



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 والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Sciences et Génie de l'Environnement

Option : Génie des Procédés de l'Environnement

Thème

**Valorisation du SLOP récupère de la station
d'épuration de la raffinerie**

Présenté par

1. Kadouche Aymen
2. Mahiddini Yacine

Soutenu le 28/ 06/ 2020 devant le jury composé de :

Président :	Pr. MEROUANI Djilali Redha	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	Mr. BENSALAH Farhate	MAA	Université de Sidi-Bel-Abbès
Rapporteur :	Dr. AGUEDAL Hakim	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

En préambule à ce mémoire, nous souhaiterons adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Nous vivement remercions notre encadreur, Monsieur Dr. AGUEDAL Hakim, d'avoir accepté de diriger ce travail, pour sa générosité, sa grande patience et sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire. Ainsi que pour sa rigueur scientifique, son soutien, et sa clairvoyance.

Nous remercions les membres de Jury le Professeur MEROUANI Djilali Redha, de nous avoir fait le grand honneur de présider le jury, et Monsieur BENSALAH Farhate d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci pour votre temps et votre disponibilité.

Nous tenons à remercier nos collègues, pour leur aide et leur patience. En dépit du peu de moyens et malgré leurs charges professionnelles, elles ont su faire preuve de compréhension.

Résumé

L'impact de la pollution des eaux exige de nos jours une épuration pour éviter que les effluents pollués ne provoquent une destruction totale des écosystèmes aquatiques. Pour cela, un suivi rigoureux des stations d'épuration des eaux usées industrielles afin de protéger notre milieu aquatique les quelle ont comme objectifs supprimer les nuisances et les risques actuels de contamination du milieu récepteur et préserver la ressource en eau en réutilisant et valorisant les eaux traitées.

Ce mémoire est constitué de deux parties : une partie théorique qui comprend trois chapitres : Dans le premier chapitre nous avons présenté brièvement la Raffinerie d'Arzew et discuter des différentes sources de la pollution industrielle.

Dans le deuxième chapitre on s'intéresse au traitement des effluents de la raffinerie d'Arzew, nous avons présenté la nouvelle station au niveau de la zone 27 qui sera largement détaillée dans le troisième chapitre dans lequel les solutions de valorisation du SLOP ont été détaillées.

Mots clés : Pollution, Traitement des eaux, Effluents industriels, Valorisation, SLOP.

Abstract

Today, the impact of water pollution requires treatment to prevent polluted effluents from causing total destruction of aquatic ecosystems. For this purpose, rigorous monitoring of industrial wastewater treatment plants in order to protect our aquatic environment, which aims to remove the nuisances and current risks of contamination of the receiving environment and preserve the water resource by reusing and valorizing the treated water.

This thesis is made up of two parts: a theoretical part in which includes three chapters: the first chapter we briefly presented the Arzew Refinery and discuss the different sources of industrial pollution.

In the second chapter, we are interested in the treatment of effluents from the Arzew refinery; we presented the new station at zone 27, which will be extensively detailed in the third chapter in which the solutions for valorization the SLOPs have been detailed.

Keywords: Pollution, Water treatment, Industrial effluents, Recovery, SLOP.

Sommaire

Remerciements.....	I
Résumé	II
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : POLLUTION ET TRAITEMENT

DES EAUX DE LA RAFFINERIE D'ARZEW

I.1. Présentation de la Raffinerie d'Arzew	3
I.I.1. Historique	3
I.I.2. Situation et rôle.....	3
I.I.3. Capacité de production.....	4
I.I.4. Présentation des principales installations de RA1Z.....	5
I.2. Traitement des effluents liquides au niveau de l'unité 1800.....	6
I.2.1. Principales étapes de traitement	6
I.2.2. Traitement des effluents liquides au niveau de la zone 27	10
CHAPITRE II : PROCEDES DE FLOTTATION.....	14

II. Flottation.....	15
II. 1. Principe de flottation.....	15
II.2. Différents types de flottation	16
II.3. Micro-flottation.....	18
II.4. Machines et circuits de flottation.....	19
II .5. Les avantages de la flottation	19
II.6. Rôle de coagulation lors d'un procédé de flottation	20

CHAPITRE III : SYSTEME DE FLOTTATION A GAZ INDUIT
DE LA STATION D'EPURATION (ZONE 27)

III.1. Séparateur de flottation à gaz induit ou Quadricell.....	22
III.2 Caractéristiques géométriques	23
III.3. Description du Quadricell.....	23
III.4. Principe de fonctionnement	27
III.5. Protocole opératoire	27
III.5.1. Conditionnement chimique et formation des agglomérats.....	27
III.6. Les avantages du système de flottation à gaz induit (Quadricell).....	28
III.7. Inconvénients	29
III.8. Comparaison entre l'ancien système de flottation de l'unité 1800 et le système IGF de la nouvelle station d'épuration de la zone 27	29

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Les analyses au niveau de la zone 27	32
IV.1.1. Méthodologie de prélèvement d'échantillon.....	32
IV.2. Résultats obtenus	33
IV.3. Discussion des résultats.....	38
IV.4. Réponse à la problématique.....	38
Conclusion générale	40
Perspectives.....	40

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 de ballast provenant des navires citernes, les eaux d'égout, les produits chimiques de transformation et les catalyseurs, les produits de réaction et les additifs chimiques.

Les effets nocifs de ce type de pollution peuvent être considérablement réduits ou atténués en mettant en application des solutions techniques adaptées par un traitement des eaux qui a pour but l'élimination plus ou moins poussée des polluants par un éventail de méthodes physico-chimiques et biologiques, ce qui est le cas pour la station d'épuration de la zone 27. Cette station a pour but de traiter des quantités considérables d'effluents avec des technologies plus développées et moins encombrantes, parmi lesquelles le nouveau système de flottation à gaz induit (IGF), connu sous le nom de Quadricell, et qui consiste en un traitement physico-chimique ayant comme rôle l'élimination des hydrocarbures et MES dispersés que le déshuileur API est incapable d'éliminer.

Ce mémoire est constitué de deux parties : une partie théorique qui comprend trois chapitres : Dans le premier chapitre nous avons présenté brièvement la Raffinerie d'Arzew et discuter des différentes sources de la pollution industrielle.

Dans le deuxième chapitre on s'intéresse au traitement des effluents de la raffinerie d'Arzew et de leur traitement, nous avons présenté la nouvelle station au niveau de la zone 27 qui sera largement détaillée dans le troisième chapitre.

La deuxième partie comprend deux chapitres, le premier est sous forme d'une étude approfondie sur le système de flottation à gaz induit de la station d'épuration (zone 27), alors que le deuxième chapitre est le suivi des analyses à l'entrée et sortie de l'unité IGF.

CHAPITRE I :
POLLUTION ET
TRAITEMENT DES EAUX
DE LA RAFFINERIE
D'ARZEW

CHAPITRE I : POLLUTION ET TRAITEMENT DES EAUX DE LA RAFFINERIE D'ARZEW

I.1. Présentation de la Raffinerie d'Arzew

I.1.1. Historique

La raffinerie d'Arzew est l'une des unités la plus productive participant au développement du pays, étant donné que le traitement et la transformation locale des richesses de notre sous-sol apparaissent plus rentables que leur exploitation à l'état brut [1].

La raffinerie RA1Z a été construite dans le cadre du premier plan quinquennal 1970-1973, sa construction a été confiée à la société japonaise JAPAN GASOLINE CORPORATION (JGC).

- Le démarrage des unités a été lancé à partir du mois de juillet 1972.
- L'ensemble des unités de la raffinerie était en service en mars 1973.

I.1.2. Situation et rôle

RA1Z est implantée dans la zone industrielle d'Arzew sur le plateau d'El-Mohgoun à environ 40 Km à l'est d'Oran, et elle s'étend sur une superficie de 170 hectares. Elle a été conçue pour :

- Raffinage du pétrole brut provenant de Hassi messaoud et transitant par les terminaux de stockage de la RTO.
- Raffinage du brut réduit importé (BRI) pour la fabrication des bitumes.
- Satisfaire les besoins en consommation nationaux en carburants, lubrifiants et bitumes et internationaux en naphtha, et le fioul.

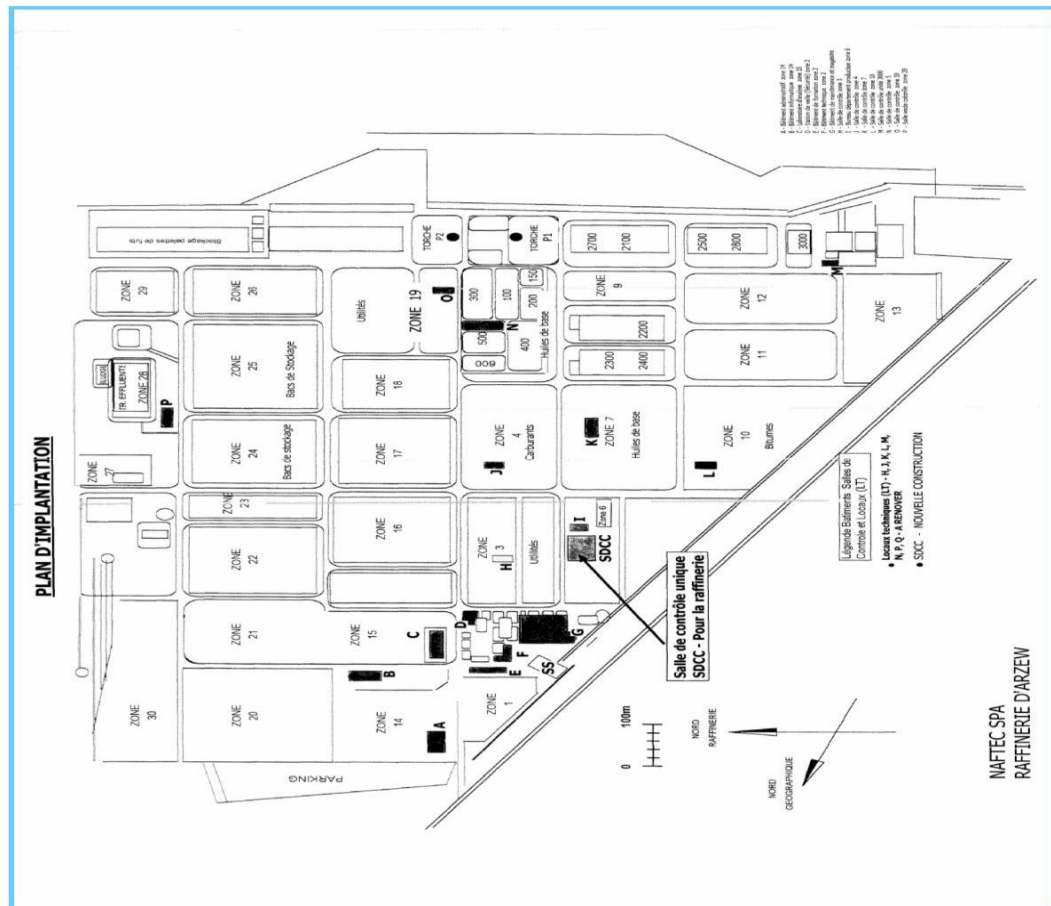


Figure I.1 : Implantation de la raffinerie d'Arzew et les différentes zones de stockage.

I.I.3. Capacité de production

La raffinerie, en 2019, a traité **3 959 524 T** de pétrole brut et **78 795 T** de BRI. Pour le 1er trimestre 2020, la raffinerie a traité **1 104 751 T** de pétrole brut et **10 141 T** de BRI.

Tableau I.1 : Les proportions moyennes produites pour le brut traité.

En 2019	Tonnes
Propane	17 367
Butane	91 395
Essence Normale	130 043
Essence Super	246 543
Naphta	617 683
Kérosène	143 465
Gasoil	1 561 503
Fuel BTS	895 055

1 ^{er} trimestre 2020	Tonnes
Propane	6 940
Butane	30 533
Essence Normale	37 081
Essence Super	82 600
Naphta	167 176
Kérosène	35 970
Gasoil	426 597
Fuel BTS	212 722

Bitume Routier	84 648
Bitume Oxydé	2 935
Huiles Finies	81 714
Huiles de Base	38 169
Graisses	640

Bitume Routier	23 349
Bitume Oxydé	0
Huiles Finies	17 644
Huiles de Base	10 872
Graisses	102

I.I.4. Présentation des principales installations de RA1Z

I.4.1. Département de production P1

Les installations du département P1 sont celles construites en 1970. Elles produisent les carburants, les lubrifiants et les bitumes.

I.4.2. Département Production P2 :

En 1978, suite aux besoins importants en lubrifiants, la réalisation d'un ensemble de production de 120000 T/an d'huile de base fut lancée. Le démarrage de cet ensemble fut en 1982.

I.4.3. Département Production P3 :

Elle est destinée aux mélanges et conditionnements des huiles finies à partir des huiles de base des unités des lubrifiants et les additifs chimiques importés. Les huiles fabriquées sont des huiles motrices et industrielles.

I.4.4. Département Production P4 :

Comprend 02 services : Stockage et expédition, Traitement des effluents.

I.2. Traitement des effluents liquides au niveau de l'unité 1800

Cette installation a pour objet :

Le traitement des effluents provenant de la Raffinerie, c'est à dire les effluents de l'unité du procès, des zones de stockage et des bâtiments, les effluents traités répondent aux normes de rejet vers mer.

I.2.1. Principales étapes de traitement

a) Dessablage - Dégraissage

Le dessablage a pour but d'extraire des effluents bruts, les graviers, sables et particules minérales, de façon à éviter les dépôts dans les canaux et conduites, à protéger les pompes et autres appareils contre l'abrasion et à éviter de surcharger les stades de traitement suivants. Le dégraissage a pour but d'extraire des graisses figées de façon à éviter leur entraînement dans les ouvrages de traitement. Les deux opérations peuvent se dérouler dans un seul équipement comme indiqué sur la figure II.1.

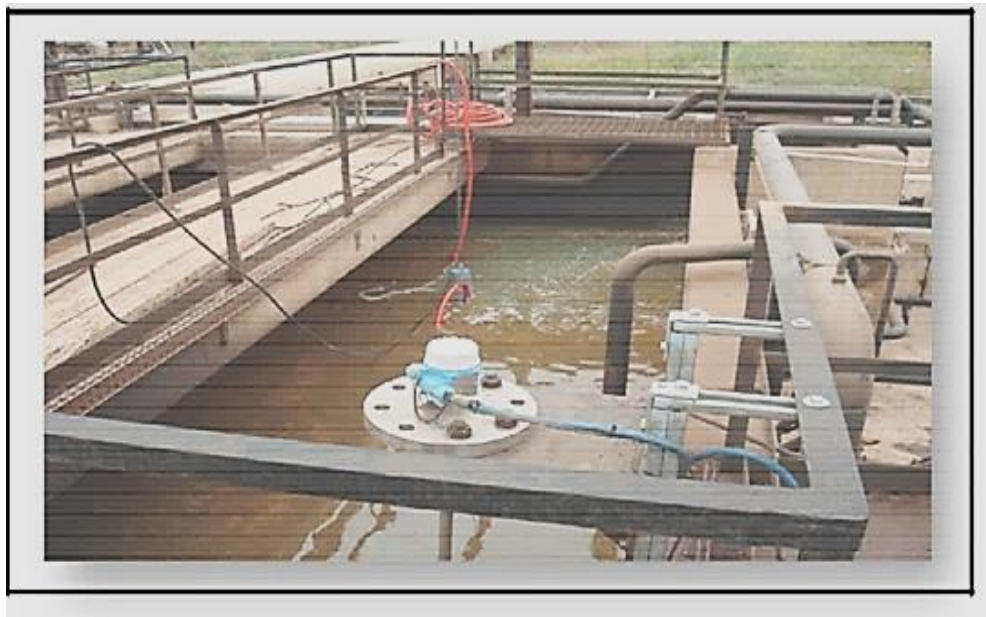


Figure II.1 : Dessablage-dégraissage.

b) Refroidissement et Dégazage

Cette opération a pour but d'éliminer les gaz dissous y compris les traces éventuelles d'hydrocarbures légers, de façon à localiser le risque d'inflammation.



Figure II.2 : Ballon de refroidissement et dégazage

c) Pré déshuilage : (Bassins API)

Le prédéshuilage permet par opération gravitaire sans adjonction de réactifs de réduire la teneur en hydrocarbures à l'état libre ou en solubilité de partage. Le déshuilage final est obtenu par coagulation et floculation.



Figure II. 3 : Bassin API.

d) Flottation

La flottation est provoquée par la fixation de microbulles d'air aux particules à éliminer, leur donnant ainsi une masse volumique moyenne inférieure à celle de l'eau.



Figure II.4 : Système de flottation DAF.

e) Epuration biologique

Les matières organiques passent de la forme dissoute ou colloïdale à la forme solide qui permet de les extraire des eaux usées par décantation. C'est l'utilisation d'êtres vivants pour consommer la pollution organique des effluents.



Figure II.5 : Bassin d'épuration biologique.

Épaississement des boues

L'épaississement, par décantation naturelle, des suspensions boueuses provenant directement des appareils de traitement de l'eau, permet l'amélioration de la production du dispositif de déshydratation.



Figure II.6 : Épaississeur de boues.

g) Déshydratation (par lits de séchage)

L'essorage des boues par filtration, consiste en un simple drainage sur lits de sable. Le fonctionnement de cette station n'a pas permis d'atteindre l'objectif souhaité. Et de ce fait la raffinerie a installé une nouvelle station d'épuration des effluents liquides qui subit un traitement complet (physique, physico-chimique, biologique, incinération des boues).

h) Déshydratation (par lits de séchage)

L'essorage des boues par filtration, consiste en un simple drainage sur lits de sable. Le fonctionnement de cette station n'a pas permis d'atteindre l'objectif souhaité. Et de ce fait la raffinerie a installé une nouvelle station d'épuration des effluents liquides qui subit un traitement complet (physique, physico-chimique, biologique, incinération des boues).



Figure II.7 : Drainage sur lit de sable.

I.2.2. Traitement des effluents liquides au niveau de la zone 27

La nouvelle station de traitement des eaux usées (zone 27) (figure II.8) a pour objet le traitement des rejets liquides qui proviennent des unités de production P1. Cette zone dispose d'un réseau d'assainissement de type séparatif qui collecte les eaux usées de procès et les eaux pluviales, ainsi que les drainages vers la station d'épuration.

Toutes les eaux sont acheminées gravitairement vers une fosse, ces derniers, s'écouleront vers le déversoir d'orage.

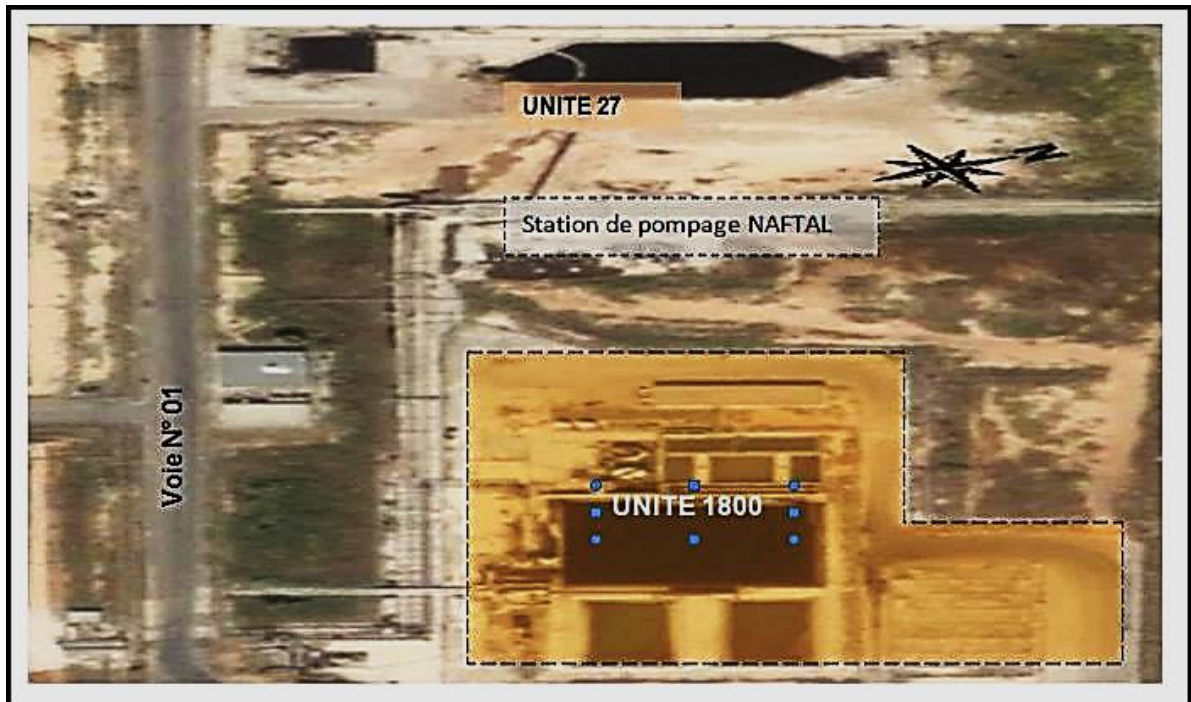


Figure II.8 : Implantation de la station d'épuration zone 27.

Cette nouvelle station comporte :

- 1- Une nouvelle section de séparation des hydrocarbures.
- 2- Des pompes de relevage des eaux pluviales vers le bac d'orage, spécialement en cas de débit maximum.
- 3- Les sections de traitement secondaires et tertiaires.
- 4- La section de traitement des boues qui traite les boues de la zone 27 et les boues provenant de l'unité 1800.

II.2.2. Objectifs du traitement

Les objectifs de l'épuration des effluents générés au niveau de la raffinerie sont les suivants :

- Supprimer les nuisances et les risques actuels de contamination du milieu récepteur.
- Préserver la ressource en eau en réutilisant et valorisant les eaux traitées.

Les eaux traitées non réutilisées seront rejetées vers la baie d'Arzew (Mer Méditerranéenne).

II.2.3. Normes Algériennes de rejet

Les normes de rejet des effluents industriels résultent de la loi n°83-17 du 16 Juillet 1983 portant code des eaux, de l'ordonnance n°96-13 du 15 juin 1996 modifiant et complétant la loi n°83-17, du décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides des

industriels et du décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels [3].

Tableau II.2 : Valeurs limites maximales des paramètres de rejet d'effluents liquides industriels (normes Algérienne).

Paramètres	Unités	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites
			Anciennes installations
Températures	°C	30	35
PH	-	5.5-8.5	5.5-8.5
DBO5	mg/l	25	30
DCO	mg/l	100	120
MES	mg/l	25	30
Azote total	mg/l	20	25
Phosphor total	mg/l	10	15
Huiles et graisses	mg/l	15	20
Hydrocarbures	mg/l	5	10
indices de Phenol	mg/l	0.25	0.5
Chrome 3+	mg/l	0.05	0.3
Chrome 6+	mg/l	0.1	0.5
Plomb	mg/l	0.5	0.1
Fer	mg/l	3	5

II.2.4. Principales étapes de traitement

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

Déversoir d'orage, Bassin d'orage, Bassin tampon, Déshuileurs API Unité de flottation, Bac de rétention, Réacteurs biologiques séquentiels (SBR), Filtres à sable anthracite, Epaisseur, Déshydratation et incinérateur des boues.

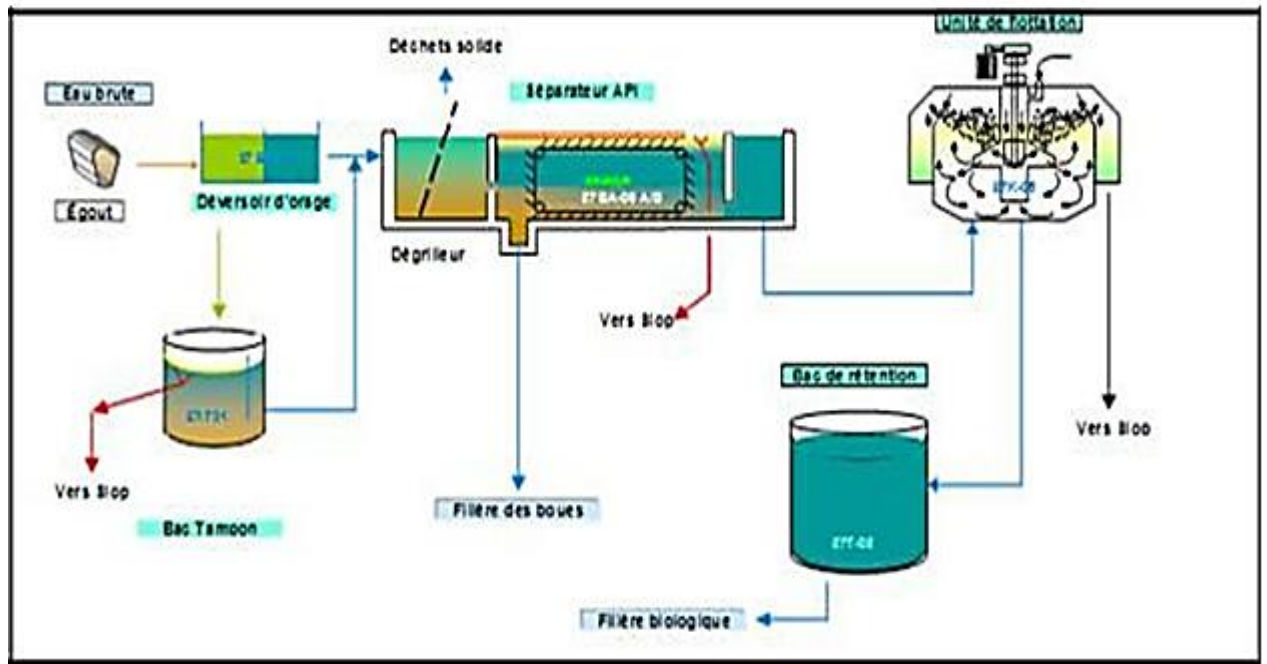


Figure II.9 : Les différentes étapes de prétraitement.

CHAPITRE II : PROCEDES DE FLOTTATION

CHAPITRE III : PROCEDES DE FLOTTATION

II. Flottation

Le procédé de flottation est très ancien puisqu'il a été appliqué dans l'industrie minière. A partir 1960, la flottation a été employée comme un procédé alternatif à la sédimentation dans le traitement d'eaux potables et d'eaux usées pour traiter des eaux peu turbides, colorées et concentrées en acides.

Elle est considérée comme étant un procédé purement physique de séparation liquide-solide utilisé pour séparer de petites particules suspendues qui sont difficile à séparer par la sédimentation, basée sur la formation d'un ensemble de solide/liquide (appelé pulpe) en employant des bulles de gaz, tout en mettant à profit les différences existant entre les propriétés utilisées dans le traitement des eaux pour récupérer des corps de densité inférieure à celles de l'eau, l'huile et les solides en suspension dans une solution aqueuse et en présence d'air.

Cette technique convient principalement pour éliminer les particules de diamètre compris entre 1 et 400 μm [5].

II. 1. Principe de flottation

La flottation est une opération unitaire utilisée pour séparer des particules solides ou liquides (phase dispersée) d'une phase liquide (phase continue).

Le principe repose sur la capture de corps en suspension dans un mélange à traiter, par des collecteurs flottants, le plus souvent des bulles d'air. Les particules solides sont mises en suspension par agitation dans de l'eau. Ce mélange solide-eau est conditionné avec un réactif chimique.

Si les particules mises en contact avec les bulles sont captées par ces dernières, elles peuvent monter à la surface de la cellule, où ces agglomérats sont retenus dans une mousse qui est ensuite évacuée par le raclage. Ce procédé fait appel à la différence de masse volumique entre les deux phases [6].

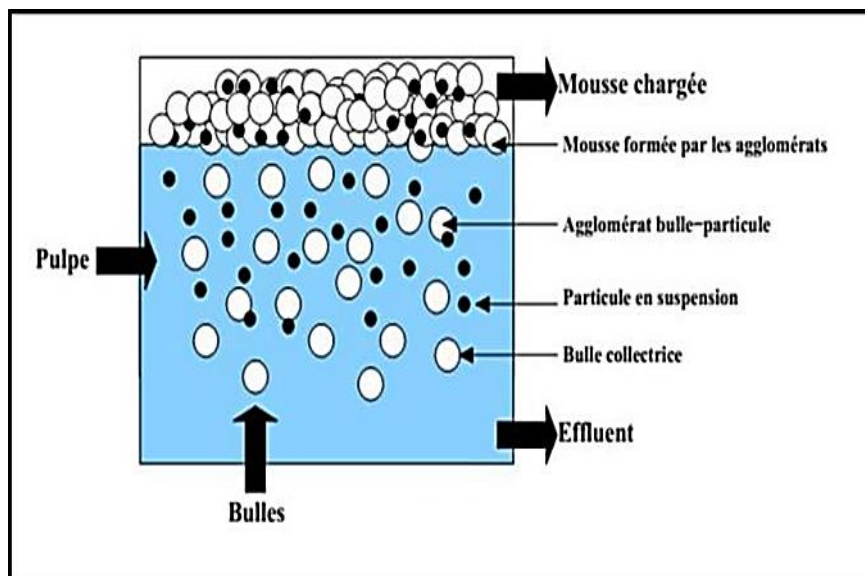


Figure II .1 : formation de la mousse par les agglomérats [7].

II.2. Différents types de flottation

Dans la famille des procédés de flottation, deux grands types peuvent être distingués suivant le diamètre des bulles utilisées pour effectuer la séparation.

II.3.1. Flottation à l'air induit (FAI)

Ce procédé est surtout utilisé en minéralurgie, mais pas couramment dans le domaine du traitement des eaux, excepté dans le domaine pétrolier et dans les traitements primaires d'eaux résiduelles. La dispersion d'air sous forme de bulles peut être réalisée par :

a) Agitation mécanique

L'air est introduit dans la cellule sous le rotor d'une turbine par une conduite. Une forte agitation turbulente peut créer des bulles de (0.2-2) mm de diamètre, la vitesse ascensionnelle est d'environ 200 mm.s^{-1} .

b) Distributeurs poreux

L'air est introduit en traversant des orifices, par exemple des membranes souples percées ou des matériaux céramiques poreux. Les bulles créées sont relativement grosses de diamètre comprise entre ($d_b = 2 - 4 \text{ mm}$) [8].

Il existe deux types d'unités de traitement des effluents huileux de l'FAI :

- Unités mécaniques
- Unités hydrauliques

- a) **Unités mécaniques** : comporte des agitateurs qui produisent des vortex pour induire le gaz en le descendant par un tuyau d'aspiration, forçant le contact avec le courant de l'eau et par conséquent faire disperser le gaz.

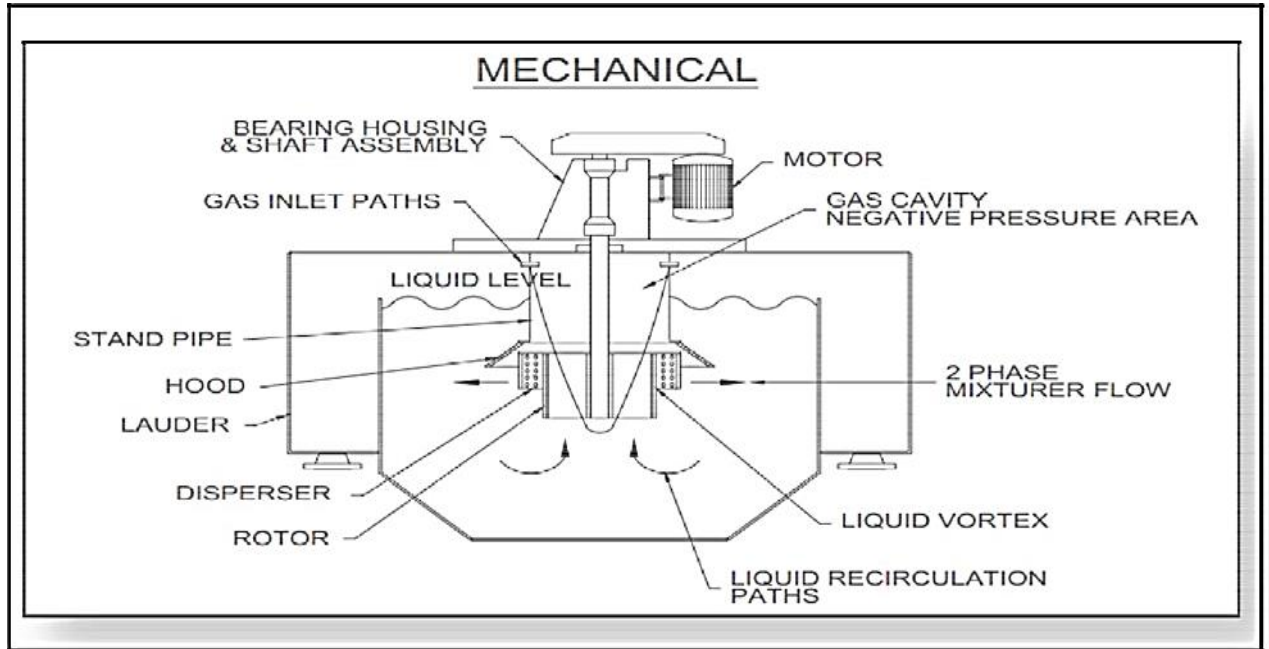


Figure II.2 : Schéma d'une cellule de flottation mécanique.

- b) **Unités hydrauliques** : Une pompe de recyclage injecte de l'eau sous pression dans les cellules par des becs réglables qui induisent la dispersion de bulle de gaz par effet de Venturi. (Voir figure) :

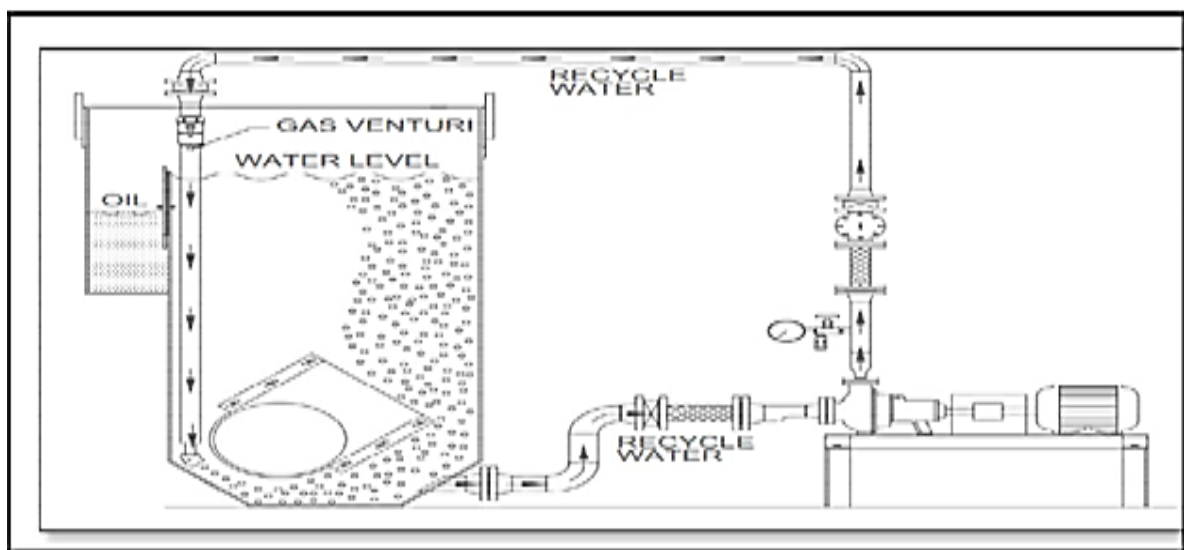


Figure II.3 : Schéma d'une unité hydraulique de la FAI.

Tableau II.1 : Caractéristiques des unités mécaniques et hydrauliques de flottation à gaz induit.

Unités mécaniques	Unités hydrauliques
Utilise le moteur et la palette pour cisailer le gaz dans l'eau de façon mécanique.	Utilise une pompe de recyclage pour conduire un éjecteur, qui induit les bulles de gaz fines dans l'eau.
La rotation de la palette dans l'eau, entraîne une agitation de la cellule avec de petites bulles.	Système stable et a besoin de le temps d'arrêt pour s'ajuster
Coûts significatifs d'entretien.	Coûts moins significative par rapport aux unités hydrauliques.
Tension superficielle excessive.	
Puissance significative.	Puissance moins significative.

II.3. Micro-flottation

Comme son nom l'indique, ce procédé repose sur la production de fines bulles afin d'augmenter la concentration en bulles et de garder une faible vitesse ascensionnelle des bulles. A cette condition, le rendement de séparation est maximal. Les fines bulles peuvent être produites par les méthodes suivantes :

- **Flottation à air dissous (DAF)**

Les microbulles ($d_p = 40-80 \mu\text{m}$), c'est à dire d'un diamètre 100 fois inférieur à celles produites en FAI) sont obtenues par détente d'une solution enrichie en air dissous sous une pression de quelques bars. Les procédés de flottation à air dissous peuvent fonctionner à une grande vitesse superficielle comprise entre $5-12 \text{ m.h}^{-1}$.

- **Flottation électrique**

Cette technique repose sur l'électrolyse de l'eau. Les fines bulles ($d_p = 10-40 \mu\text{m}$) d'hydrogène et d'oxygène sont générées au niveau des électrodes.

- **Flottation chimique**

Elle est souvent utilisée pour le traitement des eaux usées. Suivant la nature de l'effluent, les bulles peuvent être obtenues à partir de la fermentation des matières organiques ou de l'acidification d'une solution de carbonates ou de bicarbonates [8].

II.4. Machines et circuits de flottation

Il existe deux principaux types de machines de flottation selon le mode de génération des bulles et de mise en suspension de la pulpe :

Les cellules à agitation mécanique

Sont assurées par un ensemble rotor-stator, constituées d'une cuve parallélépipédique ou cylindrique. L'air est introduit dans la cellule par l'axe creux du rotor ou par une tubulure extérieure à l'axe, ou par une tuyauterie située sous le rotor. Le mélange liquide-solide est généralement introduit latéralement dans la cellule, parfois directement au niveau de l'agitateur. Les mousses sortent par débordement et le produit non flotté par passage direct dans la cellule suivante.

Ces réacteurs mélangeurs ont le volume supérieur isolé du volume inférieur par un système de plaques ou grilles, afin de créer une zone de faible turbulence et d'éviter la création d'un mouvement d'ensemble, perturbant le débordement régulier des écumes.

L'écume ne doit pas être soumise à la turbulence qui règne dans la cellule, afin que les particules collectées ne se détachent pas des bulles et qu'un drainage gravitaire du liquide contenu dans les mousses ramène dans la pulpe les particules non collectées mais entraînées mécaniquement. L'extraction peut être réalisée de deux façons :

- **Par débordement** : qui peut être rapide lorsque le volume d'écume est faible et que l'on veut rapidement évacuer les particules flottées, ou lent lorsque l'on cherche à obtenir une teneur élevée du concentré en favorisant l'évacuation des particules.
- **Mécaniquement** : par des pales tournantes afin d'évacuer des mousses riches.

II .5. Les avantages de la flottation

Les principaux avantages de la flottation sont :

- L'enlèvement des particules très petites ou légères de faible densité qui décanter lentement dans un temps plus court.
- La vitesse importante permet le stockage en réservoir.

Inconvénients

La flottation n'est pas aussi efficace que la sédimentation pour éliminer les particules et réduire la turbidité.

- Ce procédé est sensible à la température et affiche un rendement faible à de faibles températures.
- Cette méthode permet d'éliminer des particules plus petites qu'avec la sédimentation.
- Elle convient d'avantage aux eaux présentant une faible turbidité naturelle ou une forte coloration [10], [11], [12].

II.6. Rôle de coagulation lors d'un procédé de flottation

Le processus de coagulation avant le procédé de flottation est primordial pour la déstabilisation des colloïdes par la neutralisation des charges électriques avec un précipité chargé lui-même d'électricité de signe contraire obtenu à partir d'un électrolyte judicieusement choisi, l'effet répulsif que les colloïdes exerçaient entre elles cesse et les colloïdes deviennent flottables. C'est le phénomène de coagulation.

CHAPITRE III :
SYSTEME DE
FLOTTATION A GAZ
INDUIT DE LA STATION
D'EPURATION (ZONE 27)

CHAPITRE IV : SYSTEME DE FLOTTATION A GAZ INDUIT DE LA STATION D'EPURATION (ZONE 27)

On a longtemps vécu avec l'idée que la teneur en huile devait être inférieure à une limite, différente d'ailleurs selon le procédé biologique employé. En conséquence, il faut un prétraitement nécessitera souvent de briser une émulsion et de faire flotter les gouttelettes d'huiles.

Le traitement de l'eau huileuse est un processus standard commun à travers l'industrie.

C'est le cas pour la raffinerie d'Arzew : la nouvelle station d'épuration des eaux de la zone 27 a été conçue pour traiter les eaux de procédé issues des différentes unités de traitement. Ces eaux sont collectées au niveau de bassin API qui est considéré comme un pré-déshuileur et a pour fonction d'extraire l'huile et réduire la teneur des particules solides.

Malheureusement l'API n'est pas si performant quand il s'agit des huiles libres ayant un diamètre inférieur à 150 microns, Les eaux usées issues de l'API seront envoyées vers l'unité de flottation par une pompe afin de capturer les huiles libres et diminuer la teneur en MES. Lorsque le niveau du liquide dans l'IGF augmente, cette pompe sera à l'arrêt pour empêcher le passage d'huile dans le compartiment d'eau traitée à l'intérieur de l'IGF et éviter tout problème de débordement.

Nous nous intéressons à travers ce chapitre à faire une étude sur le nouveau système de flottation au niveau de la nouvelle station d'épuration de la zone 27 :

L'IGF (flottation à gaz induit).

III.1. Séparateur de flottation à gaz induit ou Quadricell

La flottation à gaz induit IGF est un processus secondaire de traitement des eaux appliquées Généralement dans l'épuration des eaux huileuses des raffineries et des centrales pétrochimiques ainsi que pour le traitement des émulsions de fabrication des eaux des papèteries, il est situé en aval de séparateur primaire API pour la raison de sa capacité de séparer des particules solides (solides en suspension), liquides (huiles et graisses) de taille réduite.

- Ce flottateur (Quadricell) fonctionne à air induit mécanique et a un design qui aide au retrait des contaminants et favorise le conglomérat des particules air / solide ou air / huile.

- Cette opération est assurée par l'introduction du gaz et l'addition d'un produit chimique cassant l'émulsion, ce qui permet d'obtenir une rapide élimination de la charge et des graisses et l'augmentation de l'efficacité de l'unité.
- Le processus consiste à unir aux particules qui entrent dans le flottateur des petites bulles d'air pour qu'elles forment un ensemble de densité inférieur à celui de l'eau et qu'elles flottent sur la surface.
- Le rendement d'élimination des huiles et de MES peut atteindre de 90-95% avec des concentrations maximales d'alimentation en huile de 200mg/l et moins de 100 mg/l pour les solides en suspension, et peut traiter des solides et des pétroles de 50ppm à plusieurs centaines de ppm par minute.
- Les spécifications suivantes sont exigées pour que le rendement de l'IGF soit optimal :
Matières en suspension : ≤ 100 ppm
Teneur en HC : ≤ 300 ppm

III.2 Caractéristiques géométriques

Les caractéristiques géométriques de l'unité de flottation sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : unité de flottation (27k-05).

capacité Design		Dimensions		
Model	m ³ /h	Longueur	Largeur	Hauteur
Q -110	250	10550mm	2464 mm	2617 mm

III.3. Description du Quadricell

L'IGF ou Quadricell est un compartiment horizontal fabriqué en acier inoxydable avec un poids net de 11130 kg, et un poids d'opération arrivant jusqu'au 30391kg. Il se divise en quatre cellules en série pour que le contact soit maximal entre le liquide/air, et comporte une chambre de collecte des surnageant.

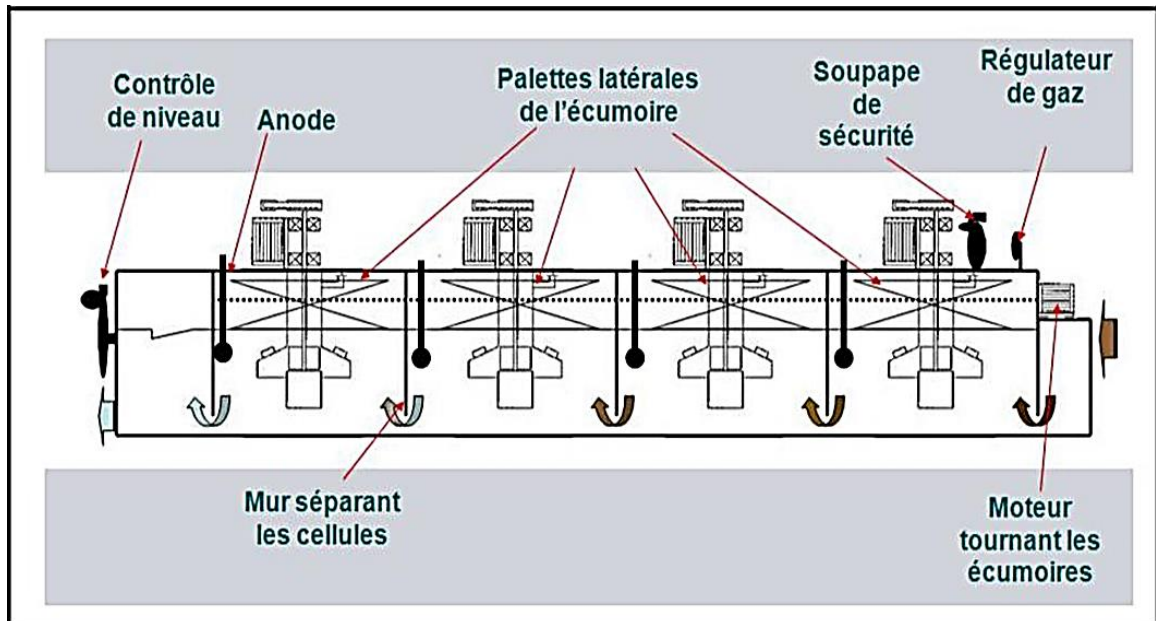


Figure III.1 : Schéma descriptif du Quadricell.

Ces cellules sont individuellement réglables pour le maximum d'efficacité, et sont séparées l'une de l'autre par un diaphragme.

Les diaphragmes sont des plaques en métal soudées aux côtés du flottateur et sont ouverts à travers le fond afin d'assurer la circulation de l'eau à traiter d'une cellule et à travers le dessus pour remonter de l'air en haut.

A l'intérieur de chaque cellule un mécanisme tournant à air induit est installée au sommet (quatre au total). Ce mécanisme est composé principalement de :

- a. **Rotor** : L'axe de rotation à roues à aubes, pour mener l'air (gaz) en bas du tube, la rotation du rotor est assurée par une pompe.
- b. **Tube d'air** : assure l'injection de l'air dans le flottateur, l'aération est assurée par un moteur d'une puissance de 15kW.

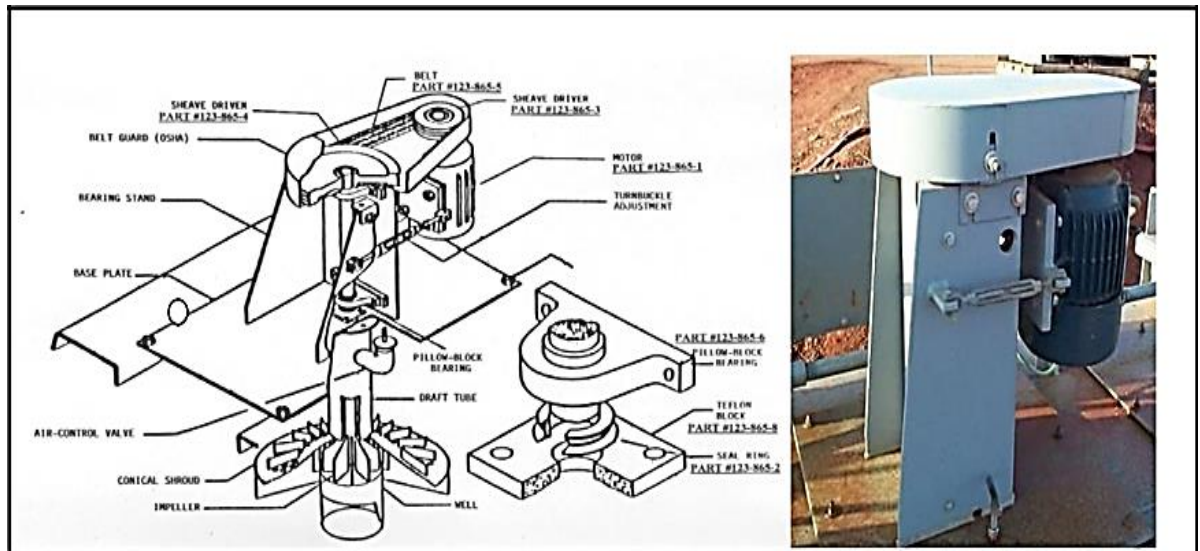


Figure III.2 : L'axe de rotation.



Figure III.3 : Agitateur de roues à aubes.

- c. **Portes d'ouvertures** : Chaque cellule comporte des portes d'ouverture rapides, ces portes peuvent offrir une analyse visuelle de l'opération d'écumage.
- d. **Écumeur** : En haut du compartiment est installé un écumeur de chaque côté pour la récupération et l'évacuation des floes formés en surface, cet écumeur est composé d'une série de racleurs réglables, typiquement il y aura six racleurs dans la première cellule et quatre dans chacune des cellules restantes. Le mécanisme d'écumage est conduit par des moteurs électriques extérieurement montés d'une puissance de 0.37 kW.



Figure III.4 écrémateur mécanique.

- e. **Système externe** : Le système externe du flottateur peut inclure : la tuyauterie, valves associées, instrumentations et un système d'alimentation en produit chimique (Coagulant).
- f. **Anode** : L'utilisation de l'air augmente la teneur en oxygène libéré dans l'eau mais du fer peut être précipité, ainsi l'addition d'un sel dont les cations s'éliminent en raison de la formation d'hydroxydes qui précipitent $Al_2(SO_4)$ accroissent l'agressivité des eaux. Une anode est immergée dans le flottateur afin d'empêcher la détérioration du matériau provoquée par la corrosion.

Mesures à prendre : il est important de vérifier les anodes à intervalles réguliers. Elles se dégradent progressivement et il est nécessaire de les remplacer avant qu'elles ne soient dissoutes.

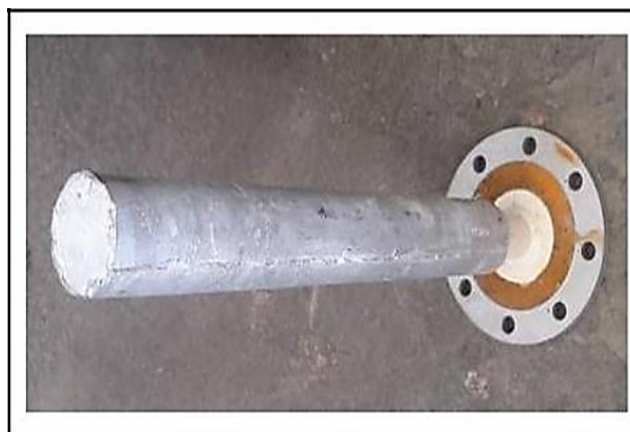


Figure III.5 : Anode de l'IGF

III.4. Principe de fonctionnement

L'eau traitée au niveau du bassin API est alimentée à l'IGF afin d'éliminer les particules solubles et le reste d'hydrocarbures libres et en émulsion dans l'eau.

Les séparateurs de flottation à gaz induit fonctionnent en induisant des bulles d'air dans un courant chimiquement traité de l'eau. (Voir figure III.6).

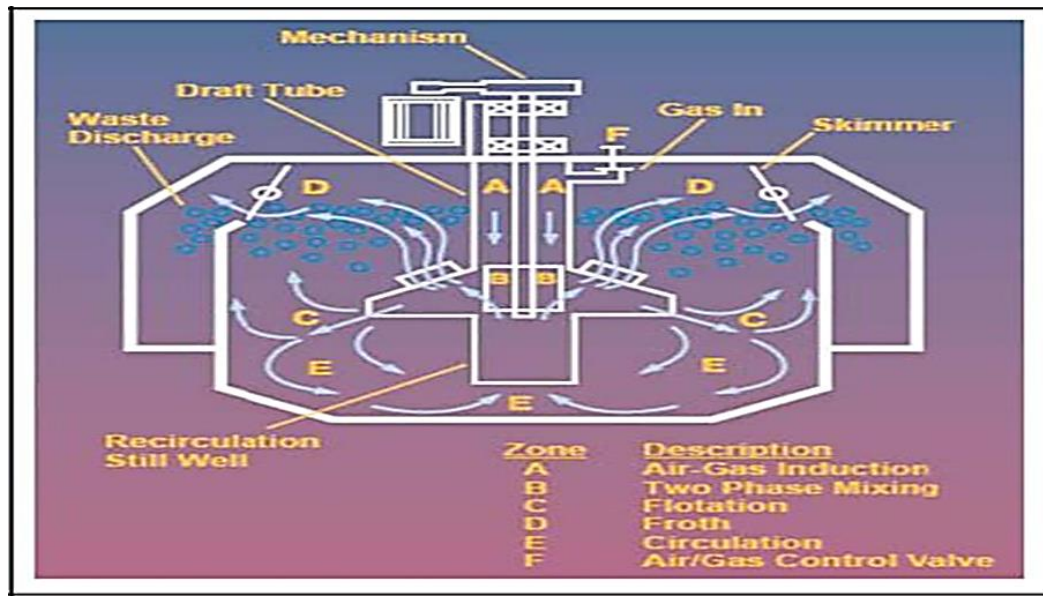


Figure III.6 : Schéma de principe de fonctionnement de l'IGF.

III.5. Protocole opératoire

Les mécanismes de fonctionnement de l'IGF sont les suivants :

III.5.1. Conditionnement chimique et formation des agglomérats

L'effluent entrant exige, un traitement préparatoire qui est l'addition de coagulant chimique pour faciliter le processus de flottation. Dans la plupart des cas, ces réactifs chimiques fonctionnent de la manière suivante : Ils créent une surface ou une structure (particules solides) qui permet d'absorber ou d'attraper facilement les bulles d'air.

On utilise souvent des réactifs chimiques inorganiques, tels que les sels de fer ou d'aluminium et la silice activée, pour ajouter des particules solides.

Il est aussi possible d'utiliser divers polymères organiques pour modifier la nature des interfaces air-liquide, solide-liquide ou des deux à la fois.

Le degré de clarification obtenu lorsque l'on ajoute des réactifs à l'eau résiduaire dépend de la quantité de réactifs utilisés, et de l'attention rejetée au contrôle et aux opérations de ce processus.

Pour cette unité de flottation, on injecte en continu le coagulant : sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, dans le but d'augmenter la taille des particules d'hydrocarbures.

Sulfate d'aluminium :

-Gamme de pH d'utilisation : 5,7 à 7,2 (Optimum 6). **-Formule générale :** $Al_2(SO_4)_3 \cdot n H_2O$.

Produit commercial : $n = 14$, **produit pur :** $n = 18$.

Il est disponible sous différentes formes solides (selon les fabricants),

Présentation :

- Concassé, morceaux de 10 cm de large et de 1 cm d'épaisseur environ, -Noisette, granulométrie comprise entre 2 et 12 mm ou 3 et 35 mm, -Poudre, granulométrie courante de 0,1 à 3 mm,
- Sous forme de solution aqueuse à 8,2% d' Al_2O_3 (Oxyde d'aluminium ou Alumine).
Solution à 600 ou 720 g.L⁻¹ environ de sulfate d'alumine cristallisé [20], [21].

Les critères de choix de gaz dans l'IGF :

Les bulles doivent avoir une taille suffisante pour leur permettre d'adhérer aux flocons sans créer une écume trop aérée, plus difficile à éliminer, Environ 10 m³ de gaz sont utilisés pour 1 m³ d'eau traitée. De divers gaz ont été employés pour le processus de flottation.

III.6. Les avantages du système de flottation à gaz induit (Quadricell)

- Capacité de traiter des grands volumes.
- Efficacité d'éliminer les huiles émulsionnées et les matières en suspension.
- Temps minimale de rétention (quatre minutes).
- Occupation d'espace minimum parce qu'il est sous forme d'une seule unité composée d'un seul bloc.

Les quatre cellules en série assurent le contact maximum de liquide/air.

Puisque les cellules fonctionnent indépendamment l'une de l'autre, le système demeurera opérationnel même si une cellule est arrêtée.

- Aucune émission dangereuse.
- Basse consommation chimique (n'utilise que le coagulant).

- Basse intervention d'entretien/opérateur.
- Récupération des huiles éliminées sous forme de slop.
- Préserve la vie des microorganismes que contiennent le SBR en réduisant le taux des hydrocarbures et de MES que contient l'eau [22].

III.7. Inconvénients

- Exige l'aération intensive pour des débits jusqu'à 5.000gal/mn.
- Alimentation électrique. L'opération de séparateur de Quadricell demande une énergie significative [22].

III.8. Comparaison entre l'ancien système de flottation de l'unité 1800 et le système IGF de la nouvelle station d'épuration de la zone 27

Dans l'industrie, il y a plusieurs facteurs qui conduisent la sélection d'une technologie particulière de flottation :

- Coût total (poids, espace et produit chimique)
- Programme.
- Opérabilité.
- Efficacités de séparation.

La raffinerie était obligée d'installer une nouvelle station d'épuration après la vétusté des équipements de l'unité 1800 qui datent de l'année 1982.

Flottation à gaz induit :

Principales caractéristiques de l'IGF :

- Les bulles d'air s'introduisent directement au cours de la phase liquide.
- L'air induit est sous une pression atmosphérique.
- Tailles de bulles de gaz : de 75microns à 175 microns.
- N'exige l'ajout qu'un seul produit chimique qui est le coagulant.
- Ne demande pas beaucoup d'espace (par sa conception sophistiquée tous les processus de séparation se déroulent dans un seul compartiment qui est le Quadricell).

Le gaz est conduit dans l'eau et mélangé avec lui, par contre le DGF le gaz est dissous dans l'eau et sort de la solution par de pressurisation.

- Le Quadricell utilise la flottation à gaz induit (IGF) par opposition à la flottation dissoute de gaz (DGF), en raison des questions de la solubilité des inertes et des gaz combustibles à températures élevées.
- Les frais financiers pour l'équipement de traitement IGF sont inférieurs à celles de DGF.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Les analyses au niveau de la zone 27

Durant toutes les étapes de raffinage au niveau des différentes unités, les produits semi-finis et finis sont soumis selon un programme bien défini à un contrôle de qualité rigoureux au niveau du laboratoire.

Avant tout enlèvement ou expédition de produit fini, un certificat de qualité attestant la conformité de ce produit aux spécifications arrêtées est établi.

Le laboratoire contrôle aussi la qualité des eaux, les rejets et procède aux analyses de différents échantillons spéciaux.

IV.1.1. Méthodologie de prélèvement d'échantillon

Vue l'importance de la partie échantillonnage toute une méthodologie doit être suivie afin d'avoir un échantillon du rejet représentant la qualité moyenne durant tout le processus d'épuration.

Le point de prélèvement d'échantillon est à l'entrée et à la sortie de l'IGF où un volume constant est prélevé chaque matin ; pour un bon échantillon on doit rincer le récipient trois fois, rincer le couvercle, porter des gants pour ne pas contaminer ce dernier, et de ne pas fausser les résultats. Après le prélèvement on transporte l'échantillon au laboratoire puis on commence les analyses.

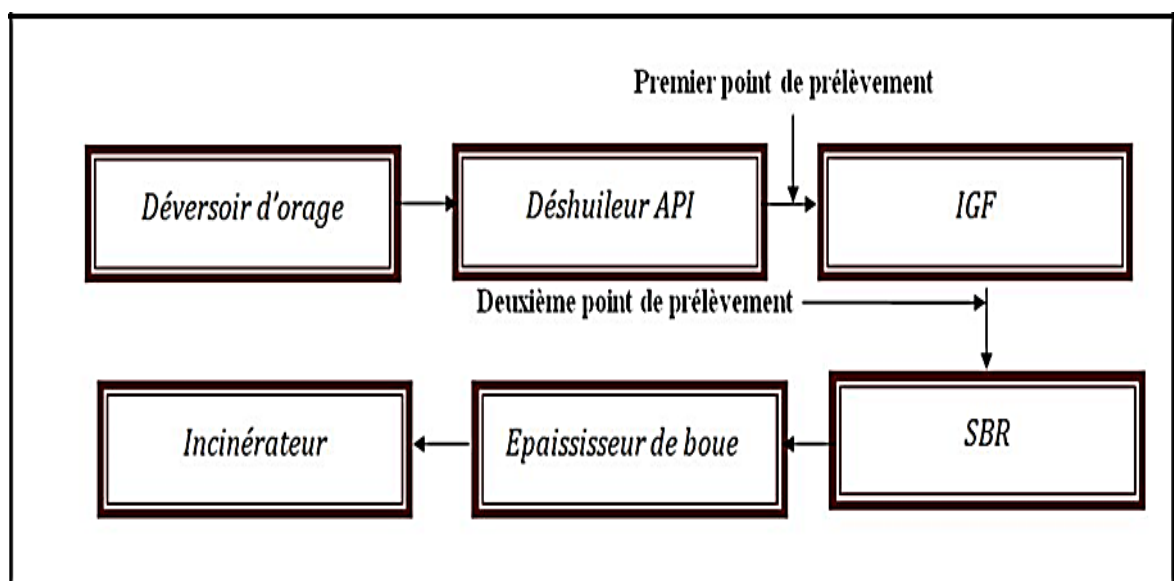


Figure IV.1 : Les points de prélèvement au niveau de l'unité 27.

Les échantillons pris ont subi plusieurs analyses à fréquence alternée.

Les tests quotidiens :

- Le pH,
- La conductivité,
- Les Hydrocarbures,
- MEK Toluène.

IV.2. Résultats obtenus

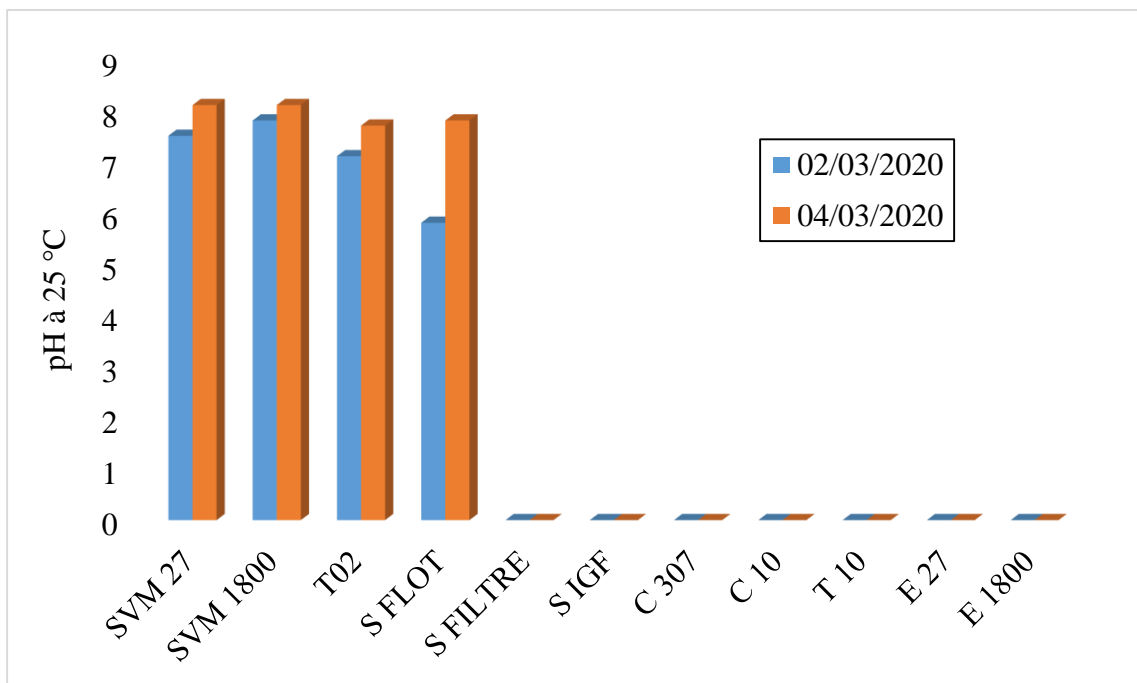


Figure IV.2 : Résultats de mesure du pH à 25 °C.

Ces analyses montrent la vérification du pH neutre spécialement pour les rejets vers mer ce qui prouve que le rejet ne va pas nuire au milieu récepteur.

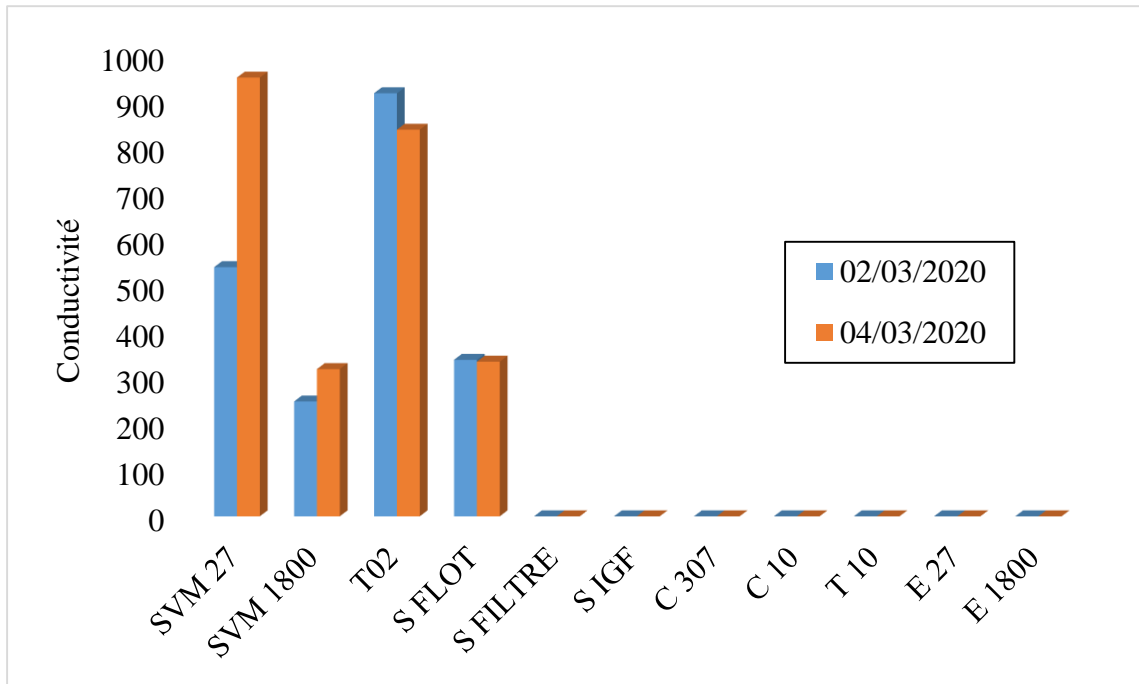


Figure IV.3 : Résultats de mesure de la conductivité.

Ces analyses montrent la vérification de la conductivité spécialement pour les rejets vers mer ce qui prouve que le rejet ne va pas nuire au milieu récepteur.

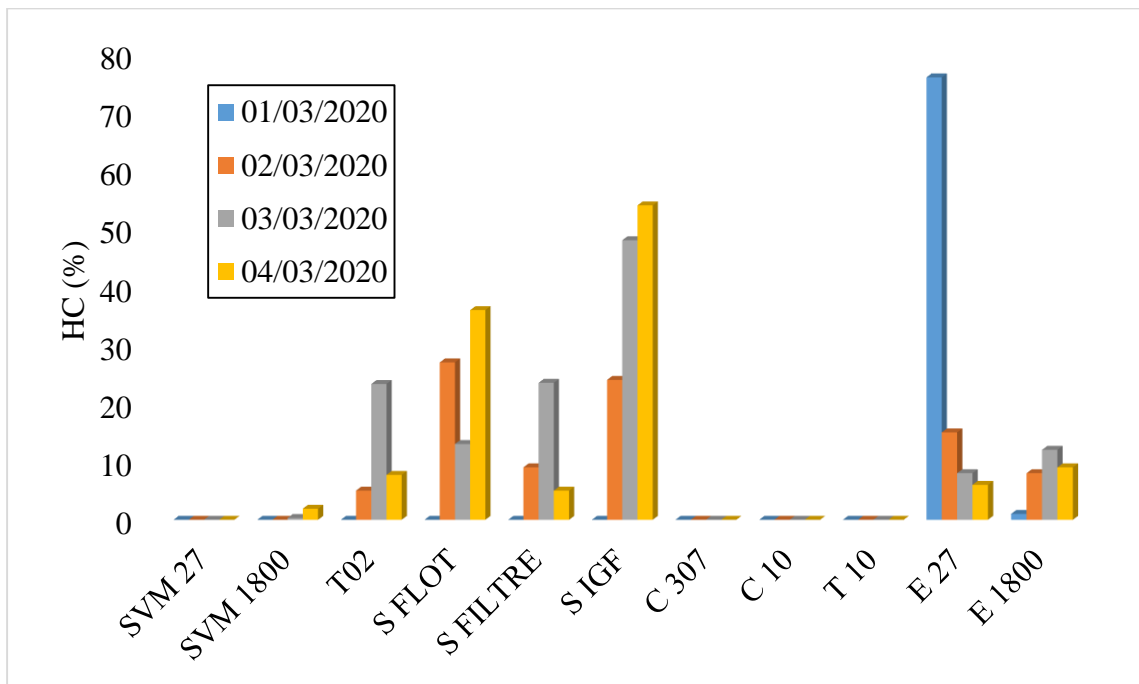


Figure IV.4 : Résultats d'analyse des hydrocarbures.

Ce graphe montre les résultats d’analyses des hydrocarbures au fil des jours et à différents points d’échantillonnage. Comme prévu à l’entrée de la STEP la teneur en hydrocarbure des rejets est élevée puis diminue au fur et à mesure avec chaque procédé jusqu’à la fin où les rejets sont conformes à la norme et peuvent être jetés vers mers sans qu’il y ait un risque de pollution.

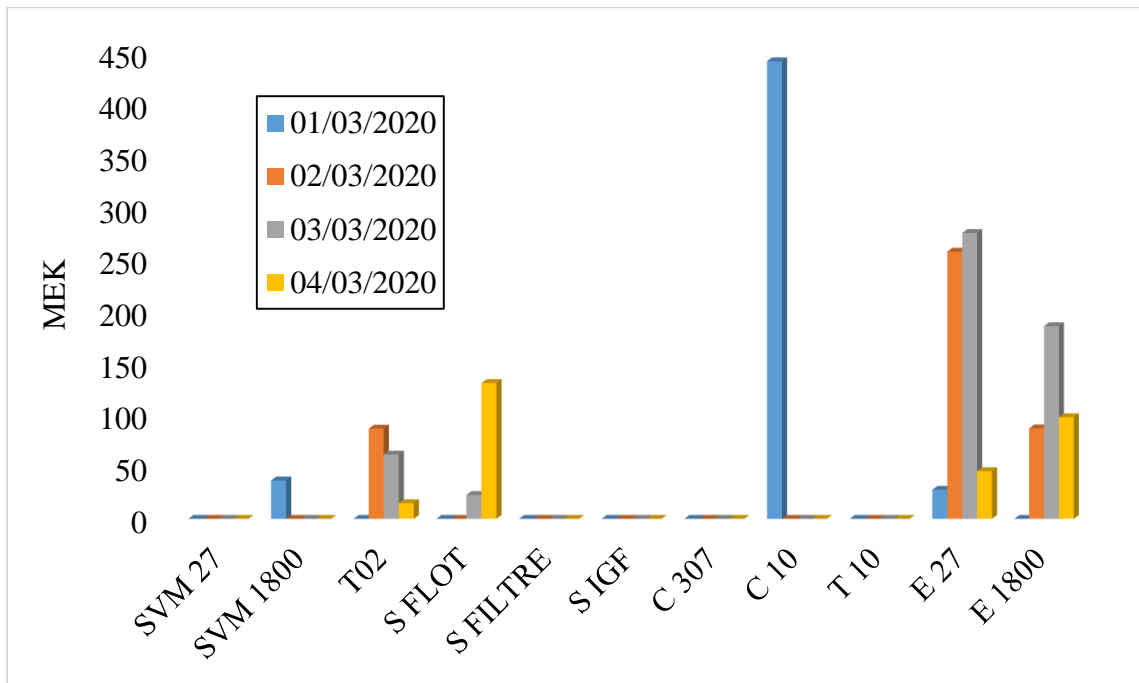


Figure IV.5 : Résultats d’analyse MEK Toluène.

Les résultats d’analyse du MEK Toluène au fil des jours et à différents points d’échantillonnage. Comme prévu à l’entrée de la STEP la teneur en MEK des rejets est élevée puis diminue au fur et à mesure avec chaque procédé jusqu’à la fin où les rejets sont conformes à la norme et peuvent être jetés vers mers sans qu’il y ait un risque de pollution.

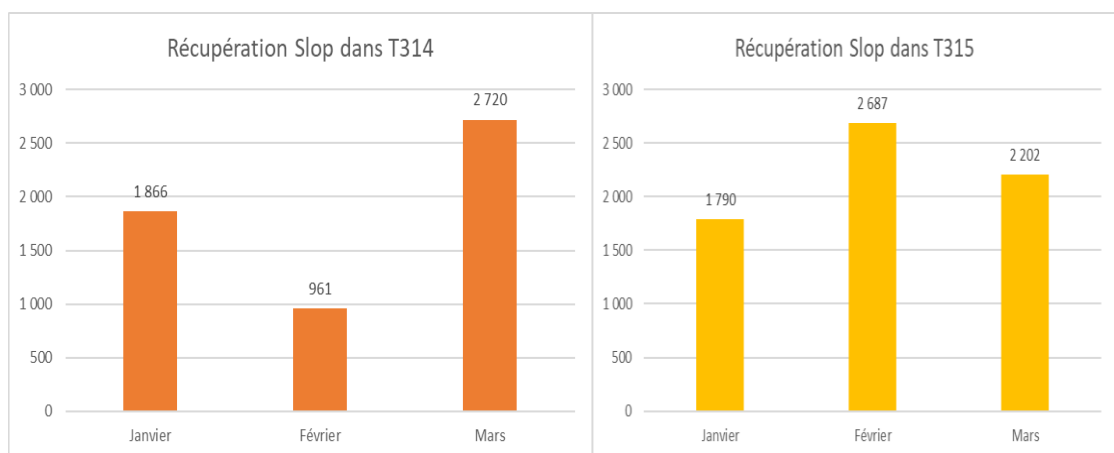


Figure IV.6 : Quantités de SLOP récupérées durant le 1^{er} Trimestre.

Les graphes ci-dessus montrent les quantités de slop récupérées dans les deux bacs de stockage ce qui montre la fiabilité de la station d'épuration.

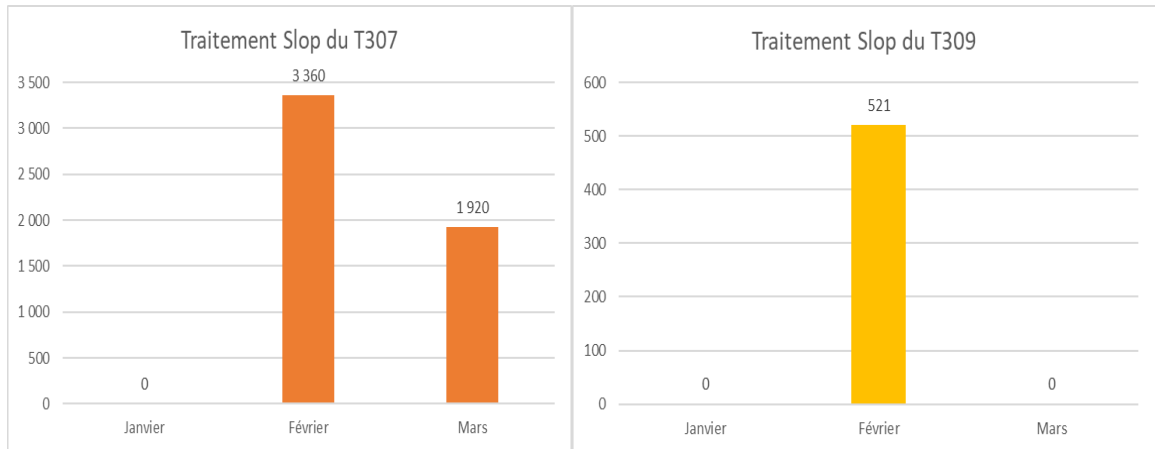


Figure IV.7 : Quantités de SLOP traitées durant le 1^{er} Trimestre.

Les graphes ci-dessus montrent les quantités de slop traité par la zone 27 et stocké dans les deux bacs ; en janvier il n'y a pas eu de traitement car la zone était dans l'arrêt annuel mais en février la zone 27 a traité tellement de slop (l'équivalent de deux mois) qu'un seul bac n'a pas suffi à stocker alors ils ont été obligés de disposer vers un autre bac qui est le T309. Et en mars tout est revenu dans l'ordre un seul bac a suffi largement pour stocker le slop traité.

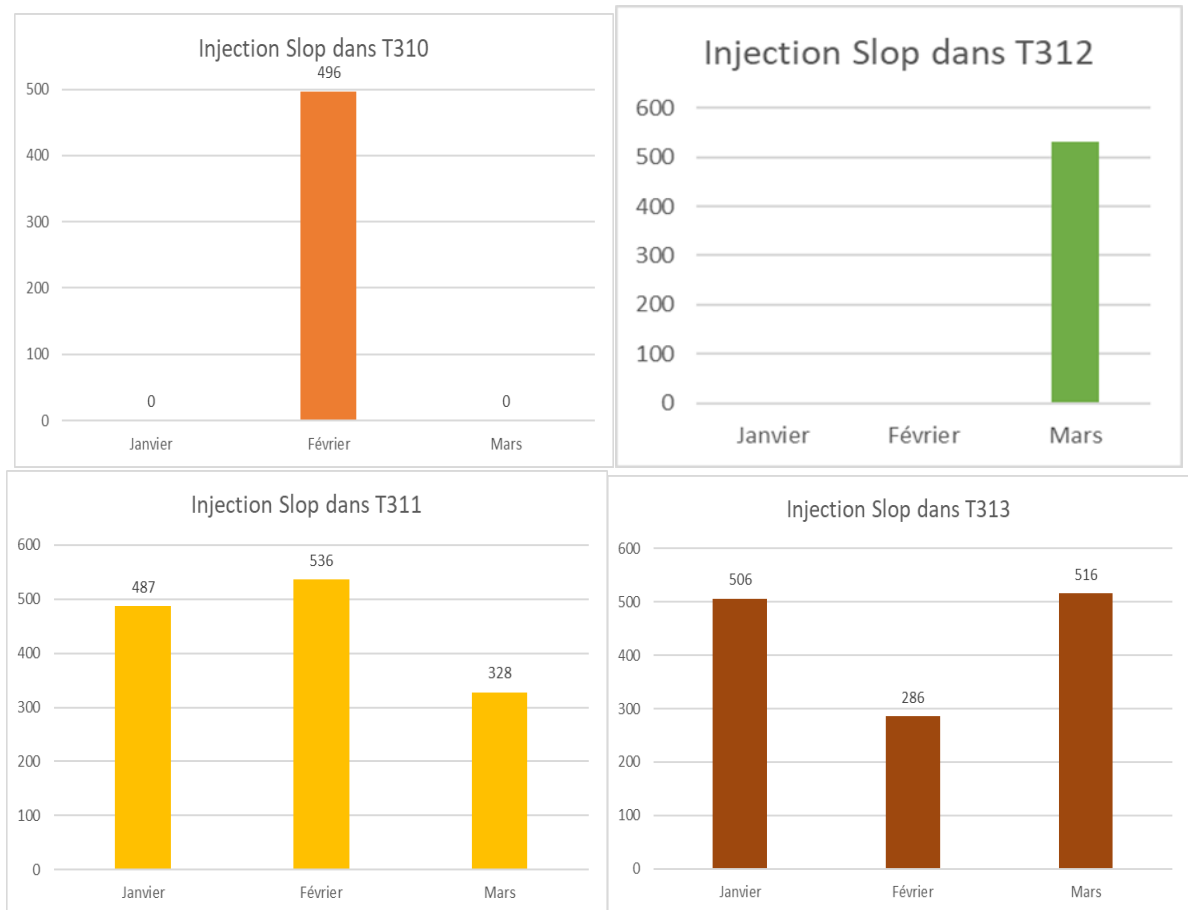


Figure IV.8 : Injection du SLOP dans les bacs de fuel.

Ces graphes montrent l'injection du SLOP dans les bacs de fuel ce qui approuve notre solution et qui soit bénéfique économiquement.

IV.3. Discussion des résultats

D'après les analyses, la plus importante pollution concerne les MES, la DCO et les hydrocarbures (HC). Les fluctuations des concentrations, sont dues à des opérations de purge effectuées avec des débits discontinus et à des fréquences irrégulières.

Plusieurs problèmes infectés sur le bon fonctionnement de l'IGF, de différents degrés d'importance, le rendement de l'efficacité de flottation n'a pas dépassé les 61% alors qu'il est supposé atteindre un rendement allant jusqu'à 95% ce faible rendement est peut-être dû à :

1. Le système de flottation est alimenté parfois avec des valeurs d'effluents trop élevés en hydrocarbures et dépassant les valeurs définies par le fournisseur (<300 ppm pour les hydrocarbures en émulsion).
2. La taille des particules solides a peut-être dépassé les 400 μ m, ce qui influe sur l'efficacité de flottation. Cependant, les très fines particules de dimension inférieure à 10-15 μ m, ont des difficultés à flotter à cause de leur faible énergie cinétique, insuffisante pour se placer à la surface des bulles.
3. Dose mal choisie de coagulant.
4. Plage de pH non adéquate pour ce type de coagulant qui est normalement entre 6 et 7 le non-respect de la valeur de pH augmente le temps de réaction qui ne doit pas dépasser 15s dans notre cas.

IV.4. Réponse à la problématique

Le fait de récupérer les hydrocarbures pour qu'ils ne soient pas rejetés vers mer, nous incitent à trouver des solutions pour consommer ce slop (hydrocarbures). Faute de quoi, on sera obligé d'arrêter la raffinerie à cause des bacs de slop pleins. Face à ce dilemme, ne pas polluer la mer et arrêter la raffinerie, on était contraint de trouver des solutions.

Les deux (2) solutions trouvées et qui ont portées leurs fruits du point de vue économique seront résumées ci-dessous :

1. **Injecter le slop en faible quantité avec le brut** qui sera traité pour ne pas engorger les colonnes et altérer les spécifications des produits soutirés. A noter que le slop est récupéré dans les 2 bacs T314 et T315, on laisse décanter suivi du drainage avant d'être transféré vers T307 et T309 puis envoyé à l'unité de distillation atmosphérique mélangé avec le brut.

L'avantage de cette solution est de stocker une quantité de brut suite à ce traitement de slop.

2. La deuxième solution réside dans **l'injection du slop dans le fuel à exporter**. Les essais au niveau de laboratoire ont donné les pourcentages suivants à respecter pour ne pas altérer les spécifications :
 - a- **58 % de BRA** (Brut Réduit Atmosphérique) issu de l'unité de distillation.
 - b- **37 % de fuel BTS** (Basse Teneur en Soufre) issu des unités de lubrifiants et stocké dans T305 et T306.
 - c- **3 % de fuel HTS** (Haute teneur en soufre) issu de l'unité fabrication des bitumes stocké dans T303 et T304.
 - d- Et **2 % de slop récupéré**

Conclusion générale

L'importance de la pollution des eaux exige de nos jours une épuration pour éviter que les effluents pollués ne provoquent une destruction totale des écosystèmes aquatiques. Pour cela, un suivi rigoureux des stations d'épuration des eaux usées industrielles afin de prévenir notre milieu aquatique qui est source alimentaire de l'homme.

L'épuration biologique constitue le cœur de l'unité d'épuration, ce cœur fonctionnera d'une façon optimale si et seulement si on garantit une alimentation adéquate en polluants pour leur bonne dégradation tout en préservant la vie des micro-organismes épuratoires, et cela n'est atteint que par une bonne épuration physico-chimique. Le procédé de flottation à gaz induit (IGF) a été conçu pour ce but.

L'épuration physicochimique par le procédé de flottation à gaz induit des effluents liquides de la raffinerie d'Arzew est très efficace et d'après nos calculs, nous avons estimé un rendement d'élimination de 61% pour les hydrocarbures et 79% pour les MES.

Perspectives

En perspectives à cette étude et pour pouvoir faire une étude complète sur le Système IGF, nous suggérons les points suivants :

- Analyses quantitatives et qualitatives des différents rejets.
- Avoir une connaissance sur la quantité réelle des eaux rejetées car l'estimation de la pollution globale dépend du débit de l'effluent quittant les différentes unités de la raffinerie. L'installation de débit mètre pour pouvoir quantifier à la source ces différents rejets.
- L'ajustement du pH peut assurer les conditions optimales de coagulation, dans notre cas le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium, la zone de pH adéquate pour ce coagulant est comprise entre 6 -7 ;
- Puisque les effluents de la raffinerie sont riches en colloïdes qui varient selon les concentrations en polluants, il est nécessaire de contrôler le dosage des produits

chimiques selon le débit et la qualité des rejets. Pour ce faire il y a toujours intérêt à déterminer expérimentalement au laboratoire, à la fois le pH et la dose de coagulant.

- L'augmentation des concentrations en MES doit être suivie d'une augmentation de la dose de coagulant.
- Assurer un bon conditionnement des colloïdes avec les réactifs chimiques.

Bibliographie

- [1] Document interne de la raffinerie d'Arzew, département des ressources Humaines, 1998.
- [2] N. Merair et A. Salmi. « Mémoire de fin d'études Master ». Faculté de chimie, USTO, 2014.
- [3] Journal officiel de la République Algérienne Démocratique. 2006. Norme de rejet.
- [4] Manuel opératoire Unité 27
- [5] Graeme Gillie s, Michael Kappl et Hans -Jargen Butt. « Direct measurements of particle bubble interactions ». *Advances in Colloid and Interface Science* (2005) 260-268.
- [6] HUANG Zhujun. « Efficacité de Capture dans les Procédés de Flottation » Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2009.
- [7] Vincent Sarrot. « Capture de fines particules par des inclusions fluides » Thèse de Doctorat, l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2006.
- [8] Mélanie Proulx. « Amélioration du rendement des particules grossières par la stratégie d'addition des réactifs dans un banc de flottation ». Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences. Département de Mines et Métallurgie faculté des sciences et génie université laval, 2000.
- [9] Anh V. Nguyen, Linh T. T. Tran et Jan D. Miller. « particle particle interaction” *Encyclopedia of surface and colloid science*», second edition, Taylor and Francis 2007.
- [10] K.W. Stockelliber; H.J.Schuze et A.Wenger « Metastable water film on hydrophobic silica surfaces » *Progre Collois polym Sci* (2001) 118; 11 – 16.
- [11] Yang, J.; Duan, J.; Fornasiero, D.; Ralston et J. Very. « Small bubble formation at the solid–water interface ». *J. Phys. Chem. B* 2003, 107 (25), 6139–6147.
- [12] STUMM M et J.J. MORGAN (1962) « Chemical aspects of coagulation». *American Water Works Association*. Mai. pp.514 -518.
- [13] Laetitia CITEAU. « Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires des sols contaminés ».Thèse de doctorat. L’Institut National d’Agronomie Paris-Grignon. 2004.
- [14] M.H.ERNEST. « Fundamental problems in statistical mechanics». Vol. VI. Edité par E. G. D. Cohen. Noeth Holland Publishing Company. Amsterdam. 1985
- [15] Amirtharajah, A., & O'melia, C. R. « Coagulation processes: destabilization, mixing, and flocculation». *MCGRAW-HILL, INC.,(USA)*. 1194, 1990.
- [16] Tchobanoglous et G. Soeder..« Water Quality». *Journal of Phycology*. 1990.

- [17] Jean Paul et Beaudry« Traitement des eaux». Les éditions le griffon d'argile. Collège d'enseignement général et professionnel de Saint-Laurent. (1984)
- [18] Pierre MOUCHET. Traitement des eaux avant utilisation. Matières particulaires. Technique d'ingénieur. G 1 170.
- [19] [http:// www.hydro-land.com](http://www.hydro-land.com) Québec. Canada .1984.
- [20] J.A. Kitchener, The froth flotation process: past, present and future */in brief, In: K.J. Ives (Ed.), The Scientific Basis of Flotation, NATO ASI Series no 75, 1984, pp. 3-51 (Chapter 1 and the other chapters).
- [21] Roshni Moosai 1, Richard A. Dawe a,* , Photographic observations showing spreading and non-spreading of oil on gas bubbles of relevance to gas flotation for oily wastewater cleanup Carlos GrattonibSeparation and Purification Technology 33 (2003) 303-314, 10 February 2003.
- [22] Méthode d'analyse et appareillage .Documentation de laboratoire de la raffinerie.

