsorption chimique intervient dans la démercurisation de liquide GPL . Elle se caractérise par une réelle réaction chimique entre les molécules adsorbées de Hg et la phase active du solide (soufre) . Les liaisons ainsi formées sont du même type que les liaisons entre les atomes d'une molécule . Elles impliquent un échange d'électrons .

L'adsorption chimique se caractérise également par la formation d'une couche unique de molécules adsorbées à la surface du solide. |

III.4.2. Réactions d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est une réaction chimique entre le mercure élémentaire et le soufre métallique MS (CuS) de l'adsorbant :



Le cinabre (HgS) n'étant ni volatil , ni soluble dans les hydrocarbures , il est piégé ou adsorbé à la surface de l'adsorbant.

La première étape de ce mécanisme est l'adsorption du mercure élémentaire sur l'adsorbant. Cette réaction est réversible et légèrement exothermique . L'équilibre est favorisé par les paramètres suivants :

- Faible température

En conséquence , une température optimale d'adsorption correspond à une valeur qui est :

- Suffisamment faible pour améliorer le résultat de l'équilibre « Hg dans le fluide/ Hg adsorbé ».
- Suffisamment élevée pour accélérer la réaction entre le mercure adsorbé, et le soufre métallique (Cu S).

III.4.3. Les Caractéristiques de (CMG273) :

Le CMG273 c'est l'adsorbant utilisé :

L'adsorbant se compose de cuivre (Cu) sur lequel est déposé du soufre (S) sous forme de soufre métallique MS. L'utilisation d'un support du cuivre dans les matériaux de piégeage de mercure.

Seule l'adsorption chimique intervient dans la démercuration du liquide sur le produit est le CMG 273. Il se caractérise par une réelle réaction chimique entre les molécules adsorbées du mercure et la phase active du solide. Les liaisons ainsi formées sont du même type que les liaisons les atomes d'une molécule.

- L'adsorption chimique se caractérise également par la formation d'une couche unique de molécules adsorbées à la surface du solide.

III.4.4. Technique d'utilisant l'adsorbant solide CMG 273 dans le demercuriseur :

Le CMG 273 est constitué de cuivre imprégné de soufre à 5%, et la réaction avec le mercure a lieu aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur de cet édifice, il regagne son activité totale après évaporation du liquide ou bien par un traitement chaud avec l'azote pour la purification. Le CMG273 est stable au dessus de 120°C et possède des propriétés attractives, mais son utilisation est très limitée à cause de son prix extrêmement élevé.

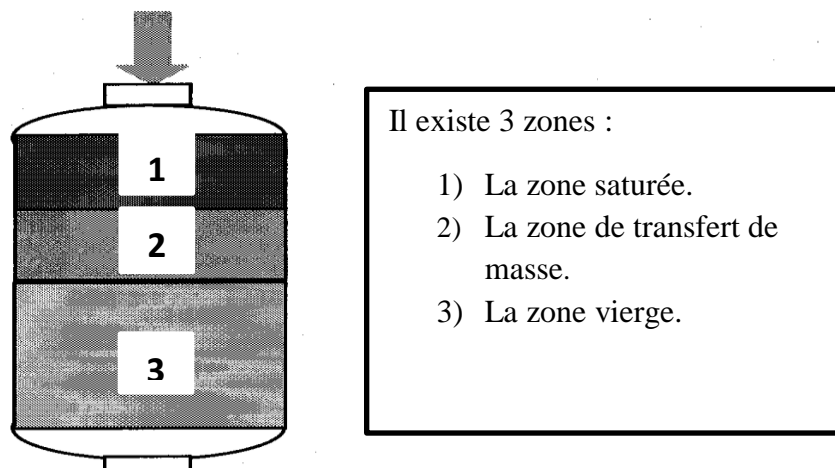


Figure III.3 .Schéma des zones d'adsorption du demercuriseur .

III.5.Composition de la colonne de demercurisation :

Ces six démercuriseurs de GP1/Z sont de même conception , et de même capacité , et présentent la configuration suivante allant du haut vers le bas :

- 1) **MESH supérieure** : composée de grille métallique et de toile et dont le rôle est de maintenir la couche supérieure des billes céramiques , et le catalyseur , pour éviter sa fluidisation en cas de pressurisation ou de dépressurisation brutale (erreur d'exploitation accidentelle)
- 2) **Couche supérieure de billes céramiques** : couche inerte à base de cuivre , servant de support poreux .
- 3) **Catalyseur d'élimination du mercure** : phase active métallique composée de l'adsorbant le (CMG 273).
- 4) **Couche inférieure de billes céramiques** : couches inertes à base de cuivre .Servant de support poreux .
- 5) **MESH inférieure** : composée de grille métallique , et de toile , servant de support pour les billes céramiques et le catalyseur.

III.5.1 .Les propriété d'adsorbant solide de mercure dans le GPL :

Les propriétés de l'adsorbant :

CMG273 : c'est un matériel sous forme d'un lit qui est utilisé pour capturé le mercure , et échantillonnage du mercure de GPL . Le principe de pratique se pose à une phase basée à un métal sulfide (soufré) pour éliminer tous les risque n'importe quelle le gaz capturé.

On donnera dans le tableau suivant les propriétés de l'adsorbant de mercure le CMG273 :

Tableau III.1.Typique propriétés d'adsorbant CMG273.

<i>Désignation</i>	<i>Nature</i>
Métal cuivre soufre	Cu S
Diamètre	1.4 - 2.8 ou bien 2.4 - 4 Mm
Sulfure (soufre)	5 à 8 wt%
Effective pore volume (> 10 nm)	0.80 cm ³ /g
La masse volumique	0.52 ou bien 0.50 Kg/l

III.6. Déférents des pressions « delta P » de saturation d'adsorbant :

C'est un signal de l'encrassement et la saturation de l'adsorbant .

Cela peut s'expliquer par une obturation du haut du lit de garde par de la rouille ou un dépôt. L'analyse de la charge en amont et en aval des filtres est recommandée pour contrôler leur efficacité. Un contrôle de ces filtres est nécessaire . Si la déférents des pressions (delta P) continue d'augmenter , il est nécessaire d'arrêter l'unité , de procéder à un écumage du haut du lit et de remplacer la matière du lit de garde . L'écumage consiste à retirer une quantité suffisante de matière supérieure de lit de garde (en général entre 40 cm et un mètre) afin d'éliminer les fractions fines.

Delta P de demercuriseur est : $\Delta P = -0.0025 \text{ MPa}$.

III.7. Discussions des résultats et diagrammes :

A partir les analyses données sur les tableaux

Les tableaux (III .2 , III .3 ,III.4, III.5, III.6) nous montre les résultats de quantité de mercure en (nano-g /Nm³) dans le GPL à l'entrer dans les 6 démercuriseurs et à la sortie de l'unité du demercurisation .

Le diagramme (III .4, III.5 , III.6, III.7, III.8) nous montre les variations des quantités du mercure par rapport au mois durant l'années (2015, 2018, 2019) selon les demande par le service laboratoire département technique .

III.7.1. Appareillage : l'appareil utilisé pour obtenir les analyses de Hg dans le GPL par le departement de laboratoire de complexe GP1/Z

- Analyseur de mercure : Mercury ultra tracer UT-3000.
- Sacs d'échantillonnages (baudruches) : capacité 03litres.



Figure III.4.Appareil d'analyse Hg UT-3000.

III.7.3. Les graphes des analyses de mercure dans le GPL :

Le Hg en fonction de temps

Tous les graphes sont regroupés dans les pages suivantes : 34 à 38.

Tableau III.2. Les résultats d'analyses de teneur de mercure à l'entrée et à la sortie de demercuriseur de l'année 2015 pendant 7 mois :

Date	Hg à l'entrée (nano-g/m ³)	Hg à la sortie (nano-g/m ³)
16-06-2011	1000	4.1
19-06-2011	350	2.4
18-07-2011	/	349
22-08-2011	1322	105
26-08-2011	622	154
14-09-2011	/	212
19-10-2011	1225	223
10-11-2011	1526	402
12-12-2011	/	101
27-12-2011	2109	225

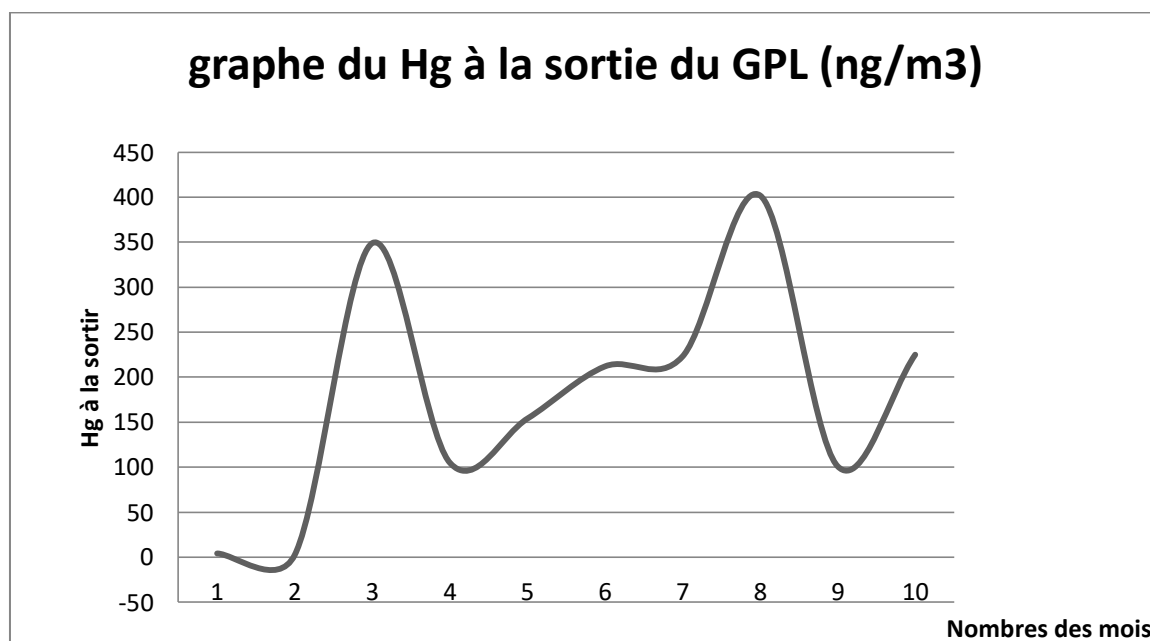


Figure III.4 Teneur du mercure en fonction des mois (l'année 2015).

Le graphe 1 : [Hg sortie =f(Mois)] montre une variation continue en diminution du mercure a sortie du GPL. : On remarque que les valeurs élevées sont ceux du mois de juillet et de novembre (pic) par rapport aux autres mois.

Tableau III.3. Les résultats d'analyse de teneur de mercure à l'entrée et à la sortie de demercuriseur de l'année 2016 pendant 3 mois d'analyse :

Date	Hg entrée (nano-g/m3)	Hg sortie (nano-g/m3)
26-01-2012	1100	325
04-02-2012	1000	215
09-02-2012	1000	170
14-02-2012	1050	297
15-02-2012	1000	209
16-02-2012	1000	190
18-02-2012	1100	110
24-02-2012	1100	542
28-02-2012	1200	512
07-03-2012	1200	126

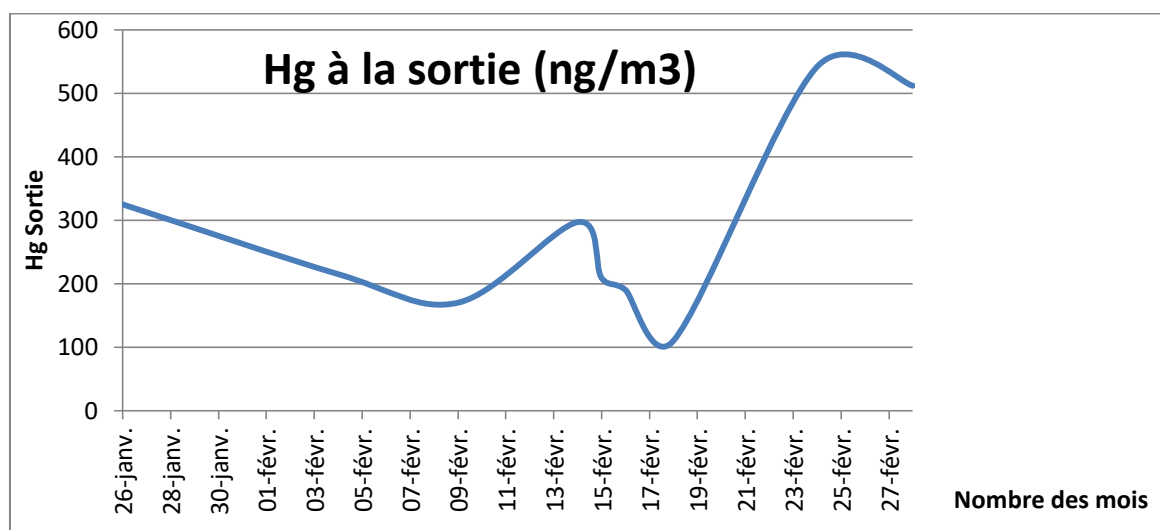


Figure III.5. Teneur du mercure en fonction des mois (l'année 2016).

Le graphe 2 : [Hg sortie =f (Mois)] montre une variation continue en diminution du mercure a la sortie du GPL : Les résultats sont variés ; deux valeurs sont très élevé pour février par rapport aux autres valeurs.

Tableau III.4. Résultat d'analyses le teneur de mercure à l'entrée du GPL dans le demercuriseur de l'année 2018 :

Date	Hg à l'entrée du GPL
31/10/2018	350
01/11/2018	1322
02/11/2018	622
03/11/2018	1225
01/11/2018	1526
06/11/2018	2106

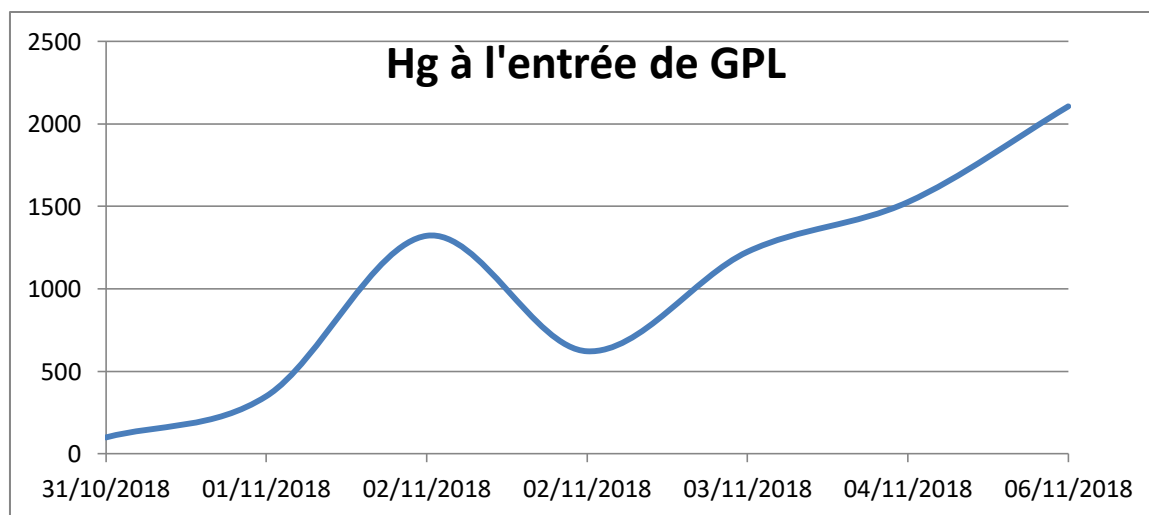


Figure III.6 . La teneur en mercure en fonction des mois de l'année 2018

- Le graphe 3 : [Hg entrée=f (Mois)] montre une stabilité du mercure a la sortie du GPL : On note que quatre valeurs élevées par rapport aux autres valeurs.

Tableau III.5. Les résultats d'analyses de teneur de mercure à la sortie de demercuriseur de l'année 2018

Date	Hg à la sortie en nano-g/m ³
29-09-2018 à 9h30	20,2
01-10-2018 à 15h30	339
01-10-2018 à 21h	197,9
02-10-2018 à 00h00	67,8
03-10-2018 à 00h30	56,8
09-10-2018 à 21h	1339,5
11-10-2018 à 21h	51,4

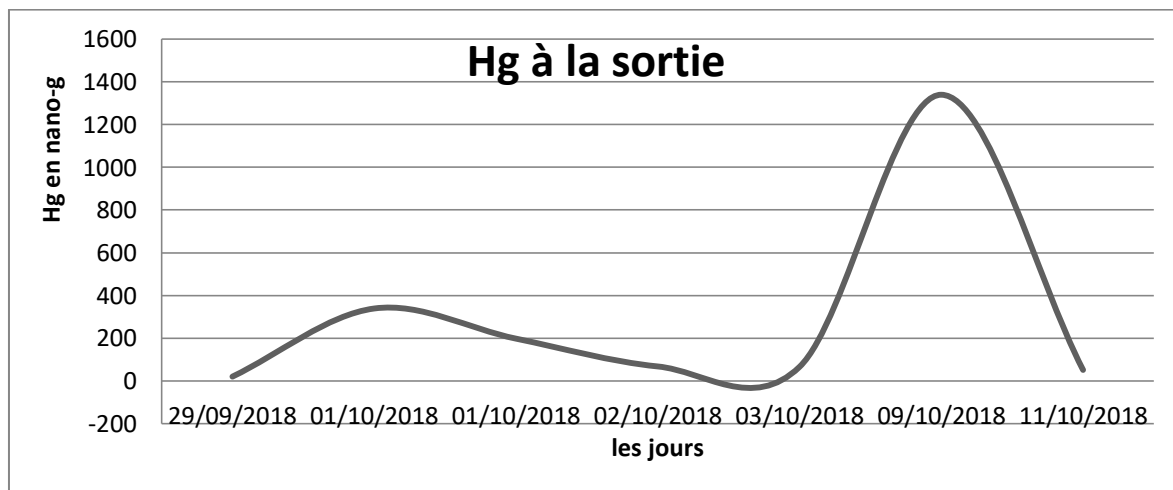


Figure III.7. La teneur en mercure en fonction des mois de l'année 2018

Le graphe 4 : [Hg sortie=f (Mois)] montre une variation continue en diminution du mercure a la sortie du GPL :On note une valeur très élevé du mois d'octobre par rapport aux autres valeurs.

Tableau III.6 . Les résultats d'analyses de teneur de mercure à la sortie de demercuriseur de l'année 2019 :

Date	Hg à la sortie nano-g/m3
02-01-2019 à 9h	277
03-01-2019	289
03-01-2019	57
04-01-2019	20.2
05-01-2019	9.2

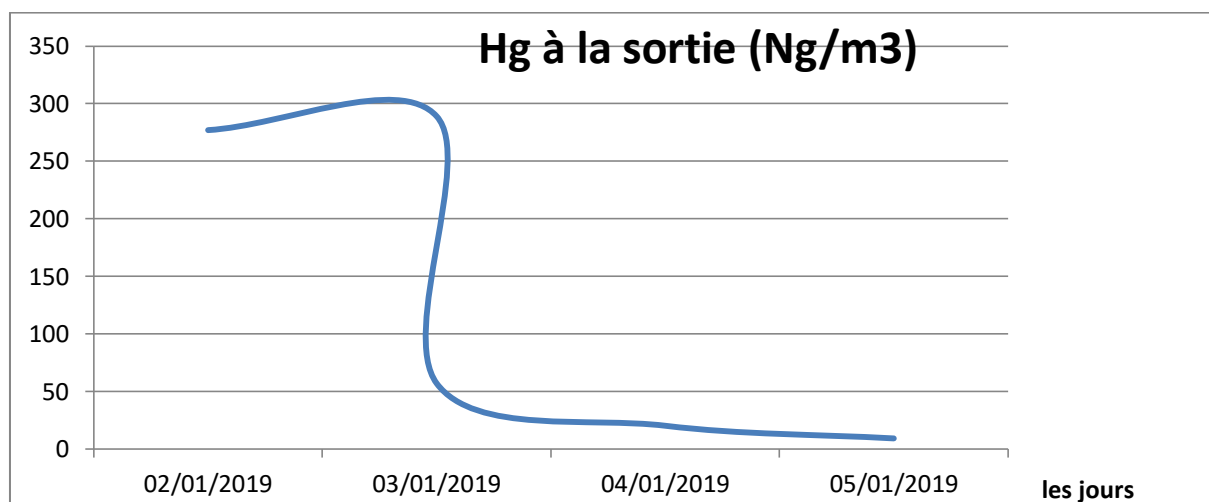


Figure III.8. La teneur en mercure en fonction des mois de l'année 2019.

Le graphe 5 : [Hg sortie=f (Mois)] montre une variation continue en augmentation légère du mercure à la sortie du GPL : On note que les résultats sont variés ; deux valeurs sont très élevées, celles du mois de janvier les deux premières valeurs par rapport aux autres valeurs.

III.8. Interprétation générales sur les graphes des analyses de mercure dans le GPL :

On constate tout d'abord que les résultats des diagrammes d'après les analyses de département de laboratoire (Hg en fonction de temps) sont variés ce qui montre que la quantité du mercure dans le GPL n'est pas stable dans le GPL à la sortie du démercuriseur. La majorité du résultat sont supérieurs à 5 nano-g/Nm³ (normes de traitement).

III.9. conclusion :

D'après les analyses obtenues, les causes possibles de l'élévation de la teneur du mercure dans le GPL à la sortie du démercuriseur sont :

- La provenance multiple de la charge GPL qui chacune sa teneur en mercure.
- La saturation de l'adsorbant CuS.
- La quantité d'hydrocarbure lourds (C5+) et la présence de quantité de l'eau qui endommage le catalyseur CMG 273.
- Les paramètres de l'unité température et la pression.
- La vitesse, débit du gaz et temps de rétention à l'intérieur des démercuriseurs.
- Le changement de composition du gaz par durant l'année.
- Raclage de PIPE-LINE donc contamination de la ligne ce qui donne une mauvaise filtration et une rapide saturation.
- Défaillance des équipements (filtres) problème de saturation des cartouches et passage des particules solides au démercuriseur.

III.10. Solutions proposées pour diminuer la teneur du mercure :

Quelques solutions sont présentées pour la réduction de la teneur du mercure sont énumérées ci-après :

- Créer une ligne vanne BY-PASS pour refaire l'adsorption du mercure et pour alimenter le filtre à petit débit parce que la teneur du mercure dans le GPL augmente chaque année.
- Augmenter le temps d'adsorption dans le démercuriseur.

- Changer les cartouches de filtre qui se colmatent rapidement et endommagent l'adsorbant CMG273 par déposition sur la couche externe (formation de la coke).
- Respecter la durée de vie de l'adsorbant CMG273 qui est de 6 ans , et procéder à son remplacement par un adsorbant neuf. Le CMG273 qui est employé n'a pas été remplacé depuis 2010.

CONCLUSION GENERALE

Depuis que le mercure a été détecté dans les gisements de GPL, il n'a jamais causé des gros dommages dans les équipements cryogéniques tels qu'il a fait dans le complexe de Skikda en 1973. La naissance du problème a donné lieu à plusieurs études dirigées par Sonatrach en collaboration avec d'autres compagnies étrangères. Tous les travaux ont aboutis à une corrosion des installations conçues avec des alliages d'aluminium par le mercure. Ainsi il a été confirmé que le mercure peut exercer une corrosion sur l'aluminium.

Suite à ces constatations, il devient primordial d'éviter tout contact entre les alliages d'aluminium et le mercure. L'élimination du produit corrosif semblait être la solution la plus adéquate. En fait, plusieurs masses de piégeage ont été testées et toute une technologie de démercurisation a été mise au point.

Les méthodes d'élimination du mercure dans le GPL, sont classées en deux grandes familles:

- Les méthodes utilisant des masses de piégeage non régénérables, (l'adsorbant CMG 273) qui sont les plus répandues.
- Les méthodes utilisant les masses de piégeage régénérables qui sont peu utilisées (elle n'est pas utilisé dans le complexe GP 1/Z).