

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem

قسم الكيمياء
Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

Thème

Etude de la pollution ammoniacale d'eau de
mer causée par le rejet industriel dans la zone côtière de
Bethioua. Complexe GL/1Z.

Présenter par : BESSEGHIR HAFSSA

Devant le jury composé de :

Président :Mr HARANE

Examineur :Mr BOURAADA

Encadreur : Mr AHMED BELHAKEM

DEDICACE

Je dédie ce travail

A mon père

A ma mère qui m'a encouragée à être ce que je suis

A ma chère sœur

A mon cher frère

A tous mes amis et collègues de complexe

GL/1Z et promotion analyses spectrale en chimie

Besseghir Hafssa

.Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force et la foi et de m'avoir permis d'arriver à ce stade.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier toutes celles et tous ceux qui ont participé à sa réalisation. Je remercie tout d'abord mon encadreur de mémoire, **Mr BELHAKEM AHMED**, qui a encadré ce travail avec beaucoup d'intérêt et d'optimisme. Je la remercie également pour la patience dont il a fait preuve lors des multiples discussions et pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour mes recherches et ses conseils éclairés au cours du développement de ce travail. J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur **Mr KHADIR AMMAR**, pour sa précieuse contribution, ses conseils fructueux et son aide afin d'effectuer ce travail dans le laboratoire de **GL/Z1**.

J'adresse mes vifs remerciements à **Mr HARANE** qui me fait un grand honneur en acceptant d'examiner mon travail lors de ma soutenance de mon mémoire de master entant que président de jury.

J'exprime toute ma reconnaissance à **Mr BOURAADA.**, de l'intérêt qu'elle porte à ce travail, en acceptant de l'examiner. Qu'elle soit assurée de ma profonde considération.

Je me vois dans l'obligation de les citer tous pour pérenniser leur souvenir dans ma mémoire. Merci donc à Mme **BENZAOUI Khaoula** et Mr **BENZOUAOUIA**.

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues de analyses spectrale en chimie sur tout **MILOUD MADANI** pour leur compréhension, leur gentillesse et leur esprit d'équipe.

Je remercie chaleureusement tous mes enseignants qui ont contribué à mon enseignement à l'université **LINES** .

Je remercie ma famille et surtout mes parents qui sont là depuis toujours et pour toujours au premier rang pour me soutenir quel que soit la décision ou choix que je fasse, dans les bons et moins bons moments sans oublier mon petit neveu **AYOUB** .

Merci à Dieu, qui me protège et m'aide dans les épreuves de la vie Je remercie tous ce qui m'ont aidée à réaliser ce travail de loin et de près. Vous qui lirez ce manuscrit ; grâce à vous je continuerai...

Liste des tableaux

Tableau N°01	:Composition chimique du gaz naturel	05
Tableau N°02	:Composition du MCR	11
Tableau N°03	: Composition de l'eau de mer	25
Tableau N°04	: Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement A	37
Tableau N°05	: Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement B.....	39
Tableau N°06	: Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement C	40
Tableau N°07	: Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement D	41
Tableau N°08	: Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement E	42
Tableau N°09	: Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement F	44
Tableau N°10	: Qualité de l'eau distillée à l'entrée du bac en service	45
Tableau N°11	:Qualité de l'eau distillée stockée dans bac en service	46

Liste des figures

Fig. N° 01	: Schéma général de procédé de liquéfaction	13
Fig. N° 02	: Organisation du complexe	14
Fig. N° 03	: Schéma représentatif d'un dessaleur MSF.....	20
Fig. N° 04	: Schéma représentatif d'un dessaleur type éjecto-compression.....	21
Fig. N° 05	: Teneur en sels dans l'eau de mer.....	25
Fig. N° 06	: Analyse de l'eau produite par l'unité dessalement A	38
Fig. N° 07	: Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement B.....	40
Fig. N° 08	: Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement C.....	41
Fig. N° 09	: Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement D.....	42
Fig. N° 10	: Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement E.....	43
Fig. N° 11	: Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement F.....	45
Fig. N° 12	: Analyse de l'eau distillée à l'entrée du bac.....	46
Fig. N° 13	: Qualité de l'eau distillée stockée dans bac en service	47

Liste des abréviations

GN : Gaz Naturel.

GNL : Gaz Naturel Liquéfier.

GL1/Z : Liquéfaction du Gaz Naturel Zone1.

GNT : Gaz Naturel Traité.

MSF: Multi Stage Flash (Distillation Multi Flash Simple Effet).

CCW : Water Cold Circuit.

ED : Eau Distillée.

EDM : Eau de Mer.

MEA : Mono Ethanol Amine.

MCR : Multi Composants Réfrigérants.

PV : Pression Valves.

Sommaire

Introduction générale	01
CHAPITRE I : Description du Complexe GL1/Z	
I. Généralité sur le gaz naturel	03
I.1. Les sources du gaz naturel	03
I.1.1. Origine des composants du gaz naturel	04
➤ Constituants hydrocarbures	04
• Gaz bactérien	04
• Gaz inorganique	04
• Gaz thermique	04
I.1.2. Les caractéristiques du gaz naturel	04
▪ La densité du gaz naturel	04
▪ Le pouvoir calorifique	05
I.1.3. Les différents types du gaz naturel	05
✓ Gaz sec	05
✓ Gaz humide	05
✓ Gaz à condensate	05
✓ Gaz associé	05
I.1.4. La composition chimique du gaz naturel	05
I.2. Historique du complexe GL1/Z	06
I.3. Description et Mission du complexe GL1/Z	06
I.3.1. Zone utilités	06
❖ Source d'énergie	06
Vapeur haute pression HP	06
▪ Vapeur basse pression BP	07
❖ Source de refroidissement	07
❖ Production d'électricité	07
❖ Unités de dessalement	07
❖ Production d'air comprimé	07
❖ Azote	07
I.3.2. Zone process	08
❖ Section décarbonatation	08
❖ Section déshydratation	09
❖ Section démercurisation	09
❖ Section pré-refroidissement	09
❖ Section séparation de la tour de lavage	09
❖ Déméthanisation	10
❖ Dééthanisation	10
❖ Dépropanisation	10
❖ Débutanisation	10
❖ Section liquéfaction	10
❖ Section Boucle Propane	11
❖ Section Boucle MCR	12
I.3.3. Zone terminal	13

CHAPITRE II : Réseau d'eau de mer dans le complexe GL/1Z et l'impact de l'ammoniac

II.1.Introduction.....	16
II.2.Le réseau de refroidissement à l'eau de mer.....	16
II.2.1.Traitement de l'eau de mer par NaClO.....	17
II.2.2.Description du procédé de l'électrochloration.....	17
II.2.3.Système de dosage de NaClO.....	18
II.2.4.Dosage continu et dosage de choc de l'hypochlorite de sodium.....	18
II.2.5 Analyse du chlore résiduel	18
II.3. Le réseau de dessalement de l'eau de mer et le réseau d'eau distillée.....	19
• Procédé MSF.....	19
• Procédé d'éjecto-compression	20
• Dégazage physique.....	22
• Dégazage chimique.....	22
II.4.Réseau d'eau de refroidissement en circuit fermé CCW.....	23
• Réseau des utilités.....	23
• Réseau de process	23
II.5.Refroidissement à l'eau de mer (zone de Production d'électricité).....	24
II.6.Caractéristiques des eaux de mer	24
II.7.Utilisation des eaux de mer.....	26
II.8.Généralités sur l'ion ammonium	26
II.8.1.Propriétés de l'ion Ammonium.....	26
II.8.2. Propriétés chimiques.....	27
II.9. Impact de l'ammonium sur la santé et l'environnement.....	28
II.9.1. Effets sur la santé.....	28
II.9.2. Effets sur l'environnement et le milieu industriel.....	28
CHAPITRE III : Procédures et techniques d'analyse	
III. Présentation du laboratoire.....	30
III.1.Introduction.....	30
III.2. Equipements du laboratoire	30

CHAPITRE IV : Pollution ammoniacale d'eau de mer de la zone GL/1Z

IV.1.Introduction	31
IV.2.Les résultats d'analyses de l'eau produite par les dessaleurs année 2016/2017	37
IV.3. Interprétation des analyses	48
Conclusion	49
Recommandations	50

Introduction générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les usines de GNL utilisent de l'eau de refroidissement, ainsi que l'eau distillée pour leurs différents procédés à une grande proportion, d'où l'utilité de les implanter à proximité d'une source d'eau abondante tel que les mers et les océans.

On définit la pollution de l'eau par la présence en quantité anormale d'agents chimiques ou biologiques dans le milieu aquatique, entraînant une altération de ce milieu de nature à mettre en danger la santé humaine, endommager les ressources alimentaires, biologiques, les écosystèmes et détériorer les biens matériels.

En outre, Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes, dans l'eau de mer sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer.

Parmi les substances causant la pollution de l'eau de mer, les ions ammonium. Cette pollution provenant de l'extérieur du complexe, probablement d'une autre usine, a engendré une perturbation des unités de dessalement ainsi que la perte de plusieurs m³ d'eau distillée, notant également que l'ion ammonium est un élément corrosif qui attaque les équipements des installations fabriquées en cupronickel Cu/Ni tel que les échangeurs de chaleur et les condenseurs à surface, d'où l'eau de mer circule dans la phase turbulente.

L'objectif de ce travail est l'étude du problème de contamination de l'eau de mer par les ions ammonium et cela dans le but de minimiser la consommation d'eau distillée et assurer la longévité des installations.

Pour remédier à ce problème et déterminer les causes empêchant l'atteinte d'une eau de la qualité désirée, nous avons fait une étude sur le fonctionnement des unités de dessalement.

Notre mémoire s'articule selon l'ordre suivant :

- Le premier chapitre se préoccupe dans la présentation du complexe GL/1Z et la description du procédé de liquéfaction du gaz naturel ainsi qu'une généralité sur le

Introduction générale

Gaz naturel

- Le deuxième chapitre s'intéresse à la description du réseau d'eau de mer dans le complexe GL/1Z et l'étude de la pollution par les ions ammonium.
- Le troisième chapitre détermine la présentation du laboratoire et les procédures des techniques d'analyses.
- Le quatrième chapitre présente l'étude expérimentale qui englobe les résultats et les interprétations.

Enfin, une conclusion générale de ce travail achèvera cette mémoire et une recommandation.

I. Généralité sur le gaz naturel

Le gaz naturel est un combustible fossile, il s'agit d'un mélange d'hydrocarbures trouvé naturellement sous forme gazeuse. C'est la deuxième source d'énergie la plus utilisée dans le monde après le pétrole et son usage s'est développé rapidement.

Pendant longtemps, le gaz naturel a été considéré comme un sous-produit du pétrole, il était brûlé à la torche sur de nombreux gisements.

Son développement a ensuite été très rapide, grâce à l'abondance de ses réserves, à leur répartition sensiblement plus équilibrée que celle des réserves pétrolières et à son excellente qualité pour le consommateur final.

Il est constitué essentiellement de méthane CH_4 et on peut trouver aussi des hydrocarbures plus lourds que le méthane (de C_2 à C_8), de l'humidité, du dioxyde de carbone CO_2 , de l'azote N_2 .

Le gaz naturel est inodore, incolore et sans saveur donc indétectable par les sens humains. L'odorat est une mesure de sécurité qui consiste à communiquer au gaz naturel une odeur caractéristique qui ne puisse être confondue avec aucune autre et qui soit détectable par tous. Cette odeur varie selon les pays, en France elle provient de l'addition de THT (Tétra Hydro Tyophène) $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$.

Il est connu surtout pour son usage domestique, le chauffage, cuisson et comme matière première dans l'industrie chimique, notamment pour la pétrochimie et le raffinage.

Il sert à la production d'électricité et le transport.

I. 1 Sources du gaz naturel

Le gaz naturel remplit les pores et les fractures des roches sédimentaires par les Profondeurs de la terre et des fonds marins. La partie d'une formation sédimentaire qui renferme le gaz naturel est souvent désignée sous les noms de "réservoir", " champ" ou "gisement".

Le gaz naturel existe partout dans le monde, seul ou associé à du pétrole brut. Il peut être piégé dans différents types de roches sédimentaires, notamment des grès, des carbonates, des filons couches de charbon et des lits de schistes argileux ou "shales" [1].

I.1.1 Origine des constituants du gaz naturel

➤ Constituants hydrocarbures

Il existe trois modes possibles pour la formation des hydrocarbures gazeux naturels :

- **Gaz bactérien**

Ce mode est dû à l'action de bactéries sur les débris organiques qui accumulent le sédiment, le gaz formé est appelé gaz bactérien ou organique.

- **Gaz inorganique**

Ce mode reste très secondaire. Les gaz volcaniques ou les sources hydrothermales contiennent parfois du méthane et les inclusions fluides des roches métamorphiques ou magmatiques renferment souvent des hydrocarbures légers, principalement du méthane.

- **Gaz thermique**

Au cours de l'évolution des sédimentaires, les sédiments sont portés à des températures et pressions croissantes, vont subir une dégradation thermique qui va donner à Cote des hydrocarbures une large gamme de composés non hydrocarbonés [1].

I.1.2. Caractéristiques du gaz naturel

➤ La densité du gaz naturel

En faisant l'hypothèse que dans les conditions de références considérées, une mole du gaz étudié occupe le même volume qu'une mole d'air, alors, elle est définie comme étant le rapport de sa masse molaire à celle de l'air dans les conditions normales de température et de pression.

□ Le pouvoir calorifique (PC)

C'est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une quantité unitaire du gaz, la combustion étant effectués à la pression atmosphérique et à une température [1].

Le pouvoir calorifique s'exprime en joules par mètre cube (J/m^3), il se divise en deux:

- Pouvoir calorifique supérieur (PCS)
- Pouvoir calorifique inférieur (PCI)

I.1.3. Différents types de gaz naturel

L'apparition d'une phase liquide dépend des conditions de température et de pression dans le réservoir et en surface, ce qui conduit à distinguer les types suivants :

- **Gaz sec** : ne forme pas de gaz liquide dans les conditions de production.
- **Gaz humide** : forme une phase liquide au cours de production dans les conditions de surface, sans qu'il y ait condensation rétrograde dans le gisement.
- **Gaz à condensât** : forme une phase liquide dans le réservoir lors de productions par condensation rétrograde.
- **Gaz associé** : Coexistant dans le réservoir avec une phase « huile ». Le gaz associé comprend le gaz de couverture et le gaz dissous [1].

I.1.4. Composition chimique du gaz naturel

Le gaz naturel ayant subi un prétraitement au niveau de HASSI-R'MEL, il arrive au complexe GL1/Z à une pression de **45 bars** et à une température de **25 à 30 °C**.

Tableau N°01 : Composition chimique du gaz naturel.

<i>Composants</i>		<i>% molaire</i>	<i>Variations estimée (%)</i>
N₂	Azote	5,80	± 0,20
He	Hélium	0,19	± 0,02
CO₂	Dioxyde de carbone	0,21	± 0,03
C₁	Méthane	83,00	± 0,30
C₂	Ethane	7,10	± 0,15
C₃	Propane	2,25	± 0,10
iC₄	Isobutane	0,40	± 0,07
nC₄	n-Butane	0,40	± 0,08
iC₅	Isopentane	0,12	± 0,03
nC₅	n-Pentane	0,15	± 0,04
C₆₊	Les essences	0,18	± 0,05
TOTAL		100,00	

I.2. Historique du complexe GL1/Z :

Le premier contrat, signé avec la société américaine El Paso en 1969, portant sur une quantité de 10 milliards de m³ de GNL par an pendant 25 ans, avait amené la SONATRACH à entreprendre à Béthioua la construction d'une importante usine de liquéfaction de gaz naturel, à savoir le complexe GL1/Z. Celui-ci a été finalement réalisé sur une superficie de 72 hectares, par la société américaine CHEMICO. La première pierre a été posée le 16 juin 1973 par le défunt président Houari Boumediene. Suite à la résiliation du contrat avec la dite société, SONATRACH avait alors fait appel à une autre entreprise d'engineering, Bechtel, pour poursuivre les travaux des constructions le 18 février 1976. La première production de cette usine a débuté au mois de février 1978[2].

I.3. Description et mission du complexe GL1/Z :

Le complexe GL1/Z un des fleurons de la technologie gazière, il s'étend sur une superficie de 72 hectares, situé à Bethioua à 8 Km à l'est de la ville d'Arzew, il comprend 06 trains de liquéfaction identiques fonctionnant en parallèle, une capacité de stockage de 300000m³ (03bacs de 100000 m³ chacun) stocké à la température - 162°C et à la pression atmosphérique.

Le complexe GL1/Z a pour mission de traiter le gaz naturel transporté par gazoduc en provenance des champs gaziers de HassiR'mel en gaz naturel liquéfié (GNL) avec possibilité d'extraction de la gazoline, ce GNL est ensuite transporté dans des méthaniers vers l'étranger. Il englobe trois zones essentielles à savoir :

I. 3.1.Zone utilités :

Le complexe est doté d'installations auxiliaires pour fournir dont le procédé à besoin et lui assurer une autonomie de fonctionnement :

- **Source d'énergie :**
- **Vapeur haute pression HP :**

Les vapeurs HP est utilisée pour l'entraînement des turbines des compresseurs, elle est produite par les chaudières process qui sont au nombre de 17 dont 05 reformées et 12

peuvent être mise en service de capacité chacune 115t/h de vapeurs à 62 bars et 442°C et par 06 chaudières de 400t/h et trois chaudières de 91t/h pour utilité.

- **Vapeur basse pression BP :**

Elle est obtenue après détente par des vannes PV et désurchauffée par des TV pour obtenir successivement 16.5 bars, 10.3 bars et 3.45 bars utilisés pour l'entraînement des turbopompes MEA, turbopompes d'huile et fuel gaz, des éjecteurs pour la création du vide au niveau des condenseurs à surface, épurateur MEA et rebouilleurs, ainsi qu'une chaudière de 51t/h à 27 bars.

- **Source de refroidissement :**

L'eau de mer est la source de refroidissement transportée par un ensemble de six (06) pompes de grande puissance de 35 000 m³/h.

- **Production d'électricité :**

La production d'électricité est assurée par trois (03) alternateurs entraînés par des turbines à vapeurs. Les turbo-alternateurs fournissent l'énergie de 18 MW par générateur plus un (01) branchement SONALGAZ

- **Unités de dessalement :**

L'eau distillée est utilisé essentiellement pour générer de la vapeur, ou comme réfrigérant dans les échangeurs et les condenseurs sensibles à la corrosion (CCW).

La production de l'eau distillée est assurée par six dessaleurs dont cinq (05) utilisent le procédé MSF et on utilise la compression de vapeur (typeTHA).

- **Production d'air comprimé :**

L'air instrument est utilisé pour l'alimentation des instruments de contrôle et les machines de régulation pneumatique, l'air de service est utilisé pour le nettoyage. Une fois comprimé l'air instrument subit un séchage en préalable cela pour éviter la corrosion des organes d'instrumentation, le besoin du complexe est 4600 m³/h, Cet air comprimé est assurée par un ensemble de cinq compresseurs centrifuges avec une pression de refoulement de 10 bars.

- **Azote :**

L'azote est utilisé sous forme de vapeur pour purger les circuits et pour certaines opérations de liquéfaction. Il est obtenu sous forme gazeuse ou liquide dans l'unité

d'azote à partir du fractionnement de l'air, il est liquéfié et stocké sous forme liquide[3].

I. 3.2.Zone de process :

Le principe de la liquéfaction du GN consiste à abaisser son enthalpie par réfrigération jusqu'à une température de stockage de -161°C . Basé sur ce principe, l'usine de liquéfaction du gaz naturel GL1/Z a été conçue pour assurer le transport du gaz naturel provenant de HassiR'mel sous forme liquide.

L'usine comprend six trains de process indépendants, fonctionnant en parallèle, le gaz naturel entrant dans chaque train doit être traité avant d'être liquéfié. Les composants du GN tels que le gaz carbonique, la vapeur d'eau et les hydrocarbures lourds ont tendance à se solidifier aux zones froides de l'usine à provoquant l'obstruction au niveau des tuyauteries de service, c'est pourquoi ces composants condensables sont d'abord éliminés dans une série d'unités de traitement avant que le GN ne puisse être liquéfié [4].

La liquéfaction d'un gaz n'est possible que si le gaz naturel traité, riche en constituants légers, est refroidi à une température inférieure à son point de rosée qui est fonction de sa pression.

En général pour liquéfier ce gaz, il faudrait le pré-refroidir, le refroidir et le condenser utilisant des réfrigérants vaporisables afin d'éliminer toute la chaleur.

Le procédé de liquéfaction est de type APCI (Air Product Chemical Incorporation) à fluide réfrigérant à composants multiples (MCR) pré-refroidi au propane. Chaque train est prévu pour produire l'équivalent de 8870 m^3 de GNL par jour.

Le gaz naturel arrive à une pression de 42 bars et à une température de 38°C et subit différents traitements à savoir :

• Section décarbonatation :

Le gaz d'alimentation à son entrée dans le train passe par un ballon séparateur où tous les hydrocarbures lourds en suspension sont récupérés et éliminés, et sous une pression de 40 bars et une température de 38°C le GN circule dans une colonne à 27 plateaux vers le haut en contre-courant avec la solution du mono-éthanol-amine (MEA) solution aqueuse à 15%, pour être débarrasser du CO_2 à une teneur inférieure à 90 ppm en tête de colonne, il sera acheminé ensuite vers la section de déshydratation .

Cette section comporte deux étapes importantes à savoir :

- L absorption.
- La régénération.

• **Section déshydratation :**

Cette section consiste à l'élimination de l'eau contenue dans le gaz naturel. Pour cela, il est fait usage de deux sécheurs à tamis moléculaires. Le gaz naturel entre dans l'échangeur ou il se refroidit au propane, puis il se dirige vers le ballon séparateur « A » la sortie du sécheur il existe des filtres servant à la récupération des particules solides.

• **Section démercurisation :**

La démercurisation est une opération importante dans le traitement du gaz naturel, Cette installation consiste à piéger le mercure (Hg) contenu dans le gaz et cela pour éviter que le mercure attaque particulièrement les équipements en aluminium (Al) comme le cas de l'échangeur principal de la section de liquéfaction. Le gaz sortant de cette section ne doit pas dépasser une concentration de 7 nano grammes de mercure.

• **Section pré-refroidissement :**

Avant d'introduire le gaz naturel dans la section de séparation de la tour de lavage, il subit un pré-refroidissement pour que sa température soit portée à (-34°C) dans les deux échangeurs. Ces équipements sont des échangeurs classiques sauf que leur isolation thermique compte énormément afin d'éviter les pertes frigorifiques. Le pré- refroidissement s'effectue à l'aide du propane comprimé à partir d'un turbocompresseur.

• **Section séparation de la tour de lavage :**

La séparation est une étape importante dans le cycle de liquéfaction du gaz naturel, après pré-refroidissement, le gaz est acheminé dans une tour de séparation. A ce stade la séparation est une distillation classique qui sépare le produit en deux phases bien distinctes : produits lourds et produits légers.

Le gaz entre dans la tour de lavage au niveau du 9^{ème} plateau où il aura une séparation entre phase légère et phase lourde par le reflux.

• Déméthanisation:

Les composés légers méthane en majorité sont séparés des hydrocarbures lourds et passent dans la colonne à contre courant par rapport à un débit de reflux continu cascasant le long des plateaux du déméthaniseur.

Les vapeurs de tête sont partiellement condensées dans un condenseur sous l'effet de réfrigérant puis séparées dans le ballon de reflux. Les vapeurs non condensées fournissent une source d'appoint en méthane alternative au système de compression de MCR (multi composant réfrigérant).

• Dééthanisation :

Le débit d'hydrocarbure lourd venant de la colonne de déméthanisation est à son tour fractionné dans le dééthaniseur à fin de produire essentiellement de l'éthane comme produit de tête. L'éthane obtenu sert d'appoint réfrigérant (MCR).

• Dépropanisation :

La colonne de dépropanisation est alimentée par un courant continu d'hydrocarbure venant de la colonne d'éthanisation. Cette section a pour but de produire du propane pour les appoints PCS et un appoint pour le circuit de réfrigération de propane.

• Débutanisation :

Les fractions lourdes de la colonne de dépropanisation constituent une alimentation pour la dernière colonne de distillation de la section de fractionnement. Le produit débutanisé du fond est refroidit puis envoyé vers le stockage dans la sphère de gazoline.

• Section liquéfaction :

Cette section représente la partie la plus importante du process du faite qu'elle permet de réaliser l'objectif principal du complexe qui consiste à liquéfier le gaz naturel et cela par l'usage d'un réfrigérant Multi-Composé MCR et sa composition est la suivante :

Tableau N° 02 : Composition du MCR.

<i>Composant du MCR</i>	<i>Pourcentage du composant</i>
Azote	3
Méthane	40
Ethane	54
Propane	3

Le gaz naturel traité (GNT), est alors prêt à être liquéfié à une température permettant son transport en méthanier à une pression voisine de la pression atmosphérique, donc le GNT est envoyé dans l'échangeur thermique principal, dont lequel il circule vers le haut en passant dans un faisceau de serpentins tubulaires où il est refroidi à (-148°C et 25Bars) par le réfrigérant mixte MCR qui s'écoule vers le bas du côté calandre de l'échangeur.

Le GNL est détendu à travers la vanne Joule Thomson jusqu'à (0.45Bars, -161°C) et envoyé ensuite dans le ballon de détente d'azote où la pression est 0.3 Bars.

Le GNL recueilli au fond du ballon est envoyé aux réservoirs de stockage par l'intermédiaire de la pompe GNL, la vapeur de détente composée d'Azote et de Méthane quitte le (G783) pour être utilisée comme réfrigérant, elle traverse l'échangeur du gaz de rejet afin de liquéfier un petit prélèvement du courant de GNT, la vapeur réchauffée (de -160°C à -45°C) est envoyée dans le compresseur de gaz combustible et le courant du GNT liquéfié (-159°C) à débit réduit est détendu dans le ballon.

• **Section Boucle Propane :**

Le compresseur de propane est une machine unique à trois étages de compression, le propane gazeux sous Basse Pression provenant du ballon d'aspiration premier étage : de (0.23Bars, -37°C) à (12Bars, 68°C) par le compresseur.

A l'admission du deuxième étage, il est rejoint par le propane gazeux Moyenne Pression (3.2Bars, -4°C) et à l'admission du troisième étage par le propane gazeux Haute Pression (6.9Bars, 18°C).

La vapeur de refoulement est d'abord refroidie dans le désurchauffeur par l'eau de mer jusqu'à 43°C, ensuite condensée dans le condenseur par l'eau de mer à contre courant jusqu'à 37°C.

Le propane liquide est recueilli dans l'accumulateur d'où il est envoyé dans le ballon d'aspiration troisième étage pour y être détendu à 6.9 Bars et 18°C, la vapeur est renvoyée à l'admission du troisième étage est le liquide et envoyé dans le ballon d'aspiration deuxième étage avant d'être détendu à 3.2Bars et -4°C, la vapeur est renvoyée à l'admission du deuxième étage et le liquide est envoyé dans le ballon d'aspiration premier-étage avant d'être détendu à 0.23Bars et -37°C.

• **Section Boucle MCR :**

Le MCR Basse Pression 1.7Bars et -34°C provenant du ballon d'aspiration 1ère étage est comprimé à 11Bars et 68°C par le compresseur MCR 1ère étage, puis dans le refroidisseur intermédiaire, recueilli dans le ballon d'aspiration du 2ème étage, comprimé une seconde fois à 44Bars et 133°C par le compresseur MCR 2ème étage, et refroidi à 32°C dans le refroidisseur secondaire (E512) par l'eau de mer.

Le MCR est refroidi à 42Bars et 0°C par le propane Moyenne Pression, ensuite à 40Bars et -33°C par du propane Basse Pression.

Les vapeurs du MCR sont séparées des composants lourds du MCR qui sont condensés dans le séparateur, les vapeurs et les liquides traversent l'échangeur principal dans des serpentins distincts.

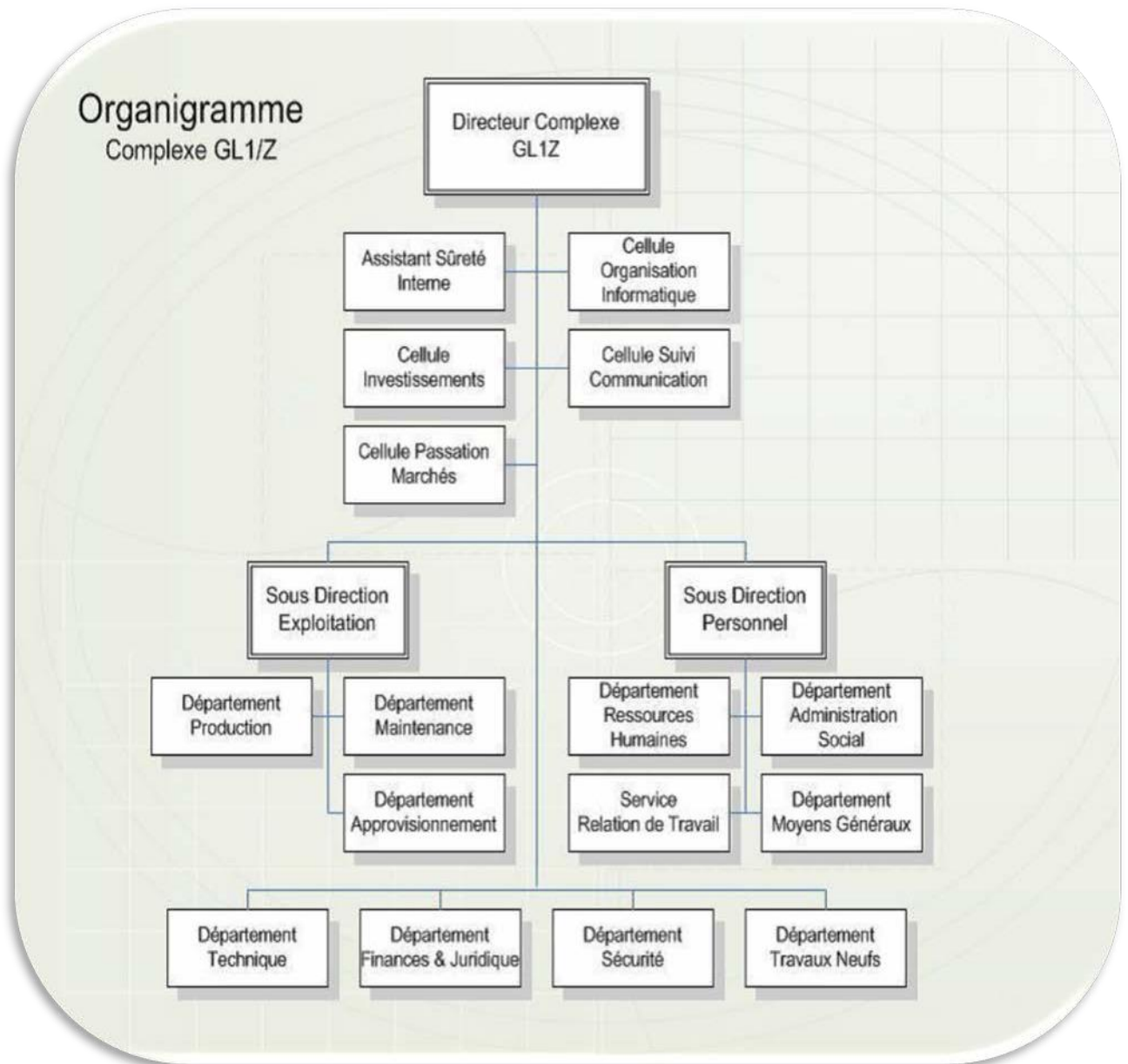


Figure N° 02 : Organisation du complexe.

Références bibliographiques

[1]:ROJEY, Alexandre « Le gaz naturel, production traitement transport ».27 Rue Ginoux – 75737 Paris cedex 15 : TECHNIP, **1994**.p.430 (L’Institut Français du Pétrole).

[2]:BENKHAOULA , Mohamed. Mémoire induction d’ingénieur, « Optimisation de la déshydratation et prolongation de la séquence de régénération aux niveaux de GNL1/Z», Ecole de Boumerdès UFR Gaz Engineering &Refining, GL/1Z,(**2007**).

[3]:SONATRACH GL1/Z, « Soft tableau process », Manuel opératoire,volume I & II, (**2009**).

[4]:SAFI, Noureddine.Mémoire induction d’ingénieur« Liquéfaction du gaz naturel», Ecole de Boumerdès, GL/1Z, (**2008**).

II.1.Introduction :

L'eau de mer de la Méditerranée est fournie par une station de pompage reliée au bassin de distribution d'eau de mer. Cette eau est utilisée pour les principales opérations de refroidissement de chaque unité de process et pour celles de la section des utilités. L'usine est absolument incapable de fonctionner sans eau de mer de refroidissement.

L'eau de mer qui a traversé l'ensemble de l'installation en absorbant la chaleur dégagée par les trains de process et par la zone des utilités est renvoyée dans un canal de rejet et retourne à la Méditerranée.

Plusieurs types de réseaux d'eau sont présent dans l'usine avec des utilisations diverses. Les réseaux d'eau et leurs auxiliaires comprennent:

- ❖ Le réseau de refroidissement à l'eau de mer.
- ❖ Le réseau de dessalement de l'eau de mer et le réseau d'eau distillée.
- ❖ Le réseau d'eau de refroidissement en circuit fermé pour les zone utilité et process.

II.2.Réseau de refroidissement à l'eau de mer [1]:

Le canal d'amenée d'eau de mer d'environ 400 m, dans la mer Méditerranée et il est divisé en quatre conduits distincts. Chacun de ces conduits est équipé de six tubulures d'entrée et, en vue d'empêcher l'arrivée de détritux de grande dimension dans le réseau, chaque tubulure est munie d'un filtre grossier et d'un système d'injection diffuseur de chlore. Les quatre conduits fournissent l'eau de mer au bassin de distribution qui alimente à la fois GNL 1 et GNL 2.

En partant du bassin, l'eau de mer traverse des grilles disposées à l'entrée des six baies d'aspiration, dont le but est de retenir les détritux apportés par l'eau de mer.

Après les grilles et juste avant les pompes sont disposés les filtres rotatifs 041- P-601 à 606 pour les pompes d'eau de mer principales et 041-P-610 pour les pompes situées dans la baie auxiliaire d'eau de refroidissement. Ces filtres rotatifs éliminent tous les détritux qui restaient dans l'eau de mer afin d'éviter l'endommagement des équipements nettoyé automatiquement. Six pompes d'eau de mer 041-J-601 à 606 (une pompe pour les utilités 041-J-615), alimentent en eau de refroidissement l'usine de

GNL et les utilités. Chaque pompe débite environ 34 000 m³/hr (148000 gallons/mn) à la pression effective de 3,45 bars (50 psi) dans une boîte de distribution d'eau de mer commune. L'eau de mer passe ensuite par des vannes d'isolement avant d'arriver à chaque train de process et aux utilités. Avant d'être utilisée, l'eau de mer doit subir des traitements visant à la rendre conforme aux normes d'utilisation industrielles.

II.2.1. Traitement de l'eau de mer par NaClO [2]:

La chloration de l'eau de mer est employée pour empêcher les incrustations marines. Bien que le chlore soit efficace dans son emploi, il y a certains risques associés avec l'emploi du chlore liquide ou gazeux. Tout en réalisant les mêmes résultats que le chlore, l'hypochlorite de sodium est relativement bénin pour le personnel, mais dans la forme concentrée il est volumineux, couteux et inconvenient à emmagasiner.

La solution idéale est d'employer un système qui produit l'hypochlorite de sodium sur place et qui l'ajoute directement dans le système d'eau de mer. Ceci est réalisé en utilisant le système électrolytique générateur d'hypochlorite de sodium.

Le système d'électrochloration CHLOROPAC consiste en deux composants principaux :

- ❖ Les ensembles de cellules génératrices
- ❖ Le système d'alimentation électrique.

II.2.2. Description du procédé de l'électrochloration :

Chaque unité d'électrochloration est conçue pour traiter 210 000 m³/hr d'eau de mer de refroidissement, soit le débit total des six pompes pour GL1/Z.

L'unité est aménagée en deux courants séparés doivent produire chacun 250 Kg d'hypochlorite de sodium. Un débit d'eau de mer de 334 m³/hr fourni à l'unité, se subdivise en 167 m³/hr pour chacun des deux générateurs 042-R-610/620 dans ce cas la pression de chacun est de 6.1 bars. Le générateur 042-R-610 R1 et R2 fournit l'hypochlorite de sodium pour GL1/Z et 042-R-620 R1 et R2 pour GL2/Z.

Pour chaque générateur le débit est ensuite divisé en trois courants, donnant environ 56 m³/hr pour chaque groupement de modules, chacun étant formé de 10 modules de 20 cellules génératrices.

Les cellules génératrices forment un système de canalisation à travers lesquelles passe l'eau de mer. L'alimentation électrique en courant continu passe à travers l'eau salée contenue dans les cellules pour produire de l'hypochlorite de sodium (NaClO) dont la concentration de la solution est de 1500 mg/l d'hypochlorite de sodium.

II.2.3 Système de dosage de NaClO :

Le traitement de l'eau de mer de refroidissement se fait en deux endroits distincts :

- ✓ A l'entrée des galeries : 24 diffuseurs assurent l'injection de NaClO , pour la protection des quatre canaux d'amenée.
- ✓ Les baies d'aspiration des pompes d'eau de mer : chaque baie d'aspiration est munie d'une ligne d'injection de NaClO , pour la protection des équipements en aval.

II.2.4. Dosage continu et dosage de choc de l'hypochlorite de sodium :

Un débit total de $280 \text{ m}^3/\text{hr}$ donné par deux pompes opérant chacune à $140 \text{ m}^3/\text{hr}$ assure le dosage continu pendant 3 heures et 40 minutes pendant cette période, une concentration de 2 mg/l est assurée.

L'unité produisant $334 \text{ m}^3/\text{hr}$, le débit de la solution de NaClO allant aux deux bacs pendant le dosage continu est de $54 \text{ m}^3/\text{hr}$.

Après 3 heures et 40 minutes, la capacité totale accumulée dans les deux réservoirs est de 200 m^3 de NaClO . A ce moment-là, les deux pompes de dosage de choc opérant chacune à $420 \text{ m}^3/\text{hr}$ pour un débit total de $840 \text{ m}^3/\text{hr}$ sont activées par LSH et les pompes de dosage continu s'arrêtent.

Le dosage de choc assure une concentration de NaClO dans l'eau de mer de 6 mg/l pendant 20 minutes.

II.2.5. Analyse du chlore résiduel :

Le chlore résiduel nous renseigne sur la qualité du traitement de l'eau de mer de refroidissement. Les points d'échantillonnages recommandés sont :

- ❖ Au niveau du bassin de décantation : 1 fois par semaine.
- ❖ Au niveau des bacs de produit NaClO : cette analyse nous renseigne sur le rendement de l'unité d'électrochloration et se fait 1 fois par semaine.

- ❖ Au niveau des baies d'aspiration des pompes d'eau de mer : cette analyse nous renseigne sur l'efficacité du système de distribution de l'hypochlorite de sodium et se fait 1 fois par semaine.
- ❖ A l'entrée du X-05-E-511 de chaque train : cette analyse nous permet de contrôler la concentration du chlore libre, qui ne doit pas dépasser 1 ppm maximum, car au-delà de cette concentration l'alliage cupronickel des tubes des échangeurs et des boîtes à eau de mer n'est pas à l'abri de la corrosion. Se fait 1 fois par semaine.
- ❖ A la sortie du X-03-E-313 de chaque train : cette analyse nous permet de contrôler la concentration du chlore libre dans l'eau de mer du canal de rejet, le chlore résiduel dans l'eau de mer de rejet doit être compris entre 0.1 et 0.3 ppm.

II.3. Réseau de dessalement de l'eau de mer et le réseau d'eau distillée [1]:

Le réseau d'eau distillée et de dessalement de l'eau de mer est situé dans la section des utilités de l'usine. La production d'eau distillée est assurée par six dessaleurs dont cinq utilisent le procédé MSF (**A, B, C, E, F**) et un utilise la compression de vapeur (Ejecto-compression **D**).

❖ Procédé MSF :

L'unité de dessalement d'eau de mer est constituée principalement d'un évaporateur à flash multiple MSF, constitué de 12 cellules allongées dans une configuration à deux passes, chaque passe comprend 06 cellules où s'effectue principalement le flash (séparation liquide vapeur) favorisé par la présence du vide crée par la batterie d'éjecteurs installée sur la partie supérieure du dessaleur

L'unité comporte aussi un condenseur incorporé servant au préchauffage de l'alimentation et à la condensation sur sa partie externe de l'eau distillée ainsi produite et un réchauffeur de saumure destiné à atteindre le gradient de température désiré de l'alimentation.

L'unité comporte aussi un ensemble de pompe servant à véhiculer les différents ¹liquides au sein de l'unité et des équipements auxiliaires qui sont destinés à l'injection des différents produits chimiques (l'anti-tarte et l'anti-mousse). On procède à la vaporisation en fournissant de l'énergie sous forme de chaleur. Et température varie entre 85°C et 95°C, et salinité de l'eau douce obtenue par ce procédé est inférieure à 100 mg/L.

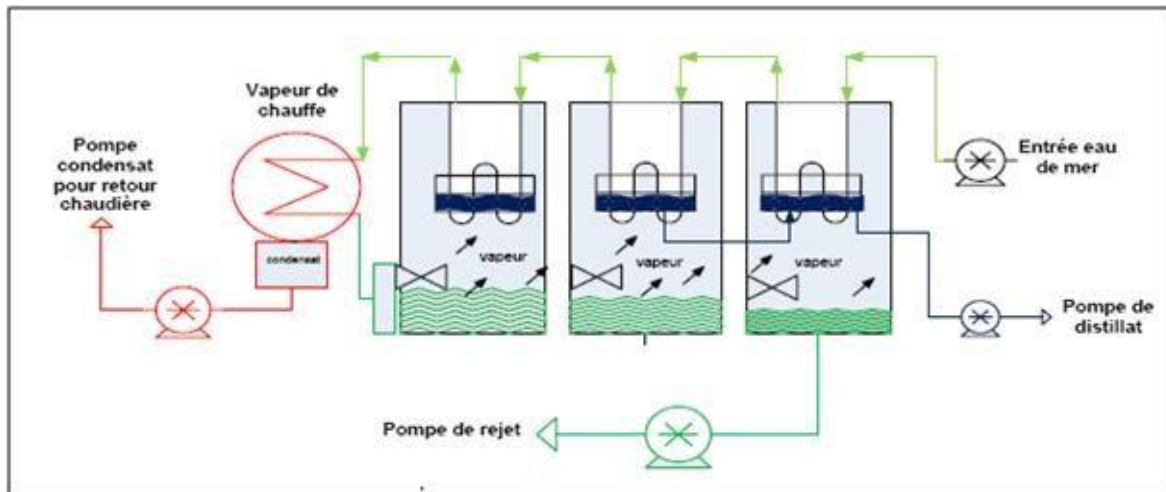


Figure N°03 : Schéma représentatif d'un dessaleur type MSF.

❖ Procédé d'éjecto-compression:

Ce procédé est basé sur le principe de l'évaporation sous pression réduite, d'une partie de l'eau de mer préchauffée à une température variant entre 70 et 80 °C.

Les évaporateurs multi-effets à tubes horizontaux arrosés sont les appareils les plus utilisés actuellement, dans ces appareils le fluide de chauffage s'écoule dans les tubes horizontaux tandis que l'eau de mer à évaporer est arrosée de façon à s'écouler sous forme de film le plus uniforme possible sur l'extérieur des tubes.

La vapeur produite dans la calandre est ensuite envoyée dans les tubes de l'effet suivant où elle cédera son énergie de condensation. Ces évaporateurs présentent un très bon coefficient d'échange grâce à l'écoulement en film de l'eau de mer. C'est la raison pour laquelle il remplace les anciennes conceptions[3].

Afin de limiter la consommation énergétique thermique, il est possible d'utiliser la compression mécanique de la vapeur. Après la compression la température de la vapeur augmente, cette vapeur peut être donc utilisée pour porter à ébullition l'eau de mer dans l'évaporateur où règne une pression plus faible.

La vapeur haute pression est ainsi condensée et se transforme en eau distillée liquide et le cycle se reproduit avec la vapeur produite par l'évaporation partielle de l'eau de mer. Il fournit une eau pure, coût énergétique moyen

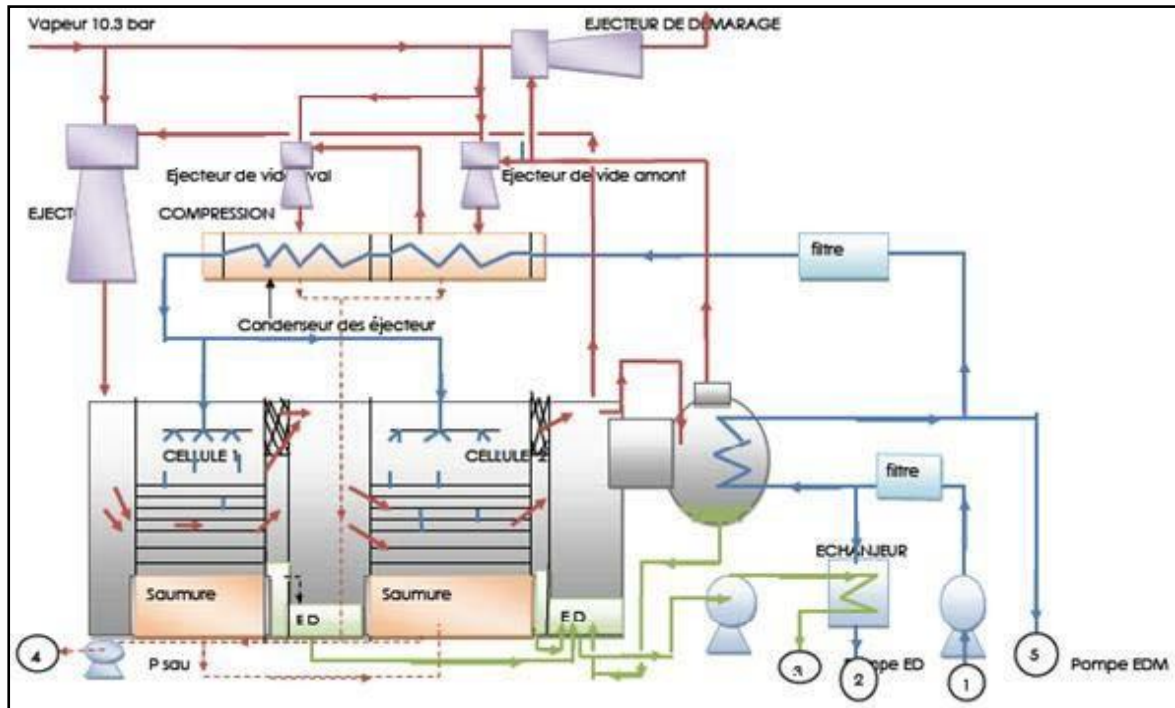


Figure N°04 : Schéma représentatif d'un dessaleur type éjecto-compression.

L'eau distillée produite par l'unité de dessalement à pH varie entre 6-8, conductivité qui doit être inférieure à $8 \mu\text{s/cm}$ et d'une teneur en chlorure et en ions ammonium qui ne doit pas dépasser 1 ppm. Un conductimètre CE-04096 est placée dans le tuyau d'aspiration de la pompe de produit.

S'il capte une haute conductivité dans le distillat ou si les conditions de débit excèdent la normale le distillat peut être déversé dans le canal de rejet de l'usine (vers l'égout). La saumure de l'unité est pompée vers le canal de rejet.

Le distillat est pompé vers les réservoirs de stockage d'eau distillée 052-I- 301/304 de capacité 2500 m^3 pour chacun. Un dispositif de fourniture d'azote est branché sur chaque réservoir et la pression est maintenue légèrement au-dessus de la pression atmosphérique pour empêcher le contact avec l'air. L'eau distillée aspiré par les pompes est distribuée aux six dégazeurs du process et au dégazeur des utilités.

La différence principale entre les dégazeurs du process et le dégazeur des utilités est que l'eau d'appoint allant aux dégazeurs du process rejoint les conduites de retour du condensat des turbines des utilités. Ce mélange, après être passé par une vanne de régulation de niveau, est admis dans les dégazeurs du process. Pour le dégazeur des utilités, la vanne de régulation de niveau est située sur la conduite d'appoint d'eau d'alimentation des chaudières et rejoint ensuite le retour du condensat des turbogénérateurs des utilités.

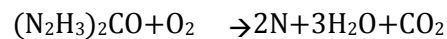
Pour raison de traiter l'eau d'alimentation des chaudières deux principales étapes de dégazage sont utilisées pour l'élimination de l'oxygène et les autres gaz dissout (CO₂, N₂) de l'eau d'alimentation à savoir :

- **Dégazage physique :**

L'eau d'alimentation des chaudières doit passer par un dégazeur thermique avant son admission dans la chaudière. Elle passe à travers des vannes de pulvérisation dans le dégazeur pour produire un film uniforme de vaporisation. Ce dernier est chauffé par la vapeur à une pression de 0,3 barg pour permettre la diminution de la solubilité des gaz qui seront entraînés avec la vapeur de chauffe vers l'atmosphère. Cette étape permet d'obtenir une teneur d'oxygène dissout dans l'eau sortant du dégazeur de 0,007 ppm.

- **Dégazage chimique :**

Pour éliminer toutes les traces d'oxygène maintenu après le dégazage physique, Il est procédé à un traitement chimique de l'eau d'alimentation de la chaudière. Ceci est assuré par l'injection du réducteur d'oxygène (ACCEPTA) à base de la molécule carbohydraide dans l'eau d'alimentation où il réagit directement avec l'oxygène selon l'équation suivant :



II.4. Réseau d'eau de refroidissement en circuit fermé CCW [1]:

L'eau de refroidissement du circuit fermé a pour but d'éliminer les excès de chaleur des équipements utilisateurs, de les préserver de toute détérioration due à la surchauffe. Cette élimination de chaleur permet aux équipements de fonctionner dans les limites des recommandations des constructeurs. Une panne du réseau fermé d'eau de refroidissement peut provoquer de la surchauffe et détériorer des équipements essentiels des réseaux des utilités et de process.

❖ Réseau des utilités :

Le circuit fermé d'eau de refroidissement comprend un réservoir tampon 050-G-333, deux pompes 050-J-375 et 050-J-376, deux échangeurs thermiques 050-E-332 et 050-E-333 et de toutes les tuyauteries qui s'y rapportent.

L'eau entre dans le circuit par le réservoir tampon en venant de la canalisation de retour du condensat allant des turbogénérateurs au dégazeur des utilités.

Le réservoir, toutes les canalisations d'eau de refroidissement, les échangeurs et les parties concernées de tous les équipements utilisateurs doivent être remplis d'eau avant de mettre en marche le circuit. On n'aura plus besoin par la suite que de petites quantités d'eau d'appoint. Une seconde canalisation d'arrivée au réservoir permettra d'utiliser l'eau potable venant du réseau de distribution d'eau potable comme eau d'appoint si l'alimentation en condensat fait défaut.

❖ Réseau de process :

Les circuits de refroidissement fermés sont situés dans les unités 200/400/600. Chaque système fournit 2 unités de processus et peut fournir aux chaudières Mitsubishi 400 T/hr par l'intermédiaire d'un en-tête commun. Deux pompes actionnées par moteur électrique sont fournies pour chaque système. Le fonctionnement normal a l'un en service avec l'autre en état d'alerte « standby ». Le refoulement des deux pompes, X20-J-370/371 entre les deux échangeurs de « plaque », X20-E-334/335 où il est refroidi par l'eau de mer du circuit d'alimentation de processus d'eau de mer.

L'eau de refroidissement retourne de nouveau aux canalisations d'aspiration de pompe. Sur l'en-tête de retour un tambour de montée subite, (X20-G-338) est fourni pour maintenir l'écoulement stable à l'aspiration de pompe. L'eau potable est ajouté

par l'intermédiaire de LV-X20-01 comme est nécessaire pour maintenir le niveau d'eau approprié dans le système.

II.5. Refroidissement à l'eau de mer (zone de Production d'électricité) [1]:

Le courant électrique primaire est produit à l'usine utilise trois (03) alternateurs synchrones refroidis eau-air totalement inclus électriques de machines. La charge prévue normale d'usine, avec tous les utilisateurs de vapeur et aucuns utilisateurs électriques disponibles sera allumée 30 MW. Normalement deux (02) alternateurs actionneront et auront une capacité normale de 36 MW.

La production d'énergie totale d'usine avec trois (03) unités sera allumée 54 MW. Les moteurs pour les alternateurs sont trois (03) turbines à vapeur 062 R 301T, 062 R 302T et 062 R 303T. Les turbines sont actionnées par la vapeur de 62 barg épuisant à partir des turbines dans trois (03) réfrigérants refroidis par eau de mer 060- E325, 060-E326 et 060-E-327, qui incluent un système de vide et des pompes condensat. Les unités chacune d'alternateur de turbine sont équipées d'un système d'huile de pression.

Le système d'huile inclut des pompes, des réfrigérants à huile, des filtres, console d'huile et toutes les alarmes et instrumentation nécessaires.

Comme le courant électrique produit par le composé, une quantité de courant électrique secondaire est importée de la grille nationale de SONELGAZ par l'intermédiaire d'une tension élevée (60 kilovolts, 50 hertz) capable de transmettre 20 MW.

II.6. Caractéristique des eaux de mer [1]:

La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels (chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates). La salinité moyenne des eaux des mers et océans est de 35 g/L; teneur en sels d'eau de mer

- ✓ 27,2 g/L de NaCl,
- ✓ 3,8 g/L de MgCl₂,
- ✓ 1,7 g/L de MgSO₄,
- ✓ 1,26 g/L de CaSO₄,
- ✓ 0,86 g/L de K₂SO₄.

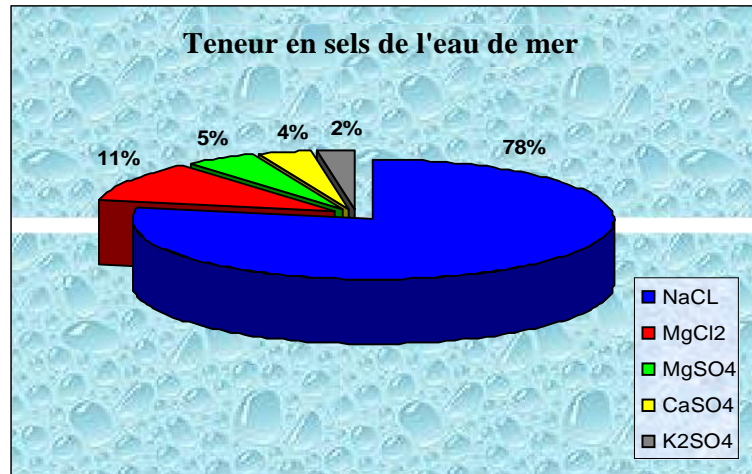


Figure N° 05 : Teneur en sels dans l'eau de mer.

Cette salinité peut être différente dans le cas de mers fermées :

Golfe Arabo-Persique : 36 à 39 g/L,

Mer Méditerranée : 36 à 39 g/L,

Mer Rouge : environ 40 g/L, Mer

Caspienne : 13 g/L,

Mer Morte : 270 g/L.

Le pH moyen des eaux de mer varie entre 7,5 et 8,4 : l'eau de mer est un milieu légèrement basique.

Le tableau ci-dessous regroupe les composants cationiques et anioniques et leurs concentrations en ppm dans l'eau de mer.

Tableau N° 03 : Composition de l'eau de mer :

<i>Anions</i>	<i>ppm</i>	<i>Cations</i>	<i>ppm</i>
Cl⁻	18980	Na⁺	10556,1
SO ₄ ⁻²	2646	Mg ²⁺	1272
HCO₃⁻	13970	Ca ²⁺	400,1
F ⁻	64,8	K ⁺	380
Br⁻	1,3	Sr ²⁺	13,3

II.7. Utilisation des eaux de mer:

Hors ses utilisations pour le dessalement, les eaux de mer sont aussi exploitées dans différents secteurs :

Domestique : pour les différents besoins de l'homme (Boissons, Sanitaires, lavages...).

Industriel : comme source d'énergie dans les centrales hydro-électriques et comme source froide dans le cycle thermodynamique des centrales thermiques classiques et nucléaires, échangeurs de chaleur et condenseurs à surface.

Agricole : pour l'irrigation des surfaces agricoles.

II.8. Généralité sur l'ion ammonium[4]:

II.8.1. Propriétés de l'ion Ammonium :

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion poly atomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation poly atomique).

Il est obtenu par protonation de l'ammoniac (NH_3) ; Il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniac ionisée.

II.8.2. Propriétés chimiques :

Formule brute NH_4^+

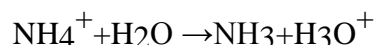
Masse molaire $18,0385 \pm 0,0005 \text{ g.mol}^{-1}$

22,35 %, N 77,65 %,

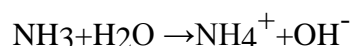
pK_a 9,25 à 25 °C

Dans l'ion ammonium, l'atome d'azote forme quatre liaisons covalentes (dont une liaison covalente de coordination), au lieu de trois comme dans l'ammoniac, formant une structure qui est iso-électronique (électroniquement semblable) à celle d'une molécule de méthane.

La mise en solution de NH_4^+ dans l'eau correspond à l'équation suivante :



Alors que la préparation d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium :

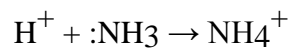


Ce sont des réactions acido-basique, d'où le couple acide/base suivant : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. Ce couple a une constante d'acidité ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-10}$). On dit donc que la constante de dissociation acide de NH_4^+ ($\text{p}K_a=9,25$).

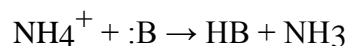
Dans l'eau, l'ammoniac se dissocie partiellement et forme une solution ionique qui conduit l'électricité. Si on travaille avec de la vapeur d'ammoniac, elle peut réagir avec HCl pour former le complexe $\text{NH}_4^+ / \text{Cl}^-$.

L'ammonium forme souvent un sel avec un anion. La plupart des sels d'ammonium sont solubles dans l'eau.

L'ion ammonium est généré par la réaction de l'ammoniaque (une base faible) avec un acide de Brønsted (donneurs de protons) :



L'ion ammonium est un acide conjugué relativement fort, qui réagit avec les bases de Brønsted pour revenir à l'état de molécule d'ammoniac non chargé



Le taux d'ammoniac converti en ion ammonium dépend du pH de la solution. Si le pH est bas (c'est-à-dire il y a une forte concentration en ions hydronium), les changements s'équilibrent en produisant une plus grande conversion d'ammoniac (par protonation) en ions ammonium. Si au contraire le pH est élevé (la concentration en ions hydronium est faible).

L'équilibre est obtenu avec captage de protons de l'ion ammonium par les ions hydroxyde, générant de l'ammoniac.

Les cations ammonium ressemblent à des ions de métal alcalin tels que ceux du sodium, Na^+ , ou du potassium, K^+ , et peuvent être trouvée dans des sels comme le bicarbonate d'ammonium, chlorure d'ammonium ou nitrate d'ammonium.

La plupart des sels d'ammonium simples sont très solubles dans l'eau. Ces ions ammoniums ont une grande importance en chimie car :

- Ils sont des porteurs de charges positives à l'intérieur de molécules organiques et sont utiles dans des applications comme les résines échangeuses d'ions.

- Le sulfate d'ammonium est un des engrais chimiques qui ont permis l'agriculture industrielle.
- Les ions ammonium peuvent se dissoudre dans le mercure pour former un amalgame (un alliage).

II.9. Impact de l'ammonium sur la santé et l'environnement [4] :

Les normes de l'UE autorisent 0,5mg/L d'ammonium dans l'eau.

L'ammonium dans l'eau traduit habituellement un processus de dégradation incomplet de la matière organique. L'ammonium provient de la réaction de minéraux contenant du fer avec des nitrates. C'est donc un excellent indicateur de la pollution de l'eau par des rejets organiques d'origine agricole, domestique ou industriel.

II.9.1. Effets sur la santé :

NH_4^+ n'est pas très toxique. Ces effets directs sur la santé sont encore assez méconnus, l'ammonium est le plus fréquemment rencontré sous forme de chlorure d'ammonium. Cette substance n'est pas réellement dangereuse pour la santé. Néanmoins son inhalation peut provoquer des toux, son contact avec la peau ou les yeux des rougeurs, son ingestion des nausées, des maux de gorge, des vomissements.

Aussi en cas d'inhalation il est préférable de rester à l'air frais au repos et de consulter un médecin. En cas de contact avec la peau ou les yeux il faut rincer abondamment avec de l'eau. En cas d'inhalation il faut boire de l'eau abondamment et consulter un médecin.

II.9.2. Effets sur l'environnement et le milieu industriel :

L'ammonium est lui-même peu toxique mais il peut provoquer plusieurs problèmes tels que la corrosion des conduites, la reviviscence bactérienne à l'intérieur de celles-ci, la diminution de l'efficacité du traitement au chlore et le développement des microorganismes responsables de saveurs et d'odeurs désagréables. Au niveau du milieu naturel, sur les plantes, cela entraîne un déséquilibre dans leur alimentation et augmente leur fragilité vis-à-vis d'autres facteurs secondaires de stress. Suivant les caractéristiques physico-chimiques des sols et des eaux cela peut déboucher, soit sur un enrichissement en azote, soit sur une acidification avec disparition de la faune et de la flore dans les cas extrêmes.

Références bibliographiques

[1]:M.BOUZIANE. Soft manuel d'exploitation des unités de dessalement d'eau de mer du MSF. Manuel opératoire utilités et process, volume I & II, GL/1Z, Béthioua, (2008).

[2]:A.MADOURI et A.MISSOUM. Philosophie du dosage de la solution d'hypochlorite de sodium en fonction d'eau de mer, GL/1Z, Béthioua, (2003).p22-24.

[3]:Soft process dessaleur éjecto-compresseur, GL/1Z, Béthioua, (2004).

[4]:L.IDRISSI. Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions ortho phosphates nitrites, nitrates et ammonium. Thèse de doctorat d'état. Université MOHAMED V- AGDAL. RABAT, faculté des sciences, (2006).

La présence des ions ammonium dans l'eau de mer notamment dans l'eau distillée produite induit :

Le manque à produire considérable d'eau dessalée car l'eau contaminée est rejetée vers égout suite aux alarmes de haute conductivité dans les dessaleurs. La surconsommation d'eau distillée suit un appoint très important provenant de KAHRAMA.

Un taux élevé en ions ammonium provoque à long terme la corrosion des installations en alliage à base de **Cu/Ni** et par conséquent les percement des tubes des échangeurs et des condenseurs à surface qui engendrent un manque à produire lors des arrêts des trains pour réparation.

III. Présentation du laboratoire :

III.1.Introduction :

Le laboratoire est une localité de contrôle très spécialisé du complexe qui possède de ce fait une indépendance technique.

La plus grande part de l'activité du laboratoire de contrôle est donc consacrée à des analyses de routine, planifiées, portant sur la quasi-totalité des produits et matières en circulation dans le process et dont les services production ont un besoin essentiel pour assurer leur mission quotidienne. C'est notamment lui qui certifie la qualité des produits finis avant expédition.

Le laboratoire réalise des essais et des analyses à la demande, en prestations de service aux autres services et département du complexe : analyses de confirmation, réception de produits approvisionnés, essais spéciaux pour les études.

Il peut aussi participer de façon importante à des études ou des essais d'optimisation dont les paramètres essentiels sont des caractéristiques physiques ou chimiques de produits.

La finalité du contrôle est d'assurer que l'exploitation des installations est conforme aux spécifications approuvées et à la réglementation en vigueur.

C'est en effet cette conformité de l'exploitation qui permet de garantir que :

- Les équipements sont préservés ;
- La qualité des opérations est assurée ;
- La qualité des produits fabriqués est satisfaisante.

III.2. Equipements du laboratoire :

- Spectrophotomètre
- pH-mètre
- Conductimètre

III.3. Description des différentes tâches du laboratoire :

Analyse de routines :

Analyse des eaux :

- pH-mètre.
- Conductivité.
- Dosage des chlorures.
- Dosage de l'ammoniaque.

✓ **Mesure de la conductivité :**

But

Cette méthode couvre les mesures de la conductivité électrique de l'eau. C'est une méthode approximative pour la détermination des électrolytes dissous dans les eaux d'alimentation des chaudières, eaux de chaudière et eaux de refroidissement.

Définition

Le terme de conductivité électrique dans cette méthode est défini en accord avec les définitions de l'ASTM D- 1129. La conductivité électrique est la réciproque de la résistance mesurée entre les faces opposées d'un centimètre cube d'une solution

aqueuse à une température spécifique. La conductivité peut être exprimée en micro ohm par centimètre à température T ou en siemens.

Procédure de détermination de la conductivité

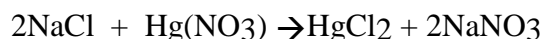
- Rincer la cellule avec de l'eau distillée avant chaque utilisation
- Lire la valeur de la conductivité directement sur le cadran de l'appareil
- En cas de correction de la valeur de la conductivité, multiplier cette dernière par le facteur calculé.

Après chaque utilisation, rincer l'électrode et le bécher avec l'eau distillée

✓ Dosage des chlorures :

Principe :

La méthode est basée sur la fixation des ions Cl^- par ions Hg^{++} en un sel peu dissocié, HgCl_2 . Au cours de ce phénomène, on procède au titrage par une solution de nitrate de mercure (II), la réaction est la suivante :



On procède au titrage en présence de diphénylcarbazonne qui sert d'indicateur et qui forme avec les ions Hg^{++} un précipité bleu intense.

Mode opératoire :

Prélever 100 ml, d'eau à analyser dans un erlenmeyer de 250 ml ajouter 1 ml d'acide nitrique. Ajouter 2 à 3 gouttes de diphénylcarbazonne (obtient de couleur jaune).

Remplir la burette de précision de 50 ml avec la solution de nitrate mercurique 0.0141 N, ajusté à zéro. Verser lentement le nitrate mercurique dans la solution jusqu'à ce que l'on obtienne une coloration bleu-violet.

Analyse spéciale :

Selon la demande par exemple : analyse de l'ammoniac.

❖ Dosage de l'ammoniaque :

📖 Principe :

A un volume d'échantillon d'eau on ajoute 1 cc du réactif NESSLER, l'échantillon est placé dans la cellule d'un spectrophotomètre dans lequel on mesure l'absorbance. La valeur obtenue est reportée sur une courbe étalon qui permet de déterminer la concentration en ammoniaque.

📖 Mode opératoire :

- ✚ Prélever 25 ml de l'échantillon à analyser.
- ✚ Ajouter 1 ml du réactif Nessler formule brute (K_2HgI_4).
- ✚ Laisser reposer 10 minutes.
- ✚ Faire passer au spectrophotomètre à 425 nm, en utilisant au préalable l'eau distillée comme blanc.
- ✚ Lire sur la courbe d'étalonnage la teneur en mg/L en NH_3 .
- ✚ Lire les absorbances sur spectrophotomètre.

III.4.Méthode d'analyse des ions ammonium au niveau du laboratoire[1] :

A un volume d'échantillon d'eau on ajoute 1 ml du réactif NESSLER, l'échantillon est placé dans la cellule d'un spectrophotomètre dans lequel on mesure l'absorbance. La valeur obtenue est reportée sur une courbe d'étalonnage qui permet de déterminer la concentration en ammoniaque.

III.5.Méthodes d'élimination des ions ammonium [2]:

L'élimination des ions ammonium peut se faire par :

1. Echange d'ions : l'emploi de résines échangeuses d'ions (zéolithe ou cliloptilolite), étant coûteux mais fourni une eau de très bonne qualité.

2. L'oxydation par le chlore : efficace mais ayant l'inconvénient de former des sous-produits indésirables peuvent être éliminé par passage sur un filtre à charbon actif.

3. Nitrification (Filtration biologique) : l'élimination biologique fait l'objet d'un certain développement. La nitrification biologique consiste en un développement de bactéries nitrifiantes sur un lit filtrant (filtre à sable ou à charbon) et se déroule en deux temps :

- Nitritation : oxydation des ions ammonium en nitrites ;
- Nitratation : oxydation des nitrites en nitrate

4. Stripping : Le stripping correspond à l'entraînement de gaz ou produits volatils dissous dans l'eau par l'action d'un autre gaz, en réalisant une désorption. Le stripping est efficace que dans une zone de pH bien déterminée, pouvant se situer fort loin de la neutralité, concerne les produits soufrés (hydrogène sulfuré H_2S , gaz sulfureux, les sulfures...), azotés (ammoniac dissous NH_3 , ions ammonium) et certaines matières organiques à caractère volatil (solvants, phénols, alcools...).

Références bibliographiques

[1] : Soft manuel laboratoire GL/1Z, (2010).

[2] :L.IDRISSI.Etude et développement de nouvelles méthodes électrochimiques pour la détermination des ions ortho phosphates nitrites, nitrates et ammonium. Thèse de doctorat d'état. Université MOHAMED V- AGDAL. RABAT, faculté des sciences, (2006).

IV.1.Introduction :

Le développement de nouvelles techniques d'analyses et de contrôle de l'ammoniac NH_3 dans l'eau est important car cette espèce est considérée parmi les substances indésirables par l'OMS. On peut déterminer la quantité d'ammoniac et d'ammonium dans l'eau au moyen de diverses méthodes :

1-Méthode spectrophotométriques.

2-Méthode enzymatiques.

3-Méthodes électrochimiques.

La contamination de l'eau de mer par les ions ammonium provoque une augmentation considérable de la conductivité de l'eau distillée produite par les unités de dessalement enregistrée par les analyseurs en ligne.

Ci-dessous une historique concernant la situation dans le complexe GL1/Z lors de la contamination de l'eau de mer par les ions ammonium et suivi par des actions réalisées pour rétablir la situation.

Ce cas de contamination a été mis en évidence pour pallier aux autres cas précédemment vécu et pour suivre de près l'influence des ions ammonium sur la qualité de l'eau produite.

Cas du 18 Janvier 2017:

- ❖ Lors de la contamination par les ions ammonium, la totalité de la production d'eau dessalée du complexe environ 221 m^3 est mise à l'égout automatiquement jusqu'à la confirmation par les analyses au niveau du laboratoire pour la redire vers stockage avec des taux élevés en ions ammonium en augmentant le point consigne de tous les dessaleurs.
- ❖ Nous tenons à signaler aussi que pendant la mise à l'égout de notre production d'eau dessalée le complexe s'approvisionne en eau dessalée de KAHRAMA pour faire fonctionner ces installations (stockage dans le bac I-305 avant utilisation).
- ❖ Utilisation de l'eau de KAHRAMA pour dilution de l'eau du bac contaminé (bac en service).
- ❖ Les analyses de l'eau de KAHRAMA montrent une teneur considérable en ion ammonium (0,5 ppm)

- ❖ Vérification des analyses du bac en service chaque 1 heure ou moins.
- ❖ Aussi l'entraînement des ions ammonium avec la vapeur condensé dans les condenseurs à surface jusqu'à 0,7 ppm.

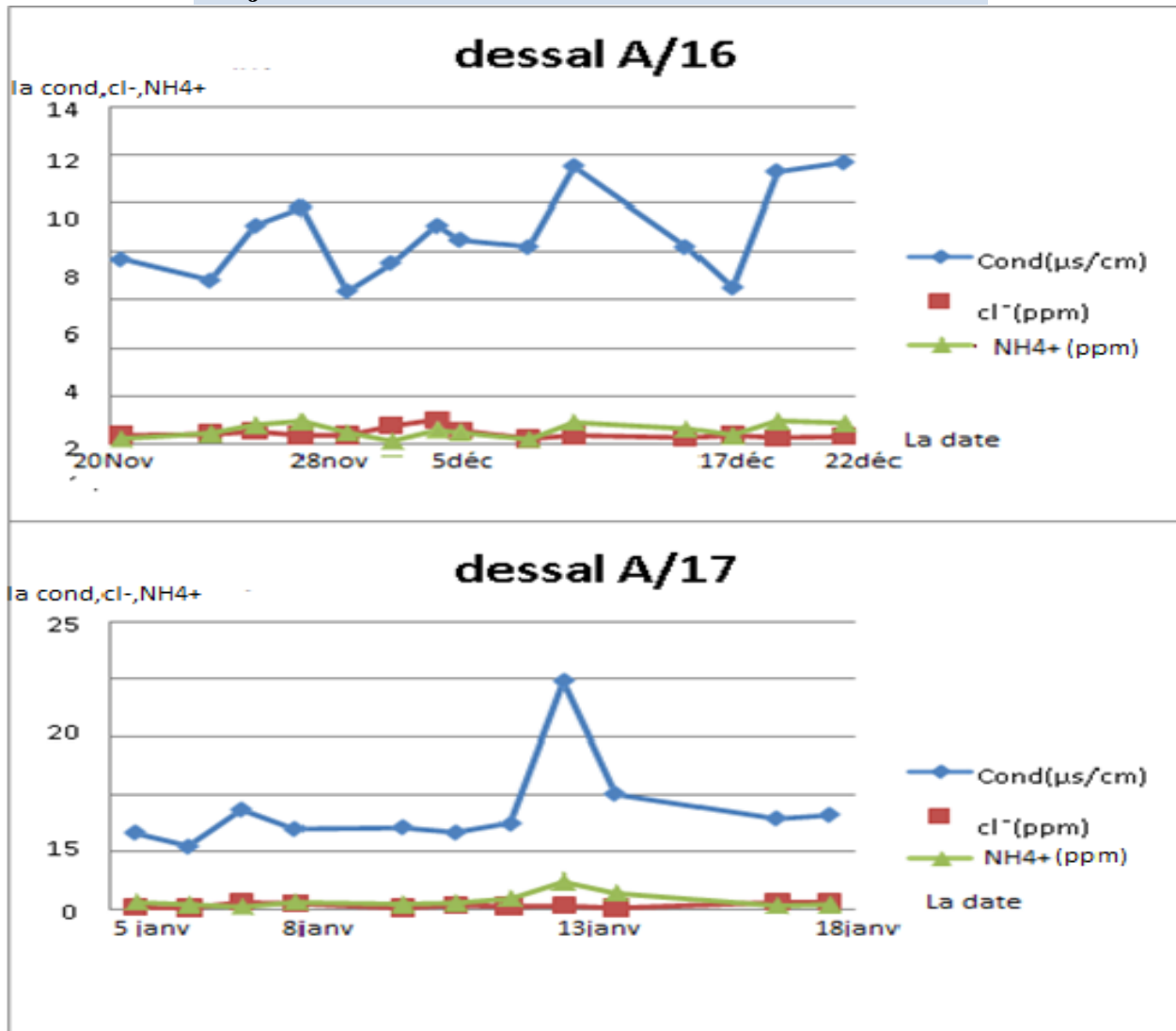
IV.2. Résultats d'analyses du laboratoire année 2016/2017:

Les analyses effectuées par le service laboratoire sur l'eau produite par les six dessaleurs, bac et entrée bac de stockage d'eau distillé sont données respectivement dans les tableaux suivants :

Tableau N°04 : Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement A

<i>Date</i>	<i>Cond(μs/cm)</i>	<i>Cl⁻(ppm)</i>	<i>NH₄⁺(ppm)</i>
20-nov	7,7	0,35	0,20
24-nov	6,8	0,40	0,44
26-nov	9,1	0,50	0,79
28-nov	9,8	0,35	0,92
30-nov	6,3	0,35	0,45
02-déc	7,5	0,75	0,10
04-déc	9,1	1,00	0,56
05-déc	8,5	0,55	0,46
08-déc	8,2	0,20	0,18
10-déc	11,5	0,35	0,89
15-déc	8,2	0,25	0,61
17-déc	6,5	0,35	0,35
19-déc	11,3	0,25	0,95
22-déc	11,7	0,30	0,85
05-janv	6,6	0,25	0,70
06-janv	5,5	0,20	0,50
07-janv	8,7	0,70	0,30
08-janv	7	0,60	0,70
10-janv	7,1	0,20	0,53
11-janv	6,7	0,45	0,64

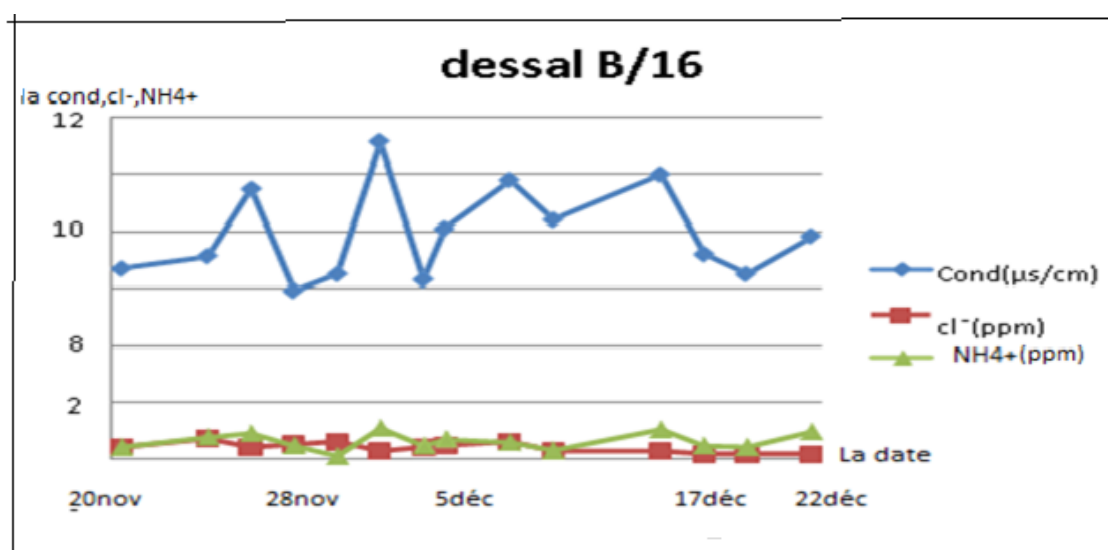
12-janv	7,5	0,35	1,00
13-janv	19,8	0,40	2,48
14-janv	10	0,20	1,50
17-janv	7,9	0,70	0,38
18-janv	8,2	0,70	0,50



FigureN° 06 : Analyse de l'eau produite par l'unité dessalement A

Tableau N°05 : Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement B

<i>Date</i>	<i>Cond(μs/cm)</i>	<i>Cl⁻(ppm)</i>	<i>NH₄⁺(ppm)</i>
20-nov	6,7	0,45	0,46
24-nov	7,1	0,75	0,81
26-nov	9,5	0,45	0,94
28-nov	5,9	0,55	0,50
30-nov	6,5	0,65	0,13
02-déc	11,1	0,30	1,13
04-déc	6,3	0,45	0,50
05-déc	8,1	0,50	0,73
08-déc	9,8	0,65	0,61
10-déc	8,4	0,30	0,34
15-déc	10	0,30	1,08
17-déc	7,2	0,20	0,50
19-déc	6,5	0,20	0,46
22-déc	7,8	0,20	1,00
05-janv	11,3	0,25	0,95
06-janv	9,2	0,30	1,06
07-janv	6,5	0,30	0,90
08-janv	9	0,75	0,80
10-janv	7,1	0,35	0,70
11-janv	8,5	0,50	0,80
12-janv	7,6	0,35	0,50
13-janv	7,8	0,55	0,70
14-janv	7,2	0,60	0,30
16-janv	9,1	0,25	0,62
18-janv	8,4	0,40	0,79



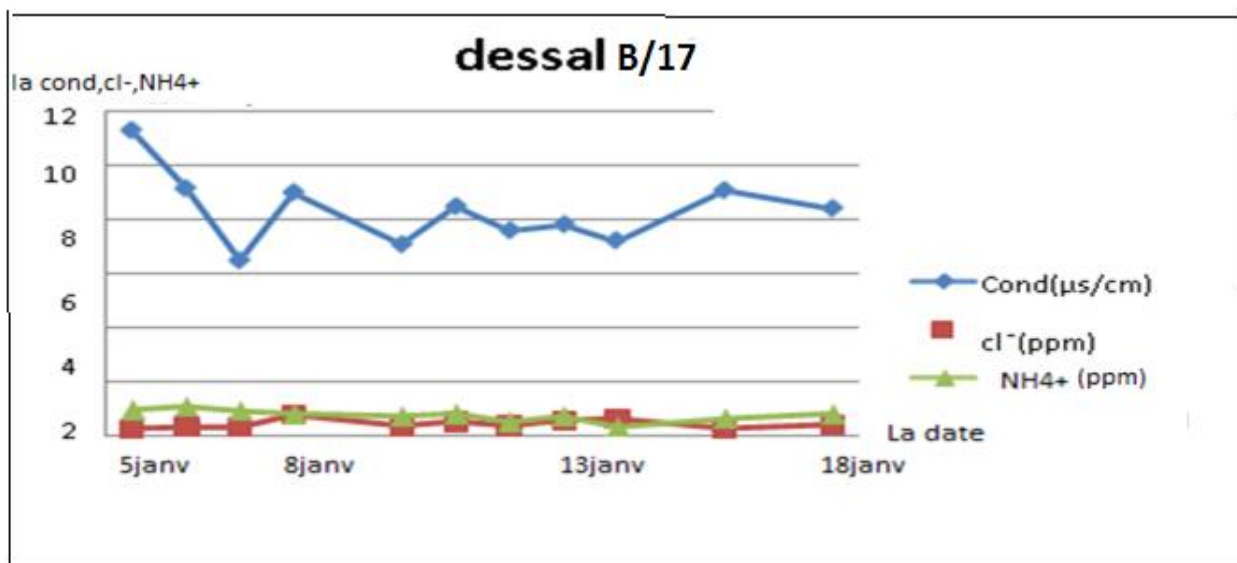


Figure N° 07 : Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement B.

Tableau N°06 : Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement C :

<i>Date</i>	<i>Cond(µs/cm)</i>	<i>Cl⁻(ppm)</i>	<i>NH₄⁺(ppm)</i>
20-nov	9,4	0,70	0,75
24-nov	9	0,55	0,50
26-nov	8,9	0,50	0,55
28-nov	7,8	0,35	0,80
30-nov	7,5	0,60	0,70
02-déc	6,1	0,50	0,25
04-déc	8,4	0,20	0,80
05-déc	9	0,50	0,74
08-déc	20,7	0,45	2,97
10-déc	22	0,50	2,70
15-déc	12	0,30	1,20
17-déc	9,6	0,40	0,70
19-déc	7,6	0,70	0,34
22-déc	7,8	0,60	0,50
05-janv	12	0,85	0,30
06-janv	8,2	1,65	0,45
07-janv	7,2	0,25	0,40
08-janv	7,3	0,40	0,45
10-janv	6,9	0,50	0,36
11-janv	6,6	0,65	0,20
12-janv	9,3	0,45	1,00
13-janv	7,2	0,25	0,80
14-janv	6,3	0,40	0,20

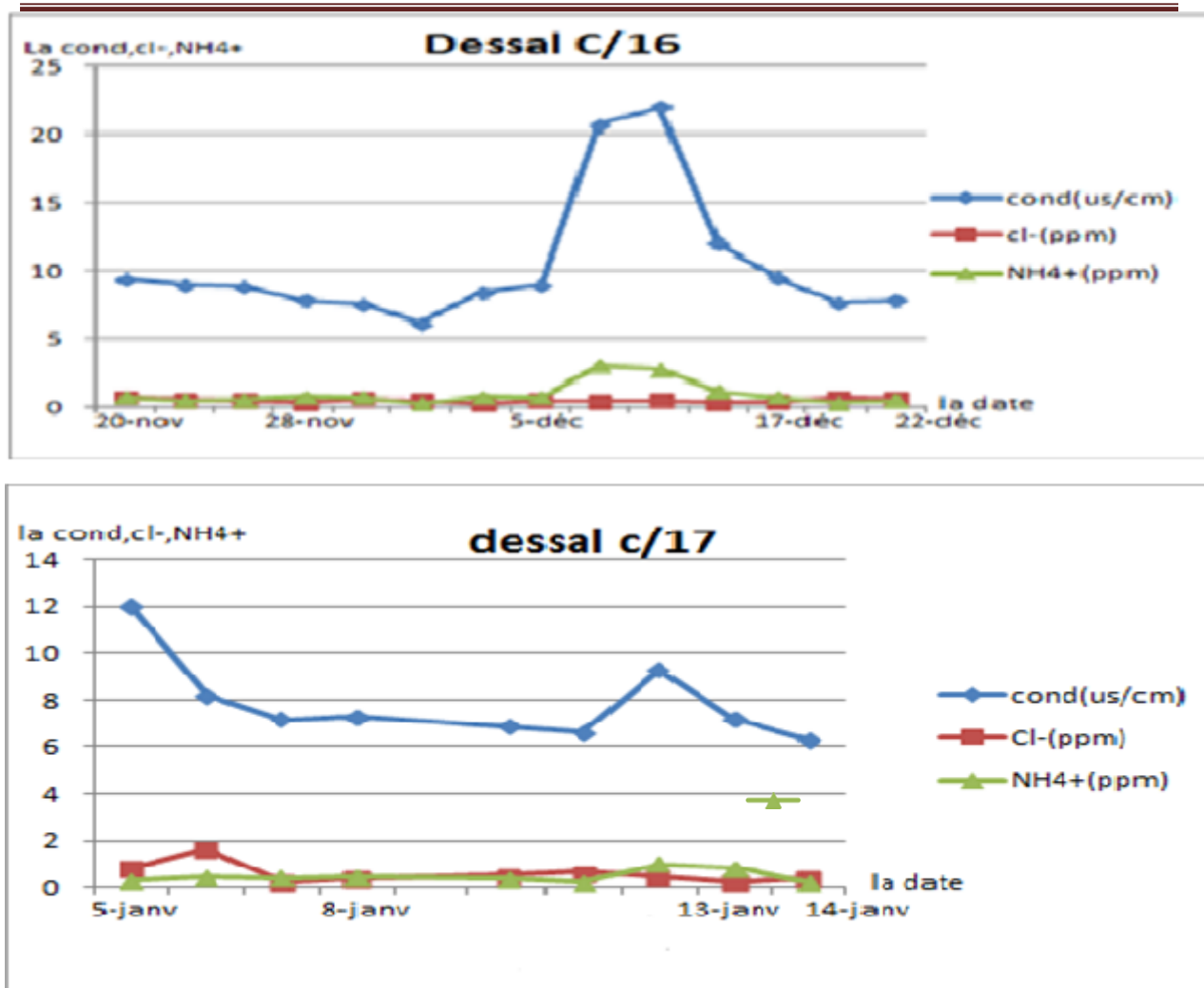


Figure N° 08 : Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement C

Tableau N°07 : Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement D

<i>Date</i>	<i>Cond(µs/cm)</i>	<i>Cl⁻(ppm)</i>	<i>NH₄⁺(ppm)</i>
20-nov	7,5	0,35	0,20
24-nov	6,2	0,50	0,30
26-nov	6,7	0,65	0,53
28-nov	8,9	0,60	0,67
30-nov	6,8	0,65	0,13
02-déc	8,4	0,35	0,61
04-déc	6,5	0,55	0,30
05-déc	6,8	0,60	0,10
08-déc	8,2	0,75	0,45
10-déc	8,5	0,60	0,26
15-déc	8,4	0,80	0,45
17-déc	9	0,25	0,69
19-déc	6,2	0,50	0,30
22-déc	7,1	0,60	0,30

05-janv	7,1	0,50	0,42
06-janv	6,4	0,25	0,26
07-janv	7	0,30	1,33
08-janv	9	0,50	0,84
10-janv	8,6	0,30	0,95
11-janv	7,2	0,65	1,05
12-janv	7,3	0,70	0,41
13-janv	8,5	0,60	0,50
14-janv	11	0,38	0,25

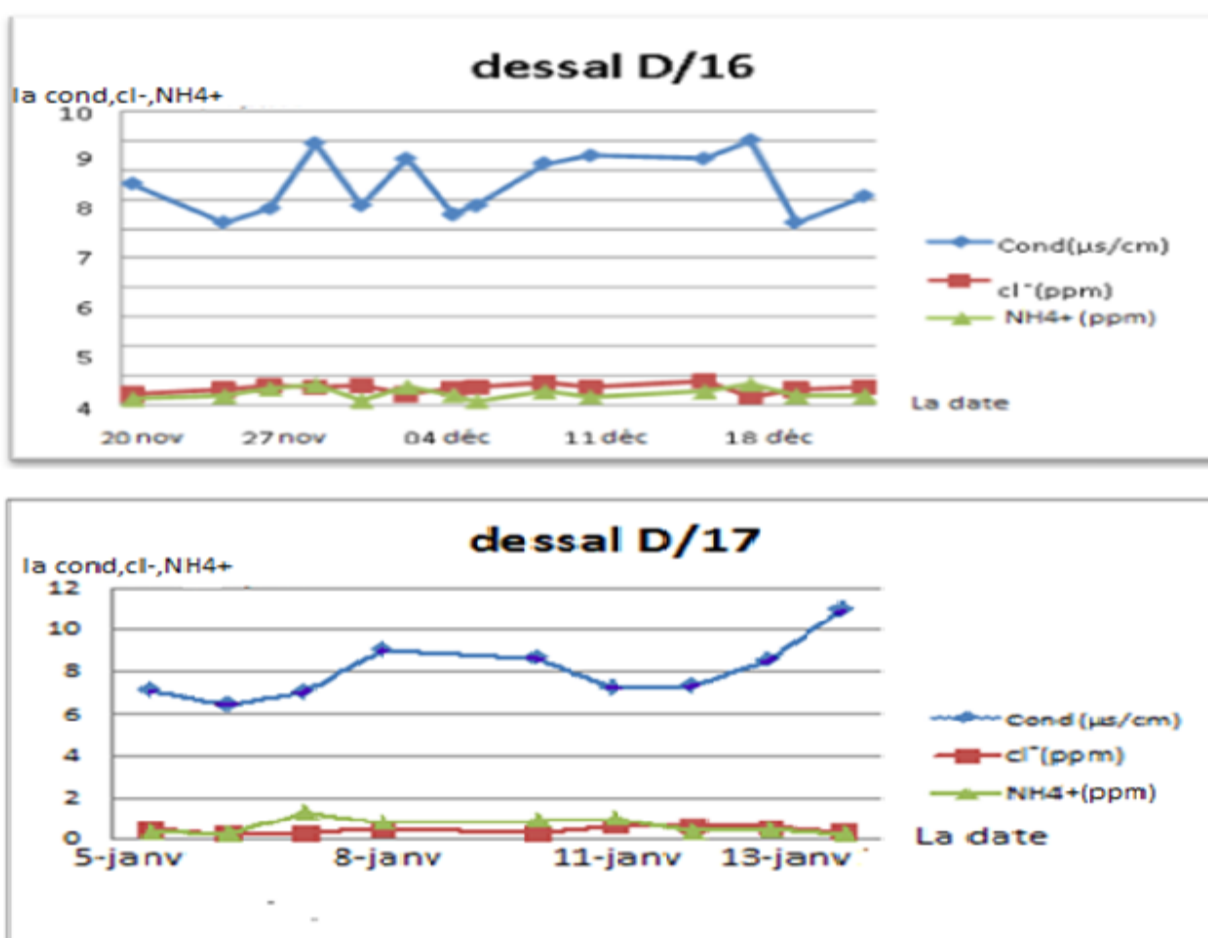
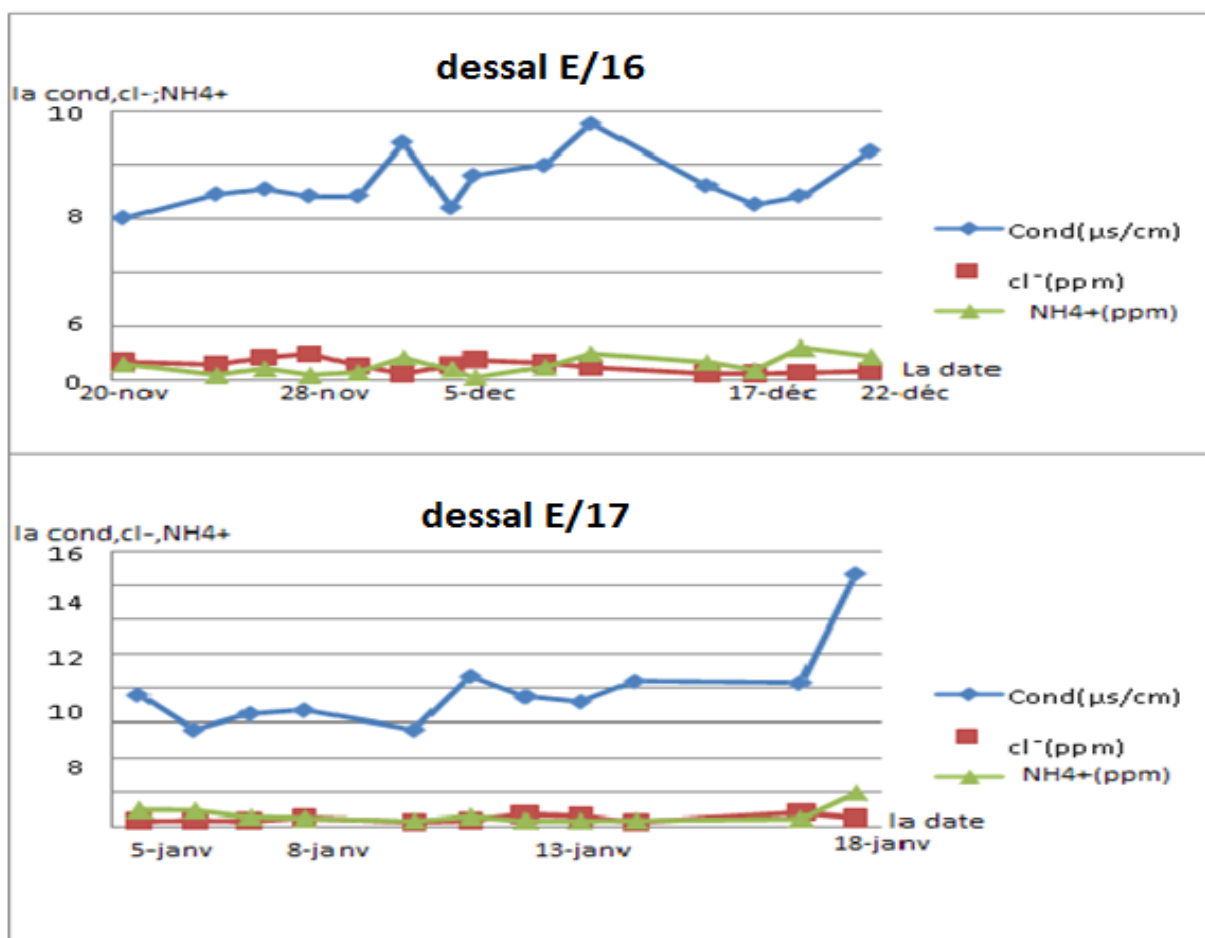


Figure N°09 : Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement D.

Tableau N°08 : Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement E

<i>Date</i>	<i>Cond(µs/cm)</i>	<i>Cl⁻(ppm)</i>	<i>NH₄⁺(ppm)</i>
20-nov	6	0,70	0,60
24-nov	6,9	0,60	0,20
26-nov	7,1	0,85	0,44
28-nov	6,8	1,00	0,20
30-nov	6,8	0,55	0,30

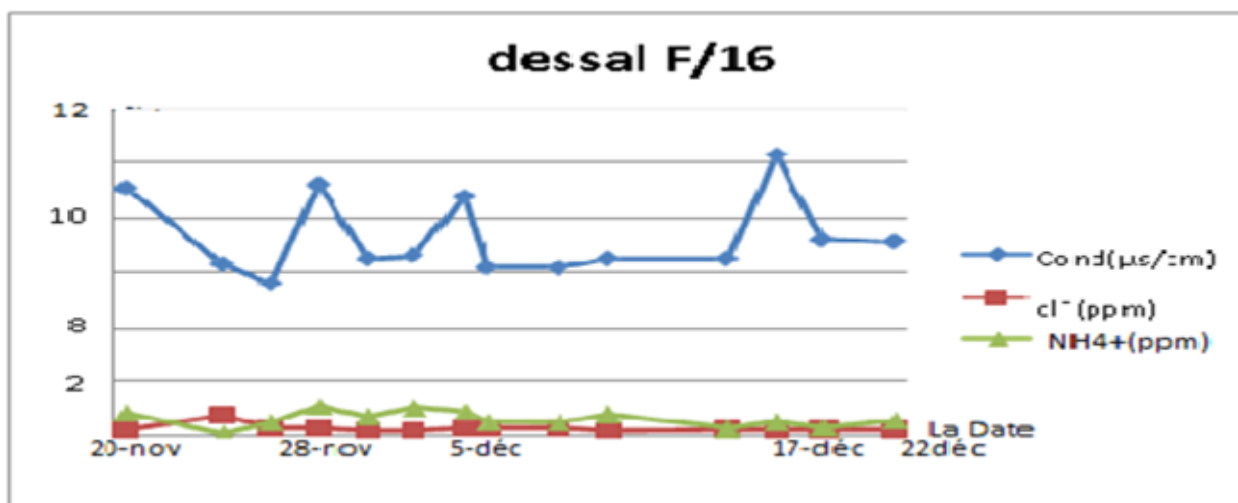
02-déc	8,8	0,25	0,85
04-déc	6,4	0,55	0,38
05-déc	7,6	0,75	0,10
08-déc	8	0,65	0,50
10-déc	9,5	0,50	1,00
15-déc	7,2	0,25	0,67
17-déc	6,5	0,25	0,38
19-déc	6,8	0,30	1,22
22-déc	8,5	0,35	0,90
05-janv	7,6	0,30	0,95
06-janv	5,6	0,35	0,90
07-janv	6,5	0,30	0,52
08-janv	6,7	0,50	0,46
10-janv	5,6	0,25	0,30
11-janv	8,7	0,35	0,57
12-janv	7,5	0,70	0,30
13-janv	7,2	0,60	0,30
14-janv	8,4	0,25	0,32
17-janv	8,3	0,80	0,43
18-janv	14,6	0,50	1,90



FigureN° 10 : Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement E

Tableau N°09: Qualité de l'eau distillée produite par l'unité de dessalement F :

<i>Date</i>	<i>Cond(μs/cm)</i>	<i>Cl⁻ (ppm)</i>	<i>NH₄⁺(ppm)</i>
20-nov	9,1	0,25	0,83
24-nov	6,3	0,75	0,10
26-nov	5,6	0,30	0,50
28-nov	9,2	0,30	1,08
30-nov	6,5	0,20	0,71
02-déc	6,6	0,20	1,06
04-déc	8,8	0,30	0,90
05-déc	6,2	0,30	0,52
08-déc	6,2	0,30	0,50
10-déc	6,5	0,20	0,80
15-déc	6,5	0,25	0,30
17-déc	10,3	0,25	0,53
19-déc	7,2	0,25	0,33
22-déc	7,1	0,25	0,56
05-janv	17,3	0,40	2,16
06-janv	8,2	0,30	1,00
07-janv	8,8	0,35	0,60
08-janv	5,3	0,40	0,18
10-janv	6,2	0,30	0,50
11-janv	6	0,25	0,20
12-janv	7,7	0,45	0,85
13-janv	/	/	/



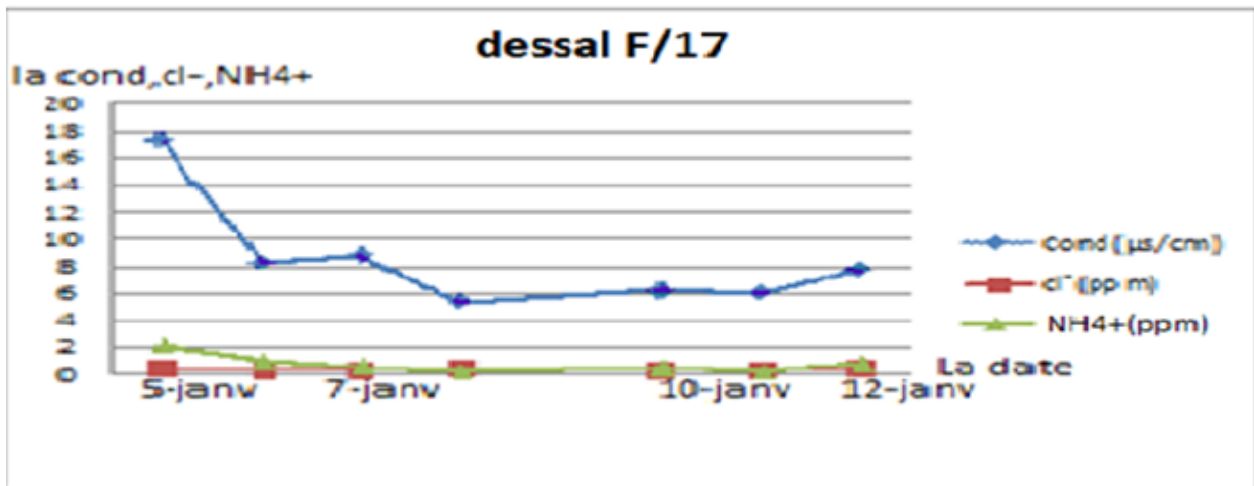


Figure N° 11 : Analyse de l'eau produite par l'unité de dessalement F

IV.3. Interprétation des analyses :

D'après les graphes, on constate que les teneurs des ions ammonium ont dépassé la limite de 2 ppm dont le désigne préconise un taux inférieure à 1 ppm. Leur concentrations varient de 0,20 à 2,97 ppm, dont on a enregistré une forte teneur les jours de 08/10 et 15 décembre avec augmentation de la conductivité jusqu'à 22 µs/cm. A partir du 17 décembre la situation revienne à la normal. Les chlorures eux même influent de la même manière que les ions ammonium d'où leur concentration ne doit pas dépasser 1ppm dans l'eau distillée.

Tableau N°10: Qualité de l'eau distillée à l'entrée du bac en service E :

<i>Date</i>	<i>Cond</i>	<i>Cl</i>	<i>NH₄⁺</i>
20 nov	6,4	0,45	0,1
21 nov	6,7	0,5	0,3
24 nov	7,4	0,3	0,4
26 nov	7,7	0,45	1
28 nov	6,2	0,45	0,25
01 déc	6,3	0,35	0,4
03 déc	7	0,3	0,65
05 déc	7,5	0,55	0,6
08 déc	14,5	0,25	1,57
10 déc	16,9	0,45	2
15 déc	18,4	0,55	2,4
17 déc	6,7	0,4	0,16
18 déc	6,5	0,6	0,43
22 déc	6,8	0,3	0,36
24 déc	7,9	0,6	0,46
26 déc	7,2	0,3	0,53
27 déc	8,6	0,3	0,9
29 déc	8,8	0,55	1,1

03 jan	6,9	0,4	0,4
05 jan	6,3	0,4	0,15
07 jan	6,7	0,4	0,3
10 jan	6,8	0,25	0,35
12 jan	6,2	0,5	0,5
15 jan	6,2	0,2	0,2

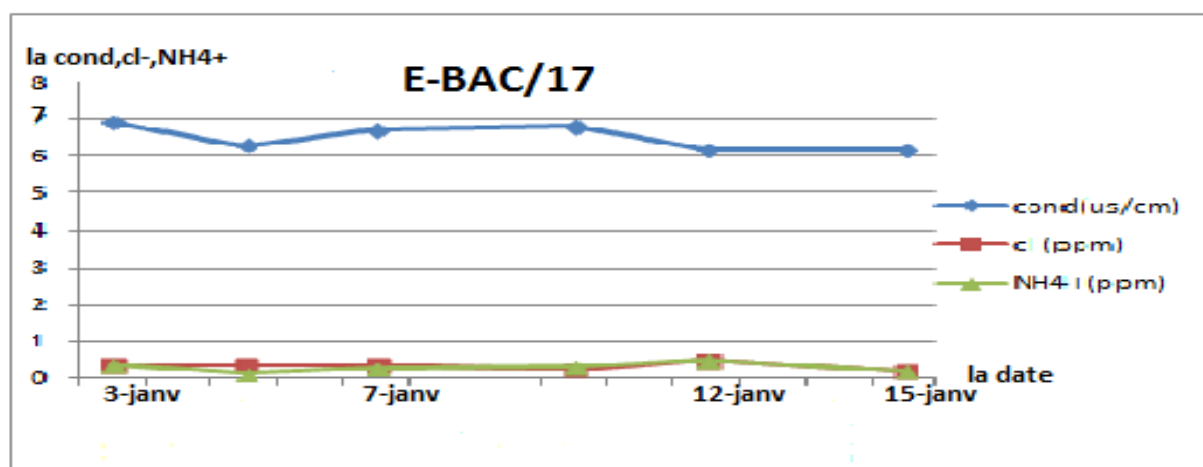
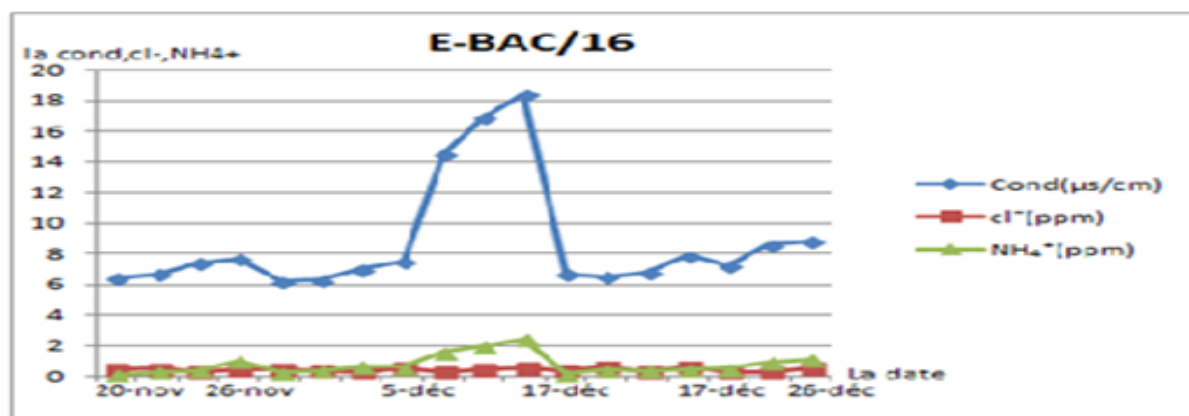
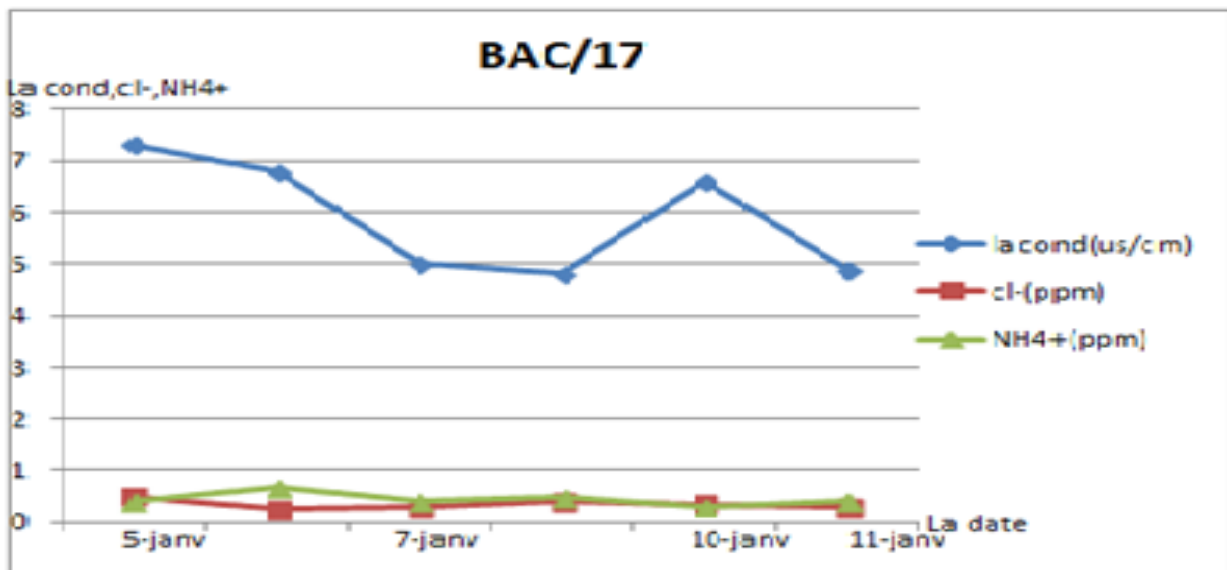
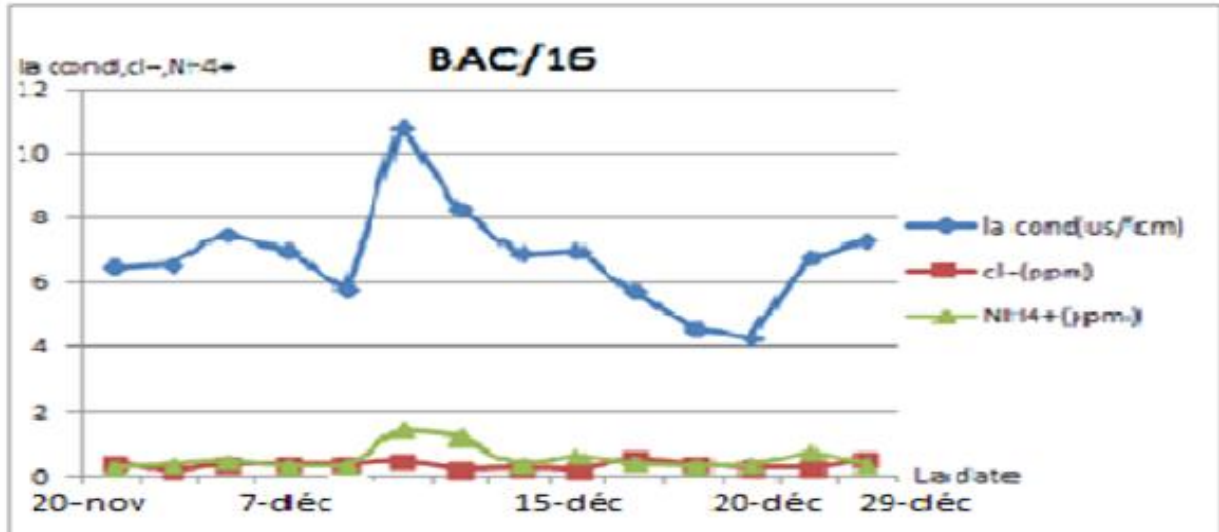


Figure N° 12 Analyse de l'eau distillée à l'entrée du bac.

Tableau N°11: Qualité de l'eau distillée stockée dans bac en service :

Date	Con	Cl	NH ₄ ⁺
20	6,5	0,45	0,3
22	6,6	0,2	0,4
30 nov	7,5	0,4	0,5
07 déc	7	0,4	0,35
08 déc	5,8	0,4	0,35
09 déc	10,8	0,5	1,45
10 déc	8,3	0,25	1,25
15 déc	6,9	0,3	0,37
16 déc	7	0,25	0,69
18 déc	5,7	0,6	0,43
22 déc	4,6	0,4	0,33
24 déc	4,3	0,3	0,37
26 déc	6,8	0,3	0,8
29 déc	7,3	0,55	0,4

05 jan	7,3	0,5	0,4
06 jan	6,8	0,25	0,66
07 jan	5	0,3	0,4
08 jan	4,8	0,4	0,5
10 jan	6,6	0,35	0,3
11 jan	4,9	0,3	0,4



FigureN° 13 : Qualité de l'eau distillée stockée dans bac en service.

Les analyses du bac en service et de son entrée n'étaient pas stables lors de la contamination car la teneur en ions ammonium atteint 2,40 ppm avec mesure de conductivité de 18,4 $\mu\text{s}/\text{cm}$ à l'entrée et 1,45 ppm avec mesure de conductivité de 10,8 $\mu\text{s}/\text{cm}$ dans le bac.

Ceci définit l'obtention de mauvaise qualité d'eau dessalé produite qui a été mise à l'égout dans l'absence des moyens de prétraitements lors de la contamination par les ions ammonium et même par les chlorures à des teneurs élevées, ce qui empêche d'assurer suffisamment l'eau d'appoint pour les chaudières et par conséquent diminution du taux de production de la vapeur, ou pour d'autres utilisateurs d'eau distillée.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude nous a permis d'éclaircir les problèmes engendrés par la contamination de l'eau de mer par les ions ammonium et par la suite la contamination de l'eau produite par les unités de dessalement. Les résultats obtenus nous démontrent que les ions ammonium présentent un inconvénient non seulement concernant la production de l'eau distillée mais aussi la longévité des installations fabriqués en **Cu/Ni**.

A cette situation Le complexe **GL1/Z** n'a pas pu aboutir à une solution réalisable concernant le traitement de l'eau contaminée par ces ions. Une dilution par l'eau provenant de KAHRAMA reste comme la seule action réalisée lors de la contamination sinon la mise de l'eau à l'égout.

A l'heure actuelle et vue l'implantation de nouvelles unité pétrochimiques à proximité du complexe il impérativement nécessaire de prendre la décision la plus adéquate visa vis coût et exploitation.

Suite à l'analyse des différents remèdes possibles on conclut que la chloration est la solution la plus adéquate soit par réhabilitation ou l'implantation d'une nouvelle unité d'électrochloration d'une plus grande capacité.

La déminéralisation offre une deuxième initiative pour pallier au problème et cela par l'utilisation de résines spécifiques éliminant les ions responsables de l'augmentation de la conductivité de l'eau dessalée.

Recommandations

La consommation de l'eau dessalée en fortes proportions d'une part, et que l'arrêt accidentel ou programmé de longue durée d'un dessaleur d'une d'autre part mettra le complexe dans une situation de dépendance d'une autre source (GL2/Z ou KAHRAMA) ou de limitation de production de GNL.

Afin de remédier aux problèmes qui ont été cités, il y a lieu de réaliser les actions suivantes :

Installer un analyseur en ligne placé en aval de chaque dessaleur, qui mesure la concentration des ions ammonium dans un écoulement continu d'eau dessalée.

Inclure les indications de cet analyseur dans le système DCS pour suivi et prise de mesures à partir de la salle de contrôle principale.

Vu les problèmes d'exploitation de l'unité de l'électrochloration, l'instabilité de fonctionnement, le fonctionnement du système de dosage de choc, l'endommagement des parties internes des vannes d'injection continue et choc et la mauvaise répartition de la teneur hypochlorite de sodium dans le système de refroidissement d'eau de mer.

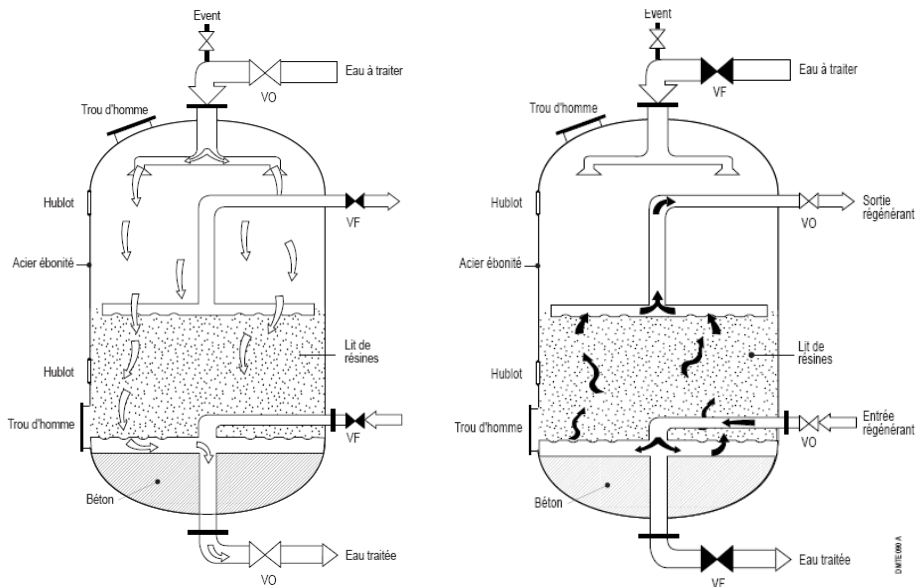
Réajuster les teneurs de NaClO au niveau requis et ce sera par réhabilitation de l'unité de l'électrochloration.

Opter pour le procédé de déminéralisation en utilisant un échangeur de cations avec une résine spécifique (exemple : résine ZEOLITHE HYDROGENE ou DUOLITE C26) qui rend l'eau exempte de cations indésirable tel que NH_4^+ (ion ammonium).

Respecter les conditions d'exploitation de l'échangeur de cations.

ANNEXE

1. Echange d'ions a Co-courant & a Contre-courant



Régénération à Co-courant

Régénération à Contre-courant.

2. Analyseur d'ions ammonium

L'analyseur APA 6000 Nitrate/Ammonium



AM200 Analyseur d'ions ammonium



3. Abréviation des Echangeurs

Tableau N°1: Echangeurs de la section des utilités

<i>EQ N°</i>	<i>DESCRIPTION</i>	<i>TUBES</i>
050-E-332& 333	Refroidisseur CCW (utilités)	Cu/ Ni 70 /30
060 E-325	Condenseur à surface de TG1	Al-Brass
060 E-326	Condenseur à surface de TG2	Al-Brass
060 E-327	Condenseur à surface de TG3	Al-Brass

Tableau N°2: Echangeurs de la section de process

<i>EQ N°</i>	<i>DESCRIPTION</i>	<i>TUBE</i>
X03-E-313	Condenseur à surface de T.C de propane	Cu/ Ni 70/30
X05-E-0511	Refroidisseur intermédiaire de MCR	Cu/ Ni 70/30
X20-E-0334&335	Refroidisseur CCW (PROCESS)	Cu/ Ni 70/30

Résumé

Le milieu marin représente un enjeu considérable en termes de développement socio-économique. Ces dernières décennies, la pollution des océans à travers le monde est devenue un sujet de préoccupation croissante à l'échelle internationale. La mer méditerranée est soumise à un problème grave de pollution dû à l'accroissement des apports anthropogéniques côtiers de ses pays riverains en voie d'industrialisation. La civilisation moderne et l'activité de l'homme sont indéniablement les causes principales de la contamination de l'hydrosphère.

Les activités liées directement à la mer ont pris une place prépondérante, notamment dans les collectivités côtières ; cependant, elles sont tributaires de la santé et de la productivité du milieu marin. L'homme en investissant de plus en plus le milieu marin contribue au déséquilibre de ce milieu. Les ressources vivantes et la biodiversité sont menacées par les pressions anthropiques en termes d'aménagement du milieu côtier, de pollution et d'exploitation.

Les zones côtières sont exposées à des énormes risques. De ce fait, L'appréciation de la qualité des eaux de surface « eau de mer » se base sur la mesure de paramètres physico-chimiques et chimiques ainsi que sur la présence ou l'absence d'organismes et de micro-organismes aquatiques, indicateurs d'une plus ou moins bonne qualité de l'eau dessalée. L'objectif de ce travail est l'étude du problème de contamination de l'eau de mer par les ions ammonium causée par le rejet industriel et cela dans le but de minimiser la consommation d'eau distillée et assurer la longévité des installations.

Le dosage spectrophotométrique au réactif de Nessler une des techniques d'analyses qui a été employée pour la détermination des ions ammonium. Pour remédier à ce problème et déterminer les causes empêchant l'atteinte d'une eau de la qualité désirée, nous avons fait une étude sur le fonctionnement des unités de dessalement.

Les résultats obtenus nous démontrent que les teneurs des ions ammonium dépassent la limite de 2 ppm, alors que le désigne préconise un taux inférieure à 1 ppm. Leurs concentrations varient de 0,20 à 2,97 ppm. Ces résultats présentent un inconvénient non seulement sur la production de l'eau distillée mais aussi la longévité des installations fabriqués en **Cu/Ni**.

La pollution des mers n'est plus une hypothèse à débattre, mais une réalité à affronter !!!

Mots clés : Eau de mer, rejet industriel, pollution ammoniacale et eau dessalée

