



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique  
Université M'hamed Bougara - Boumerdès  
Faculté des Sciences  
Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Spécialité : Chimie et environnement

MEMOIRE DE MASTER

Thème

**Analyse de la performance du traitement de l'unité de  
désuilage de Hassi R'mel et application du  
traitement par photocatalyse hétérogène solaire aux  
eaux huileuses**

Réalisé par : M<sup>elle</sup>. BRAIK Meriem

Soutenu le 09/06//2016 devant le jury :

|                                     |                          |              |
|-------------------------------------|--------------------------|--------------|
| M <sup>elle</sup> . DEMIM.S         | MCA /UMBB                | Présidente   |
| M <sup>elle</sup> . BENSADALLAH. L  | MAA /UMBB                | Examinatrice |
| M <sup>elle</sup> . IRINISLIMANE. H | MAA /UMBB                | Examinatrice |
| Mme BELOUANAS. O                    | MCA /UMBB                | Encadreur    |
| M <sup>elle</sup> . OGAB.I          | Ingénieur/ DTD-Boumerdès | Co-encadreur |

Année universitaire : 2015/2016



## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à mes chers parents, les mots ne peuvent résumer ma reconnaissance et mon amour à leur égard. A Seif en témoignage et en gratitude de son soutien permanent , son réconfort moral, et son encouragement sans cesse pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit, mes affectations sans limite.*

*A mes sœurs Fatima Zohra, Sarah ,Khadidja et mon frère Zaki, A mes amies Ilhem et Khalida en témoignage de reconnaissance pour leur aide et leur soutien.*



## Remerciement

Avant tout, l'éloge à dieu tout puissant pour tout ce qu'il m'a donné et accordé : la force, le courage et la santé pour compléter ce travail.

Toutes mes infinies gratitude à ma promotrice, Mme. BELOUANAS.O j'exprime ici ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, son aide, sa confiance et ses conseils précieux.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait M<sup>elle</sup>. DEMIM.S, M<sup>elle</sup>. BENSADALLAH. L et M<sup>elle</sup>. IRINISLIMANE. H en acceptant de faire part du membre de jury de ce travail.

Je tiens à remercier mon encadreur, Mlle OGAB Ibissam Ingénieur au département AUI – DTD Boumerdès pour les conseils et l'aide qu'elle m'a apporté sans lesquels je n'aurai pu mener à bien ce travail. Qu'elle soit assurée ici de mon entière gratitude pour tout ce qu'elle a fait pour moi au cours de mon stage que j'ai passé au sein de son équipe et aussi pour ses qualités humaines, sa patience, ses compétences, et son temps.

J'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, donc à tout le personnel de laboratoire environnement DTD Boumerdès Que Monsieur MENNAA. R, trouve ici le témoignage de ma reconnaissance et mes remerciements pour son temps et son aide durant la période de mon stage.

Je ne saurai oublier de remercier Mme. KHENE.F Chef de service de laboratoire environnement et tous les membres du laboratoire froid et traitement des eaux par énergie renouvelable- Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) - Bousmail ainsi que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Mes sincères reconnaissances vont à Madame IRINISLIMANE. R pour son aide et son orientation.

## ملخص

تناول هذا العمل في جزئه الأول تقييم فعالية وحدة إزالة الزيوت بحاسي الرمل من خلال تحليل موضوعي لجودة مياه المنبع والمصب للوحدة، وقد كشفت التحاليل اختلافا في الخصائص الفيزيائية للمياه عند مدخل الوحدة، كما مكنت من وصف المياه الممتلئة أساسا في المياه شديدة الملوحة و تحتوي على نسبة عالية من الهيدروكربونات والمعادن الثقيلة وملوثات أخرى، كما أظهرت تحاليل مياه الصرف كفاءة الوحدة في التقليل من كمية المواد الهيدروكربونات إلى قيم تحترم المعايير الوطنية. وركز هذا العمل، في جزئه الثاني على دراسة جدوى طريقة بديلة لمعالجة مياه المحطة ألا وهي التحفيز الضوئي غير المتجانس باستخدام الأشعة الشمسية كمصدر للإشعاع.

مكنت التجارب في هذا العمل من اثبات تدهور الملوثات العضوية في وجود  $TiO_2$  ما أثبتت فاعلية  $TiO_2$  المستعمل، وقد أدى تغيير العوامل الأخرى التي تؤثر على التحفيز الضوئي لتحسين ظروف التصنيع. تم الحصول على نتائج مرضية للغاية بعد هذا العلاج، والتي أثبتت فعالية التحفيز الضوئي غير المتجانس الشمسي في معالجة المياه الزيتية من أجل الحد ليس فقط كمية الهيدروكربونات، ولكن أيضا غيرها من الخصائص التي تم تحليلها وفقا للمعايير الوطنية.

**كلمات البحث:** محطة إزالة الزيوت، معالجة مياه الصرف الصناعي، الأكسدة المتقدمة POA، تحفيز ضوئي غير متجانس، محفز ضوئي  $TiO_2$ .

## Résumé

Ce travail, a traité dans première partie l'évaluation de la performance de l'unité de déshuilage de Hassi R'mel en analysant objectivement la qualité des eaux en amont et en aval de l'unité, ceci a permis de révéler la variation des propriétés physicochimiques des eaux a l'entrée et qu'elles sont représentées essentiellement par des eaux de gisement très salées contenant une forte teneur en hydrocarbures, des métaux lourds et une DCO, MES, turbidité très élevé. Les analyses des eaux de rejet de la station de déshuilage ont montré que l'efficacité de traitement est démontrée pour l'abatement de l'indice d'hydrocarbures à des valeurs respectant la norme nationale.

Ce travail, dans sa deuxième partie s'intéresse à l'étude de la faisabilité d'une méthode alternative à proposer dans le cadre de la dépollution des eaux de la station par photocatalyse hétérogène en utilisant le rayonnement solaire comme source d'irradiation.

Les expérimentations portées sur la dégradation des polluants organiques sous irradiation solaire en présence de  $TiO_2$  ont permet de mettre en évidence la performance photocatalytique

de  $\text{TiO}_2$  utilisé. La variation d'autres paramètres influençant la photocatalyse a conduit à l'optimisation des conditions du traitement.

Des résultats d'abattement très satisfaisants et répondant aux normes nationales ont été obtenus suite à ce traitement, ce qui a démontré l'efficacité de la photocatalyse hétérogène solaire dans le cadre du traitement des eaux huileuses en vue d'en réduire non seulement l'indice d'hydrocarbures, mais aussi des autres paramètres analysés conformément à la norme nationale.

**Mots clés :** Station de déshuilage, traitement des eaux de rejets industriels, oxydation avancée POA, photocatalyse hétérogène, photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ .

## **Abstract**

This work deals in its first part with evaluating the performance of the Hassi R'mel dis-oiling unit, by analyzing objectively the water quality at the upstream and downstream of the unit. This has revealed the variations in the physicochemical properties of water at the entrance, which are represented mainly by highly saline formation water containing, a high content of hydrocarbons, heavy metals and high turbidity. The Analyses of wastewater of the dis-oiling unit have shown that the efficacy of treatment was demonstrated for the reduction of the index of hydrocarbons to values respecting the national standard.

This work, in its second part focuses on the study of the feasibility of an alternative method as part of the water treatment by the heterogeneous photocatalysis using solar radiation.

The experiments carried out on the degradation of organic pollutants in solar irradiation in the presence of  $\text{TiO}_2$  have permitted to highlight the performance photocatalytic  $\text{TiO}_2$  used. The variation of other parameters influencing the photocatalysis has led to the optimization of the processing conditions.

Very satisfactory results were obtained following this treatment, which demonstrated the effectiveness of solar heterogeneous photocatalysis in the oily-water treatment in order to reduce not only the index of hydrocarbons, but also other parameters analyzed in accordance with the national standard.

## Liste des abréviations

**AUI** : Assistance aux Unités Industrielles.  
**BC** : Bande de Conduction.  
**BV** : Bande de Valence.  
**CI** : Carbone Inorganique.  
**COT** : Carbone Organique Totale.  
**CPI** : Corrugated Plate Interceptor.  
**CRD** : Centre de Recherche et Développement.  
**CSTF** : Centre de Stockage et de Transfert de Fluides.  
**CT** : Carbone Totale.  
**CTH** : Centre de Traitement d'Huile.  
**DBO<sub>5</sub>** : Demande Biochimique en Oxygène en 5 jours.  
**DCO** : Demande Chimique en Oxygène.  
**DTD** : Division Technologies et Développement.  
**FAO** : Food and Agriculture Organization of the United Nations.  
**FID** : Détecteur à Ionisation de Flamme.  
**GC** : Gaz Chromatography.  
**HC** : Hydrocarbure.  
**[HC]** : Indice des Hydrocarbures.  
**HR** : Hassi R'mel.  
**IR** : Infra-Rouge.  
**ISO** : International Organization for Standardization.  
**IUPAC** : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.  
**LQ** : limite de quantification.  
**MES** : Matières En Suspension.  
**MO** : Matière Organique.  
**MPP** : Module de traitement de gaz.  
**NAFTAL** : NAFT ALgérie.  
**pH<sub>pzc</sub>** : Potentiel d'Hydrogène de point de Zéro Charge.  
**POA** : Procédé d'Oxydation Avancé.  
**SAA** : Spectroscopie d'Absorption Atomique.  
**SARPI** : Société Algérienne de Réalisation des Projets Industriels.  
**SONATRACH** : SOciété NAtional de TRAnsport et CanalisatIon des Hydrocarbures.  
**SONELGAZ** : SOciété Nationale de l'ELectricité et du GAZ.  
**STEP** : Station d'Épuration.  
**UDES** : Unité de Développement des Équipements Solaires.  
**UV** : Ultra-Violet.  
**VL** : Valeur Limite.

## Liste des tableaux

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau III- 1 : Statistiques d'ensoleillement par zone en Algérie .....                                                 | 34 |
| Tableau III- 1 : Statistiques d'ensoleillement par zone en Algérie. ....                                                 | 34 |
| Tableau IV- 1: plage de mesure des différents indicateurs de pollution .....                                             | 43 |
| Tableau V- 1: Paramètres physicochimiques des échantillons d'eau prélevés en amont de l'unité .....                      | 49 |
| Tableau V- 2: Teneur en métaux lourds dans les eaux en amont de l'unité de déshuilage.....                               | 50 |
| Tableau V- 3 : Résultats d'analyses des paramètres physicochimiques des eaux de rejet.....                               | 53 |
| Tableau V- 4 : Résultats d'analyses des métaux lourds des eaux de rejet .....                                            | 54 |
| Tableau V- 5: Résultats des analyses physicochimiques des eaux avant et après traitement par photocatalyse solaire. .... | 67 |
| Tableau V- 6: Résultats d'analyses des métaux lourds pour l'eau huileuse avant et après traitement.....                  | 68 |

## Liste des figures

|                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure II- 1 : Photo du Bac tampon S-101 .....                                                                                                                                 | 20 |
| Figure II- 2: Photo du MS-106 .....                                                                                                                                            | 20 |
| Figure II- 3 : Photo du Discoil MS-107 .....                                                                                                                                   | 21 |
| Figure II- 4 : Photo du CPI « S-102 » .....                                                                                                                                    | 21 |
| Figure II- 5: Photo de Cuve floculation « S-103 » .....                                                                                                                        | 22 |
| Figure II- 6: Photo de la cuve de flottation « S-104 ».....                                                                                                                    | 23 |
| Figure II- 7: Photo des filtres à cartouche .....                                                                                                                              | 24 |
| Figure II- 8: Photo des filtres à sable .....                                                                                                                                  | 24 |
| Figure II- 9: puits-bourbier de Hassi R'mel .....                                                                                                                              | 26 |
| Figure II- 10: puits-bourbier débordant de Hassi R'mel .....                                                                                                                   | 26 |
| Figure III- 1: présentation des principaux procédés d'oxydation avancés.....                                                                                                   | 29 |
| Figure III- 2: Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur.....                                                                                    | 31 |
| Figure III- 3 : Spectre d'énergie solaire .....                                                                                                                                | 34 |
| Figure III- 4 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du $\text{TiO}_2$ .....                                                                              | 35 |
| Figure IV- 1: Schéma simplifié de procédé de traitement de l'unité indiquant les points d'échantillonnage .....                                                                | 41 |
| Figure IV- 2: montage expérimental .....                                                                                                                                       | 47 |
| Figure IV- 3: Schéma du montage des tests photocatalytiques sous irradiation solaire .....                                                                                     | 47 |
| Figure V- 1 : la DCO des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité. ....                                                                                                       | 54 |
| Figure V- 2 : la $\text{DBO}_5$ des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité. ....                                                                                            | 54 |
| Figure V- 3 : l'indice des hydrocarbures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité. ....                                                                                   | 55 |
| Figure V- 4: Le Carbone Organique Totale des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.....                                                                                    | 55 |
| Figure V- 5 : La turbidité des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.....                                                                                                  | 55 |
| Figure V- 6 : Les MES des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.....                                                                                                       | 56 |
| Figure V- 7 : La teneur en phosphates et nitrates des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité .                                                                              | 56 |
| Figure V- 8 : La teneur en chlorures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.....                                                                                        | 56 |
| Figure V- 9: La teneur en métaux lourds à l'entrée et à la sortie de l'unité.....                                                                                              | 57 |
| Figure V- 10 : Images montrent les eaux de l'unité de déshuilage centre : (a) eau prélevés en amont de la station, (b) : eau prélever en aval de la station .....              | 57 |
| Figure V- 11 : Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation.....                                                                                                        | 60 |
| Figure V- 12: Evolution de C.O.T en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de concentration de $\text{TiO}_2$ .....                                          | 61 |
| Figure V- 13: Evolution du C.O.T en fonction du temps du d'irradiation à des valeurs de pH variant de 3 à 10. ....                                                             | 62 |
| Figure V- 14 : Evolution du carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation à différentes température ( $m_{\text{TiO}_2} = 1\text{g}$ , $\text{pH} = 6,5$ ). .... | 64 |
| Figure V- 15: Influence de la masse de $\text{TiO}_2$ sur l'abattement du taux des hydrocarbures. ...                                                                          | 65 |
| Figure V- 16: influence de la masse de $\text{TiO}_2$ sur la turbidité. ....                                                                                                   | 65 |
| Figure V- 17 : Influence du pH de la solution sur l'abattement du taux des hydrocarbures...                                                                                    | 66 |
| Figure V- 18: Influence de pH de la solution sur la turbidité. ....                                                                                                            | 66 |



|                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure V- 19 : Eaux avant et après traitement par photocatalyse : (a) eau avant, (b) : eau après traitement..... | 68 |
| Figure V- 20: Efficacité de traitement par photocatalyse. ....                                                   | 69 |
| Figure V- 21 : chromatogramme de l'échantillon d'eau avant traitement. ....                                      | 71 |
| Figure V- 22: chromatogramme de l'échantillon d'eau après traitement. ....                                       | 72 |

## Table des matières

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Dédicace .....                                                                                                  | i   |
| Remerciement .....                                                                                              | ii  |
| Résumé .....                                                                                                    | iii |
| Liste des abréviations .....                                                                                    | v   |
| Liste des tableaux .....                                                                                        | vi  |
| Liste des figures .....                                                                                         | vii |
| Table des matières .....                                                                                        | ix  |
| Introduction générale.....                                                                                      | 1   |
| Chapitre I : Généralités sur les eaux usées industrielles .....                                                 | 4   |
| I.1 Introduction.....                                                                                           | 4   |
| I.2 Définition et nature des eaux industrielles .....                                                           | 4   |
| I.3. Les différents types de pollution engendrés par les rejets industriels liquides .....                      | 5   |
| I.4 Caractérisation des eaux usées industrielles .....                                                          | 6   |
| I.5. Traitements des eaux usées industrielles .....                                                             | 10  |
| I.6. Voies d'élimination des eaux usées industrielles épurées .....                                             | 11  |
| I.7. Impacts de rejet des eaux usées industrielles sur les milieux naturels.....                                | 11  |
| I.8. Normes de rejet.....                                                                                       | 12  |
| I.9. Conclusion .....                                                                                           | 12  |
| Chapitre II : Généralités sur la station de déshuilage et les eaux de rejets industrielles de Hassi R'mel ..... | 13  |
| II.1. Introduction.....                                                                                         | 13  |
| II.2. Présentation de la Division Technologies et Développement .....                                           | 14  |
| II.3. Description des zones industrielles de Hassi R'mel.....                                                   | 15  |
| II.4. Description du processus de production de la région de HR .....                                           | 16  |
| II.5. Les principaux rejets industriels à Hassi R'mel .....                                                     | 17  |
| II.6. Actions mises en œuvre pour la protection de l'environnement à HR.....                                    | 18  |
| II.7. Station de déshuilage HR centre .....                                                                     | 19  |
| II.8. Conclusion .....                                                                                          | 27  |
| Chapitre III : Photocatalyse hétérogène.....                                                                    | 28  |
| III.1. Introduction.....                                                                                        | 28  |
| III.2. Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) .....                                                           | 28  |
| III.3. Définition de la photocatalyse hétérogène UV/TiO <sub>2</sub> .....                                      | 29  |
| III.4. Types de procédés de la photocatalyse hétérogène.....                                                    | 30  |

|                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.5. Principes et mécanismes de la photocatalyse hétérogène .....                             | 30 |
| III.6. La photocatalyse solaire .....                                                           | 33 |
| III.7. Facteurs d'efficacité .....                                                              | 35 |
| III.8. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène .....                          | 38 |
| III.9. Conclusion .....                                                                         | 39 |
| Chapitre IV : Matériels et méthodes .....                                                       | 40 |
| IV.1. Introduction .....                                                                        | 40 |
| IV.2. Echantillonnage.....                                                                      | 40 |
| IV.2.1 L'eau à traiter .....                                                                    | 41 |
| IV.2.2 Prélèvement.....                                                                         | 41 |
| IV.2.3 Conservation .....                                                                       | 42 |
| IV.2.4 Analyse faite in-situ.....                                                               | 42 |
| IV.3. Caractérisation physico-chimique des échantillons.....                                    | 42 |
| IV.4. Matériels et méthodes utilisés pour le traitement.....                                    | 44 |
| IV.4.1 Produits chimiques utilisés.....                                                         | 44 |
| IV.4.2 Appareillage .....                                                                       | 45 |
| IV.4.3 Méthodologie.....                                                                        | 46 |
| Chapitre V. Résultats et discussions.....                                                       | 48 |
| V.1. Introduction .....                                                                         | 48 |
| V.2 Analyse de performance de l'unité de déshuilage.....                                        | 49 |
| V.2.1 Caractérisation des échantillons de l'eau à épurer.....                                   | 49 |
| V.2.2. Evaluation de l'efficacité du traitement de l'unité .....                                | 52 |
| V.3 Application du traitement par photocatalyse.....                                            | 59 |
| V.3.1 Analyse des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon .....                     | 59 |
| V.3.2. Test de dégradation de la matière organique par photocatalyse solaire.....               | 60 |
| V.3.3. Optimisation des paramètres opératoires.....                                             | 61 |
| V.3.4 Influence des paramètres opératoires sur l'indice des hydrocarbures et la turbidité ..... | 64 |
| V.3.5 Efficacité du traitement par photocatalyse solaire.....                                   | 67 |
| V.3.6. Analyse de la dégradation de la matière organique .....                                  | 70 |
| Conclusion et perspectives.....                                                                 | 73 |
| Bibliographie .....                                                                             | 76 |

## Introduction générale

L'industrie du pétrole est l'une des principales sources de ces nuisances qui portent atteinte à l'environnement, et par conséquent à la santé publique. La minimisation de son impact sur l'homme et l'environnement est devenue une des principales préoccupations des pays producteurs de pétrole.

Dans le cadre de la mise en application de la politique de l'entreprise relative à la protection de l'environnement, le groupe SONATRACH s'est attelé très tôt à la mise en œuvre d'un programme ambitieux visant à éliminer si non réduire au maximum tous les impacts environnementaux significatifs liés à ses activités et services, conformément aux textes législatifs en vigueur (loi n°83-03 du 05/02/1983, relative à la protection de l'environnement) [1]. La direction régionale de Hassi R'mel a mis en place 3 stations de déshuilage dans chacune de ses zones industrielles (centre, nord et sud) assurant à la fois la récupération des hydrocarbures et le traitement des eaux huileuses qui font partie des rejets opérationnels des unités de séparation de brut dont, leurs impacts sur les écosystèmes, de par leurs compositions (métaux lourds et forte teneur en hydrocarbures) n'en sont pas pour autant négligeables d'où la nécessité de s'assurer de la qualité des eaux de rejet est donc de l'efficacité du traitement de l'unité [2]. Actuellement, le suivi de ses performances n'est pas assuré dû au manque d'un laboratoire pour le contrôle de l'efficacité de traitement.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des ions métalliques et des polluants organiques à partir de l'eau comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation [3]. Cependant, ces procédés ont certaines limites telles que l'incapacité d'éliminer certains éléments et la production de déchets secondaires qui nécessitent un traitement supplémentaire. Cela peut être surmonté par l'application des procédés d'oxydation avancée (POAs) qui sont considérés comme faibles créateurs de déchet toxique durant le traitement.

La photocatalyse apparaît comme l'un des POAs les moins onéreux à mettre en place pour la dégradation des composés organiques, la réduction des cations métalliques ou bien le mélange des deux [3]. En outre, comme cette technique est assurée par l'utilisation des irradiations UV, la lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite des photons UV.

Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an [4].

La photocatalyse hétérogène a déjà montré une certaine faisabilité dans plusieurs publications et études de dégradation de certains polluants connus ou dans le domaine de traitement des eaux synthétiques, mais rarement en ce qui concerne l'abatement de l'indice d'hydrocarbures d'une eau réelle [5].

Le but de ce travail, est l'analyse de performance de l'unité de déshuilage centre de Hassi R'mel en évaluant l'efficacité de son traitement, et la contribution à l'évaluation de la pollution engendré par ses rejets, ainsi que l'étude de la faisabilité d'appliquer le traitement par photocatalyse hétérogène solaire sur les eaux huileuses de cette station surtout que cette activité s'inscrit dans le cadre de développement durable utilisant le soleil comme source d'énergie renouvelable.

La réalisation du but de cette étude passe par l'atteinte des objectifs suivants :

- Effectuer une recherche bibliographique conformément aux mots clés identifiés dans la problématique ;
- Evaluer l'efficacité de traitement de l'unité de déshuilage ;
- Etude de la faisabilité de traitement par photocatalyse solaire des eaux huileuses ;

Pour ce faire, ce mémoire se subdivise en deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique. Elle comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les eaux usées industrielles, et la caractérisation de ces eaux. Il sera décrit également dans ce chapitre les différents types de traitement appliqués aux eaux de rejet industrielles et les voies d'élimination des eaux épurées.

Le deuxième chapitre abordera une présentation du lieu de stage «Division de Technologie et Développement » , une description de la zone industrielle de Hassi R'mel et de processus de production de la région afin de pouvoir identifier ses principaux rejets industriels, dont les eaux huileuses traitées par la station de déshuilage qui sera décrite par la suite, les étapes du traitement réalisé et la destinée des eaux de rejets épurées sont abordés également ; à sa fin, ce chapitre exposera la situation actuelle de l'unité de déshuilage.

Le troisième chapitre est axé sur la photocatalyse hétérogène en présentant son principe, les types de procédés de cette technique de traitement, un bref aperçu sur le traitement photocatalytique solaire, ainsi que les effets des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé et présente à la fin les avantages et inconvénients de cette technique.

La deuxième partie est la partie pratique elle contient les deux derniers chapitres de de cette étude, où le cinquième chapitre présentera une description des matériels et méthodes utilisés, et le sixième chapitre de cette thèse sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes analyses réalisées. Nous y avons traité:

- L'évaluation de performance de l'unité de déshuilage : Dans cette partie, nous présentons l'ensemble des résultats de caractérisation physicochimiques obtenus et évaluation du rendement de l'unité après caractérisation de ses eaux de rejet.
- Application du traitement par photocatalyse hétérogène solaire aux eaux d'entrée de l'unité de déshuilage et optimisation des conditions opératoires dans le but d'étudier la faisabilité de ce traitement sur ces eaux.

Une conclusion générale exposant les principaux résultats de ce travail, et des recommandations qui ouvrent de nouvelles perspectives afin d'améliorer le traitement des eaux huileuses, sont présentées à la fin de ce mémoire.

# Chapitre I : Généralités sur les eaux usées industrielles

## I.1 Introduction

Les multiples utilisations de l'eau par l'homme génèrent des eaux usées, qui sont liquides de composition hétérogène, chargées en matières minérale et/ou organiques pouvant être en suspension ou en solution et dont certaines peuvent avoir un caractère toxique, ce chapitre abordera la nature de ces eaux, les substances qu'elle contiennent et la pollution engendré par ces derniers ainsi que les différents polluants que peuvent contenir ces eaux [6]; ce chapitre tiendra également une brève description des différents traitements des eaux usées et les voies d'éliminations des eaux épurées.

## I.2 Définition et nature des eaux industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre [7]. Elles peuvent être soit à caractère organique dominant (résidus des industries alimentaires et conserveries, abattoirs ou élevage industriel, laiterie et fromagerie,...), à caractère minéral dominant (eaux de lavage des graviers, des carrières, de l'industrie sidérurgique, de l'industrie chimique minérale lourde,...) ou à caractère mixte, elles peuvent contenir :

- Des graisses (industries agroalimentaires) ;
- Des hydrocarbures (raffineries, et unités pétrochimiques) ;
- Des métaux (métallurgie) ;
- Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimiques diverses, Tanneries) ;
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) [8].

Dans les pays développés, le déversement de ces eaux dans les égouts est soumis à des autorisations spéciales. En effet, certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement en amont des installations industrielles avant d'être rejetées dans les réseaux de collecte.

Les rejets industriels peuvent donc suivre trois voies d'assainissement :

- Soit ils sont directement rejetés dans le réseau domestique ;
- Soit ils sont prétraités puis rejetés dans le réseau domestique ;
- Soit ils sont entièrement traités sur place et rejetés dans le milieu naturel [6].

### **I.3. Les différents types de pollution engendrés par les rejets industriels liquides**

Dans la pratique on observe plusieurs de types de pollution en même temps et leurs actions sont combinées :

#### **I.3.1. La pollution organique**

La pollution organique est la plus répandue. Elle peut être absorbée par le milieu récepteur tant que la limite d'auto-épuration n'est pas atteinte. Au-delà de cette limite, la respiration de divers organismes aquatiques prend le pas sur la production d'oxygène.

#### **II.3.2. La pollution par les hydrocarbures**

Les hydrocarbures sont des substances peu solubles dans l'eau et sont difficilement biodégradables, leurs densités inférieures à celle de l'eau les font surnager et leurs vitesses de propagation dans le sol sont 5 à 7 fois supérieures à celle de l'eau. Ils constituent un redoutable danger pour les nappes aquifères. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère.

#### **I.3.3. La pollution thermique**

La pollution thermique par l'élévation de la température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il s'ensuit qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution.



#### **I.3.4. La pollution minérale**

La pollution minérale due essentiellement aux rejets industriels modifie la composition minérale de l'eau. Si certains éléments sont naturellement présents et sont indispensables au développement de la vie, un déséquilibre de ces mêmes éléments provoque le dérèglement de la croissance végétale ou des troubles physiologiques chez les animaux.

D'autres comme les métaux lourds hautement toxiques, ont la fâcheuse propriété de s'accumuler dans certains tissus vivants et constituent une pollution différée pour les espèces situées en fin de la chaîne alimentaire.

#### **I.3.5. La pollution chimique**

La pollution chimique génère des pollutions souvent dramatiques pour les écosystèmes par leur concentration dans le milieu naturel à certaines époques de l'année. C'est le cas des herbicides et des sels d'épandage par exemple.

On distingue parmi les polluants chimiques ; les métaux lourds, les pesticides et les détergents, ils comprennent en particulier le plomb, le mercure, le cadmium qui sont les plus dangereux en plus d'autres métaux lourds.

#### **I.3.6. La pollution mécanique**

La pollution mécanique provient de la mise en suspension dans l'eau des fines particules d'origines diverses. celles-ci colmatent les fonds des ruisseaux et des rivières et diminuent ainsi les échanges possibles entre l'eau et la terre.

Toutes ces formes de pollutions sont rencontrées dans les eaux de rejets des unités pétrolières.

### **I.4 Caractérisation des eaux usées industrielles**

Pour traiter un problème de pollution des eaux usées industrielles destinées au rejet vers l'environnement ou pour un éventuel recyclage, il est nécessaire de définir et d'évaluer les éléments susceptibles d'altérer la qualité de ces eaux ainsi que les paramètres caractérisant la pollution de ces eaux.

### **I.4.1. la température**

La température de l'eau est un paramètre de confort pour les usagers. Elle permet également de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). La température doit être mesurée en site. Les appareils de mesure de la conductivité ou du pH possèdent généralement un thermomètre intégré.

D'autre part, La plupart des réactions chimiques vitales sont ralenties voire arrêtées par un abaissement important de température, les augmentations de température peuvent avoir pour effet de tuer certaines espèces mais également de favoriser le développement d'autres espèces ce qui entraîne un déséquilibre écologique. Chaque espèce aquatique ne peut vivre que dans un certain intervalle de température hors duquel elle est à disparaître.

### **I.4.2. Le pH**

Le pH mesure la concentration en ions  $H^+$  de l'eau, ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples dont l'origine de l'eau. Le pH doit être impérativement mesuré sur le terrain à l'aide d'un pH-mètre ou par colorimétrie.

La solution tampon déterminée par le système : eau,  $CO_2$  dissous, carbonates insolubles et bicarbonates solubles, constitue un milieu relativement stable dans lequel la vie aquatique peut se développer favorablement.

Des pH compris entre 5,5 et 8,5 permettent un développement à peu près normal de la faune et la flore. Les eaux alcalines présentent généralement une flore plus riche et plus diversifiée que les eaux acides qui, faiblement minéralisées ne permettent qu'un développement limité de la flore aquatique.

### **I.4.3. La turbidité**

La mesure de la turbidité permet de préciser les informations visuelles sur l'eau. La turbidité traduit la présence de particules en suspension dans l'eau (débris organiques, argiles, organismes microscopiques...).

### **I.4.4. Les matières en suspension (MES)**

Les matières en suspension contenues dans les eaux résiduaires constituent un paramètre important, qui marque généralement bien le degré de pollution d'un effluent ou urbain ou même industriel. D'autre part, la connaissance de ce paramètre renseigne sur les possibilités

épuration de certains ouvrages de traitement, décanteurs par exemple, et intervient dans l'évaluation de la production des boues en excès.

Théoriquement, Les matières en suspension comportent des matières organiques et des matières minérales. Ce sont les matières qui ne sont ni solubilisées, ni à l'état colloïdal. En fait, les limites séparant les trois états sont indistinctes et seule la normalisation de la méthode d'analyse permet de faire une distinction précise mais conventionnelle.

#### **I.4.5. La demande Biochimique en Oxygène (DBO<sub>5</sub>)**

Elle donne une approximation de la charge en matières organiques biodégradables. Elle est exprimée en milligramme d'O<sub>2</sub> consommé dans les conditions d'essai (incubation à 20°C et à l'obscurité pendant 5 jours) pour assurer par voie bactérienne, l'oxydation biologique des matières organique biodégradable par litre d'eau.

#### **I.4.6. La Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

La DCO (demande chimique en oxygène) exprime la quantité d'oxygène consommé et nécessaire pour oxyder chimiquement la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau à l'aide d'un oxydant (le bichromate de potassium). Exprimé en mg d O<sub>2</sub>/l, ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple, pas oxydés dans ces conditions). L'objectif de la DCO est donc différent de celui de la DBO.

La DCO peut être réalisée plus rapidement que la DBO<sub>5</sub> (oxydation forcée) et donne une image de la matière organique présente, même quand le développement de micro-organismes est impossible (présence d'un toxique par exemple).

De nombreux micro-polluants organiques d'origines industrielles affectent de plus en plus la qualité des cours d'eau. Ils traversent les stations d'épuration sans être altéré, résistent à l'auto épuration et se trouvent à l'état de traces dans les rivières. Certains confèrent aux eaux de consommation des propriétés irritantes parfois toxiques ainsi qu'une odeur et un goût désagréables. Ces micros polluants peuvent avoir une action nuisible sur la flore bactérienne et gêner, sinon empêcher le bon fonctionnement des stations d'épuration.

La relation empirique suivante lie la DBO<sub>5</sub>, la DCO et la matière organique de l'échantillon (MO) :

$$MO = ( 2 DBO_5 + DCO ) / 3$$

Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> permet de juger la biodégradabilité d'un effluent et par conséquent l'intérêt du choix d'un procédé d'épuration biologique, soit :

$$K = \text{DCO} / \text{DBO}_5$$

Si  $K \leq 2,5$  : l'effluent peut être facilement épuré par les traitements biologiques.

Si  $2,5 \leq K \leq 5$  : l'épuration nécessite soit un traitement chimique, soit un apport de micro-organismes spécifiques à l'élément chimique dominant dans l'eau résiduaire.

Si  $K \geq 5$  : l'épuration biologique est impossible car les micro-organismes ne pouvant vivre dans une telle eau et seul les traitements chimiques adéquats peuvent donner des résultats.

#### I.4.7. les micropolluants

Les micropolluants sont représentés essentiellement par des micropolluants minéraux (métaux lourds et métalloïdes) et des micropolluants organiques ;

Les métaux lourds sont les éléments les plus nocifs dans les eaux résiduaires [10].

On rencontre les métaux lourds (cuivre, nickel, zinc, plomb, mercure, sélénium...), seuls ou associés, sous forme de métal. Leurs sources sont d'origine naturelle (érosion des sols, éruptions volcaniques, feux de forêts...) ou anthropogéniques (production d'énergie par combustion, hydrométallurgie, incinération des déchets...).

- Le plomb : le plomb est un constituant naturel mineur, il peut être présent sous forme de carbonates, de phosphates, mais surtout de sulfure.
- Le zinc : le zinc se retrouve dans les roches généralement sous forme de sulfure.
- Le cuivre : le cuivre est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie il entre dans de nombreux alliages. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par des boues activées, cela à des teneurs faibles 1 mg/l et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées 100 mg/l.
- Le mercure : le mercure peut se retrouver dans les sols à des teneurs variant de 0,01 à 20 mg/Kg.
- Par ailleurs la contamination géologique de nombreux sols par le mercure explique sa présence dans les rejets de certaines activités industrielles.

#### I.4.8. Éléments nutritifs : Azote et phosphore

Le dosage de l'azote et du phosphore total dans les eaux usées épurées révèle le risque que présentent ces eaux vis-à-vis de l'eutrophisation des milieux aquatiques et les pollutions des nappes, et révèle aussi le pouvoir fertilisant de ces eaux en cas de réutilisation en agriculture.

#### **I.4.9. Les hydrocarbures**

L'eau entraîne différents hydrocarbures, lors de son utilisation. Les hydrocarbures, par leur densité relativement faible par rapport à l'eau, forment des films de surface et empêchent toute oxygénation de celle-ci, occasionnant des asphyxies de la faune et de la flore. Leur élimination fera appel à des procédés aussi bien physiques que biochimiques. Ils proviennent aussi bien de rejets domestiques qu'industriels.

#### **I.5. Traitements des eaux usées industrielles**

L'objectif principal du traitement est de produire des effluents traités à un niveau approprié et acceptable du point de vue du risque pour la santé humaine et l'environnement.

À cet égard, le traitement des eaux résiduaires le plus approprié est celui qui fournit, avec certitude, des effluents de qualité chimique et microbiologique exigée pour un certain usage spécifique, à bas prix et des besoins d'opération et d'entretien minimaux.

Les stations d'épuration des eaux résiduaires, indépendamment du type de traitement, réduisent la charge organique et les solides en suspension et enlèvent les constituants chimiques des eaux usées qui peuvent être toxiques aux récoltes ainsi que les constituants biologiques (microbes pathogènes) qui concernent la santé publique en général.

Les différents degrés de traitements conventionnels sont :

- Le traitement préliminaire. Enlèvement des solides grossiers et d'autres grands fragments de l'eau usée brute.

- Le traitement primaire : Enlèvement des solides organiques et inorganiques sédimentables ainsi que les matériaux flottants. Les procédés de traitement primaire sont physiques (par exemple, décantation plus ou moins poussée) ou éventuellement physico-chimiques, et produisent des boues primaires [11].

- Le traitement secondaire : Enlèvement des matières organiques solubles et des matières en suspension des eaux usées traitées primaires. Les procédés d'épuration secondaire (ou biologique) comprennent des procédés biologiques, naturels ou artificiels, faisant intervenir des microorganismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou finement dispersées. Dans certains cas, un traitement faisant intervenir des microorganismes anaérobies (digestion anaérobie des boues résiduaires) est annexé au traitement secondaire.

- Le traitement tertiaire et/ou avancé. Enlèvement de constituants spécifiques de l'eau usée tels que les nutriments et les métaux lourds, qui ne sont pas enlevés par le traitement secondaire. Ce sont des traitements complémentaires, dénommés parfois traitements avancés (coagulation physico-chimique, filtration sur sable, chloration, ozonation, traitement par le charbon actif, etc.) .La désinfection, habituellement avec du chlore, est employée pour réduire les constituants microbiologiques [12].

## **I.6. Voies d'élimination des eaux usées industrielles épurées**

Après leur épuration, les eaux usées épurées gagnent une des deux destinations : soit elles vont être rejetées dans le milieu naturel ou bien elles vont être réutilisées dans différents domaines (agricole, industriel, municipal...etc.).

Dans le cas de rejet, les eaux usées épurées sont déversées dans le milieu naturel (cours d'eau, plans d'eau, chotts et sebkhas...etc).

En Algérie les eaux usées épurées sont rejetées soit au niveau de la mer, les chotts et les Sebkhas, les barrages par le biais des cours d'eau ou des bourbiers et des bassins d'évaporation.

## **I.7. Impacts de rejet des eaux usées industrielles sur les milieux naturels**

### **I.7.1.Impacts positifs**

Le rejet des eaux usées peuvent avoir des impacts positifs que nous citons, entre autres :

- L'alimentation des zones humides;
- Le soutien d'étiage des cours d'eau.
- La création de zones humides surtout en régions arides et semi-arides.

### **I.7.2. Impacts négatifs**

Les rejets des eaux usées même épurées dans certains milieux sensibles peuvent causer des problèmes environnementaux graves, parmi lesquels, nous citons :

- L'eutrophisation des écosystèmes aquatiques causée par l'excès de l'azote et du phosphore;
- L'augmentation de la turbidité des eaux réceptrices ;
- La contamination des zones destinées à la baignade par des microorganismes pathogènes ou par des substances chimiques ;
- La pollution des sols par l'accumulation des éléments traces métalliques à long terme ;

- La salinisation ou la sodisation des sols si l'eau usée épurée rejetée est salée ou présente un pouvoir alcalinisant élevé :
- La génération des certaines nuisances si les sols récepteurs présentent un pouvoir faible à épurer les matières organiques.

## **I.8. Normes de rejet**

Dans plusieurs pays, des normes de rejet ont été établies afin d'atténuer les impacts négatifs de rejet des eaux usées épurées dans les milieux récepteurs, et d'éviter de causer des problèmes environnementaux pareils à ceux cités ci-dessus

A l'échelle nationale ,La réglementation algérienne a consacré un seul texte qui spécifie les normes de rejets concernant les effluents liquides industriels citées au sein du décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006, définissant les valeurs limites des constituants des rejets d'effluents liquides industriels (voir annexe 01).

## **I.9. Conclusion**

Les eaux usées sont toutes les eaux qui parviennent dans les canalisations des eaux usées dont les propriétés naturelles sont transformées par les utilisations domestiques, les entreprises industrielles, agricoles et autres. La pollution des eaux de surface et souterraines est possible par les rejets de ces eaux usées qui contiennent selon leurs origines différents polluants et éléments nocifs pour l'environnement ce qui rend nécessaire leur traitement avant d'être rejeté.

Les eaux usées subissent plusieurs types de traitement (préliminaire, primaire, secondaire et tertiaire) selon le degré et le type de la pollution afin d'améliorer leur qualité et les rendre conforme aux normes de rejet ou aux spécifications de réutilisation.

## **Chapitre II : Généralités sur la station de déshuilage et les eaux de rejets industrielles de Hassi R'mel**

### **II.1. Introduction**

L'Algérie possède environ 10 % des réserves mondiales en gaz naturel, elle se place au cinquième rang international. Plus de 50 % de ces réserves connues sont concentrées dans le gisement de Hassi R'mel (HR).

Au moment de l'extraction du gaz naturel des quantités d'eau, d'huile et parfois de brut remontent à la surface. Le gaz est stocké dans des stations de récupération, l'huile est traitée dans des Centres de traitement d'huile (CTH) et l'eau réinjectée dans les puits-bourbiers

Les eaux huileuses sont représentées essentiellement par des eaux de gisement salées saturées contenant : des hydrocarbures, des métaux lourds en très faible quantités, des inhibiteurs de corrosion, des détergents, du gaz oil, des huiles de vidange, de la poussière métallique et des produits chimiques des laboratoires tels que les acides chlorhydrique et sulfurique, la soude caustique le nitrate d'argent, leur déversement dans le milieu naturelle présente un risque de contamination de la nappe phréatique qui est la seule source d'eau potable pour la consommation humaine, animale, végétale et les besoins de l'industrie.

Pour cela la direction régionale de Hassi R'mel et en vue d'éliminer et/ou réduire au maximum les impacts environnementaux ses activités et services a mis en place des unités de traitement des eaux de rejets industriels, comme par exemple des stations de déshuilage pour assurer le traitement des eaux de rejets industriels des CTH.

Ce chapitre traitera brièvement une description de la division technologie et développement qui rassemble les laboratoires consacrés aux travaux de prestations d'études dans le domaine de l'amont pétrolier, une description du processus de production de la région, les principaux rejets, et la station de déshuilage installée dans le but de traitement des eaux des rejets industrielles.



## II.2. Présentation de la Division Technologies et Développement

La SONATRACH « société nationale pour la recherche, la production, le transport, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures » est la plus importante compagnie d'hydrocarbures en Algérie et en Afrique, elle intervient dans l'exploration, la production, le transport par canalisations, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés. Adoptant une stratégie de diversification, SONATRACH se développe dans les activités de génération électrique, d'énergies renouvelables, de dessalement d'eau de mer, de recherche et d'exploitation minière.

La division technologies et développement est la structure de soutien technique de l'entreprise SONATRACH. Ses propres laboratoires sont consacrés aux travaux de prestations d'études, d'essais et d'expertise dans le domaine de l'amont pétrolier.

La Division Technologies et Développement «DTD» a été créée en 1973 à Dar El Beida sous le nom « le laboratoire central des hydrocarbures ». Elle a été ensuite installée à Boumerdès en 1975 et devient le Centre de Recherche et Développement « CRD » en 1987, et après le redéploiement de CRD en 2009, cette structure est devenue la division laboratoires en 2014 elle est devenue Division Technologies et Développement.

La division dispose de 40 laboratoires, dont 30 à Boumerdès et le reste à Hassi Messaoud répartis dans les trois directions techniques fonctionnant en étroite collaboration :

- Direction Géologie
- Direction Gisement
- Direction Assistance aux Unités Industrielles (**AUI**) où ce présent travail a été réalisé.

La direction assistance aux unités industrielles contribue à la maîtrise technologique de l'exploitation et de la maintenance des unités industrielles par son intervention aux divers stades d'études de réalisation et de fonctionnement des unités.

Cette direction est divisée en trois départements :

- **Département Analyse et Etudes environnementales**

Ce département est chargé de :

- a) Etude d'impacts concernant les divisions industrielle de SONATRACH :

- Etudes de pollution des eaux souterraines et des eaux de surface.
- Etudes de pollution des sols.
- Etudes de faisabilité de stations de traitement et neutralisation des déchets.

b) Trouver des solutions :

- Elaborer des modèles d'inventaire et de recensement des rejets industriels.
- Développement des techniques de traitement biologique utilisées dans le nettoyage des sédiments contaminés.

c) Suivie par analyse en utilisant différentes méthodes :

- Suivi des installations de traitement d'eau avec évaluation de la performance.
- Suivi de la mise en place de réseaux de mesure de la qualité de l'eau et du sol en milieu industriel.

➤ **Département corrosion**

Les missions et les objectifs de ce département est de fournir l'aide aux unités industrielles de l'entreprise pour la résolution des contraintes d'exploitation liées aux problèmes de corrosion, et aux choix des matériaux.

➤ **Département traitement et contrôle des fluides**

Ce département réalise le développement et la valorisation des produits de l'entreprise et prend part au contrôle de la qualité des produits de traitement importés par l'entreprise [1].

### **II.3. Description des zones industrielles de Hassi R'mel**

La zone d'étude HR est située dans le Sud de l'Algérie, à 525 km au sud d'Alger, et 120 km au sud de la wilaya de Laghouat, à environ 70 km à l'ouest de Beriane, 120 km au Nord-Ouest de Ghardaïa.

Le champ de HR est approximativement centré sur 32°56' nord et 3°18' se situe à une altitude moyenne d'environ 750 mètres au dessus du niveau de la mer.

la nature de l'effluent et l'homogénéité du réservoir de champ HR ont conduit au choix d'un schéma d'exploitation alterné comportant trois zones de productions (Nord, Centre et Sud) intercalées par deux stations de compression.

**a. Zone Nord**

Comporte le module de traitement de gaz N°3 (MPP3), une station de Boosting Nord, une Station de Compression et de réinjection Nord, deux centres de traitement d'huile (CTH 2 et CTH 4), un Centre de stockage et de prélèvement butane (NAFTAL), une Centrale électrique (SONELGAZ) et une Station de déshuilage.

**b. Zone Centre**

Elle comporte trois modules (0, 1 et 4), un Centre de Stockage et de Transfert de Fluides (CSTF), deux Centres de Traitement d'Huile CTH1 et CTH3, une Station de Boosting gaz Centre, une Station de Compression des Gaz Associés, un Centre National de Dispatching de Gaz, trois Stations de Compression de Gaz, une Station de Pompage, un Centre de Stockage et de Prélèvement Butane et Propane (NAFTAL), une Centrale électrique (SONELGAZ), une Station d'épuration (STEP) et une Station de Déshuilage.

**c. Zone Sud**

Elle comporte trois Modules de traitement de gaz brut, une Station de Boosting Sud, une Station de Réinjection de Gaz HP, une Unité de Traitement d'Huile (CTH-Sud) et une Station de déshuilage [2].

## **II.4. Description du processus de production de la région de HR**

Le brut venant des différents puits de l'anneau d'huile du champ de HR, entre dans les CTH à travers un manifold où se fait l'injection d'eau douce par les pompes existantes, est envoyé vers le premier ballon de séparation tri-phasique, à ce niveau se passe la séparation de la plus grande partie de l'eau de gisement saturée en sel par différence de densité qui sera envoyée vers la station de déshuilage, et le brut est acheminé vers un autre ballon haute pression, une séparation basée sur la différence de densité, d'où une deuxième séparation entre l'huile et le gaz, ce dernier est envoyé directement vers la station de compression de gaz à une pression de 8 bars. L'huile contenant des impuretés (trace d'eau et de gaz) passe à travers un autre ballon de séparation moyenne pression (MP) où une séparation par différence de densité, le gaz en très faible quantité est envoyé vers torche MP et l'huile est stockée dans un bac où la décantation joue le rôle d'une dernière séparation d'eau huileuse qui est purgée et drainée vers un ballon

collecteur rejoignant ainsi toute l'eau huileuse rejetée par les équipements qui sera expédié par la suite à travers des pompes vers la station de déshuilage. L'huile traitée est collectée au MPP0 puis expédiée vers la raffinerie d'Arzew à travers la station de pompage (SP4) située au niveau de HR.

Le gaz envoyé vers la station de compression de gaz subit une séparation du condensât éventuel dans un ballon tampon à l'aspiration de l'installation avant de pénétrer dans les trains de compression. Ou il subit une compression à 112 bars est expédié au travers d'un manifold de sortie dans un pipeline en acier de 20'' vers la station de boosting, où il rejoint le gaz provenant des puits (déjà séparé de l'eau et du condensât au niveau de séparateur d'admission, pour que l'ensemble soit comprimé à 120 bars et expédié vers les modules de traitement de gaz.

Le condensât est envoyé vers les MPP0, 1et 4 au niveau de la chaîne de traitement puis stocké au niveau de MPP0, tandis que l'eau huileuse est acheminée vers la station de déshuilage.

## **II.5. Les principaux rejets industriels à Hassi R'mel**

### **II.5.1. Rejets des modules**

Les rejets des modules de traitement de gaz sont représentés essentiellement par des eaux salées saturées de gisement contenant des hydrocarbures (condensât) sous forme de traces, des inhibiteurs de corrosion, des traces de glycol, des métaux lourds en très faibles quantités. Ces rejets sont acheminés vers des bourbiers aménagés à proximité des différentes unités. Le volume total des rejets de ces modules est estimé à 1350 m<sup>3</sup>/jour [13].

### **II.5.2. Rejets des CTH**

Les rejets des CTH sont essentiellement des eaux salées de gisement ajoutées à l'eau de lavage des tubings et des conduites pompée pour l'évacuation des dépôts de sel. Les eaux des bourbiers sont souvent couvertes d'une pellicule d'huile résultant parfois d'une mauvaise séparation. Le volume des eaux rejetées par l'ensemble des CTH est en moyenne 1200 m<sup>3</sup>/jour [13].

### **II.5.3 Rejets des sondes de forage**

Les rejets des sondes de forage et Work over sont représentés par un volume important de boue de forage, de déblais contaminés par la boue, des eaux de lavage, du gas-oil utilisé dans la fabrication des boues à base d'huile, des huiles de vidange et des graisses de tiges de forage

et tubages. Le volume moyen des rejets d'un puits en forage est estimé à 2 500m<sup>3</sup> pour une durée de deux mois [13].

#### **II.5.4. Rejets des unités industrielles**

Ces rejets sont représentés surtout par des eaux de lavage, contenant des détergents et du gas-oil, des huiles de vidange, de la poussière métallique et de produits chimiques des laboratoires tels que les acides chlorhydrique et sulfurique, la soude caustique, le nitrate d'argent.....Concernant les huiles de vidange, il convient de noter qu'au niveau des fosses d'entretien des bases de SONATRACH, l'huile est récupérée puis par NAFTAL, pour son recyclage [13].

#### **II.5.5. Les bourniers**

Un bournier est une grande fosse de stockage des rejets liquides issus des différentes unités de production ainsi que les boues de forage et de work-over [13].

### **II.6. Actions mises en œuvre pour la protection de l'environnement à HR**

La prise de conscience sur l'importance de l'environnement est largement partagée à SONATRACH pour la préservation de son image en tant que principal opérateur économique du pays et aussi en tant que groupe pétrolier international. SONATRACH s'est engagée à faire un suivi actif du volet environnement en vue d'une certification ISO14001 ; pour cela différentes actions ont été entreprises afin de minimiser la pollution.

- Traitement des eaux domestiques par la réalisation d'une station d'épuration STEP
- Traitement des boues de forages et de work-over
- La récupération des gaz associés, par la réalisation de deux stations SRGA 1 & 2
- La prise en charge des déchets solides industriels par élaboration de procédure de gestion intégrée.
- Traitement des eaux de rejets industriels; par la réalisation de trois stations de déshuilage et de filtration [13].

## II.7. Station de déshuilage HR centre

Hassi R'mel compte trois stations de déshuilage implantées dans les Zones centre, nord et sud La Station de déshuilage centre, réalisée par SARPI le 26/07/1999 a été mise en service le 17/03/2001 avec une capacité de traitement de 1500 m<sup>3</sup>/j.

Le rôle de la station de déshuilage consiste à collecter toutes les eaux industrielles rejetées à partir des modules de traitement de gaz et des centres de traitement d'huile et de les traiter avant d'être rejetées, et ce afin de :

- Protéger la nappe phréatique.
- Eviter la prolifération des maladies à transmission hydrique.
- Eviter les désagréments pouvant altérer le milieu récepteur (sol, plantations, population,).
- Se conformer à la législation et réglementation en matière de protection de l'environnement [14].

### II.7.1 Provenance des eaux huileuses

Les eaux de rejets industriels de toutes les unités de production de gaz et d'huile, des modules de traitement de gaz MPP et des centres de traitement d'huile CTH sont collectées à partir de bassins d'évaporation pour être acheminées vers les unités de traitements.

Nous avons suivi le procédé de traitement de la Zone centre, et d'après notre enquête cette dernière reçoit les eaux de rejets des centres de traitement d'huile CTH1 et CTH3, des trois modules de traitement de gaz MPP0, MPP1 et MPP4 et du centre de stockage et de transfert des fluides CSTF.

Les eaux huileuses à traiter proviennent donc de : Module 0 , Module 1 , Module 4 , CSTF CTH1, et CTH3 [14].

### II.7.2 Étapes de traitements des eaux huileuses

Le déshuilage est une opération de séparation liquide- liquide On peut le considérer comme étant l'extraction de toutes matières flottantes d'une densité inférieure à celle de l'eau (élimination des huiles ou hydrocarbures) [9].

### II.7.2.1-Premiere étape : Traitement physique

On distingue en premier lieu le traitement physique (décantation) par le bac tampon ou le de pré -déshuilage S-101 qui a pour but d'homogénéiser les eaux, d'assurer la régulation du débit et la récupération préliminaire de l'huile surnageant à l'aide d'un déshuileur flottant à disque rotatifs «Écrémeur» MS-106 pour réduire le contenu d'huile à la sortie 100-200 ppm, et d'autre part de favoriser la précipitation des matières en suspension qui seront racler au fond du bac et puis envoyées vers l'épaississeur des boues S-105.



Figure II- 1 : Photo du Bac tampon S-101



Figure II- 2: Photo du MS-106 [14].

L'eau entrant dans la station est introduite dans le bac tampon pour y subir une séparation préliminaire.

Le bassin sera réalisé en béton armé en semi-enterré de forme circulaire avec un diamètre, à la sortie, une boucle de réglage, envoie les eaux en gravitaire vers la station de traitement, Le fond du bac est en pente pour la récupération des boues. Un appareil tournant MS-101 avec pont métallique et un bras tournant est prévu pour le raclage des boues décantées au fond de la cuve. Les boues, avec résidu sec de 2%, seront envoyées vers l'épaississeur des boues S105 à travers une vanne automatique réglée pour s'ouvrir pendant huit secondes toutes les huit heures

Après décantation dans le bassin l'eau passe en gravitaire, dans le séparateur lamellaire CPI (Corrugated Plate Interceptor) S-102, qui est un bassin séparateur équipé d'un ensemble de plaques parallèles inclinées pour faciliter la décantation des particules solides non décantées dans le S-101, par un déshuileur flottant à disque rotatifs « discoil » MS-107 pour subir un traitement secondaire.



Figure II- 3 : Photo du Discoil MS-107

Le séparateur est formé de paquets de tôles gaufrées en matériel plastique espacées de 2 cm, capables de séparer les gouttelettes d'huile et les solides en suspension d'un diamètre égal ou supérieure à 60 microns. L'huile est récupérée par un discoil. A la sortie du CPI la teneur en hydrocarbures résiduels contenues dans l'eau est de 10 à 50 mg /l.

Un système de recyclage permet de récupérer les boues du fond qui seront pompées vers la cuve à boue..



Figure II- 4 : Photo du CPI « S-102 »

L'huile récupérée par les discoils MS-106 et MS-107 est récoltée dans une cuve d'huile S-108 pour être transférée par la suite au CTH3. les boues sont évacuées en gravitaire du fond de la cuve CPI vers l'épaississeur des boues S-105. Tandis que l'eau est dirigée vers la deuxième étape de traitement.



### II.7.2.2 Deuxième étape : Traitement chimique

La deuxième étape est appelée le traitement chimique. Il consiste en l'élimination des particules fines qui se comportent comme une suspension colloïdale, par l'addition d'un coagulant et d'un flocculant.

#### a. Cuve de floculation

La cuve de floculation S-103 reçoit l'effluent du CPI S-102. Ces cuves sont en bétons armés réalisés en semi-enterré et équipées d'agitateurs pour assurer le mélange des additifs avec l'eau.



Figure II- 5: Photo de Cuve floculation « S-103 » [14].

Dans celle-ci des flocculants organiques de type polyamine sont ajoutés, c'est de la silice activée et un polyélectrolyte, à des doses de 5 à 2 mg/l afin de précipiter les boues et d'augmenter le pouvoir de traitement du flottateur S-104, le premier additif est ajouté à la sortie du CPI et le deuxième à la sortie du flocculateur. Ces deux agents chimiques en présence d'une agitation turbulente vont neutraliser la suspension colloïdale pour provoquer l'agglomération des particules fines. La cuve est dimensionnée pour un temps de rétention de 18 min.

#### b. Cuve de flottation

L'eau arrive par gravité vers la cuve de flottation S-104 ou elle se mélange avec l'eau saturée en air qui arrive des pompes de saturation P-102 et du saturateur.

Cette cuve est en béton armé à plan circulaire ayant un fond conique et dotée de deux bras de raclage pour les sédiments de fond et de deux bras de raclage de mousse pour la surface, dimensionnée pour un temps de séjour de 30min pour assurer un contenu résiduel inférieur à 10mg/l. Les boues sont également raclées du fond et pompées vers la cuve à boues.



Figure II- 6: Photo de la cuve de flottation « S-104 » [14].

Un racleur en surface balaie les parties flottantes vers une goulotte d'évacuation qui déverse dans la cuve S-105. Les sédiments lourds tombent et s'accumulent dans le fond de l'appareil d'où ils sont extraits périodiquement par ouverture d'une vanne de purge automatique, en partie basse de la virole, l'eau épurée est récupérée par collecteur annulaire.

### c. Cuve d'eau traitée

Cette cuve reçoit l'eau traitée du flottateur. Elle se compose de deux compartiments, chaque compartiment est muni de deux pompes. Les pompes P-101A/B refoulent l'eau traitée vers l'extérieur. Le débit est partagé par deux boucles de réglage: une partie vers le bac tampon pour le recyclage et la deuxième vers l'unité de filtration. Les pompes P-102A/B recyclent une partie de l'eau traitée vers le ballon de saturation à air R-103, pour être mélangée au fluide sortant de la cuve de floculation S-103. Ceci favorise la montée en surface des flocons et des colloïdes [14].

### II.7.2.3. Troisième étage : Filtration et ultrafiltration

Pour assurer une granulométrie des matériaux en suspension inférieure ou égale à 5 microns il est prévu un deuxième étage de traitement : filtration et ultrafiltration.



Figure II- 7: Photo des filtres à cartouche



Figure II- 8: Photo des filtres à sable

La filtration de l'eau déshuilée est effectuée en utilisant des filtres à double couches filtrantes en sable de quartz et hydro anthracite. L'ultrafiltration est prévue par deux filtres à cartouches pour l'élimination des particules plus petites et des traces d'hydrocarbures.

L'eau qui arrive des pompes P-101 est envoyée dans la partie supérieure du filtre et à travers le lit filtrant, de haut vers le bas, l'eau perdra les substances en suspension retenues par le quartzite. Les substances se déposeront principalement sur la couche supérieure du lit filtrant et on arrivera donc au colmatage de la masse filtrante.

A ce moment-là, sera fait le contre lavage, dans le but de chasser et de libérer tous les espaces pour le passage de l'eau. Une telle opération se fait en contre-courant.

C'est à dire, qu'au lieu d'entrer par le coté supérieur, on entrera par le coté inférieur à travers les buses et on sortira par le coté supérieur.

Le lavage est programmé en automatique à temps, même les deux filtres a cartouches doivent fonctionner en parallèle et ils sont nettoyés l'un depuis l'autre.

L'injection de Silice activé prévue à l'aspiration des pompes P-101 est utilisée pour améliorer le rendement de la couche filtrante. L'eau de lavage est envoyée vers les lits S-112A/B, après décantation sur gravier, l'eau s'écoule dans la cuve S-109 pour être recyclée vers le bac tampon [14].

### II.7.3 Analyse des eaux huileuses

Différentes Analyses sont effectuées pour contrôler le fonctionnement de la station et la qualité de l'eau, les résultats de ces analyses permettent de :

- Vérifier et optimiser la performance de l'installation.
- Garantir la conformité de produits aux spécifications commerciales et d'environnement.
- Améliorer les conditions paramétriques du processus afin d'éviter la détérioration des équipements par, entre autres, la corrosion.

Les analyses que nécessite la station sont:

- La détermination du pH et de la température ;
- La mesure de la turbidité sur plusieurs échantillons d'eau, (à l'entrée du CPI ; à la sortie des filtres à cartouche);
- L'analyse d'huile « Oil in water »: permet de mesurer le taux des hydrocarbures dans l'échantillon à analyser [14].

Actuellement, le suivi des performances de la station n'est pas assuré actuellement dû au manque d'un laboratoire pour le contrôle de l'efficacité de traitement [15].

#### II.7.4. Destinée des eaux de rejets traitées

Les eaux traitées vont être réinjectées dans un puits abandonné ou dans des bourbiers, les huiles récupérées sont expédiées vers les centres de traitement d'huiles et Les boues produites sont traitées dans un épaisseur puis dans la centrifugeuse pour être traitée par inertage.



Figure II- 9: puits-bourbier de Hassi R'mel



Figure II- 10: puits-bourbier débordant

## II.8. Conclusion

Hassi R'mel, est le plus important gisement de gaz naturel du continent africain, les eaux contaminées rejetées par le puits de gaz naturel au moment du forage contient différents polluants en l'occurrence : des hydrocarbures, des produits chimiques et des faibles teneurs en métaux lourds, afin de minimiser la pollution et éviter les désagréments pouvant altérer le milieu récepteur, La SONATRACH a conçu trois unités de déshuilages pour traiter les eaux huileuses issu de l'activité pétrolière à Hassi R'mel.

L'eau entrant à l'unité subit différent traitement à savoir un traitement physique comprenant la décantation dans un bac tampon permettant la récupération préliminaire de l'huile surnageante et la précipitation des matières en suspension, une deuxième séparation dans un séparateur lamellaire CPI assurant la décantation des particules solides non décantées dans le premier bassin, et le déshuilage par un déshuileur flottant à disque rotatifs . la deuxième étape consiste en un traitement chimique au cours duquel des additifs chimiques sont ajoutés pour neutraliser la suspension colloïdale et provoquer l'agglomération des particules fines, un racleur en surface balaie les parties flottantes vers une goulotte et les sédiments lourds tombent et s'accumulent dans le fond de l'appareil d'où ils sont extraits périodiquement, l'eau ainsi épurée est récupéré par collecteur annulaire et subit enfin une filtration. Après des analyses confirmant la conformité de ces eaux traitées, ces dernières sont rejetées dans de puits bourbiers.

Actuellement la seule station de déshuilage de Hassi R'mel centre rencontre plusieurs problèmes de maintenance. De plus, le suivi des performances de la station n'est pas assuré actuellement dû au manque d'un laboratoire pour le contrôle de l'efficacité de traitement.

## Chapitre III : Photocatalyse hétérogène

### III.1. Introduction

Au vu du précédent chapitre, le traitement des eaux huileuses apparaît comme une nécessité. Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables. Ces composés constituent ce que l'on appelle la "DCO réfractaire" [16].

Depuis 25 ans, la recherche sur le traitement de l'eau s'est fortement développée. Les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation devient de plus en plus stricte sur la qualité de l'eau potable.

Pour répondre aux inconvénients des procédés physiques (inhérents à l'encrassement de la membrane, etc. biologiques (lenteur des réactions impliquées, etc.), La photocatalyse dont les premiers travaux remontent au début du XXème siècle, a alors été proposée comme une alternative aux méthodes utilisées jusqu'alors. Appartenant à la grande famille des Procédés d'Oxydation Avancée (AOP), la photocatalyse est une technique intéressante dans le sens où il est possible d'envisager une minéralisation totale de l'échantillon [17].

Ce chapitre, abordera quelques généralités sur la photocatalyse hétérogène en tentant d'illustrer son principe et mécanismes du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène, les facteurs influençant l'efficacité de traitement et enfin les avantages et les inconvénients de la méthode.

### III.2. Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs)

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [18]. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$  et son très connus pour

leur non sélectivité, ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyle : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique.

En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone, ou du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photocatalyse hétérogène émerge depuis quelques années [16].

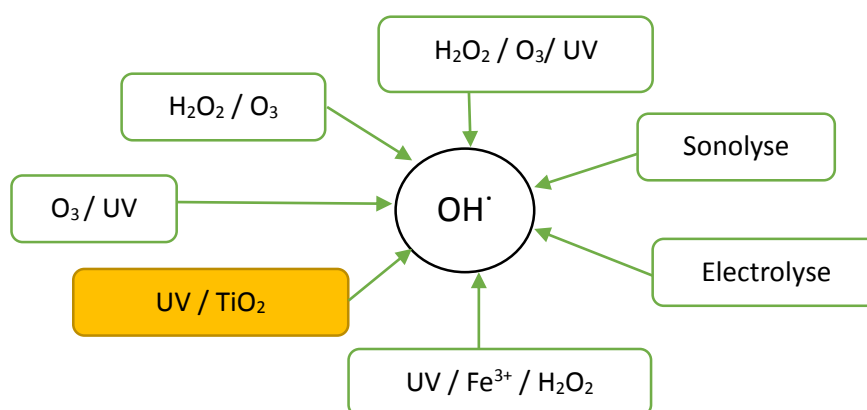


Figure III- 1: présentation des principaux procédés d'oxydation avancés [19].

### III.3. Définition de la photocatalyse hétérogène UV/ $\text{TiO}_2$

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photo-dégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies.

L'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée fait passer les molécules à un état excité et cet excès d'énergie peut-être dissipé par des modifications chimiques : modification directe et formation d'un nouveau constituant stable et/ou production d'un intermédiaire réactif, par exemple un radical capable d'amorcer une réaction en chaîne. L'utilisation d'un catalyseur favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation [16].

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions



chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse naturelle –énergie solaire- ou artificielle à l'aide d'une lampe UV) par un photocatalyseur.

Les photocatalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydo-réduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont  $\text{OH}^\cdot$  au fort pouvoir oxydant [20].

### III.4. Types de procédés de la photocatalyse hétérogène

Dans la conception d'un réacteur de photocatalyse, l'un des points importants relève du choix du catalyseur et de sa mise en forme. Deux grands types de réacteurs et procédés photocatalytiques sont actuellement en cours de développement et étudiés dans la littérature : Le premier type du procédé correspond aux réacteurs basés sur l'utilisation d'une suspension du photocatalyseur dans la solution à traiter et nécessite, de fait, une procédure de filtration du catalyseur une fois le traitement effectué. Par principe l'utilisation d'une suspension nécessite un procédé utilisant une boucle de recirculation, la solution chargée en polluant est introduite dans la boucle fluide, le traitement par photocatalyse est effectué. Une fois le polluant dégradé, la pompe de circulation est arrêtée et la procédure de filtration est réalisée.

Cette opération n'est pas compatible avec la réalisation d'installations de tailles importantes mais consiste une méthode d'étude de la faisabilité du traitement de l'eau à étudier.

Le second type de procédé est basé sur l'utilisation de réacteurs (tubulaires ou plan) en lit fixe avec circulation de la solution contenant le polluant autour d'un garnissage constitué du photocatalyseur associé à un support. L'utilisation d'un catalyseur supporté permet de concevoir un procédé fonctionnant : selon le principe d'une boucle de recirculation sans toutefois devoir effectuer l'opération de filtration ; en boucle ouverte et en régime continu si le réacteur est dimensionné de manière à assurer avec un seul passage de l'effluent à traiter un abattement du polluant [21].

### III.5. Principes et mécanismes de la photocatalyse hétérogène

Parmi les diverses applications de la photocatalyse, le traitement de l'eau utilisant ce type de procédé a fait l'objet de nombreuses publications et brevets ces dernières années. En catalyse

classique, on distingue la catalyse homogène de celle dite hétérogène en fonction de l'état du catalyseur par rapport aux réactifs (catalyse homogène : réactifs et catalyseurs dans le même état physique ; catalyse hétérogène : catalyseur dans un état différent des réactifs - exemple : catalyseur solide et réactifs liquides). Dans le cas du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène, les réactifs sont dissous dans la matrice aqueuse liquide et le photocatalyseur est un solide.

De même qu'en catalyse hétérogène, la photocatalyse hétérogène peut être décrite à travers 5 étapes réactionnelles : (i) transfert des réactifs de la phase fluide vers le photocatalyseur – diffusion matérielle ; (ii) adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur ; (iii) réactions de surface ; (iv) désorption ; (v) transfert des produits réactionnels du photocatalyseur vers la phase fluide [16]. La grande différence entre catalyse hétérogène et photocatalyse hétérogène réside dans l'étape (iii) où se produisent les réactions photocatalytiques.

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la figure III.2.

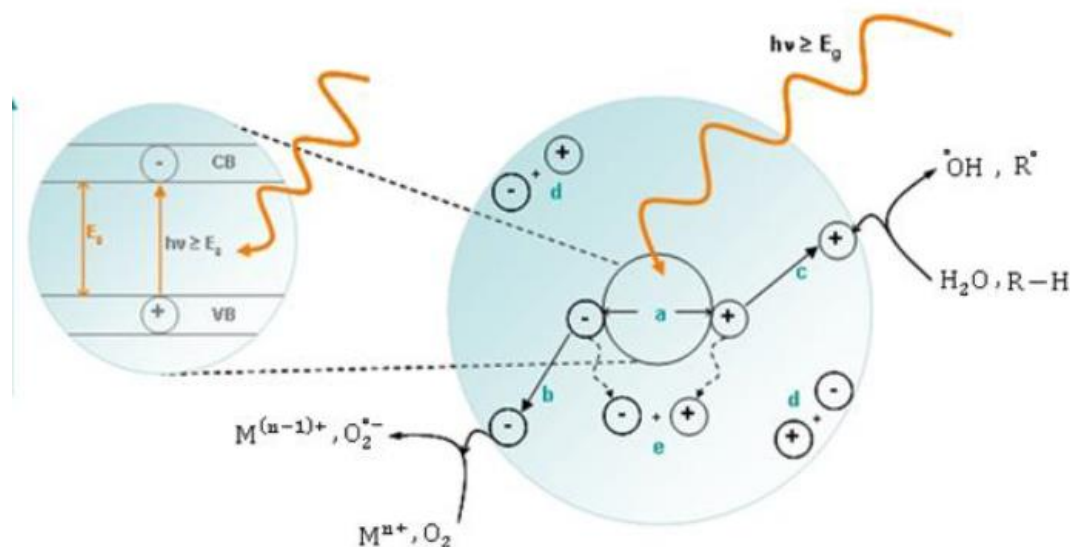
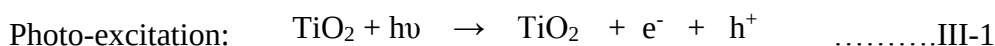
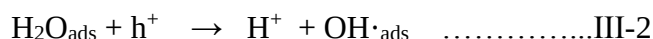


Figure III- 2: Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur photogénération de paire électron/trou; (b) réduction des accepteurs d'électrons; (c) oxydation des donneurs d'électrons; (d) et (e) Recombinaison des paires électron/trou [16].

Afin d'initier les réactions d'oxydo-réduction à sa surface, le photocatalyseur doit absorber une énergie suffisante pour être excité, lors de l'excitation du  $\text{TiO}_2$ , un électron passe alors de la bande de valence (B.V.) à la bande de conduction (B.C), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou positif ( $\text{h}^+$ ), et un site de réduction : un électron ( $\text{e}^-$ ). Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les trous  $h^+$  réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés et les produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur pour former alors des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{R}^\bullet$ . Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions III- 2 à III- 4 :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes. Cette réaction (III- 5) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :

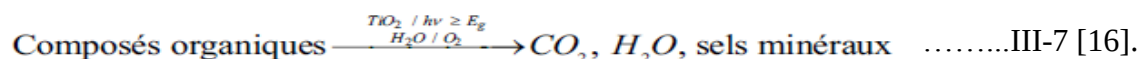


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison  $e^-/h^+$ , cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde :



Cette réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [22].

En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire:



Outre cela, la photoréduction des cations métalliques (réaction III.8) afin de les déposer sur la surface de photocatalyseur a été largement étudiée. Des exemples de cations métalliques étudiés dans la littérature comprennent :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{U}^{6+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . Des études ont montré la tendance de la photoréduction de certains cations métalliques par le  $\text{TiO}_2$ . Elle est fortement dépendante des potentiels redox des couples

des cations métalliques par rapport à celui de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ . L'énergie de la bande interdite du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox du couple métallique ( $\text{Mn}^+/\text{M}^{(n-z)+}$ ). Les positions des potentiels soit des couple métalliques soit de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  peuvent être déplacés par le pH, l'électrolyte, ou par des coadsorbats. A titre d'exemple, l'énergie de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  passe de -0.11 V à 0.46 V quand le pH varie de 1 à 7 [23].

Photoréduction des cations métalliques :  $\text{M}^{n+} + e_{\text{CB}}^- \rightarrow \text{M}^{(n-1)+}$  .....III-8

De surcroît, pour assurer la réaction de réduction, il doit y avoir une réaction d'oxydation d'équilibre. Des additifs sacrificiels comme des donneurs d'électrons sont ajoutés à la solution pour réagir avec les trous positifs et libérer les électrons dans la bande de conduction de semiconducteur. Le choix des agents sacrificiels (généralement une molécule organique) est un paramètre clé pour une réduction efficace [23].

### III.6. La photocatalyse solaire

La génération artificielle des photons UV, pour la dégradation de polluants en milieu aqueux, est l'élément le plus couteux en énergie, lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse.

La terre reçoit environ  $1.7 \times 10^{14}$  kW de rayonnement solaire. Les radiations extraterrestres ont une intensité environ de  $1367 \text{ Wm}^2$  et des longueurs d'onde entre 200 et 50000 nm, mais se réduisent entre 280 et 3000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'absorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les flux et les nuages).

#### III.6.1. Le spectre solaire

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou couleurs. La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :  $E = h\nu = hc / \lambda$  .....III. 9

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $C$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde. La figure III.3 représente le spectre d'absorption de la quantité d'énergie solaire qui

atteint la surface de la terre divisant en rayonnement ultraviolet (UV), visible, et rayonnement infrarouge (IR). On remarque que la lumière visible représente 46 %, tandis que les rayonnements ultraviolets représentent seulement environ de 5 % du spectre.

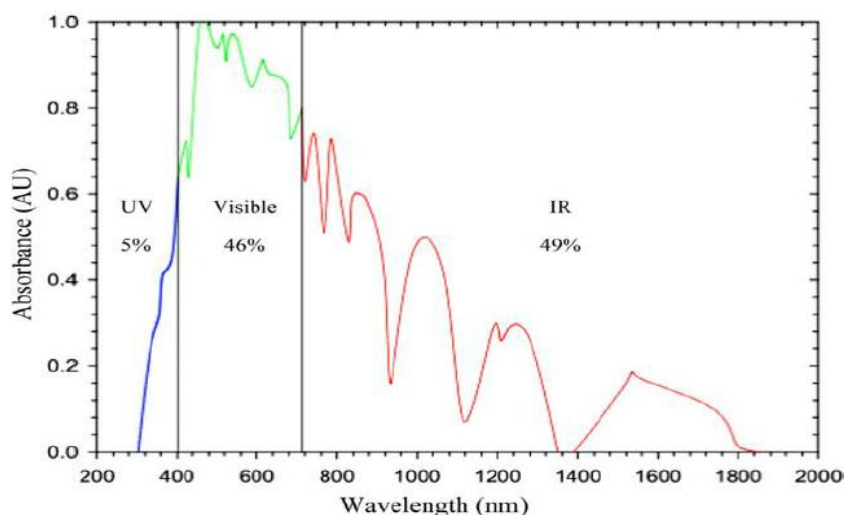


Figure III- 3 : Spectre d'énergie solaire [24].

La durée d'exposition d'un lieu au soleil (ensoleillement) est un paramètre important pour l'installation de plates formes solaires pour la photocatalyse. A cet effet, l'énergie solaire est considérée comme l'une des ressources naturelles les plus abondantes en Algérie.

L'ensoleillement sur la quasi-totalité du territoire national dépasse 2500 h par an et peut atteindre 3500 h dans le Sahara (Tableau III.1) [25].

Tableau III- 1 : Statistiques d'ensoleillement par zone en Algérie [25].

| Région                                              | Côtier | Haut plateau | Sahara |
|-----------------------------------------------------|--------|--------------|--------|
| Surface (%)                                         | 4      | 10           | 86     |
| Durée d'ensoleillement moyenne (h/an)               | 2650   | 3000         | 3500   |
| Énergie moyenne reçue (kWh/m <sup>2</sup> , par an) | 1700   | 1900         | 2650   |

### III.6.2. L'absorption de l'énergie solaire par le TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> est un très bon catalyseur pour l'application en photocatalyse, cependant la largeur de sa bande interdite pour l'anatase (3.2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde

inférieure à 380 nm. Ce domaine représente une faible partie environ de 5 % du spectre solaire comme présenté dans la figure III.4. A cet effet, l'intensité des rayonnements solaire est un facteur déterminant pour assurer une bonne activation du  $\text{TiO}_2$ . En effet, un flux lumineux entre 20-30  $\text{Wm}^{-2}$  dans le domaine 300-400 nm assure une suffisante activité de  $\text{TiO}_2$ .

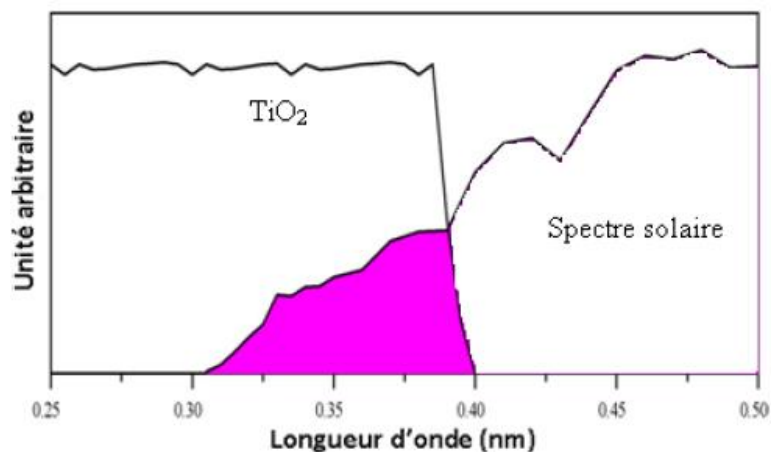


Figure III- 4 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$  [26].

## III.7. Facteurs d'efficacité

### III.7.1 Influence des accepteurs d'électrons

La présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère.

Dans tous les cas, la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas drastique. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

L'ajout d'accepteurs d'électrons permet également de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces  $\text{O}_2^{\bullet -}$  très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène  $\text{O}_2$ . De plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^{\bullet}$  par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente.

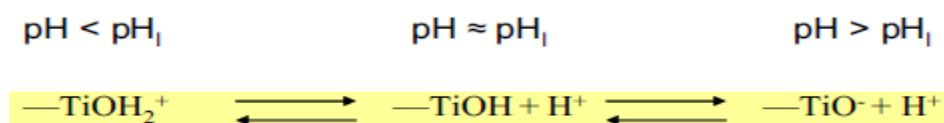
Cependant, il a été montré que l'effet de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié.

En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  afin de diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. D'une manière générale, les procédés de photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée [16].

### III.7.2 Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Pour le  $\text{TiO}_2$ , il vaut environ  $6,0 \pm 0,5$ . Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du  $\text{TiO}_2$ , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , comme le montrent les équilibres suivants :

La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est la suivante :



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du  $\text{TiO}_2$  [16].

### III.7.3 Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. Toutefois, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus.

D'autres considérations industrielles peuvent être prises en compte. En effet, si la température de travail était élevée, les matériaux utilisés pour les installations devraient être

résistants à la chaleur et la concentration en oxygène dans l'eau diminuerait. En outre, l'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique [27].

#### III.7.4 Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du  $\text{TiO}_2$  (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le  $\text{TiO}_2$  peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

Généralement, on considère que l'anatase est la forme photoactive, alors que le rutile a une faible activité photocatalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase. Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photoactivité (e. g. :  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25, qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile). Cette différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile. Celles-ci étant beaucoup plus grandes pour du  $\text{TiO}_2$  constitué de rutile.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases. Comme le catalyseur peut être utilisé sous différentes formes (poudres, grains, déposé sur des surfaces à base de fibre de verre, sur des tissus, des plaques métalliques, de la cellulose), plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent également être considérés :

- la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du  $\text{TiO}_2$  favorisent l'adsorption de  $\text{O}_2$  ;
- la taille des particules : des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants ;
- la surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants [16].



### III.7.5 Masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur. Elle correspond à la quantité maximale de  $\text{TiO}_2$  pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à i) éviter l'excès de catalyseur et ii) assurer une absorption totale des photons [27].

### III.7.6 Influence de la turbidité

La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive [16].

## III.8. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène

En plus de la génération des radicaux  $\text{HO}\cdot$ , les avantages majeurs de la photocatalyse hétérogène sont :

- Absence de réactifs toxiques, le  $\text{TiO}_2$  est un réactif disponible, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement ;
- Utilise le soleil comme source d'énergie renouvelable;
- Le processus est technologiquement simple ;
- Minéralisation totale des polluants organiques ;
- Réduction des métaux ;
- Ne génère pas une boue à traiter ultérieurement ;
- Procédés réalisable à température et pression ambiante.

Le seul inconvénient est que :

- Le génie des procédés indiquant que l'étape limitante de l'opération serait la filtration finale de  $\text{TiO}_2$  en suspension, ce problème peut être surmonté par la mise au point d'un photoréacteur solaire à lit fixe et à film d'eau tombant en cascade pour favoriser l'oxygénation du milieu [28].

### III.9. Conclusion

De nouveaux procédés de traitement ont été développés tels que les Techniques d'Oxydation Avancées (TOAs), très intéressantes pour la dégradation de polluants organiques récalcitrants. Ces techniques sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation. La photocatalyse hétérogène est l'une de ces techniques utilisées. C'est un processus électronique se produisant à la surface d'un catalyseur semi-conducteur (tels que  $\text{TiO}_2$ ) sous un rayonnement solaire ou artificiel engendre des entités oxydantes réagissant avec des composés organiques. Le traitement chimique par photocatalyse hétérogène peut conduire à la minéralisation complète des polluants en  $\text{CO}_2$  et autres composés minéraux.

Plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité du traitement par photocatalyse hétérogène : il a été montré que les procédés de photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée. De plus, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH due aux interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, il faut réaliser le traitement à un pH optimum, d'autre part, autres paramètres peuvent influencer les interactions catalyseur/polluants telle que la température et les propriétés du photocatalyseur utilisé ainsi que sa masse.

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

### IV.1. Introduction

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire d'environnement – département assistance aux unités industrielles-DTD Boumerdès.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents protocoles des études réalisées et matériels utilisés. En général, cette partie du travail se décompose en trois parties principales :

Dans la première partie, il sera décrit l'échantillonnage et prélèvement des échantillons d'eau huileuse.

La deuxième partie est consacrée aux analyses réalisées pour la caractérisation des échantillons d'eaux huileuse et évaluer leur degré de pollution.

La troisième partie présente les matériaux et les produits utilisés, et le protocole des tests photocatalytique effectués sous irradiation solaire.

### IV.2. Echantillonnage

Il est essentiel d'obtenir des prélèvements représentatifs du rejet, pour ce, le point d'échantillonnage à l'entrée l'unité est indiquée en amont au niveau de la cuve CPI S-102 et en aval au niveau de la sortie des filtres de charbon F-102 B (voir figure IV-1), les échantillons à analyser sont prélevés le 15 et le 26 Mars, pour les échantillon de sortie le 26,27 et 28 Mars selon la procédure de l'unité à 8-8h30 du matin.

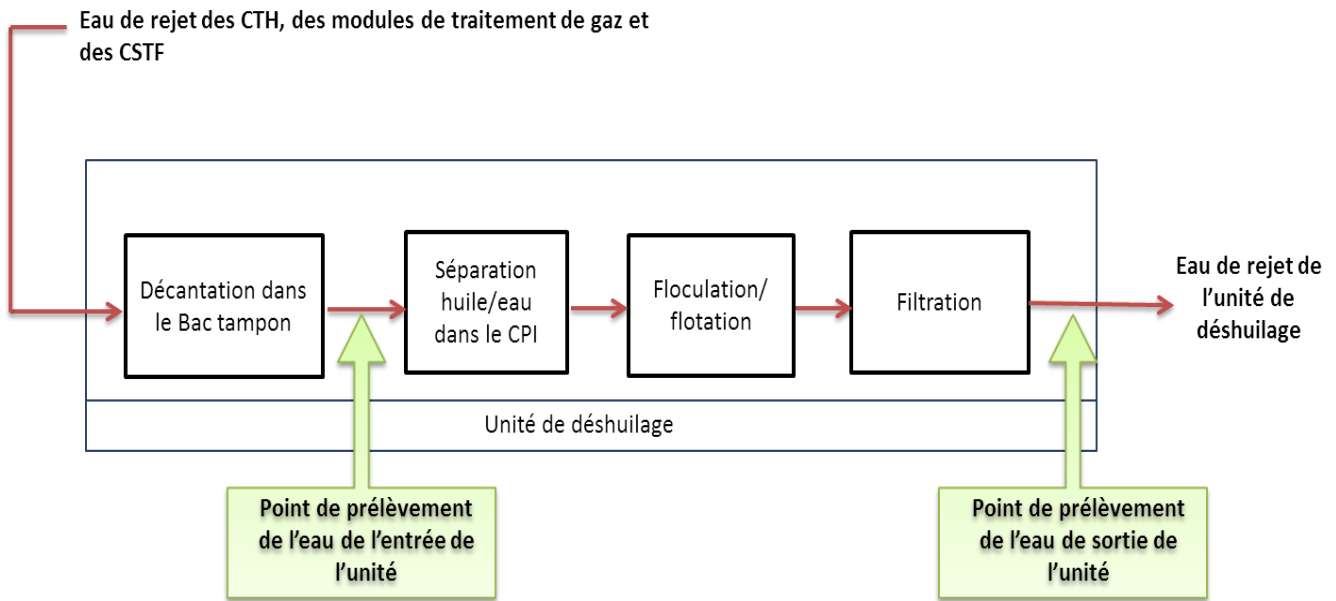


Figure IV- 1: Schéma simplifié de procédé de traitement de l'unité indiquant les points d'échantillonnage

#### IV.2.1 L'eau à traiter

L'eau à traiter provient principalement des centres de traitement des hydrocarbures après séparation du brut et du gaz et des modules de traitement de gaz.

#### IV.2.2 Prélèvement

Les échantillons sont prélevés dans des conditions d'asepsie rigoureuse pour éviter toute contamination accidentelle durant la manipulation.

L'échantillonnage a été réalisé comme suit :

- les échantillons sont prélever à l'aide d'une canne de prélèvement rincée avec l'eau à prélever ;
- Les flacons en verre et jerrican conçus pour les prélèvements d'eau sont préalablement lavés, rincés soigneusement pour éliminer toute trace d'un éventuel détergent ;
- Au moment du prélèvement, le flacon est rincé avec de l'eau à analyser ;
- Pour l'analyse des hydrocarbures et métaux lourds, les échantillons sont prélevés dans des flacons en verre brun de 1000 ml de capacité, et acidifié sur le lieu du prélèvement par une solution d'HCl 1N pour atteindre un pH de 2 ;

- Pour le reste des analyses, les échantillons sont prélevés dans un jerrican en plastique.

### IV.2.3 Conservation

- Les flacons remplis complètement sont fermés hermétiquement puis recouverts avec du papier aluminium pour assurer une double protection contre toute contamination probable.
- Soigneusement étiquetées, les flacons remplis sont conservés dans une glacière à basse température (4°C) et transportés.

### IV.2.4 Analyse faite in-situ

Un certain nombre de mesures sont pratiqués sur place : tel que la température, pH, oxygène dissous, l'odeur et la couleur.

## IV.3. Caractérisation physico-chimique des échantillons

Pour évaluer et mesurer globalement la pollution des eaux huileuses, plusieurs paramètres sont analysés dans la mesure du possible.

La pollution des eaux industrielle est généralement évaluée par la mesure des matières en suspension (MES, turbidité), de la pollution organique carbonée (DCO, DBO<sub>5</sub>, COT), des différentes formes d'azote (NK, N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et des principales formes de phosphore, la teneur en chlorures, les hydrocarbures et certains métaux lourds (Pb, Zn, Cu, Cd...) ont été analysés et quantifiés.

D'autres examens physico-chimiques ont été mesurés, il s'agit de la mesure du pH, de la température, la conductivité, la couleur et éventuellement de l'odeur bien que ce dernier paramètre puisse présenter quelques dangers et de l'oxygène dissous.

#### ➤ Indicateur de pollution

En utilisant un spectrophotomètre DR 1900 et les réactifs LCK (voir annexe n°4), on procède à l'analyse des indicateurs de pollution en l'occurrence :

La DCO, Les phosphates, Nitrates, Nitrites et Sulfates.

Les plages de concentration de chaque paramètre sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau IV- 1: plage de mesure des différents indicateurs de pollution

| paramètres | Programme | Valeur limite inférieure (mg/L) | Valeur limite supérieure (mg/L) |
|------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|
| DCO        | LCK 514   | 100 (mg/l O <sub>2</sub> )      | 10000 (mg/l O <sub>2</sub> )    |
| Phosphates | LCK 348   | 1,5                             | 15                              |
| Nitrites   | LCK 341   | 0,05                            | 2                               |
| Nitrates   | LCK 340   | 22                              | 155                             |
| Sulfates   | LCK 353   | 150                             | 900                             |

Si le spectrophotomètre indique une valeur supérieure à la valeur limite on procède à la dilution de l'eau à analyser par l'eau distillée.

- **Mesure de la demande biochimique en oxygène** : la DBO<sub>5</sub> est déterminée par la méthode respirométrique selon la norme ( voir annexe n°2 et annexe n°4).

- **Détermination de la teneur en Chlorures**

La méthode d'argentimétrie est utilisée pour le dosage des chlorures contenant dans les échantillons à analyser, elle est basée sur le titrage des ions Cl<sup>-</sup> par le nitrate d'argent en utilisant le bichromate de potassium comme indicateur et ce selon la méthode API (recommended practice for analysis of OIL FIELD waters) ( voir annexe n°2 et annexe n°4)

- **Analyse des métaux lourds par absorption atomique**

La détermination de la concentration des différents métaux lourds analysés dans ce travail a été effectuée par dosage spectrophotométrique SAA, selon la loi de Beer-Lambert. (voir annexe n°4)

- **Mesure de l'indice hydrocarbure [HC] par GC-FID**

Utilisée pour déterminer les hydrocarbures présents dans les eaux de surface, eaux résiduaires et eaux des stations d'épuration selon la norme ISO 9377-2, cette méthode est conçue pour l'analyse quantitative des hydrocarbures compris entre le C10 et le C40 présents dans l'échantillon.

La chromatographie en phase gazeuse est couplée à un détecteur à ionisation de flamme (voir annexe n°4)

L'eau huileuse acidifiée à pH=2 doit être passée par plusieurs étapes avant l'analyse, en l'occurrence :

- a) Préparation du solvant d'extraction (solution d'hexane + agents de référence) ;
- b) Extraction des hydrocarbures ;
- c) Séparation de la phase organique ;
- d) Purification de la phase organique et élimination des molécules polaires et des traces d'eau par le sulfate de magnésium et le sulfate de sodium ;
- e) Concentration des hydrocarbures et évaporation de l'hexane par l'azote liquide jusqu'à avoir un volume de 1ml.

L'échantillon est injecté dans l'instrument, ensuite transporté par un flux gazeux (hélium) à travers une colonne capillaire imprégné de phase stationnaire immobile, choisies de telle sorte que les composants de l'échantillon ont des solubilités différentes dans chaque phase. Après la séparation les composants vont passer au détecteur pour être identifiés et quantifiés en sommant les concentrations des composés élués entre le décane ( $C_{10}H_{22}$ ) et le tétracontane ( $C_{40}H_{82}$ ).

- **Turbidité** : La turbidité est définie par un turbidimètre selon la méthode HACH.
- **MES** : L'eau est filtrée sous vide et le poids de matières retenues par le filtre de 0,45  $\mu m$  est déterminé par la méthode de la double pesée selon la norme NF T90 105).
- **pH mètre**: deux type de pH mètres sont utilisée : sur site est un pH mètre portatif, au laboratoire un pH mètre de type INOLAB 7.

## IV.4. Matériels et méthodes utilisés pour le traitement

### IV.4.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont de qualité analytique, ils ont été utilisés sans purification préalable.

- Le photocatalyseur commercial utilisé dans ce travail est le  $TiO_2$  Degussa P25 connu comme le photocatalyseur le plus utilisé dans le traitement photocatalytique grâce à sa photo-efficacité. Il possède une surface spécifique d'environ de 50  $m^2/g$  et une mixture de deux phases cristallines (80% anatase /20% rutile)[2] .En plus de ces propriétés :

- Il est thermiquement stable.
  - La photocyclisation des intermédiaires est minimisée ou complètement évitée.
  - La minéralisation des substrats est toujours complète jusqu'à l'obtention du CO<sub>2</sub>.
  - Peu coûteux.
  - Moins polluant.
  - Peut être fixé sur des supports convenables.
  - Peut-être excité par la lumière solaire, pouvant absorber de 2 à 5% de l'intensité totale du rayonnement solaire
- Solutions de HNO<sub>3</sub> à 1N et NaOH à 1N pour l'ajustement de pH.

#### IV.4.2 Appareillage

- **Détermination du Carbone organique total COT** (selon la norme ISO 8245).

Le Carbone Organique Total (COT) est un des paramètres les plus importants du point de vue de la caractérisation des eaux polluées. La mesure du carbone organique total est réalisée par un analyseur de carbone organique total de marque SKALAR. Il utilise la technique d'oxydation thermique sur support catalytique à haute température (jusqu'à 850°C) qui permet la combustion complète de l'échantillon dans un environnement riche en oxygène en utilisant un tube rempli de catalyseur à base de platine. Le dioxyde de Carbone produit est ensuite détecté par IR.

Le COT peut être déterminée par deux méthodes :

**Direct** : L'échantillon est attaqué avec HCl à 2M pour éliminer le carbone inorganique puis une quantité de la solution acidifiée est introduite dans la chambre de combustion pour la conversion en CO<sub>2</sub> qui sera envoyé au détecteur pour déterminer la quantité de COT.

**Indirect** : L'échantillon est prélevé et introduit dans la chambre de combustion via un port d'injection. Une quantité est convertie complètement en CO<sub>2</sub> pour déterminer la concentration en CT (Carbone Total), la deuxième quantité est attaquée avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et le CO<sub>2</sub> produit est envoyé au détecteur pour déterminer la fraction inorganique CI. Le COT est obtenue par soustraction de la valeur de CT et d'CI de l'échantillon.

C'est cette méthode qui sera utilisée pour le suivi de la minéralisation au cours du traitement photocatalytique.



### ➤ Analyse qualitative par GC

Concernant l'extraction liquide-liquide pour la détermination de [HC], l'hexane a été choisi comme solvant d'extraction les étapes à suivre sont les mêmes décrites précédemment sauf que :

- Pour la concentration : l'échantillon doit être concentré par l'azote jusqu'à 0,1ml.
- La colonne utilisée dans cette méthode est une colonne capillaire de 30m de longueur ,100% diméthylsiloxane ;
- la méthode: Afin de détecter le maximum de composant on procède comme suit : commençant par une température  $T = 60^{\circ}$  pendant 5min, une rampe de  $4^{\circ}$  jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$  fixé pendant 5 min.
- La sensibilité de l'appareil est réglée selon l'abondance des hydrocarbures.

### IV.4.3 Méthodologie

Les expériences ont été réalisées sous irradiations solaires dans des béchers en Pyrex de 1000mL ouverts à l'atmosphère (Figure IV.2). Les solutions à traiter en présence du photocatalyseur en suspension ont été agitées pendant 15 minutes à l'obscurité afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption des polluants sur le photocatalyseur puis exposées à la lumière solaire pendant les jours ensoleillés.

La masse de photocatalyseur, le pH et la température de la solution varient au cours du travail selon l'objectif de l'expérience.

Chaque expérimentation a été réalisée sous agitation afin d'homogénéiser la solution à dégrader, éviter tout phénomène de décantation et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur.

Des prélèvements du milieu réactionnel ont été effectués à l'aide d'une seringue et filtre seringue, à intervalle de temps régulier (1h) sur toute la durée de l'expérimentation pour la mesure du C.O.T et à la fin de l'expérience pour la mesure des hydrocarbures totaux et la turbidité.



Figure IV- 2: montage expérimental

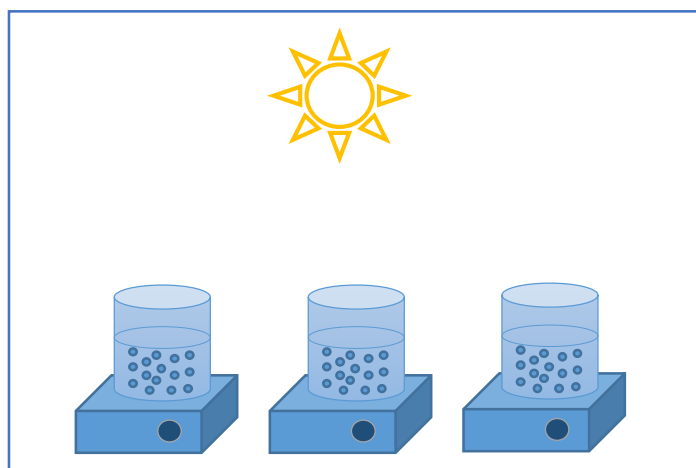


Figure IV- 3: Schéma du montage des tests photocatalytiques sous irradiation solaire

## Chapitre V. Résultats et discussions

### V.1. Introduction

Les eaux huileuses font partie des rejets opérationnels des unités de séparation de brut. Cependant, leurs impacts sur les écosystèmes, de par leur teneur en polluants organiques et métaux lourds, n'en sont pas pour autant négligeables. La station de déshuilage de Hassi R'mel centre a pour objectif de traiter les eaux de rejets industriels des CTH et de la zone industrielle centre.

L'objectif de la première partie du travail est l'évaluation de la performance de l'unité de déshuilage. La deuxième partie aura pour objectif d'étudier la faisabilité d'application de traitement par photocatalyse solaire aux eaux contenant des hydrocarbures (eaux de l'unité).

Dans ce chapitre, nous exposerons les résultats et discussions des analyses effectuées :

1. Pour l'évaluation de performance de traitement de l'unité de déshuilage nous allons :
  - caractériser l'échantillon de l'eau d'entrée de la station en analysant plusieurs paramètres physicochimiques et la teneur en métaux lourds.
  - évaluer le rendement de traitement de l'unité par :
    - La caractérisation de l'eau de rejet.
    - comparaison avec la norme de rejet.
2. Pour l'étude de l'application du traitement par photocatalyse :
  - Analyse des paramètres de l'eau de rejet de point de vue leur influence sur le traitement.
  - Test de dégradation de la matière organique par photocatalyse solaire.
  - Optimisation des paramètres opératoires
  - Caractérisation de l'eau après traitement.
  - Analyse de dégradation de la matière organique

## V.2 Analyse de performance de l'unité de déshuilage

### V.2.1 Caractérisation des échantillons de l'eau à épurer

Deux échantillons d'eau sont prélevés le 26/03/2016 (A) et le 15/03/2016 (B) du CPI en amont de l'unité (après traitement physique), la caractérisation de ces échantillons a révélé les résultats suivants :

- a) Paramètres physicochimiques** : les résultats des analyses des paramètres physico chimique des eaux prélevées en amont de l'unité sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau V- 1: Paramètres physicochimiques des échantillons d'eau prélevés en amont de l'unité

| Paramètres physico-chimiques | Unité | Eau d'entrée (A) | Eau d'entrée (B) |
|------------------------------|-------|------------------|------------------|
| Température                  | °C    | 23               | 25               |
| pH                           | -     | 5,56             | 5,3              |
| DCO                          | mg /l | 6891             | 3440             |
| DBO <sub>5</sub>             | mg /l | 54               | 96               |
| DCO/ DBO <sub>5</sub>        | -     | 127,61           | 35,83            |
| COT                          | mg /l | 320              | 144,7            |
| Hydrocarbures totaux         | mg/l  | 21,626           | 472,75           |
| Turbidité                    | NTU   | 30,4             | 50               |
| MES                          | mg /l | 122              | 996              |
| Nitrates                     | mg /l | <VL              | <VL              |
| Nitrites                     | mg /l | 0,28             | 0,095            |
| Phosphates                   | mg /l | 2,484            | 0,52             |
| Sulfates                     | mg/l  | <VL              | <VL              |
| Chlorures                    | mg /l | 10042,5          | 7038             |
| Couleur                      | -     | orange           | orange           |
| Conductivité                 | ms/cm | 18               | 6,52             |

Où VL est la valeur limite inférieure de détection relative à chaque paramètre (Voir tableau IV.01)

### b) Teneur en métaux lourds

Les résultats d'analyse possibles des métaux lourds contenant dans les eaux en amont de l'unité de déshuilage sont donnés par le tableau ci-dessous :

Tableau V- 2: Teneur en métaux lourds dans les eaux en amont de l'unité de déshuilage

| Métaux lourds | Unité | Eau d'entrée (A) | Eau d'entrée du (B) |
|---------------|-------|------------------|---------------------|
| Cd            | mg/l  | 0,8394           | <LQ                 |
| Mn            | mg/l  | 106,7            | 8,95                |
| Cu            | mg/l  | 0,2236           | 0,21                |
| Cr            | mg/l  | 0,111            | 0,0066              |
| Fe            | mg/l  | 289,6            | 57,7                |
| Pb            | mg/l  | <LQ              | <LQ                 |
| Zn            | mg/l  | 0,358            | 0,51                |

LQ : limite de quantification de l'appareil

### Discussion

- **Caractères organoleptiques** : la couleur et l'odeur de l'eau sont des caractères qui doivent être appréciés au moment du prélèvement [10], les deux eaux présentent une couleur apparente orange dû à la suspension de l'oxyde de fer.

D'autre part, Les deux échantillons d'eau huileuse à l'entrée de la station avaient une odeur déplaisante similaire à l'odeur de l'essence ceci est dû aux hydrocarbures qu'elles contiennent.

- **Température** : la température de l'eau en amont a été prise in situ à des heures différentes de la journée (8h 13h et 18H), la valeur exprimé dans le tableau IV-1 est la moyenne des valeurs de température enregistrées. Les 2 échantillons présentent la même température moyenne.

- **Le potentiel d'hydrogène (pH) :** de même que la température la mesure du pH a été effectuée in situ à des heures différentes de la journée. Les résultats montrent que l'eau à traiter (pour les deux échantillons) est caractérisée par un pH légèrement acide.  
la valeur du pH mesurée au laboratoire n'a pas présenté une différence notable de celle mesurée in situ, de même les caractères organoleptiques n'ont pas changé.
- **La DCO et DBO<sub>5</sub> :** la valeur de la demande chimique en oxygène (DCO) : est très élevée pour les deux échantillons d'eau ce qui traduit leur forte teneur en éléments carbonés susceptibles d'être oxydés chimiquement, Quant à la DBO<sub>5</sub> des eaux huileuses, elle varie notablement.
- **Indice de biodégradabilité :** Évaluer l'aptitude d'une eau usée à se biodégrader présente un intérêt primordial pour le traitement des eaux de rejets. C'est en effet cette plus ou moins grande aptitude à la biodégradation qui va conditionner le choix du procédé de traitement.  
DCO/DBO<sub>5</sub> < 3 effluent facilement biodégradable  
3 < DCO/DBO<sub>5</sub> < 5 effluent moyennement biodégradable  
DCO/DBO<sub>5</sub> > 5 effluent difficilement biodégradable, voire non biodégradable  
Les eaux huileuses ont un indice de biodégradabilité très élevé, les eaux d'entrée sont donc loin d'être biodégradables [10].
- **Teneur en HC :** les eaux contiennent des quantités d'hydrocarbures élevée cela est évident vu leur origines, or la quantité des hydrocarbures varie pour les deux échantillons, les résultats montrent une grande concentration des hydrocarbures dans l'eau prélevée le 15 mars, ceci est du forcément à une mauvaise séparation huile/eau dans les centre de traitement des hydrocarbures.
- **Mes /Turbidité :** Les MES sont les majeurs responsables de la turbidité, pour les deux échantillons on constate un taux élevé des MES, très important dans l'eau (B) et une valeur de turbidité plus élevée que celle de (A).
- **Nitrites /nitrates/ phosphates /sulfates :** les deux eaux huileuse étudiées contiennent des concentrations très proches en Nitrites, et phosphates qui sont très faibles, les sulfates et nitrates sont considéré comme absent dans ces eaux.

- **Chlorures:** l'eau huileuse présente une concentration élevée en chlorures, du fait de sa provenance.
- **Métaux lourds :** L'analyse des métaux lourds des eaux d'entrée de la station a décelé la présence de fer en grande concentration, de Manganèse, Cadmium,, et de faible teneur en zinc, Cuivre et Chrome, dans l'eau prélevée le 26 mars, ces derniers ont une concentration moins faible voir absente dans le 2ème échantillon. La présence de ces métaux dans ces eaux pourrait être soit due au composé organométallique présent dans le brut, des caractéristiques des eaux de production ou des installations (cas du Fer).

D'après les résultats obtenus, il est à remarquer que les propriétés physicochimiques et la teneur en métaux lourds et polluants varient considérablement dans les eaux d'entrée du 15 et celle du 26 mars et ce vu l'origine de ces eaux, les eaux arrivant à la station de déshuilage sont de même nature à vue d'œil et qualitativement parlant. En effet cette eau provient du même gisement de la région de Hassi R'mel or ses propriétés diffèrent quantitativement du jour au lendemain selon l'efficacité de la séparation dans les centres de traitements des hydrocarbures ce qui pourrait perturber l'efficacité de traitement.

## V.2.2. Evaluation de l'efficacité du traitement de l'unité

### V.2.2.1. Caractérisation de l'eau de rejet

Les eaux de rejets sont prélevées en aval de l'unité, après avoir subi les différentes étapes de traitement décrites précédemment. Les résultats d'analyses physicochimiques et métaux lourds obtenus sont représentés dans le tableau V.03. On notera ES1, ES2, ES3 les échantillons d'eau de (Eau de sortie) prélevés le 26, 27, 28 Mars respectivement.

D'autre part, les caractéristiques des eaux de rejet doivent satisfaire à certaines valeurs limites fixées dans le décret exécutif n° 06-141 concernant les eaux de rejets industriels présentées également dans le tableau V. 3 pour un traitement efficace.

Tableau V- 3 : Résultats d'analyses des paramètres physicochimiques des eaux de rejet.

| Paramètre             | Unité | ES 1   | ES 2    | ES 3    | Valeur limite selon la norme |
|-----------------------|-------|--------|---------|---------|------------------------------|
| Température           | °C    | 23     | 23      | 22      | 30                           |
| pH                    | -     | 5,75   | 5,6     | 5,7     | 6.5 - 8.5                    |
| DCO                   | mg/l  | 3480   | 4202    | 3399    | 120                          |
| DBO <sub>5</sub>      | mg/l  | 28,2   | 10,2    | 25,38   | 35                           |
| DCO/ DBO <sub>5</sub> | -     | 123,40 | 411,96  | 133,92  | -                            |
| Hydrocarbures totaux  | mg/l  | 5,737  | 7,082   | 6,02    | 10                           |
| COT                   | mg/l  | 350    | 410     | 330     | -                            |
| Turbidité             | NTU   | 29     | 20      | 31      | -                            |
| MES                   | mg/l  | 180    | 99      | 198     | 35                           |
| Phosphates            | mg/l  | 2,079  | 1,77    | 2,472   | -                            |
| Phosphore totale      |       | 0,693  | 0,59    | 0,824   | 10                           |
| Nitrates              | mg/l  | <VL    | <VL     | <VL     | -                            |
| Nitrites              | mg/l  | 0,149  | 0,05    | 0,07    | -                            |
| Sulfates              | mg/l  | <VL    | <VL     | <VL     | -                            |
| Chlorures             | mg/l  | 9860,7 | 10275,4 | 10365,2 | 5                            |

Teneur en métaux lourds :

Le tableau ci-dessous (Tableau V. 4) rassemble les résultats obtenus d'analyse des métaux lourds :



Tableau V- 4 : Résultats d'analyses des métaux lourds des eaux de rejet

| Métaux lourds | unité | ES1    | ES2   | ES3   | Valeurs limite |
|---------------|-------|--------|-------|-------|----------------|
| Cadmium       | mg/l  | 1,021  | 0,8   | 0,9   | 0.2            |
| Cuivre total  | mg/l  | 0,2278 | 0,19  | 0,2   | 0.5            |
| Plomb total   | mg/l  | <LQ    | <LQ   | <LQ   | 0.5            |
| Chrome total  | mg/l  | 0,133  | 0.09  | 0,102 | 0.5            |
| Manganèse     | mg/l  | 85,8   | 73,2  | 90,3  | 1              |
| Zinc total    | mg/l  | 0,35   | 0,5   | 0,12  | 3              |
| Fer           | mg/l  | 136,5  | 180,4 | 200,2 | 3              |

Afin de mieux illustrer les résultats d'analyses les figures ci-dessous présentent les différents paramètres analysés des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité de déshuilage.

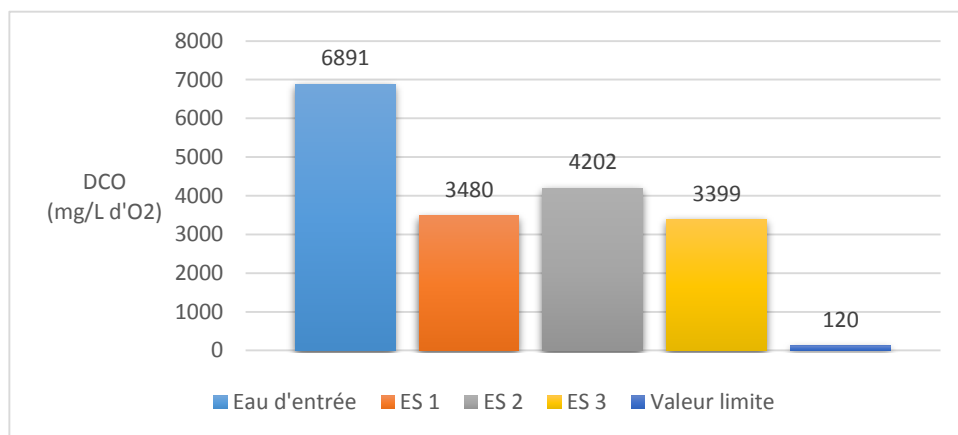
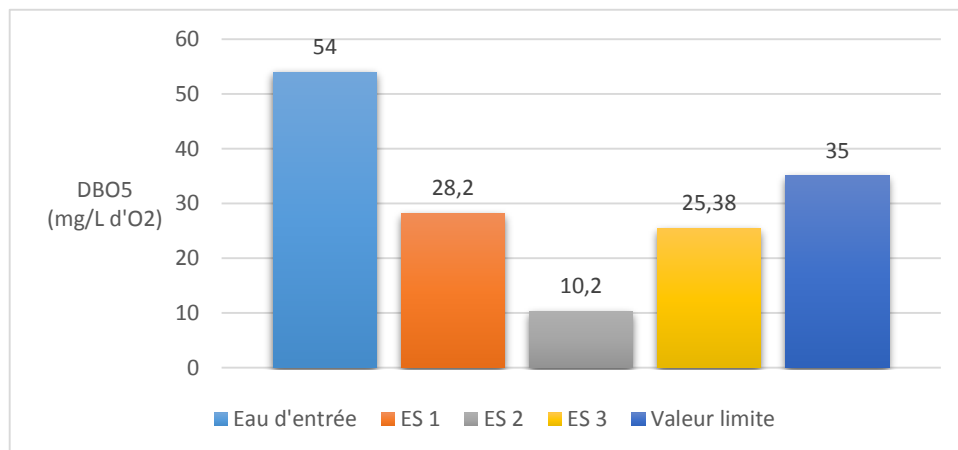


Figure V- 1 : la DCO des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.

Figure V- 2 : la DBO<sub>5</sub> des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.

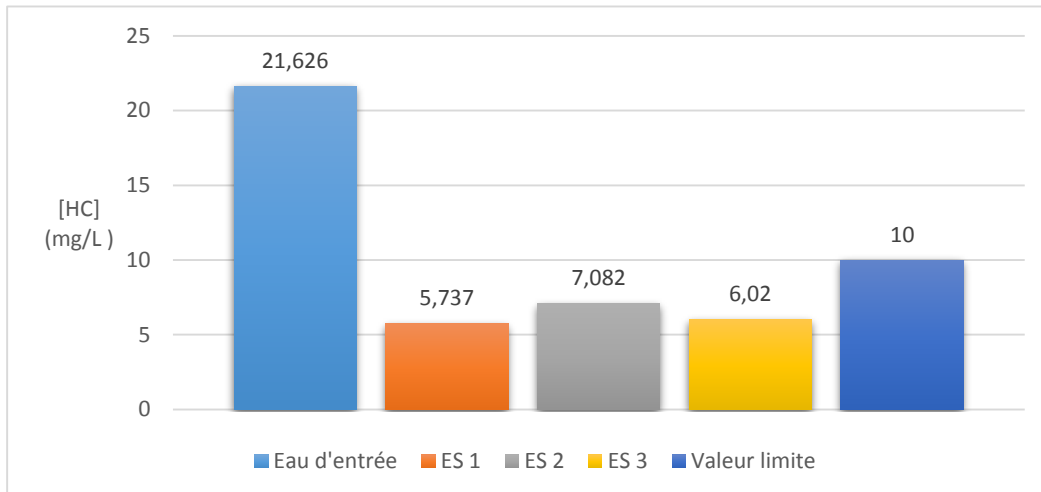


Figure V- 3 : l'indice des hydrocarbures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.

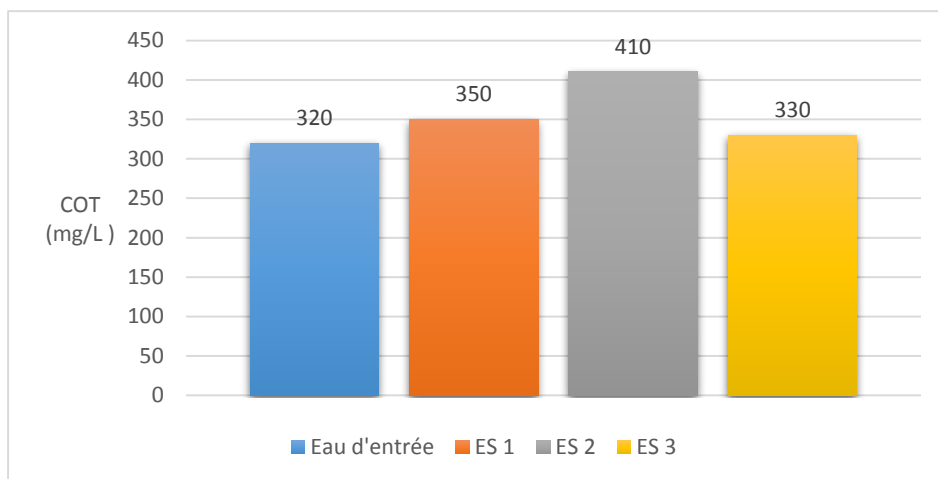


Figure V- 4: Le Carbone Organique Totale des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

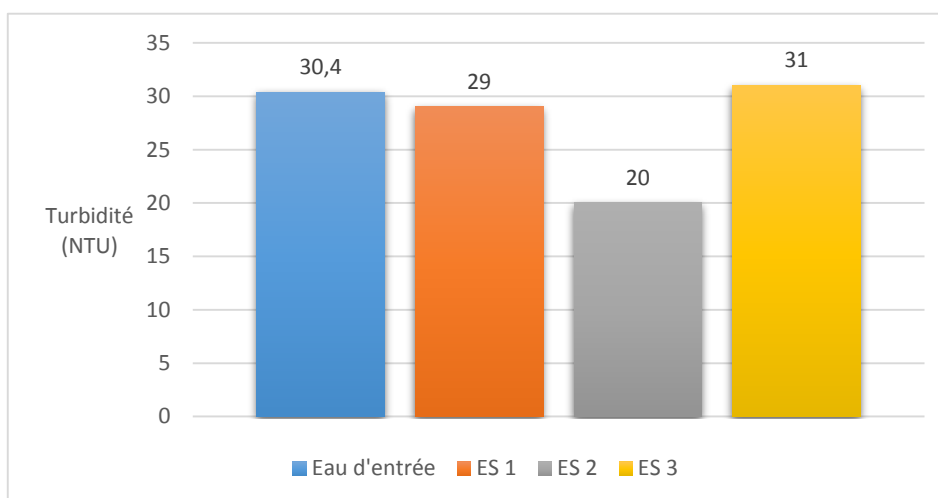


Figure V- 5 : La turbidité des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

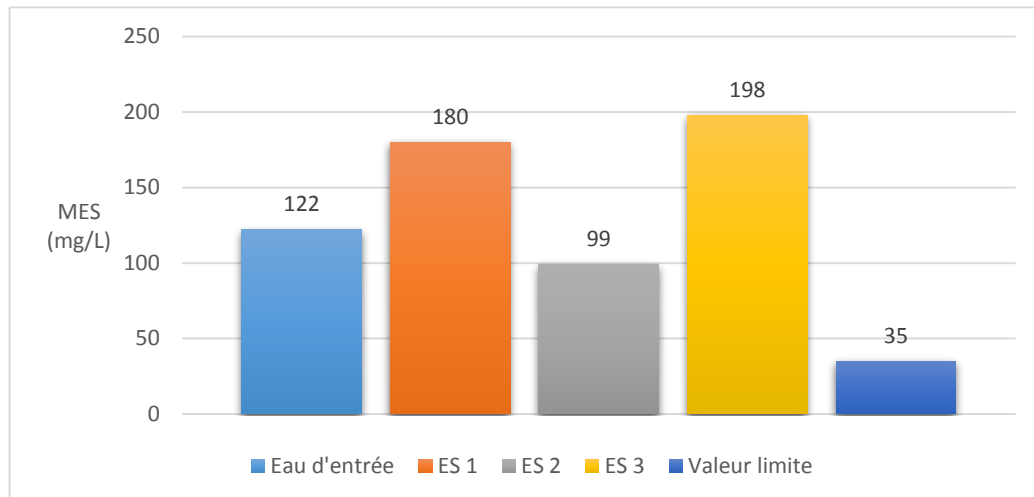


Figure V- 6 : Les MES des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.

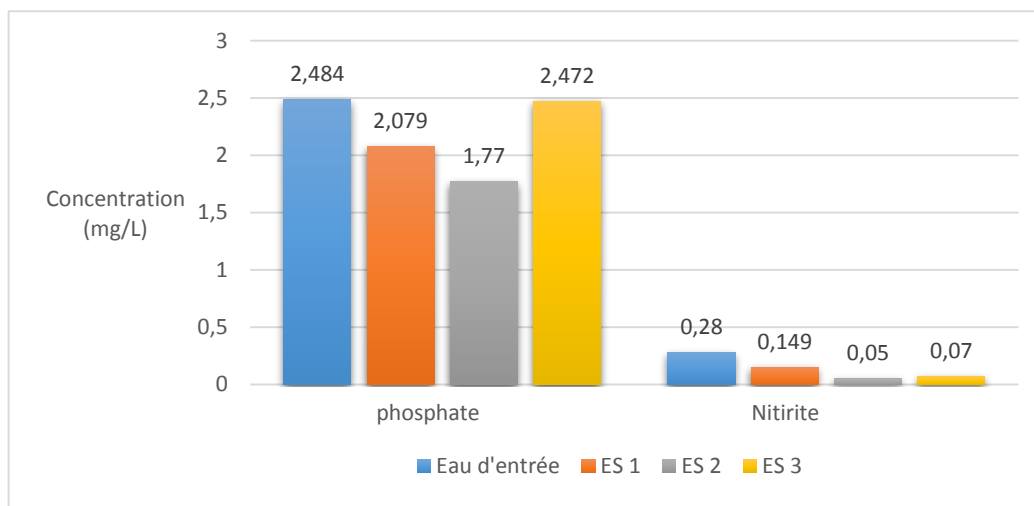


Figure V- 7 : La teneur en phosphates et nitrates des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

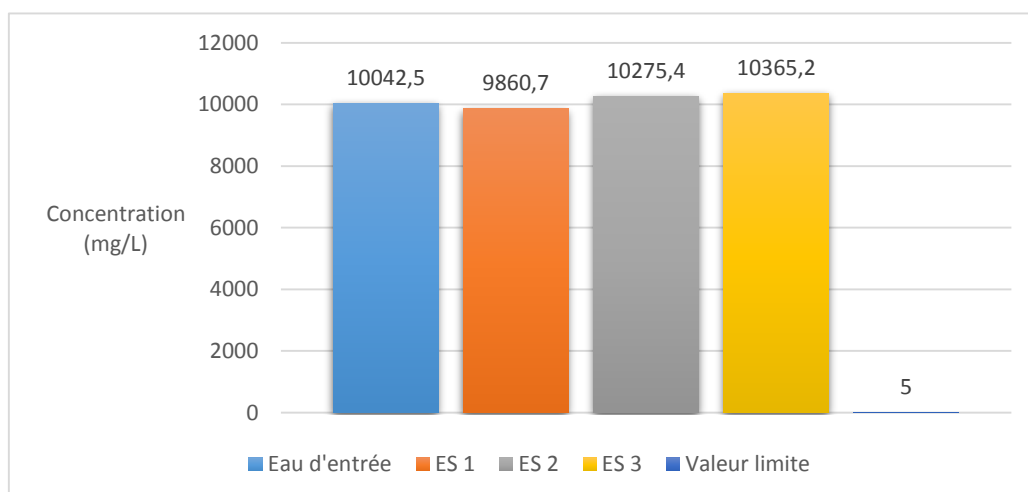


Figure V- 8 : La teneur en chlorures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

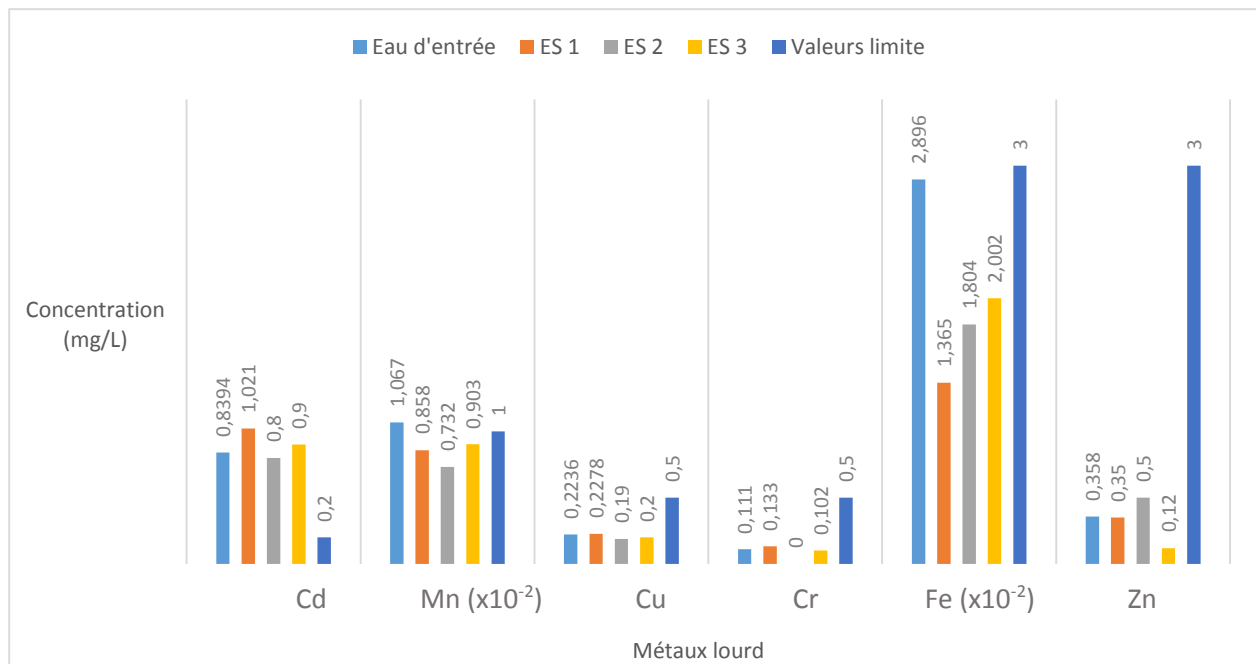


Figure V- 9: La teneur en métaux lourds à l'entrée et à la sortie de l'unité

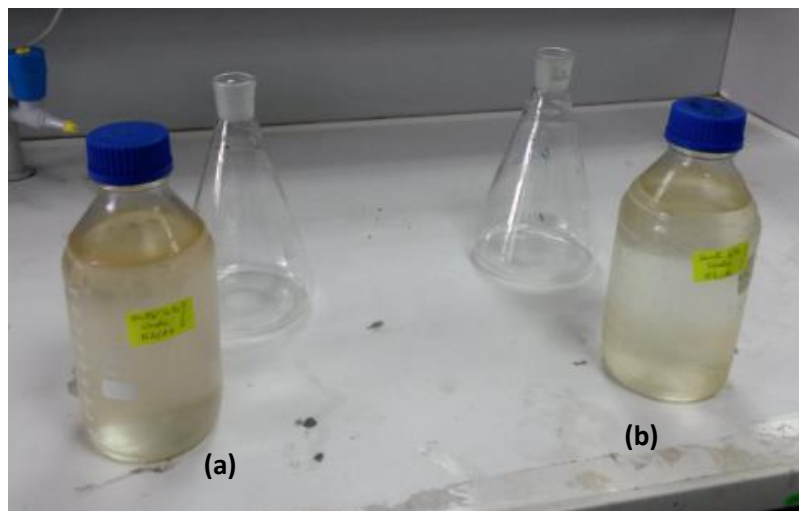


Figure V- 10 : Images montrent les eaux de l'unité de déshuilage centre : (a) eau prélevée en amont de la station, (b) : eau prélevée en aval de la station

Les résultats des analyses réalisées montrent que certains paramètres sont conformes aux normes nationales alors que d'autres ne le sont pas :

- **Odeur et couleur :** Toute odeur est un signe de pollution ou de la présence de matières organiques en décomposition [10], même après traitement l'eau de rejet garde son odeur semblable à une odeur d'essence. Sa couleur a dégradé légèrement.

- **pH** : l'analyse de pH montre que l'eau est peu acide, se situe au-dessous de limites inférieure et rejets directs autorisés.
- **Température** : Les valeurs de la température enregistrées correspondent aux normes fixées à une limite de 30°C.
- **DCO , DBO<sub>5</sub> et Indice de biodégradabilité** : la valeur de la DCO reste très élevée même après traitement, avec des valeurs de DBO faible on a un rapport de biodégradabilité très élevés ses rejet ne sont pas biodégradable.
- **Teneur en hydrocarbures** : En ce qui concerne la pollution par les hydrocarbures, son taux a baissé pour atteindre des valeurs conformes à la norme.
- **Turbidité/MES** : la quantité de matières en suspension (MES) après traitement reste très élevé et dépassent nettement la norme avec des valeurs de turbidité élevés.
- **Les nitrites, nitrates, phosphates et sulfates** : sont en très faible quantité et parfois en proportions quasiment négligeables.
- **Métaux lourds** : On remarque que la teneur en fer est toujours très élevée et dépasse la valeur limite qui est de 3 mg/l. la teneur en autres métaux lourds après traitement oscille entre conformité et non-conformité mais comparant aux teneurs dans l'eau d'entrée, les résultats n'ont pas montré une diminution significative.

## Discussions

Au vu des analyses de l'eau de la station de déshuilage centre avant et après traitement, il est à constater que l'efficacité de traitement est démontrée pour l'abattement de l'indice d'hydrocarbures, ce qui peut être le facteur principale à vérifier pour le cas d'une station de déshuilage. En effet la quantité des hydrocarbure non dissoute est abaissée (de 73%) mais le carbone organique totale est très élevé donnant une DCO élevé, sachant que la DCO , les MES et les métaux lourd..., sont aussi important à suivre et à contrôler pour les maintenir au-dessous des normes de rejet dans le cas où cette eau serai déversée directement dans le milieu naturel.

Pour ce qui suit, nous allons étudier la faisabilité d'une méthode alternative de traitement des eaux sur notre échantillon d'eau huileuse, bien connu pour son efficacité de dégradation des composés organiques et la réduction des cations métalliques.

### V.3 Application du traitement par photocatalyse

Les eaux de la station de déshuilage est un bon échantillon représentant les eaux des industries pétrolières pour l'étude de leur traitement par photocatalyse solaire, et ce pour leur origine et composition. L'eau étudiée est l'eau d'entrée prélevée le 15 Mars dont la caractérisation a été faite précédemment.

#### V.3.1 Analyse des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon

- Le pH : la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH [16]. Le pH de l'eau huileuse est proche du  $pH_{PZC}$  du  $TiO_2$ .
- Les anions dissous : l'eau huileuse présente une forte teneur anions dissous majoritairement les chlorures.
- Le Fe(III) : peut augmenter le taux de dégradation des polluants organiques par le piégeage des électrons photo générés par les particules de  $TiO_2$  et il peut également augmenter la quantité de radicaux hydroxyles à travers les réactions de Photo-Fenton. [23].
- L' $O_2$  dissous : la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron [16], l'oxygène dissous (relevé in situ) est de 9,8 mg/l. De plus en travaillant dans un espace ouvert l'apport d'oxygène est toujours assuré par l'air.
- Les métaux lourds : certains métaux peuvent se précipiter sous la forme d'hydroxydes ou alors s'adsorber sur la surface du catalyseur en réduisant de fait la vitesse de dégradation photocatalytique. [23]
- Turbidité : La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le

réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive [16]. Selon les résultats obtenus il n'est pas nécessaire de filtrer.

### V.3.2. Test de dégradation de la matière organique par photocatalyse solaire.

La photocatalyse hétérogène est une méthode qui permet une minéralisation totale des polluants organique en solution, l'évolution du carbone organique totale nous donne une bonne information sur la minéralisation des hydrocarbures contenant dans les eaux huileuses de la station de déshuilage.

#### Déroulement de l'expérience

L'expérience est réalisée dans un bécher de 1000 ml, le volume de la solution irradié est de 500mL, et la masse de  $\text{TiO}_2$  est de 1g (concentration de 2g/L). La solution est à pH naturel et à température ambiante.

La photolyse de la solution (en absence de photocatalyseur) a été faite en parallèle afin d'évaluer la contribution de la photolyse directe sous la même intensité solaire.

Il est à noter que durant ces tests l'ensoleillement diffère d'une journée à une autre et durant la journée, ce qui peut influencer sur l'irradiation et par suite influencer l'activation du semi-conducteur et donc la vitesse et le taux de la minéralisation.

La cinétique de minéralisation des polluants organiques solaire contenus dans l'eau à traiter par photolyse et par photocatalyse est donnée par la figure V.11.

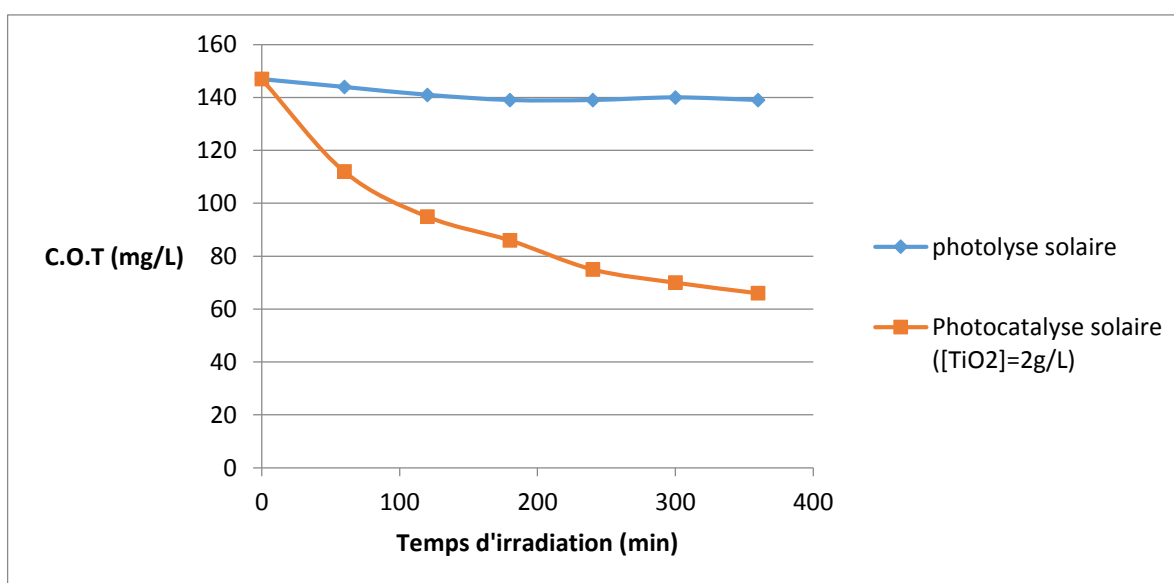


Figure V- 11 : Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation.

D'après la figure V.11 Il est a remarqué, que la concentration en carbone organique totale atteint 65 mg/L après 5h d'irradiation et par photocatalyse, ce qui correspond à un rendement de dégradation de 55.78%, tandis qu'elle diminue légèrement voir stable (diminution de C.O.T de 5%) dans le cas de de la photolyse directe.

L'allure de la cinétique de minéralisation des polluants organiques indique une minéralisation rapide pendant la première heure (diminution de 23,8% du COT), le carbone organique totale continue de diminuer après, mais moins rapidement.

De ce fait, le suivi de la dégradation catalytique par voie solaire des eaux huileuses est réalisable dans les conditions de travail (7 heures par jour dont 5-6h max d'ensoleillement), donc l'étude est réalisable en optimisant encore mieux les autres paramètres influençant le processus de la dégradation dans ce qui suit.

### V.3.3. Optimisation des paramètres opératoires

#### a) Influence de la masse et du temps

Dans cet essai, nous avons préparé différentes solutions d'eau à traiter de différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  en suspension: 0,5 ; 1 et 2g/L : l'évolution de carbone organique totale de ces solutions en fonction du temps d'irradiation est représentée dans la figure V.12.

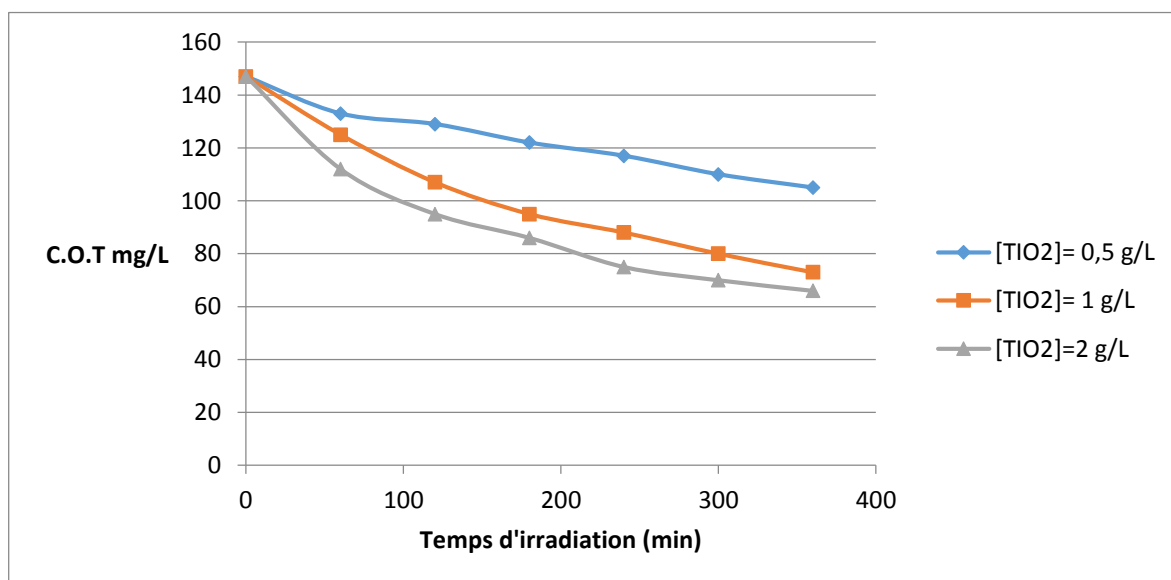


Figure V- 12: Evolution de C.O.T en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de concentration de  $\text{TiO}_2$ .

L'examen de la figure V.12 qui représente l'évolution de carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation pour diverses concentrations :0,5 ; 1 ; 2 g/l montre que le COT



décroît avec la masse de  $\text{TiO}_2$  jusqu'à une concentration de 105 ; 73 ; 63 mg/L respectivement, ce qui donne une dégradation de 28,57% ; 50,37% ; 55,1%, en effet la photocatalyse est un processus catalytique l'augmentation de la masse du semi-conducteur augmente la surface de contact assurant une bonne absorbance de photon ce qui va favoriser la dégradation. Cependant, il est à constater que l'utilisation de 2g/l de dioxyde de titane n'apporte pas une grande amélioration en effet elle diminue la concentration de carbone organique totale environ 5% seulement de plus que dans le cas de l'utilisation de 1g/l.

D'autre part la dégradation est plus lente plus le temps augmente.

A partir de tous ces résultats, les expériences qui suivent seront effectuées en utilisant 1g/l de  $\text{TiO}_2$  pendant un temps d'irradiation de 4h.

### b) Influence du pH initial de la solution

Nous avons étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques contenus de l'eau à traiter, dans une gamme de pH allant de 3 à 10. L'ajustement de la solution se fait par ajout d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) ou de soude ( $\text{NaOH}$ ) à 1N, les courbes obtenues sont représentées sur la figure V.13 en utilisant une masse de 1g de  $\text{TiO}_2$  en suspension dans un litre de solution de l'eau à traiter pendant 4h d'irradiation solaire.

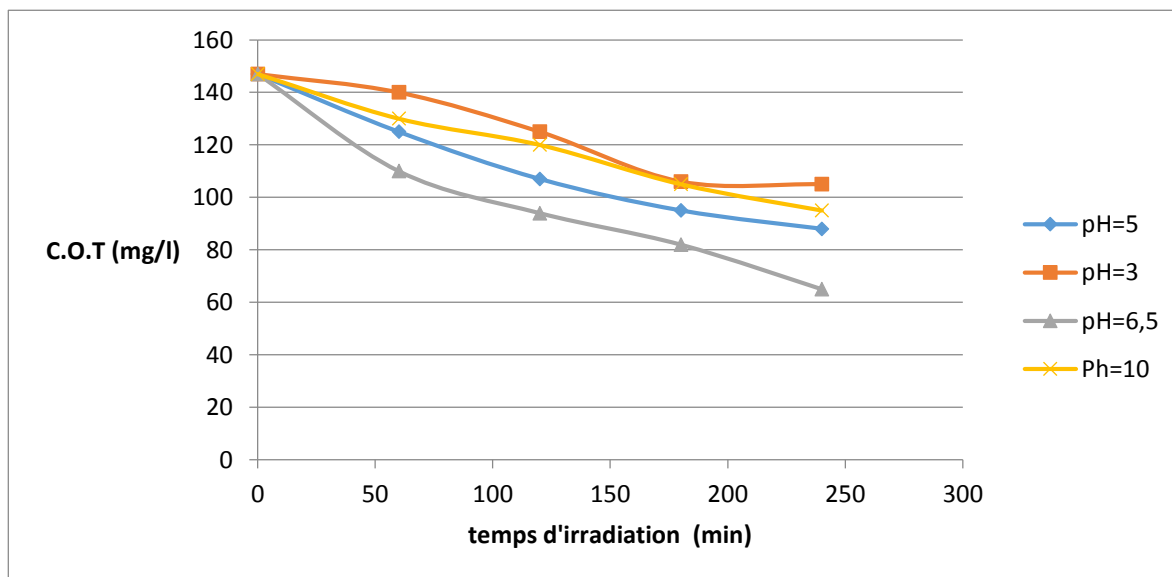


Figure V- 13: Evolution du C.O.T en fonction du temps du d'irradiation à des valeurs de pH variant de 3 à 10.

D'après les courbes représentant l'évolution du carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH (Figure V.13), nous constatons que la meilleure dégradation est obtenue avec un pH neutre. En effet, la concentration du carbone organique totale diminue de 147 g/l à 65 mg/l ce qui traduit une dégradation de 44% durant 4h et diminue lorsqu'on avance vers les pH trop alcalins ou trop acide.

L'évolution du pH de surface peut affecter considérablement l'adsorption des composés. Ici, les composés sont majoritairement neutres et auront davantage tendance à s'adsorber sur une surface également neutre. Car à ce pH (pH=6,5) le pH de la solution est égale au  $pH_i$  du photocatalyseur qui aura une forme neutre ( $TiOH$ ). De plus à pH plus élevé (relativement au pH initial) la concentration en ions hydroxydes  $OH^-$  est aussi plus importante (ajout de NaOH). On peut alors s'attendre à une augmentation parallèle de la quantité de radicaux hydroxyles et donc de la vitesse de dégradation.

D'autre part, des études réalisées sur l'effet des anions contenant dans le milieu réactionnel ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ , ...) ont montré qu'à pH acide il y'aura lieu d'une compétition d'adsorption entre le sel inorganique et le composé organique à la surface oxydante (trous, radicaux  $OH^\cdot$  ect.). De plus, des mesures d'adsorption à partir de traceurs radioactifs ont permis de montrer une adsorption préférentielle sur  $TiO_2$  à pH inférieur à  $pH_{PZC}$  des ions :

$H_2PO_4^- > HSO_4^- > Cl^- > ClO_4^-$  [5] tenant compte que l'eau étudiée est riche en chlorures.

### c) Influence de la température

La température est un facteur très important vu qu'elle a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus, d'autre part et en prenant compte des températures élevées en période estivale la température des eaux usées en bac de décantation atteint des valeurs élevées.

Au cours de cet essai nous avons suivi la concentration de carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation en variant la température initiale de l'eau (22, 30, 40, 50 et 60°C) pendant 4h. Les résultats sont illustrés dans la figure V.14.

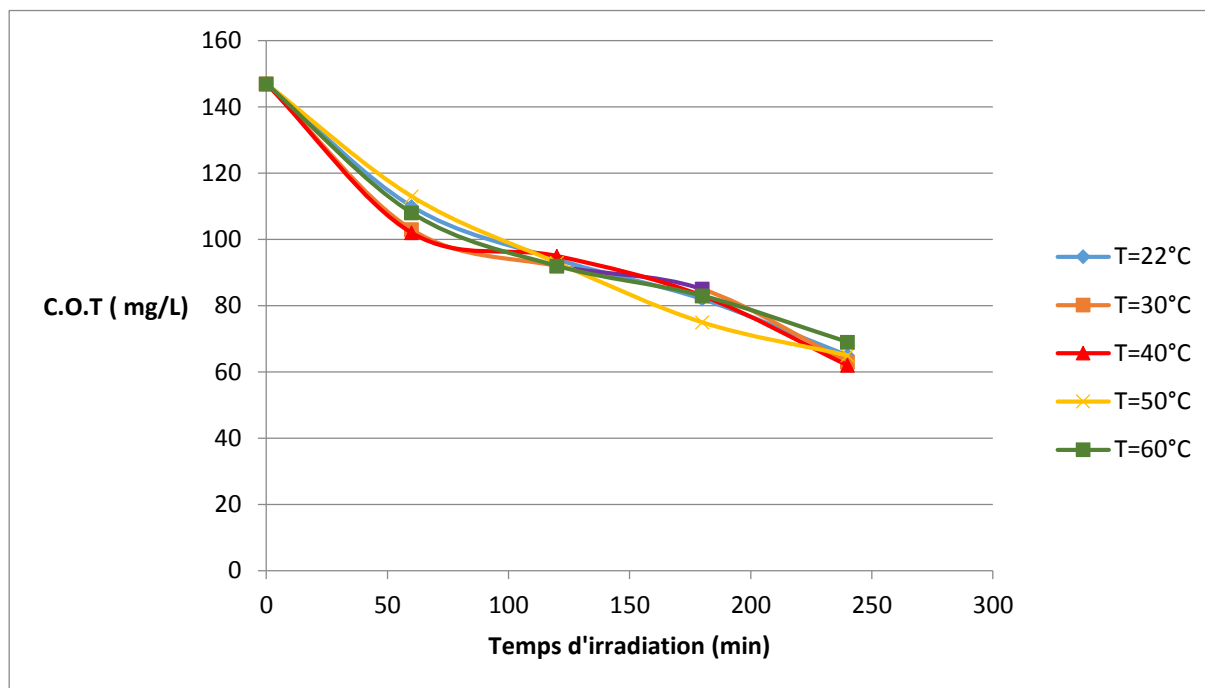


Figure V- 14 : Evolution du carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation à différentes température ( $m_{\text{TiO}_2} = 1\text{g}$ ,  $\text{pH} = 6,5$ ).

La cinétique de minéralisation de la solution et le taux de dégradation de la matière organique sont faiblement influencés par la température, il est à remarquer que l'évolution de carbone organique totale est pratiquement la même à différentes températures.

La température donc n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante.

#### V.3.4 Influence des paramètres opératoires sur l'indice des hydrocarbures et la turbidité

Dans le cas de l'étude du traitement des eaux huileuse, les mesures au COT-mètre ont montré que ce paramètre évoluait de façon significative dans un délai de temps raisonnable. Cependant l'essentiel de l'étude ne se portant pas sur l'intérêt de la photocatalyse en tant que technique de minéralisation uniquement, mais en tant que méthode pour l'abattement de l'indice d'hydrocarbure. Les résultats d'analyse de taux des hydrocarbures totale et la turbidité en fonction des paramètres opératoires (masse et pH) sont illustrés par les graphes en dessous.

**a) Influence de la masse de  $\text{TiO}_2$** 

Les deux figures V.15 Et V.16 montrent l'effet de la masse de  $\text{TiO}_2$  sur l'abattement des hydrocarbures totaux et turbidité respectivement, à pH naturel et température ambiante.

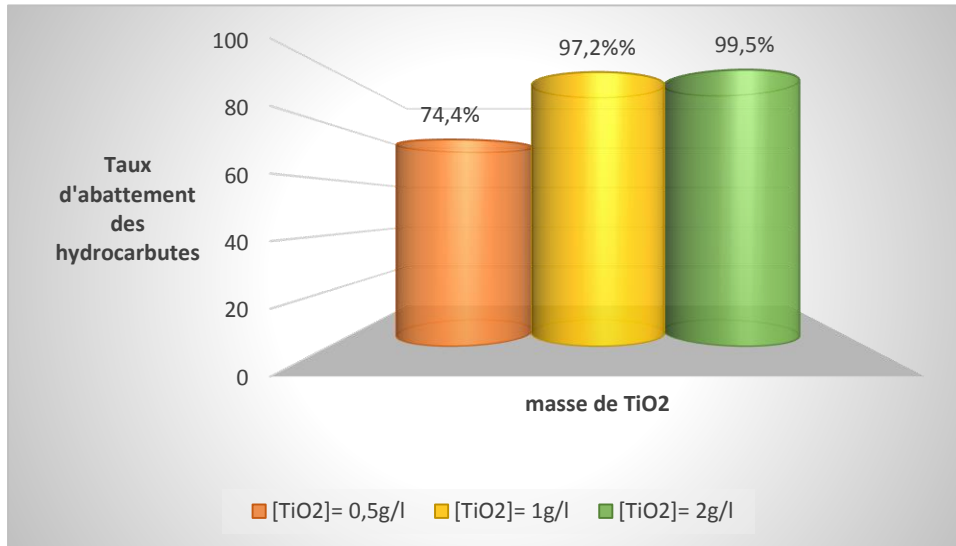


Figure V- 15: Influence de la masse de  $\text{TiO}_2$  sur l'abattement du taux des hydrocarbures.

L'analyse de ces résultats montre que la dégradation est meilleure plus la masse du photocatalyseur augmente, or il est à constater que l'abattement le taux des hydrocarbures en utilisant 1g de masse de  $\text{TiO}_2$  est pratiquement similaire au cas d'utilisation de 2g.

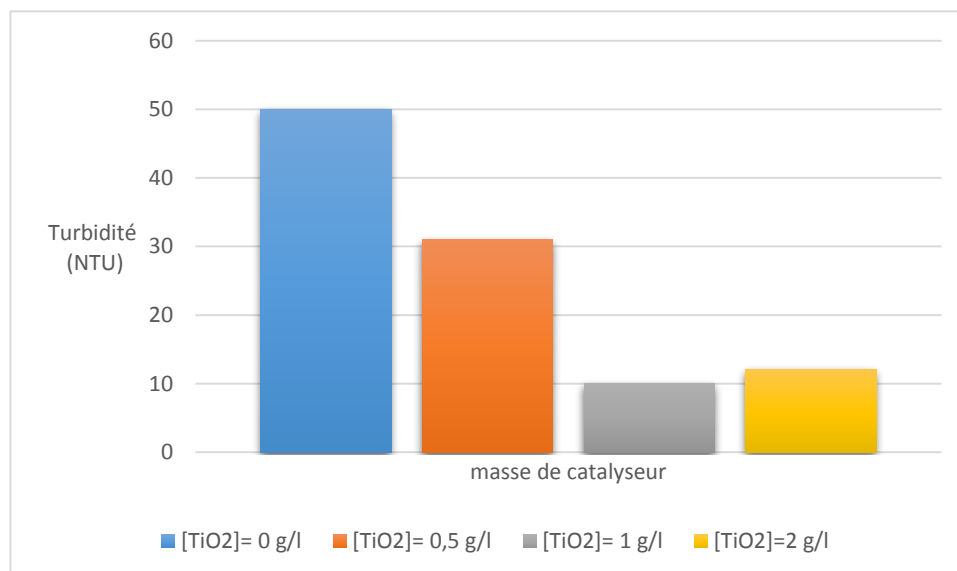


Figure V- 16: influence de la masse de  $\text{TiO}_2$  sur la turbidité.

La turbidité diminue en augmentant la masse du catalyseur et présente des valeurs proches à 1g et 2g du photocatalyseur.

**b) Influence du pH de la solution**

Les résultats de la photodégradation sous irradiation solaire pendant 4h avec 1g/l de  $\text{TiO}_2$ , à température ambiante et à différents pH sont reportés dans la figure V.17

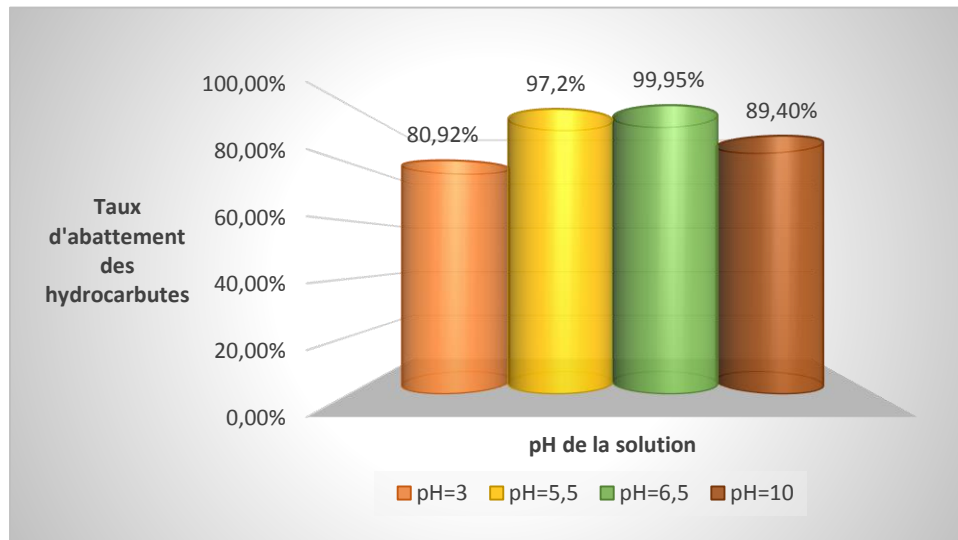


Figure V- 17 : Influence du pH de la solution sur l'abattement du taux des hydrocarbures.

D'après cette figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de dégradation, des résultats meilleures sont obtenus a pH=6,5 dont le taux dégradation été 99,95%.

La turbidité en fonction du pH de la solution contenant 1g/l de  $\text{TiO}_2$  est illustré dans la figure V-18.

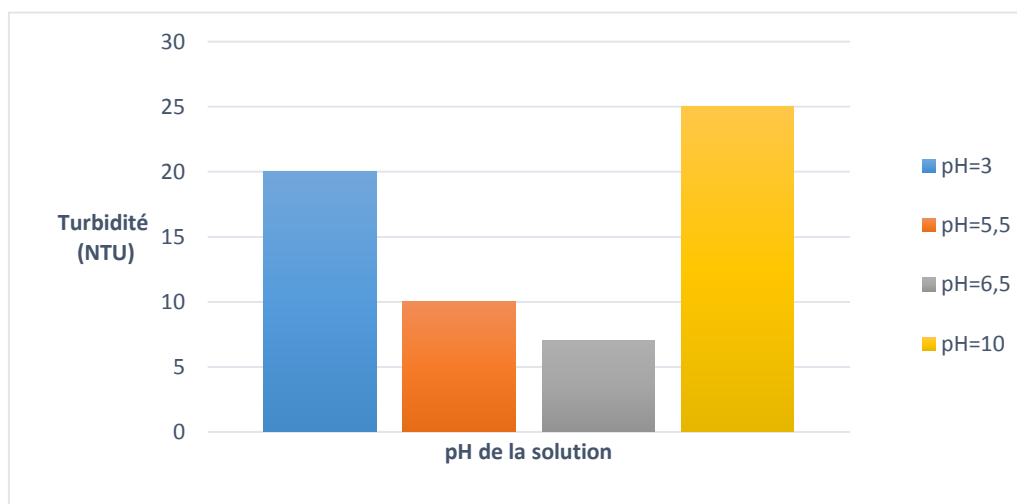


Figure V- 18: Influence de pH de la solution sur la turbidité.

Le pH influe visiblement sur la turbidité, en améliorant la dégradation des hydrocarbures la turbidité diminue.

### V.3.5 Efficacité du traitement par photocatalyse solaire

Une fois les conditions optimisés, nous avons effectué les analyses physicochimiques sur l'eau traitée ainsi que l'analyse des métaux lourds. Le tableau V-5 présente les résultats des analyses effectués sur l'eau avant et après traitement réalisé dans les conditions suivantes :

- Temps : 4h
- Masse du photocatalyseur : 1g/l
- Ph : 6,5
- Température : ambiante

Le taux d'élimination des composants est calculé en appliquant la formule suivante :

$$P (\%) = (P_i - P_f) \times 100 / P_i \quad (\text{VI. 1})$$

$P_i$  et  $P_f$  correspondant aux teneurs initiales et finales des paramètres étudiés.

Tableau V- 5: Résultats des analyses physicochimiques des eaux avant et après traitement par photocatalyse solaire.

| Paramètres physico-chimiques | Unité | Avant photocatalyse | Après photocatalyse   | Pourcentage d'élimination (%) |
|------------------------------|-------|---------------------|-----------------------|-------------------------------|
| pH                           | -     | 5,3                 | 6,5                   | -                             |
| DCO                          | mg /l | 3440                | 739                   | 78,51                         |
| DBO <sub>5</sub>             | mg /l | 96                  | 39                    | 59,375                        |
| DCO/ DBO <sub>5</sub>        | -     | 35,83               | 18,94                 | -                             |
| COT                          | mg /l | 144,7               | 65                    | 55,07                         |
| Hydrocarbures totaux         | mg/l  | 472,75              | 0,21                  | 99,95                         |
| Turbidité                    | NTU   | 50                  | 7                     | 86                            |
| MES                          | mg /l | 996                 | 70                    | 92,97                         |
| Nitrates                     | mg /l | 0,1                 | <VL                   | -                             |
| Nitrites                     | mg /l | 0,095               | 0,03                  | 68,42                         |
| Phosphates                   | mg /l | 0,09                | <VL                   | -                             |
| Sulfates                     | mg/l  | -                   | <VL                   | -                             |
| Chlorures                    | mg /l | 7038                | 7020                  | 0,25                          |
| Couleur                      | -     | Orangé              | Jaunâtre transparente | -                             |

### Métaux lourds

Les résultats d'analyses des métaux lourds pour les eaux avant et après traitement sont illustrés dans le tableau V-6.

Tableau V- 6: Résultats d'analyses des métaux lourds pour l'eau huileuse avant et après traitement.

| Métaux lourds | Unité | Avant photocatalyse | Après photocatalyse | Pourcentage d'élimination (%) |
|---------------|-------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| Zn            | mg/l  | 0,358               | < LQ                | -                             |
| Mn            | mg/l  | 8,95                | 1,28                | 85,69                         |
| Cu            | mg/l  | 0,21                | 0,001               | 99,52%                        |
| Cr            | mg/l  | 0,0066              | <LQ                 | -                             |
| Fe            | mg/l  | 57,7                | 10,384              | 82,00                         |

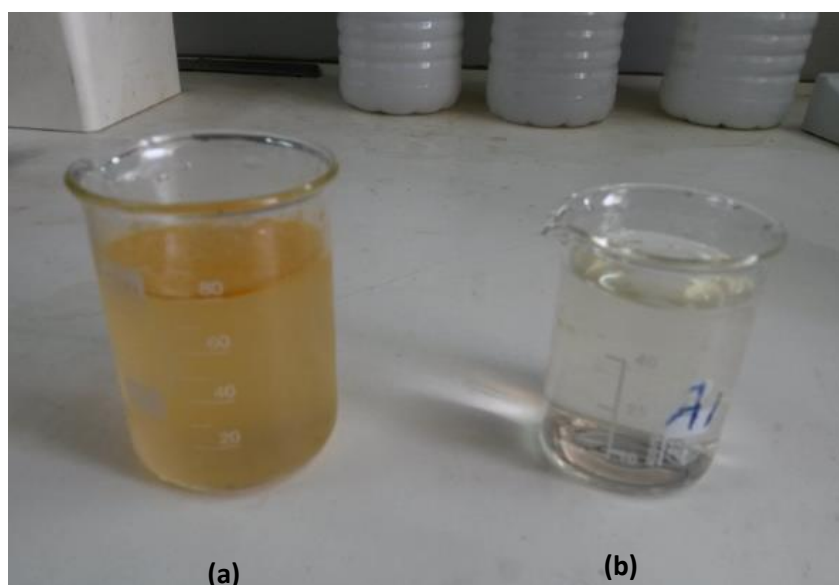


Figure V- 19 : Eaux avant et après traitement par photocatalyse : (a) eau avant, (b) : eau après traitement.

L'efficacité de la photocatalyse représentée par le pourcentage d'abattement de chaque paramètre analysé est illustrée par la figure V-20.

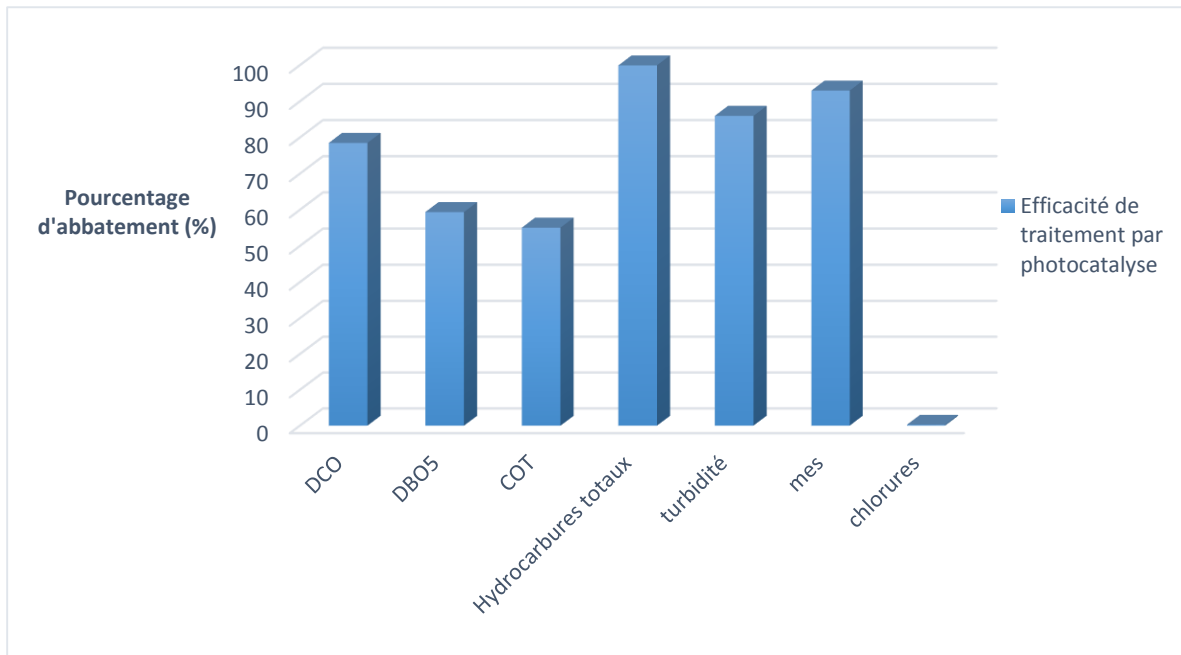


Figure V- 20: Efficacité de traitement par photocatalyse.

## Discussions

D'après les résultats obtenus, il est à remarquer que pratiquement tous les paramètres caractérisant notre eau ont été réduits.

Un très bon rendement en élimination des hydrocarbures est observé (99,65%), de DCO turbidité et MES également, il est à noter que le traitement par photocatalyse n'a pas d'influence sur les chlorures.

En ce qui concerne les nitrates, nitrites, phosphates et sulfates leur teneur après traitement était très faible ou inférieur à la valeur limite de détection.

Un taux d'élimination remarquable des métaux lourds a été noté également.

Odeur et couleur: L'odeur de l'eau après traitement est devenue moins intense, sa couleur a visiblement changé, l'eau traitée avait une couleur transparente légèrement jaunâtre expliqué par la présence des ions ferreux réduits.



### V.3.6. Analyse de la dégradation de la matière organique

Il est difficile de prédire la réactivité d'un composé lors de la dégradation par photocatalyse d'un échantillon réel tel que les eaux contenant des hydrocarbures. En effet, l'oxydation d'un composé peut se produire par attaque du radical hydroxyle  $\text{OH}^\cdot$  ou bien par les trous photogénérés. En général, il est démontré que les n-alcanes peuvent être considérés comme des composés réfractaires.

Il est en effet reporté dans la littérature que les alcanes ramifiés se dégradent plus rapidement que leur homologue linéaire. Parallèlement, les composés aromatiques ont tendance à se dégrader plus rapidement et ce conformément à ce qu'avaient pu observer D'Auria et al. : Les auteurs ont remarqué que les alcanes linéaires n'étaient dégradés qu'à hauteur de 79,85% contre 91,85% pour les composés aromatiques. [5]

Mettre en évidence l'efficacité de processus de dégradation revient donc à évaluer la dégradation des n-alcanes étant les composés les plus réfractaires. Les figures V-21 et V-22 présentent les résultats des analyses qualitatives par GC des échantillons avant et après traitement respectivement

Les chromatogrammes obtenus sont différents de point de vue sensibilité de l'appareil. Il est à noter que le premier chromatogramme (échantillon avant traitement) est obtenu après une dilution de l'échantillon de 10 fois avec une très faible sensibilité de l'appareil (l'abondance des hydrocarbures est très élevée), quant au deuxième chromatogramme, la sensibilité de l'appareil a été augmentée.

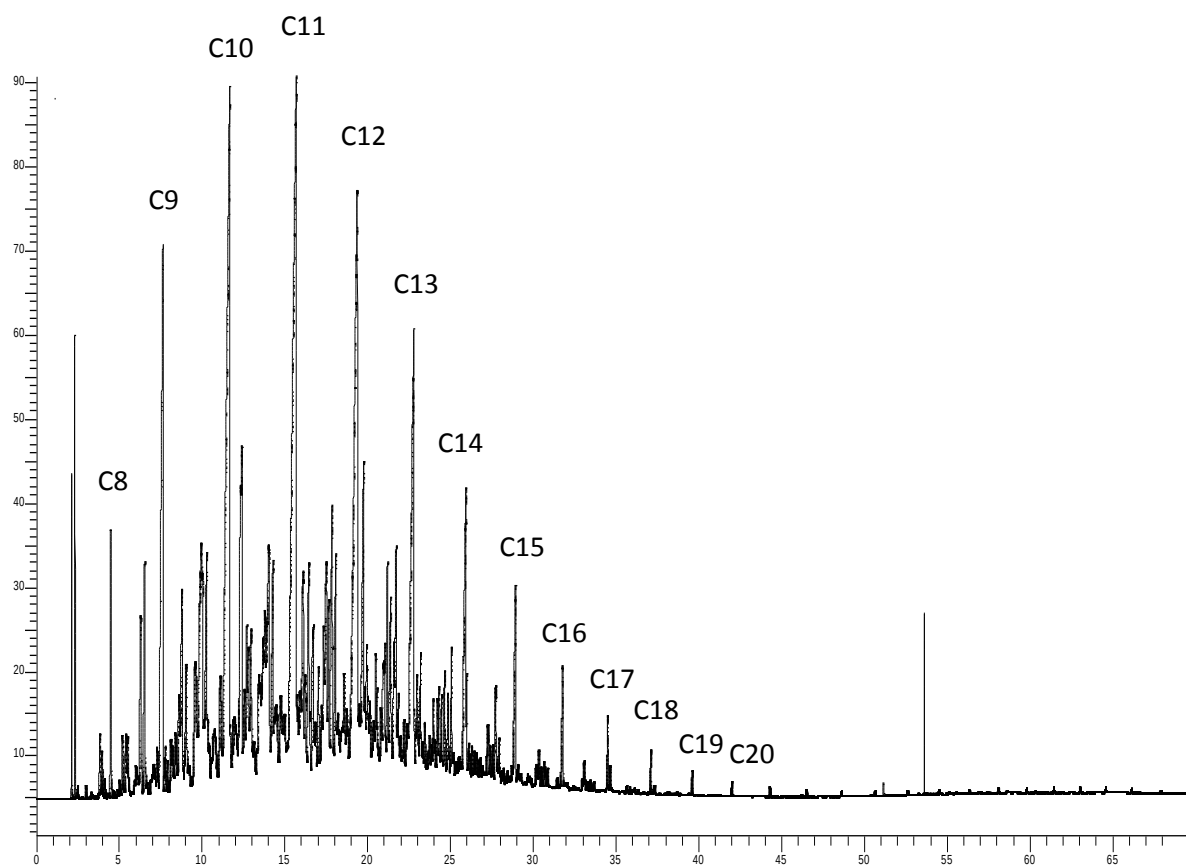


Figure V- 21 : chromatogramme de l'échantillon d'eau avant traitement.

En se focalisant sur l'analyse de l'échantillon de l'eau avant traitement (Figure V-21), on observe une coupe classique rencontrée dans l'analyse des hydrocarbures, à savoir une fraction d'hydrocarbures composée majoritairement d'alcane (notamment linéaires). La distribution des alcanes sur la figure V-21 est centrée sur le n-undécane (C11) et continu au delà de n-eicosane (C20) avec abondance relativement très faible.

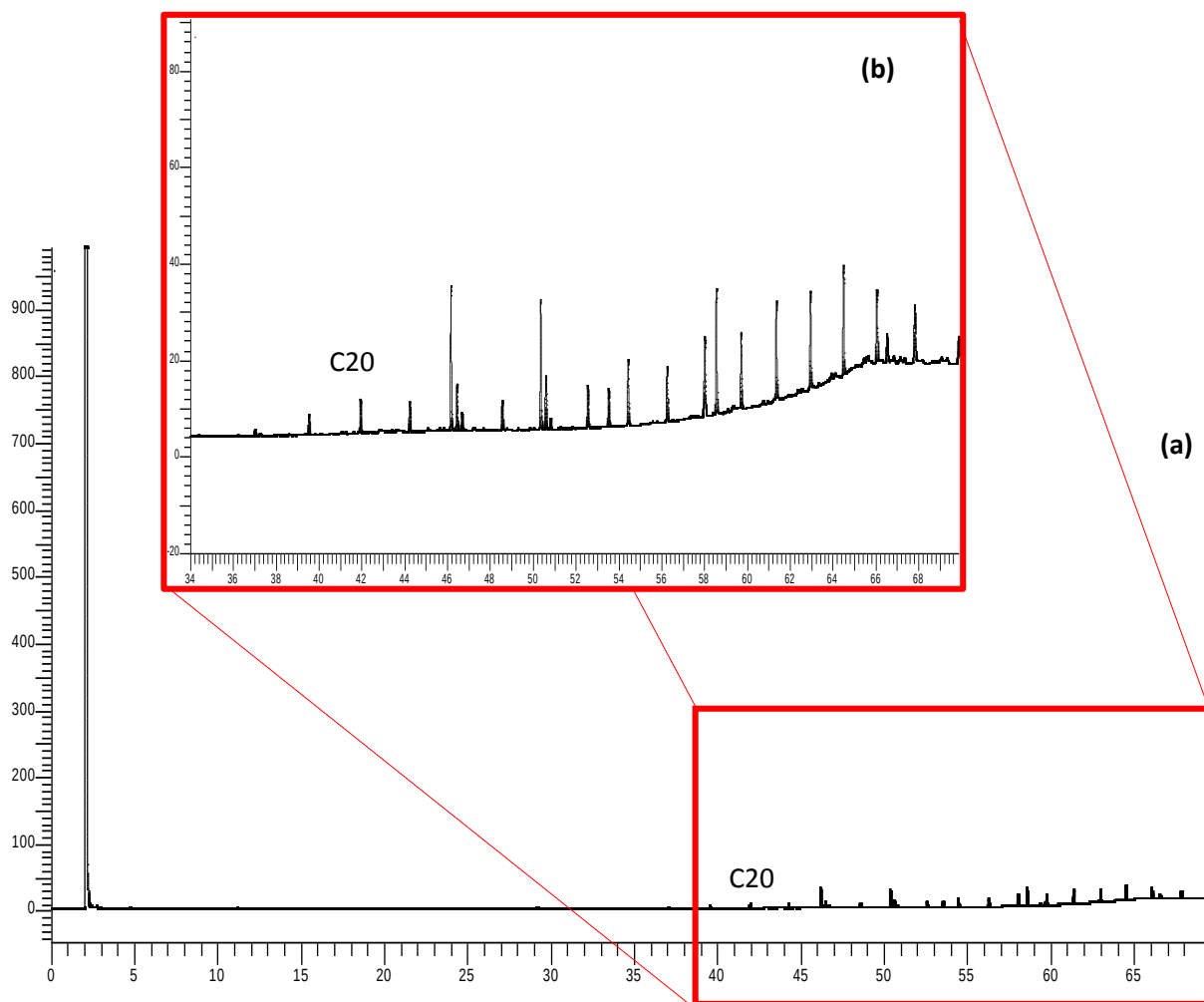


Figure V- 22: chromatogramme de l'échantillon d'eau après traitement.  
( (a) chromatogramme en taille normal ; (b) zoom avant de la partie encadrée du chromatogramme (a) )

La figure V-22 montre la composition en hydrocarbures de l'eau après 4h de dégradation par photocatalyse solaire, on note l'absence des n-alcanes en abondante présence avant traitement (de C8 jusqu'à C20), ces composés ont été totalement photodégradés. On constate par ailleurs la présence des n-alcane supérieurs au C20 qui sont des hydrocarbures lourds qui non pas été dégradés ou faiblement dégradés dans les conditions de l'expérience.

Au vu des résultats, il apparaît qu'un tel traitement est parfaitement applicable en vue du respect des réglementations en vigueur. Tous les polluants organiques présents dans l'échantillon sont alors dégradables par photocatalyse, la plupart des métaux lourds sont éliminés.

## Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés en première partie à analyser les performances de l'unité de déshuilage de Hassi R'mel Centre dans le but de contribuer et apporter une aide pratique pour évaluer l'efficacité de traitement chimique utilisé, et ce en analysant objectivement la qualité des eaux en amont et en aval de l'unité et s'assurer que les caractéristiques des eaux épurées respectent les normes national de rejet industriels fixés par le décret 06-141 du 19 avril 2006.

Les résultats d'analyses de deux échantillons prélevés en amont de la station à différentes date ont permis de caractériser les eaux à traiter : elles sont représentées essentiellement par des eaux de gisement très salées contenant une forte teneur en hydrocarbures, des métaux lourds et une DCO, MES, turbidité très élevé .Cependant , il a été remarqué que, quantitativement , les propriétés physicochimiques et la teneur en métaux lourds et polluants varient considérablement dans les deux eaux d'entrée et ce selon l'efficacité de la séparation dans les centres de traitement des hydrocarbures. Il a été montré également dans cette partie, au vu des analyses des eaux en aval de la station de déshuilage (après traitement), que l'efficacité de traitement est démontrée pour l'abattement de l'indice d'hydrocarbures.

Ce travail, dans sa deuxième partie a été effectué dans le cadre de la dépollution des eaux de la station par une méthode alternative : en étudiant la faisabilité de traiter des eaux issues de l'industrie pétrolière (représenté par les eaux huileuses de la station de déshuilage) par photocatalyse hétérogène utilisant le rayonnement solaire comme source d'irradiation.

Les expérimentations portées sur la dégradation des polluants organiques sous irradiation solaire en présence de  $\text{TiO}_2$  et par photolyse qui a été suivie par l'analyse de Carbone Organique Total, a mis en évidence la performance photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  utilisé.

La masse du photocatalyseur, le temps d'irradiation, le pH de la solution et la température sont des paramètres clés qui influencent fortement le rendement de la photocatalyse. La variation de ces paramètres a conduit à l'optimisation du traitement. En effet Il a été montré

que des bons résultats ont été obtenus en utilisant 1g/L de TiO<sub>2</sub> à un pH légèrement acide et température ambiante durant 4h d'ensoleillement. L'effet de ces paramètres sur l'abatement de la teneur en hydrocarbures et la turbidité a été également étudié, des résultats satisfaisants ont été donnés.

La caractérisation de l'eau après traitement par photocatalyse et le calcul de l'efficacité de traitement a montré un abatement de la teneur en hydrocarbure de 99,95 % ; et 78,51 % de DCO. Les MES ont diminué de 92,97 % et la turbidité de 86%, de plus le pH de la solution est pratiquement neutre et répond à la norme requise ainsi que les autres paramètres, la teneur en métaux lourds a été également fortement réduite.

Au vu de ces résultats de l'étude de la dégradation des polluants organiques par photocatalyse, il a été démontré que la photocatalyse solaire est un procédé applicable dans le cadre du traitement des eaux huileuses en vue d'en réduire non seulement l'indice d'hydrocarbures, mais aussi les autres paramètres déjà décrites conformément à la norme nationale.

De plus son aspect environnemental et l'emploi d'une énergie renouvelable, l'utilisation de la photocatalyse solaire pour le traitement des eaux huileuses des centres de traitement des hydrocarbures et de l'industrie pétrolière en générale pourrait être d'une efficacité remarquable :

- Les expérimentations dans ce travail ont été réalisées sous irradiation solaire dans une région largement moins ensoleillée qu'en sud du pays, la réaction de photocatalyse étant directement reliée à l'intensité d'irradiation, des résultats meilleurs sont donc à prévoir en exploitant l'énergie solaire au sud de pays.
- L'eau traitée peut être réutilisée pour la réinjection dans les puits pétroliers en voisinage étant donné que c'est une eau de gisement, l'une de ses caractéristiques la plus intéressante est sa faible teneur voir l'absence des sulfates, ce qui peut remédier au fameux problème d'incompatibilité des eaux de gisement et les eaux d'injection. D'autre part, l'utilisation de cette eau diminue la charge déversée dans les bourniers.
- Le procédé de la photocatalyse solaire pourrait être un procédé de prétraitement avant un procédé membranaire éliminant les chlorures pour d'autre utilisation de ces eaux.

### **Recommandations et perspectives**

Ce travail dans sa première partie a été une occasion pour évaluer la pollution engendrée par les eaux de rejets de la station de déshuilage, pour diminuer l'impact de la pollution sur l'environnement à Hassi R'mel et améliorer l'efficacité de l'unité, nous recommandons :

- L'analyse périodique des eaux à l'entrée de l'unité afin de mieux optimiser les conditions du traitement et ce due à la variation des propriétés des eaux en amont.
- L'analyse approfondie et périodique des autres paramètres tels que l'analyse des métaux lourds.

Dans sa deuxième partie, l'étude réalisée est le point de départ du développement d'une méthode de traitement des eaux huileuses issue d'une industrie pétrolière par photocatalyse hétérogène solaire, ce travail peut être compléter par :

- L'analyse de la masse catalytique par le Microscope Electronique à Balayage pour étudier et confirmer l'hypothèse de la déposition des ions métallique sur la surface du catalyseur.
- Variation de type du photocatalyseur afin d'optimiser la cinétique de la photodégradation.
- Etude de l'ajout des agents récepteurs électronique ( $H_2O_2$ ,  $O_2$ ) pour l'amélioration du traitement.
- l'immobilisation du photocatalyseur sur un support .cette stratégie permet de surmonter la difficulté de filtration et réutiliser le photocatalyseur plusieurs fois.

## Bibliographie

- [1] Politique HSE à SONATRACH. Service environnement. Direction AUI-Division Technologie et Développement-Boumerdes.
- [2] Document fournie par la station de déshuilage Hassi R'mel centre.
- [3] PRAIRIE M.R., EVANS L.R., Stange B.M, Martinez S.L.. 1993. An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, Environ. Sci. Technol.
- [4] <http://www.sundous.com/Energie.html> (Consulté en Mars 2016).
- [5] CAZOIR D., 2011, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales. Université Claude Bernard - Lyon I,.
- [6] BAUMONT S., CAMARD J.P., LEFRANC A et FRANCONI A., 2004. Réutilisation des eaux usées épurées : risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS (Observatoire régional de santé d'Ile-de-France), France.
- [7] GOMELLA C et GUERREE H., 1978. Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées. Edition Eyrolles .Paris.
- [8] CHERFAOUI.M. 2016., Traitement des eaux des rejets industriels. Institut Algérien de Pétrole .
- [9] BOEGLIN JC, Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement.
- [10] RODIER J., LEGUBE B., MERLET N et coll ., 2009. L'Analyse de l'eau. 9ème édition. Edition DUNOD, Paris
- [11] FAO. 2002., The use of treated waste water (tww) in forest plantations in the near east region Near east forestry commission (fifteenth session), 5 pages
- [12] FAO. 2003., L'irrigation avec des eaux usées traitées : Manuel d'utilisation. FAO Irrigation and Drainage paper,.
- [13] L'environnement à Hassi R'mel, document de l'entreprise fournie par la station de déshuilage Hassi R'mel centre.
- [14] Manuel opératoire de la station de déshuilage Hassi R'mel centre. Document N° 14014-S100-P10-MA00001.

- [15] Document fourni par le service environnement. Direction AUI-Division Technologie et Développement -Boumerdès..
- [16] SIMON J. C. et al., 2008. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). Revue Scientifique des ISILF n°22.
- [17] BOUAFIA S., AIT-AMAR H. .LE TRAITEMENT DES EAUX PAR PHOTOCATALYSE SOLAIRE ..Centre de Développement des Energies Renouvelables, Le Journal de l'Eau et de l'Environnement .Alger, Algérie.
- [18] FAO, AQUASTAT, (Consulté en Mars-2016). [www.fao.org/nr/water/aquastat/water\\_use/index.stm](http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm)
- [19] ZAVISKA F., DROGUI P., MERCIER.G ET BLAIS JF., 2009. Procédés l'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires.
- [20] OHTANI B. 2008. Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, sconceptions, and speculation. Chemistry Letters.
- [21] GOETZ V.,et al. Génie des Réactions Photocatalytiques pour la Dépollution de l'Eau par Voie Solaire . Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, France.
- [22] ALOUI A.,2010. Etude de la photodécomposition de colorant industriel par le TiO<sub>2</sub> en solution aqueuse. Mémoire de Magistère. Université Mentouri de Constantine
- [23] AARTHI T., MADRAS G., 2008. Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO<sub>2</sub>. Catal. Commun., 9630-634.
- [24] SEN Z., 2008. Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques. Springer Verlag, London. UK.
- [25] HIMRI Y., et al., 2009. Review and use of the Algerian renewable energy for sustainable development. Renew. Sust. Energ. Rev., 13.
- [26] MALATO S., et al., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catal. Today, 147.
- [27] HERRMANN J.M., 2005. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. Top. Catal., 34.
- [28] HERRMANN J.M. . Juillet 2007. La photocatalyse hétérogène. La Catalyse en France : une venture. Université Claude Bernard Lyon. France.



## Annexe n°1

Valeurs limites des paramètres de rejets Des effluents liquides industriels selon le journal officiel du décret exécutif N° 06-141 du 19 avril 2006.

| Paramètre                           | Unité | Valeur limite |
|-------------------------------------|-------|---------------|
| Température                         | °C    | 30            |
| pH                                  | -     | 6.5 - 8.5     |
| MES                                 | mg/l  | 35            |
| Azote Kjeldhal                      | mg/l  | 30            |
| Phosphates total                    | mg/l  | 10            |
| DCO                                 | mg/l  | 120           |
| DBO <sub>5</sub>                    | mg/l  | 35            |
| Aluminium                           | mg/l  | 3             |
| Substances toxiques bioaccumulables | mg/l  | 0.005         |
| Cyanures                            | mg/l  | 0.1           |
| Fluor et composés                   | mg/l  | 15            |
| Indice de phénols                   | mg/l  | 0.3           |
| Hydrocarbures totaux                | mg/l  | 10            |
| Huiles et graisses                  | mg/l  | 20            |
| Cadmium                             | mg/l  | 0.2           |
| Cuivre total                        | mg/l  | 0.5           |
| Mercuré total                       | mg/l  | 0.01          |
| Plomb total                         | mg/l  | 0.5           |
| Chrome total                        | mg/l  | 0.5           |
| Etain total                         | mg/l  | 2             |
| Manganèse                           | mg/l  | 1             |
| Nickel total                        | mg/l  | 0.5           |
| Zinc total                          | mg/l  | 3             |
| Fer                                 | mg/l  | 3             |
| Composés organiques chlorés         | mg/l  | 5             |

## Annexe n°2

### ➤ Détermination de la conductivité électrique : (méthode HACHE)

#### Principe :

La conductivité électrique mesure le pouvoir conducteur de l'eau. Le courant est produit par les ions inorganiques présentes à l'état dissous. La détermination de la conductivité s'effectue par la mesure de la résistance d'une colonne d'eau délimitée par deux électrodes, une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes immergées dans la solution est inversement proportionnelle à la conductivité de l'eau.

#### Appareillages :

Conductimètre de type HACH modèle 44600, muni de l'élément de mesure qui consiste en une sonde constituée de deux électrodes recouvertes de noir de platine.

#### Mode opératoire :

- Rincer abondamment la sonde à l'eau déminéralisée avant utilisation.
- Presser la touche POWER, puis la touche CND correspondant à la mesure de la conductivité.
- Sélectionner la gamme de mesure appropriée, si la valeur n'est pas connue, commencer par la forte gamme.
- Introduire la sonde dans la solution à analyser, immerger l'extrémité et agiter la sonde verticalement pour chasser les bulles d'air, attendre jusqu'à stabilisation avant de faire la lecture. Si la valeur affichée se situe à moins de 10% de la gamme (2 à 20ms/cm), passer à la gamme de 0 à 200 ms/cm en appuyant sur la touche 200, attendre jusqu'à stabilisation avant de faire la lecture.
- Rincer abondamment la sonde à l'eau déminéralisée après chaque mesure.

### ➤ Détermination de la turbidité par absorption : (Méthode HACH adaptée de FWPCA methods for chemical analysis of water and wastes, 275 (1969))

**Principe :**

La détermination de la turbidité mesure une propriété optique de l'échantillon d'eau qui résulte de la dispersion et l'absorption de la lumière par les particules de matières en suspensions présentes dans l'échantillon. La turbidité mesurée dépend de la taille, la forme et les propriétés de réfraction des particules. Il n'existe pas de relation directe entre la turbidité d'une eau et sa teneur en matière en suspension.

**Mode opératoire :**

- Mettre en marche l'appareil en appuyant sur la touche POWER.
- Placer la solution étalons dans le puits de mesure, fermer le capot.
- Verser 30ml de la margine à analyser dans la cuvette et placer la dans le puits de mesure. Fermer le capot.
- La lecture est relevé après stabilisation environ 10s ; le résultat en unité NTU de turbidité.

➤ **Dosage des chlorures par volumétrie :** (API recommended practice for analysis of OIL FIELD waters).

**Principe :**

Il consiste a doser les ions chlore combinés à l'état de chlorure d'argent ( $\text{AgCl}$ ) par le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) et en présence d'un indicateur coloré : le chromate de potassium ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ).

**Réactifs :**

Solution titrée de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  a 0.1N. cette solution est obtenue par dissolution de 17 gammes de  $\text{AgNO}_3$  dans un litre d'eau distillée. Des solutions standards appelées (titrisol) peuvent être également utilisées pour la préparation de solutions titrées.

Indicateur coloré : la solution de chromate de potassium est préparée par dissolution de 100g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dans 1 litre d'eau distillée.

Bicarbonate de sodium.

Acide nitrique a 0.1 N.

**Mode opératoire :**

- Prélève un prise d'essai de 20 ou 25 ml d'eau a analyse et introduire dans un erlenmeyer.

- Ajouter la même prise d'essai d'eau distillée.
- Vérifier que le pH compris être 6-8.5, dans le cas contraire réajuste le pH avec le bicarbonate de sodium ou l'acide nitrique.
- Ajouter 5 gouttes (1ml) d'indicateur.
- Titre à l'aide de la solution d'AgNO<sub>3</sub> jusqu'à apparition d'une coloration rouge brun.
- Note le volume d'AgNO<sub>3</sub> affiché par le dosimètre.

**Expression des résultats :**

La concentration en ion Cl<sup>-</sup> est donnée par la formule :

$$[\text{Cl}^-] \text{ en mg/l} = \frac{V \cdot N \cdot 35,457 \cdot 10^3}{PE}$$

V : volume en ml d'AgNO<sub>3</sub> nécessaire à la titration.

N : normalité de la solution d'AgNO<sub>3</sub>.

35.457\*10<sup>3</sup> : la masse atomique du chlore en milligramme.

PE : prise d'essai de l'eau à analyser en ml.

- **Détermination des matières en suspension dans l'eau :** (adaptée à la norme NF T90 105).

**Principe :**

L'eau est filtrée et le poids des matières retenues est déterminé par différence de pesée.

**Réactifs :**

- Chloroforme : si l'eau à analyser est huileuse le filtre est lavé au chloroforme.
- Eau distillée.

**Appareillages :**

- Dispositif de filtration sous pression.
- Disques filtrants en fibre de verre type AP 20.

**Mode opératoire :**

- Avant la pesée du filtre vide, le laver à l'eau distillée puis le sécher à 100-105°C.
- Ce filtre est refroidi dans un dessiccateur puis pesé.

- Mettre en marche de dispositif de filtration sous pression.
- Verser la prise d'essai sur le filtre.
- Laver le récipient contenu la prise d'essai avec de l'eau distillée.
- Sécher le filtre à l'étuve à 105°C pendant 30 minutes.
- Refroidir le filtre au dessiccateur, puis peser.

### Expression des résultat :

Le taux de matières en suspension exprimé en mg/l est donné par la formule :

$$\text{MES (mg/l)} = \frac{(m_2 - m_1) * 10^3}{PE}$$

M1 : la masse du filtre vide (en mg).

M2 : la masse de filtre plein (en mg).

PE : le volume de la prise d'essai d'eau à analyse (en ml).

### ➤ Méthode d'évaluation de la DBO<sub>5</sub> par résperometrie : (méthode HACHE)

#### Principe :

En fonction de la valeur de la DCO mesurée et de la valeur de DBO suspectée, il est introduit une quantité connue d'eau dans un flacon de mesure qui est relie au système manométrique. L'oxygène qui est absorbe par les micro-organismes pour dégrader la matière organique, est remplacé l'air au-dessus de l'échantillon dans la flacon. Le CO<sub>2</sub> produit est absorbé par la différence de pression est directement affiché à l'échelle manométrique en mg/l de DBO<sub>5</sub>.

#### Réactifs :

- Pastilles de soude caustique.
- Mercure liquide.

#### Appareillades :

- Flacon d'échantillon brun en verre de 500 ml de capacité.
- Barreau magnétique d'agitation.
- Armoire thermo statée à 20°C.
- Flacon avec pastille de soude dispositif d'agitation.

**Mode opératoire :**

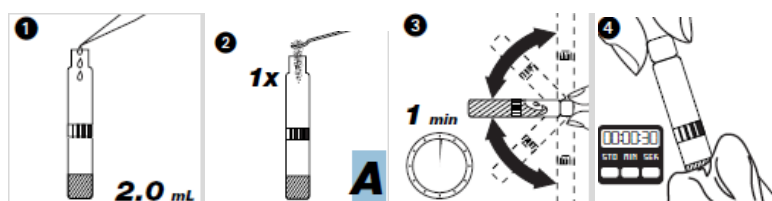
La valeur de la prise d'essai est déterminée en fonction du résultat attendu et en fonction de la valeur de DCO.

| Marge de DCO | Volume d'eau en ml | Coefficient de conversion |
|--------------|--------------------|---------------------------|
| 0-40         | 432                | 1                         |
| 0-80         | 365                | 2                         |
| 0-200        | 250                | 5                         |
| 0-400        | 164                | 10                        |
| 0-800        | 97                 | 20                        |
| 0-2000       | 43.5               | 50                        |
| 0-4000       | 22.7               | 100                       |

- Mesure la prise d'essai et l'introduire dans le flocon brun.
- Introduire un barreau aimanté dans le flacon.
- Placer dans le col de la bouteille le support en caoutchouc, qui contiendra une à deux pastilles de NaOH.
- Mettre le bouchon du flocon et du réservoir.
- Ajuster l'échelle au niveau du mercure dans le capillaire.
- Noter la date et l'heure de la mise en marche.
- Lire quotidiennement les valeurs indiquées sur l'échelle.
- Après le cinquième jour, lire le résultat sur l'échelle, le multiplier par le coefficient de conversion, le résultat correspond à la consommation d'oxygène en mg/l.

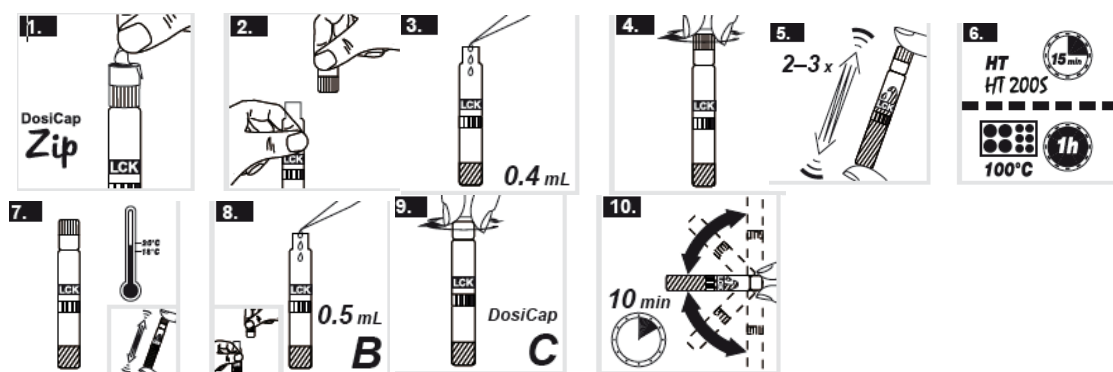
➤ **Analyse des  $\text{SO}_4^{2-}$**

1. Pipetter 2.0 ml d'échantillon,
2. Doser 1 cuillère rase du réactif A (LCK 353 A).
3. Fermer immédiatement la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite pendant 1 min.
4. Attendre 30 sec ; pendant ce temps, nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer (DR1900)



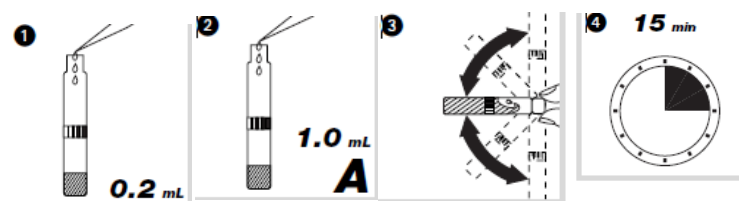
### ➤ Analyse des $\text{PO}_4^{3-}$

1. Enlevez délicatement la feuille de protection du DosiCap Zip détachable.
2. Dévissez le DosiCap Zip.
3. Pipetter 0.4 ml d'échantillon.
4. Vissez le DosiCap Zip fermement; dirigeant le cannelage vers le haut.
5. Secouer énergiquement.
6. Chauffer dans le thermostat HT 200 S: 15 min avec le programme standard HT  
Thermostat: 60 min à 100°C
7. Laisser refroidir à température ambiante. Secouer énergiquement.
8. Pipetter dans la cuve une fois refroidie: 0.5 ml de réactif B
9. Fermer immédiatement le réactif B après emploi.
10. Visser un DosiCap C (LCK 350 C) gris sur la cuve.
11. Mélanger le contenu de la cuve en la retournant plusieurs fois de suite. Attendre 10 min, mélanger de nouveau, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.



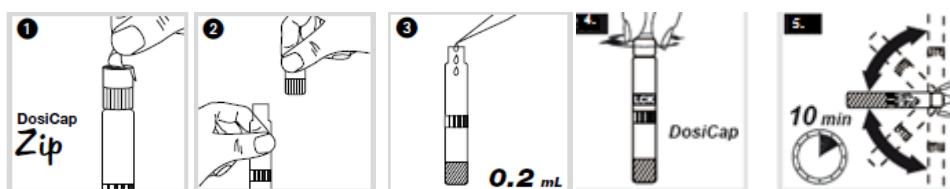
### ➤ Analyse des $\text{NO}_3^-$

1. Pipetter lentement 0.2 ml d'échantillon.
2. Pipetter lentement 1.0 mL de la solution A
3. Fermer la cuve et mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite jusqu'à ce que le mélange soit complet.
4. Attendre 15 min, bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer. (DR1900)



➤ **Analyse des  $\text{NO}_2^-$**

1. Enlevez délicatement la feuille de protection du DosiCap Zip détachable.
2. Dévissez le DosiCap Zip.
3. Pipetter 0.2 mL d'échantillon.
4. Vissez le DosiCap Zip.
5. mélanger le contenu en la retournant plusieurs fois de suite pendant 10 min et mesurer.





## Annexe n°3

### ➤ Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation

| temps (min) | photolyse | avec 2g de TiO <sub>2</sub> |
|-------------|-----------|-----------------------------|
| 0           | 147       | 147                         |
| 60          | 144       | 112                         |
| 120         | 141       | 95                          |
| 180         | 139       | 86                          |
| 240         | 139       | 75                          |
| 300         | 140       | 70                          |
| 360         | 139       | 66                          |

### ➤ Evolution de C.O.T en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de concentration de TiO<sub>2</sub>

| temps(min) | concentration (g/L) |     |     |
|------------|---------------------|-----|-----|
|            | 0,5                 | 1   | 2   |
| 0          | 147                 | 147 | 147 |
| 60         | 133                 | 125 | 112 |
| 120        | 129                 | 107 | 95  |
| 180        | 122                 | 95  | 86  |
| 240        | 117                 | 88  | 75  |
| 300        | 110                 | 80  | 70  |
| 360        | 105                 | 73  | 66  |

### ➤ Evolution du C.O.T en fonction du temps du d'irradiation a des valeurs de pH

| temps (min) | ph = 5 | ph=3 | ph=6,5 | ph=10 |
|-------------|--------|------|--------|-------|
| 0           | 147    | 147  | 147    | 147   |
| 60          | 125    | 140  | 110    | 130   |
| 120         | 107    | 125  | 94     | 120   |
| 180         | 95     | 106  | 82     | 105   |
| 240         | 88     | 105  | 65     | 95    |

➤ **Evolution du carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation a différentes température ( $m_{TiO_2} = 1g$ , pH= 6,5)**

| Temps (min) | Température (°C) |     |     |     |     |
|-------------|------------------|-----|-----|-----|-----|
|             | 22               | 30  | 40  | 50  | 60  |
| 0           | 147              | 147 | 147 | 147 | 147 |
| 60          | 110              | 103 | 102 | 113 | 108 |
| 120         | 94               | 92  | 95  | 93  | 92  |
| 180         | 82               | 85  | 83  | 75  | 83  |
| 240         | 65               | 63  | 62  | 65  | 69  |

➤ **Influence de la masse de  $TiO_2$  sur l'abattement du taux des hydrocarbures et la turbidité**

| paramètre         | valeur initiale | 0,5    | 1     | 2     |
|-------------------|-----------------|--------|-------|-------|
| [HC]              | 468,75          | 120,02 | 12,91 | 2,3   |
| taux d'abattement |                 | 74,4   | 97,24 | 99,50 |
| turbidité         | 50              | 31     | 10    | 12    |

➤ **Influence du pH de la solution sur l'abattement du taux des hydrocarbures et la turbidité**

| paramètre         | valeur initiale | 3      | 5,5    | 6,5    | 10     |
|-------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| [HC]              | 471,75          | 90     | 12,91  | 0,21   | 50     |
| taux d'abattement |                 | 80,92% | 97,20% | 99,95% | 89,40% |
| turbidité         | 50              | 20     | 10     | 7      | 25     |

➤ **L'efficacité de la photocatalyse**

| Paramètres physico-chimiques | Unité | Avant photocatalyse | Après photocatalyse | Pourcentage d'élimination (%) |
|------------------------------|-------|---------------------|---------------------|-------------------------------|
| DCO                          | mg /l | 3440                | 739                 | 78,51                         |
| DBO <sub>5</sub>             | mg /l | 96                  | 39                  | 59,375                        |
| COT                          | mg /l | 144,7               | 65                  | 55,07                         |
| Hydrocarbures totaux         | mg/l  | 472,75              | 0,21                | 99,95                         |
| turbidité                    | NTU   | 50                  | 7                   | 86                            |
| mes                          | mg /l | 996                 | 70                  | 92,97                         |
| chlorures                    | mg /l | 7038                | 7020                | 0,25                          |

## Annexe n°4



(a) Thermoréacteur, (b) spectrophotomètre DR1900



Réactifs LCK



Dosage des chlorures



Spectrophotomètre SAA Zeenit 700



*Chromatographe GC-FID*



*Analyseur de Carbone Organique Total*



*Appareil de chromatographie en phase gazeuse*