

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
DEPARTEMENT DE TECHNOLOGIE ALIMENTAIRE



*En vue de l'obtention du diplôme
De MASTER en GENIE DES PROCEDES*

Option : Génie de l'environnement

Thème

**Traitement des eaux huileuse de l'unité de déshuilage
de Hassi R'mel par la photocatalyse hétérogène**

Soutenu le 22 juin 2017 , devant le jury composé de :

Réalisé par :

M^{elle}. BELAZZOUZ Fella

M^{elle}. KHELIFAOUI Meriem

Mr. BOUREGHDA	Pr	Président
Mr. HACHEMI	MAA	Promoteur
Mr . AKSAS	MCB	Examineur
Mme. OUSLIMANI	MCA	Examinatrice
Mme .MOURAIA	MCA	Encadreur

Année universitaire 2016/2017



REMERCIEMENT



Au terme de ce travail nous tenons à remercier en premier lieu notre seigneur dieu qui nous a donné la force d'achever ce travail.

Nous remercions vivement notre promoteur **M^{er} HACHMI** pour l'aide précieuse qu'il nous a offert dans l'élaboration de ce travail.

je tiens à remercier mon encadreur **M^{me} MOURAIA Amina** ingénieur au département AUI- DTD Boumerdes, pour les conseils et l'aide qu'elle m'apporté.

Nous tenons aussi à 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 équipements solaire (UDES)- Bousmail ainsi tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce projet de fin d'étude .





DEDICACES

*Avec gratitude et sincérités je dédie ce modeste
Travail à :*

*Celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que
La volonté fait toujours les miracles...mon très cher père.
Celle qui a attendu avec patience les fruits de sa bonne
Éducation,...ma très chère mère*

*Malgré qu'aucune dédicace ne serait témoin de mon profond amour,
mon immense gratitude et mon plus grand respect, car je ne pourrai
jamais oublier la tendresse et l'amour dévoué par lesquels ils m'ont
toujours entouré depuis mon enfance.*

*A ceux qui n'ont jamais cessé de m'encourager et de me soutenir, à ceux
qui leur amour m'a donné la volonté d'aller toujours de l'avant*

A mon cher frère Bilal ,abd elrahmane

A mes chère sœur dalila, amira, fatma zohra

*A tous mes amies qui m'aiment et avec les quelles j'ai
Connu des moments agréables :*

*Ilham, katia, Lydia, LyndaA tous les étudiants (e)s de la promotion
MGEV15*

*A celle qui a su m'épauler ; m'encourager et surtout être patiente avec moi ,
ma sœur Safia à qui je témoigne tendrement toute ma gratitude*

A tous ceux qui m'aiment et tous ceux que j'aime.

MERJEM



DEDICACE

*Je ne peux commencer sans évoquer le nom
d'ALLAH le tout puissant qui*

*Ma donné la patience, la santé, le courage et la
force tout le long de ma vie*

Je dédie ce modeste travail :

*À la mémoire de **mon cher père** mon exemple dans
ma vie, il est parti laisser derrière lui une
profonde tristesse et un grand vide que Dieu le tout
puissant l'accueillant en son vaste paradis.*

*À Celle qui n'a reculé jamais devant aucun obstacle
pour assurer l'épanouissement et l'édification de ma
personne,...**ma très chère mère** la bougie qui
m'éclaire mon chemin, qui je ne pourrais rendre le
mérite comme il se doit, qu'ALLAH la garde et la
bénisse.*

*À **mon chère frère** que j'aime beaucoup, je pris
ALLAH de le garder et de l'accorder leur santé et
bonheur.*

*A **mon chère oncle** kheir ellah qui ma soutenu
durant toute l'année .*

*A mes **chères tante** que j'aime beaucoup*

*A ma **chère grande** mère djamila*

*À toutes **ma famille** que le dieu vous protègent.*

*À toutes **chère copine** Khader Sara et à tous **mes**
amies sans exception*

*A **ma binome** Khelifaoui Mariem*

*À tous ceux qui ont contribué à la réalisation de
ce travail.*

fella

Dédicace	i
Remerciement.....	ii
Liste des abréviations.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
Table des matières.....	ix
Introduction générale	

Chapitre I : Généralités sur les eaux usées industrielles

I.1.Introduction.....	1
I.2.Définition et la nature des eaux industrielles	1
I.3. les différents types de pollution engendrés par les rejets industriels liquides	2
I.3.1.La pollution chimique :	2
I.3.2.Pollution organique :	2
I.3.3. la Pollution minérale :	3
I.3.4.La pollution thermique :	3
I.3.5.La pollution mécanique :	3
I.4.Caractérisation des eaux usées industrielles	4
I.4.1Caractéristiques physiques:	4
I.4.2.Caractéristiques chimiques:.....	5
I.5. Traitements des eaux usées industrielles :	7
I.6. Voies d'élimination des eaux usées industrielles épurées :	8
I.7. Impacts de rejet des eaux usées industrielles sur les milieux naturels : Erreur ! Signet non défini.	
I.7.1). Impacts positifs :	8
I.7.2). Impacts négatifs	8
I.8. Normes de rejet :	9
I.9. Conclusion	9

Chapitre II: présentation de la station de déshuilage de la région Hassi R'mel

II.1.Introduction	10
II.2. Présentation de la Division Technologies et Développement :	11
II.3. Description des zones industrielles de Hassi R'mel :	12
II.4. Description du processus de production de région de HR :	13
II.5. Les principaux rejet industriels à Hassi R'mel :	14
II.5.1. Rejets des modules :	14
II.5.2. Rejets des CTH :	14
II.5.3. Rejets des sondes de forage :	14
II.5.4. Rejets des unités industrielles :	15
II.5.5. Les bourbiers :	15
II.6. Action mises en œuvre pour la protection de l'environnement à HR :	15
II.7. Station de déshuilage HR centre :	15
II.7.1. Provenance des eaux huileuses :	16
II.7.2. Étapes de traitements des eaux huileuses :	16
II.7.2.1-Première étape : Traitement physique	16
II.7.2.2- Deuxième étape : Traitement chimique:	19
II.7.2.3 . Troisième étape : Filtration et ultrafiltration :	20
II.7.3. Analyse des eaux huileuses :	21
II.7.4. Destinée des eaux de rejets traitées :	22
II.8. Conclusion	23

Chapitre III : La photocatalyse hétérogène

III.1.Introduction	24
III.2. Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) :	24
III.3. La photocatalyse hétérogène :	25
III.4. Type de procédés de la photocatalyse hétérogène :	26
III.5. Principe et mécanismes de la photocatalyse hétérogène	27
III.6. Choix du photocatalyseur :	29
III.7. La photocatalyse hétérogène TiO ₂ :	30

III.8. la photocatalyse solaire :	31
III.8.1. Le spectre solaire	31
III.8.2. L'absorption de l'énergie solaire par le TiO ₂	32
III.9. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photo	33
III.9.1. Concentration du polluant	33
III.9.2. pH de la solution.....	34
III.9.3. Température.....	34
III.9.4. Turbidité	34
III.9.5. Influence de la cristallinité :	35
III.10. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène :.....	35
III.11. Conclusion.....	36

Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV.1. Introduction	41
IV.2. Echantillonnage.....	41
IV.2.1 L'eau à traiter	42
IV.2.2 Prélèvement	42
IV.2.3 Conservation.....	43
IV.2.4 Analyse faite in-situ.....	43
IV.3. Caractérisations physico-chimique des échantillons.....	43
IV.4 . Matérielles et méthodes utilisés pour le traitement.....	46
IV.4.1. Produits chimiques utilisés :.....	46
IV.4.2. Appareillage :	46
IV.4.3 Méthodologie.....	47

Chapitre V: résultats et expérimentaux et discussion

V.1. Introduction :	49
V.2. Analyses 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 :	53
V.2.2.1. Caractérisation de l'eau de rejet.....	53
V.3. Application du traitement par photocatalyse :.....	61

V.3.1. Analyse des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon.....	61
V.3.2. Test de dégradation de la matière organique par photocatalyse solaire :	62
V.3.3. Optimisation des paramètres opératoires :.....	63
V.3.4. Influence des paramètres opératoires sur l'indice des hydrocarbures et la turbidité.	66
V.3.5 Efficacité du traitement par photocatalyse solaire.....	69
Conclusion et perspectives.....	75
- Bibliographie	
- Résumé	

Liste des figures

Chapitre I

Figure.II.1 : Photo du Bac tampon S-101	17
Figure.II. 2 : Photo du MS-106[14].....	17
Figure.II. 3 : Photo du Discoil MS-107	18
Figure.II.4 : Photo du CPI « S-102 »	18
Figure.II.5 : Photo de Cuve flocculation « S-103 » [14]	19
Figure.II.6 : Photo de la cuve de flottation « S-104 ». [14].....	20
Figure.II.7 : Photo des filtres à cartouche	21
Figure.II.8 : Photo des filtres à sable	21
Figure.II.9 : puits-bourbier de Hassi R'mel.....	22
Figure.II.10 : puits-bourbier débordant.....	22

Chapitre III

Figure.III.11 : présentation des principaux procédés d'oxydation avancés[18]	25
Figure.III.12. Schéma global représentant les étapes de la dégradation photo catalytique.....	26
Figure.III.13. Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur	28
Figure.III.14. Structures des formes anatase et rutile.....	30
Figure III.15.spectre d'énergie solaire	31
Figure III.16: comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO ₂ [26].	32
Figure.III.17. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.....	33

Chapitre IV.

Figure.IV.18.Schéma simplifié de procédé de traitement de l'unité indiquant les points d'échantillonnage	42
---	----

Chapitre V

Figure V.19. la DCO des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité	55
Figure.V 20: la DBO ₅ des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.....	56
Figure.V.21. L'indice des hydrocarbures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.	56
Figure.V.22. La carbone organique totale des eaux l'entrée et à la sortie de l'unité	57
Figure.V.23. la turbidité des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.....	58
Figure.V.24. Les MES des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.	59
Figure.V.25.La teneur en phosphates et nitrates des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité...	59
Figure.V.26 . La teneur en chlorures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité	60
Figure.V.27. la teneur en métaux lourds à l'entrée et à la sortie de l'unité.....	60
Figure.V.28 : Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation	63
Figure.V.29 : Evolution de COT en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de concentration de TiO ₂	64
Figure.V.30: Evolution du COT en fonction du temps du d'irradiation à des valeurs de pH variant de 3 à 10	65
Figure.V.31: Evolution du carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation à différentes température ($m_{TiO_2}=1g$), pH=6.5).	67
Figure.V.32 : Influence de la masse de TiO ₂ sur l'abattement du taux des hydrocarbures.	68
Figure V.33. influence de la masse de TiO ₂ sur la turbidité.....	69
Figure.V.34 : Influence du pH de la solution sur l'abattement du taux des hydrocarbures.	69
Figure.V.35. Influence de pH de la solution sur la turbidité.....	70
Figure.V.36 : Eaux avant et après traitement par photocatalyse : (a) eau avant , (b) :eau après traitement.....	72
Figure.V.37: Efficacité de traitement par photocatalyse.....	73

Liste des tableaux

Chapitre III

Tableau.III.1. Le choix de la photo catalytique.....	29
--	----

Chapitre IV

Tableau.IV.2: plage de mesure des différent indicateurs de pollution.....	44
---	----

Chapitre V

tableau.V.3 : paramètre physico-chimiques des échantillons d'eau prélevés en amont de l'unité	50
Tableau.V.4 : Teneur en métaux lourds dans l'eau en amont de l'unité de déshuilage	51
Tableau.V.5: Résultats d'analyse des paramètres physico-chimiques de l'eau de rejet.....	54
Tableau. V.6 : Résultats d'analyses des métaux lourds des eaux de rejets	55
Figure V.7. la DCO des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité	55
Figure.V8 : la DBO ₅ des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.	56
Figure.V.9. L'indice des hydrocarbures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.....	56
Figure.V.10. La carbone organique totale des eaux l'entrée et à la sortie de l'unité.....	57
Figure.V.11. la turbidité des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité	57
Figure.V.12.La teneur en phosphates et nitrates des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité	58
Figure.V.13. la teneur en métaux lourds à l'entrée et à la sortie de l'unité.....	59
Figure.V.14 : Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation	63
Figure.V.15 : Evolution de COT en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de concentration de TiO ₂	64
Figure.V.16: Evolution du COT en fonction du temps du d'irradiation à des valeurs de pH variant de 3 à 10	65
Figure.V.17 : Influence de la masse de TiO ₂ sur l'abattement du taux des hydrocarbures.	67
Figure.V.18. Influence de pH de la solution sur la turbidité	69
Tableau.V.19: Résultats des analyses physicochimiques des eaux avant et après traitement par photocatalyse solaire	70
Tableau.V.20: Résultats d'analyses des métaux lourds pour l'eau huileuse avant et après traitement.	71
Figure.V.21 : Eaux avant et après traitement par photocatalyse : (a) eau avant , (b) :eau après traitement.....	72

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 fluide
CT : carbone totale.
CTH : centre de traitement d'huile
DBO₅ : 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 Chromatographie.
HC : Hydrocarbures.
[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 : Matière en Suspension.
MO : Matière Organique .
MPP : Module de traitement de gaz.
NAFTAL : NAFT Algérie.
Ph_{pzc} : potentiel d'Hydrogène de point de zéro charge .
POA : procédé d'oxydation avancé.
SAA : Spectroscopie d'Adsorption Atomique.
SARPI : Société Algérienne de Réalisation des Projets Industriels
SONATRACH : Société Nationale de Transport et canalisation des Hydrocarbures.
SONALGAZ : Société Nationale de l'Electricité et du gaz.
STEP : station d'épuration.
UDES : Unité de Développement des Equipements Solaires.
UV : Ultra-Violet
VL : Valeur Limite.

Introduction générale

I- Introduction générale

L'industrie du pétrole est l'une des principales sources des 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 législatif 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 industrielle (centre, nord et sud) assurent à la fois la récupération des hydrocarbures et le traitement des eaux huileuses qui font partie des rejets opérationnelles 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 rejets est donc de l'efficacité du traitement de l'unité [2].

Actuellement, le suivi de ses performances n'est pas assuré du 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, L'échange d'ions et la séparation membranaire [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 de procédés d'oxydation avancée (POAs) qui sont considérés comme faibles créateurs des déchets toxiques durant le traitement.

Introduction général

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

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

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

Le but de ce travail , est l'analyses de performance de l'unité de déshuilage centre de Hassi Rmel 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 photocatlyse solaire des eaux huileuses,

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

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

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

Introduction général

La 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 huileuse traitées par la station de déshuilage qui sera décrite par la suite, les étapes du traitement réalisé et la destinée des eaux de rejet épurées son 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 types de procédés de cette technique de traitement, un bref aperçu sur le traitement photocatalytique solaire, ainsi que effets de 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 cette étude, ou le quatrième chapitre présentera une description des matériels et méthodes utilisées, et la cinquième chapitre de cette thèse sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes analyses réalisées. Nous 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 de traitement par photocatalyse hétérogène solaire aux eaux d'entrée de l'unité de déshuilage et optimisation des condition 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 :
Généralité sur les eaux
industrielles

Chapitre I : Généralités sur les eaux usées industrielles

I.1.Introduction

Pollution des eaux est un des problèmes environnementaux les plus importants. Parmi les sources qui provoquent le problème de pollution ; les eaux usées issues de l'agriculture et des procédés industriels, ainsi que les eaux usées domestiques.

Il existe de nombreuses substances qui peuvent détériorer la qualité de l'eau ce qui veut dire les polluants de l'eau, tels que, la matière organique en provenance généralement des eaux usées domestiques, les produits chimiques des eaux usées industrielles. Certaines substances précieuses, telles que le sucre, la farine, l'huile, vont devenir de gros polluants lorsqu'ils sont rejetés dans les plans d'eau. Parmi les différents types de polluants, les hydrocarbures ou les huiles est l'une sont parmi les plus importants polluants en raison de ses propriétés intrinsèques.

I.2.Définition et la nature des eaux industrielles

Elles sont 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 industriels, 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 pétrochimique) ;
- Des métaux (métallurgie) ;
- Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimique diverses, Tanneries) ;
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermique) ;

- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) [8] .

Dans les pays développés, le déversement de ces eaux les égouts est soumis à des autorisations spéciales. En effet , certaines d'entre elles doivent faire l'objet d'un prétraitement en aval 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 types de pollution en même temps et leurs actions sont combinées :

I.3.1.La pollution chimique :

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories:

- * **Organique** (hydrocarbures, pesticides, détergents..).
- * **Minérale** (métaux lourds, nitrates, phosphates...).

I.3.2.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 ne peut pas suivre la production d'oxygène.

La première conséquence de cette pollution est la consommation d'oxygène dissous de ces eaux. Les polluants organiques ce sont principalement les détergents, les pesticides et les hydrocarbures.

❖ Les hydrocarbures :

Provenant des industries pétrolières et des transports, qui sont des substances peu

solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère (Encyclopédie., 1995).

I.3.3. la Pollution minérale :

La pollution minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble physiologique chez les animaux. Le polluant minéral ce sont principalement les métaux lourds et les éléments minéraux nutritifs (Mayet., 1994).

***Les métaux lourds :**

Sont essentiellement le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le plomb l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le chrome (Cr), le nickel (Ni) et le zinc (Zn). Ces éléments, bien qu'ils puissent avoir une origine naturelle (roches du sous-sol, minerais), proviennent essentiellement de la contamination des eaux par des rejets d'activités industrielles diverses. Ils ont la particularité de s'accumuler dans les organismes vivants ainsi que dans la chaîne trophique (Keckel *al*, 2000).

***Les éléments minéraux nutritifs :**

(Nitrates et phosphates) : provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques (Mayet., 1994), il est à l'origine du phénomène d'eutrophisation c'est-à-dire la prolifération excessive d'algues et de plancton dans les milieux aquatiques.

I.3.4. 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.3.5. La pollution mécanique :

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.4.Caractérisation des eaux usées industrielles

I.4.1Caractéristiques physiques:

a) Température :

La température est un facteur écologique important du milieu. Elle permet de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment). Il est important de connaître la température de l'eau avec une bonne précision, en effet celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans la détermination du pH, pour la connaissance de l'origine de l'eau et des mélanges éventuels. Elle agit aussi comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau (Rodier *et al.* 1996).

b) La turbidité

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. C'est la réduction de la transparence d'un liquide due à la présence de matière non dissoutes. Elle est causée, dans les eaux, par la présence des matières en suspension (MES) fines, comme les argiles, les grains de silice et les micro-organismes. Une faible part de la turbidité peut être due également à la présence des matières colloïdales d'origine organiques ou minérale (Rejsek., 2005).

c) La conductivité :

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes. La plupart des matières dissoutes dans l'eau se trouvent sous forme d'ions chargés électriquement. La mesure de la conductivité permet donc d'apprécier la quantité de sels dissous dans l'eau.

d) 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 épuratoires de certains ouvrages de traitement, décanteurs par exemple, le 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 colloïdale. 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.4.2. Caractéristiques chimiques:

a) .pH :

- Le pH mesure la concentration des 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 acide qui, faiblement minéralisées ne permettent qu'un développement limité de la flore aquatique .

b) .Demande biologique en oxygène (DBO5)

- Exprime la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction ou à la dégradation des matières organiques présentes dans les eaux usées par les microorganismes du milieu.

- Mesurée par la consommation d'oxygène à $20^\circ C$ à l'obscurité pendant 5 jours d'incubation d'un échantillon préalablementensemencé, temps qui assure l'oxydation biologique des matières organiques carbonées (Xanthoulis., 1993).

c) .Demande chimique en oxygène (DCO)

C'est la mesure de la quantité d'oxygène nécessaire qui correspond à la quantité des matières oxydables par oxygène renfermé dans un effluent. Elles représentent la plupart des composés organiques (détergents, matières fécales).

- La relation empirique suivante lie la DBO_5 , la DCO et la matière organique de l'échantillon (MO) :

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

- Le rapport DCO/DBO_5 permet de juger la biodégradabilité d'un effluent et par conséquent l'intérêt du choix d'un procédé d'épuration biologique, soit :

$$K = DCO / DBO_5$$

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 peuvent vivre dans une telle eau et seul les traitements chimiques adéquats peuvent donner des résultats.

d) .Carbone Organique Total (COT) :

-Le carbone organique est constitué d'une grande diversité de composés organiques à plusieurs états d'oxydation, dont certains sont susceptibles d'être oxydés par des procédés chimiques ou biologiques. Ces fractions sont caractérisées par la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO).

Certaines matières organiques échappent à ces mesures ; dans ce cas, le dosage du COT est mieux adapté. Il est indépendant de l'état d'oxydation de la matière organique et ne mesure pas les éléments inorganiques tels que l'azote et l'hydrogène qui peuvent être pris en compte par la DCO et la DBO.

- La détermination porte sur les composés organiques fixés ou volatils, naturels ou synthétiques, présents dans les eaux résiduaires (celluloses, sucres, huiles, etc.). Suivant que l'eau a été préalablement filtrée ou non, on obtiendra le carbone dissous (DCO) ou le carbone organique total (COT). Cette mesure permet de faciliter l'estimation de la demande en oxygène liée aux rejets, et d'établir éventuellement une corrélation avec la DBO et la DCO. (Tarmoul., 2007).

I.5. Traitements des eaux usées industrielles :

- L'objectif principal du traitement est de produire des effluents traités à 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 traitement 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 au 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 micro-organismes aérobies pour décomposer les matières organiques dissoutes ou anaérobies (digestion anaérobies des boues résiduaires) est annexé au traitement secondaire.
 - Les traitement tertiaire et/ou avancé. Enlèvement de constituants spécifiques de l'eau usées tels que les nutriments et les métaux lourds, qui ne sont pas enlevés par le traitement secondaire. Ce sont des traitement complémentaires, dénommés parfois traitements avancés (coagulation physico-chimique, filtration sur sable, chloration,

ozonation, traitement par le charbon actif, ect...). 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

Le 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 usées épurée est salée 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 des 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 :

**Présentation de la station de
désuilage de la région 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 seul 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 pétroliers, 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, la 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 canalisation, 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 Messoaud répartis dans les trois directions techniques fonctionnant en étroite collaboration :

- ❖ Direction Géologie
- ❖ Direction Gisement
- ❖ Direction Assistance aux Unités Industrielles (AUI) ou 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). Etudes d'impacts concernant les divisions industrielles de SONATRACH :

- ✓ Etudes de pollution des eaux souterraines et des eaux de surface.
- ✓ Etudes de pollution de 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). Suivi 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 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 de la wilaya de Laghouat, à environ 70 km à l'ouest de Beriane, 120 km au Nord-Ouest de Ghardaïa .

a. Zone Nord

Comporte le module de traitement de gaz N°3 (MPP3), une station de Boosting Nord (SBN), une Station de Compression et de réinjection Nord (SCN), 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), une phase B de MPP0 et MPP1 (Communs), 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 (SBC), une Station de Compression des Gaz Associés (SRGA), un Centre National de Dispatching de Gaz (CNDG), trois Stations de Compression de Gaz (GR1, GR2 et GR3), une Station de Pompage (SP4), 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 (MPP2, DJ-B et HR-Sud), une Station de Boosting Sud (SBS), une Station de Réinjection de Gaz HP (SC-Sud), une Unité de Traitement d'Huile (CTH-Sud) et une Station de déshuilage. [2]

II.4. Description du processus de production de 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, 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 MPPO 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 MPPO, 1 et 4 au niveau de la chaîne de traitement puis stocké au niveau de MPPO, 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 m³/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 résultat parfois d'une mauvaise séparation. Le volume des eaux rejetées par l'ensemble des CTH est en moyenne 1200 m³/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 2500 m³ 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 bourbiers :

Un bourbier 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. Action 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 rejet 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 1500m³/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 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 traitement.

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, de module de traitement de gaz, MPP1.

Les eaux huileuses à traiter proviennent donc de : Module 1, CTH1. [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-Première étape : Traitement physique

On distingue en premier lieu le traitement physique (décantation) par le **bac tampon** ou le 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'épaisseur 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 intérieur de 14m et une hauteur de 5m, 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'épaisseur 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** c'est un intercepteur à tôle gaufrés, 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 2cm, capables de séparer les gouttelettes d'huile et les solides en suspension d'un diamètre égal ou supérieure à 60 microns. L'huile 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. Les paquets sont formés d'un empilement de 50 tôles.



Figure.II.4 : Photo du CPI « S-102 »

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

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 floculant.

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.

Dans celle-ci un floculant organique de type polyamine est ajoutés, c'est de la silice activé et 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 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.



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

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 récupéré par collecteur annulaire.

❖ Cuve d'eau traitée : S-106

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 étape : 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 quarte 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 nettoyez 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 effectuée 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 par conditions paramétriques du procès 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 température .
- ✓ La mesures 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].

Actuellemnt, le suivi des performances de la station n'est pas 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 traitées 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 contaminés 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 surnageant 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 chimique sont ajoutés pour neutraliser la suspension colloïdale et provoquer l'agglomération des particules fine, un racleur en surface balaie les parties flottantes vers une goulotte et 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 derniers sont rejetés dans de puits bourbiers.

Actuellement la seul 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 du au manque d'un laboratoire pour le contrôle de l'efficacité de traitement.

Chapitre III :

photocatalyse hétérogène

Chapitre III : Photocatalyse hétérogène

III.1. Introduction

Au vu du précédent chapitre, le traitement des eaux huileuses apparaît comme une nécessité. La photocatalyse dont les premiers travaux remontent au début du XX^{ème} siècle, a alors été proposée comme une alternative aux méthodes utilisées jusqu'alors. Appartenant à la grande famille des Procédés d'Oxydation Avancée (POAs),

la photocatalyse est une technique intéressante dans le sens où il est possible d'envisager une minéralisation totale de l'échantillon. Plusieurs études ont ainsi été publiées ces dernières années, décrivant les principes fondamentaux et les diverses applications de la photocatalyse.

Dans ce chapitre, il sera tout d'abord fait état de quelques généralités sur la photocatalyse. d'illustrer à travers un état de l'art, les principes et mécanismes du traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène.

Nous nous attacherons par la suite à appliquer ce type de traitement à la problématique des eaux huileuses, en mettant à la fois en évidence la faisabilité du procédé et les contraintes auxquelles il faudra alors s'attendre. Enfin, après en avoir décrit brièvement les principes fondamentaux 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 [17]. Ces procédés reposent sur la formation in situ radicaux qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 , 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 CO_2 et H_2O

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].

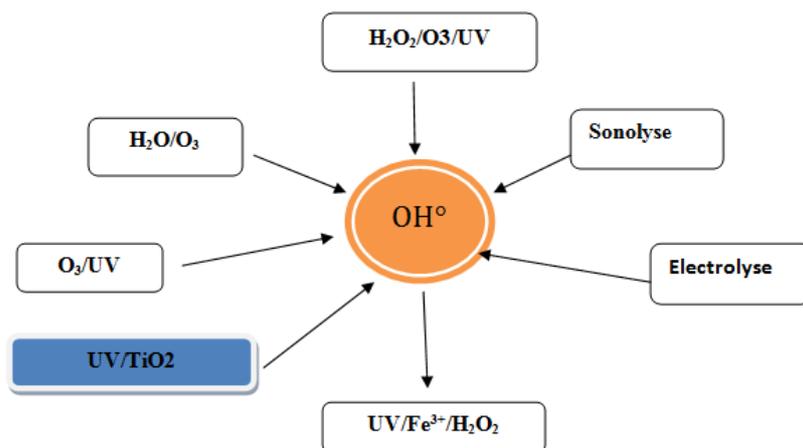


Figure.III.11 : présentation des principaux procédés d'oxydation avancés[18]

III.3. La photocatalyse hétérogène :

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 la réaction.

III.5. Principe 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 liquide). 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 catalyseur ; (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.13.

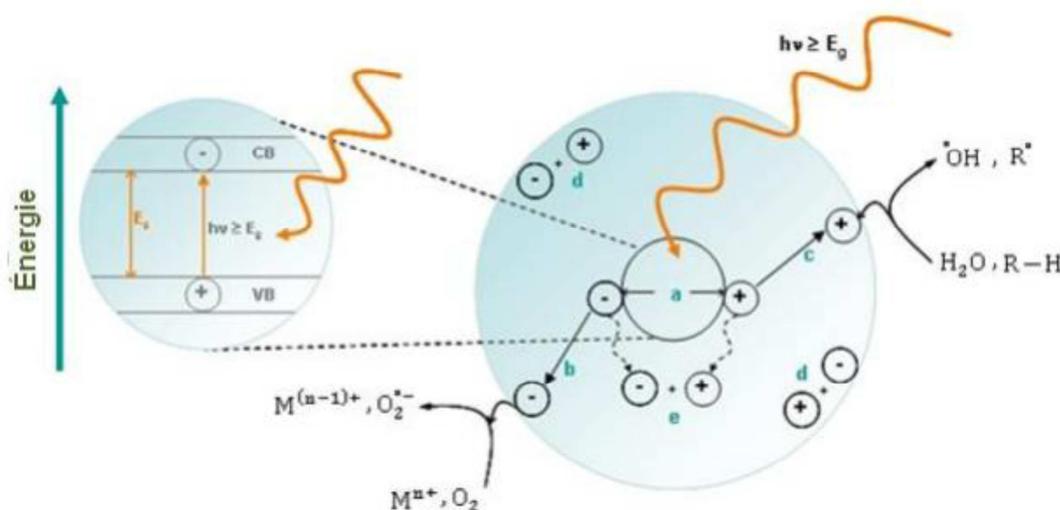
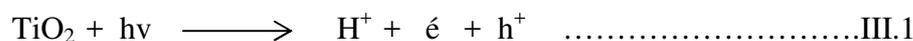


Figure.III.13. Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur : (a) Photogénération de paires électron/trou ; (b) réduction des accepteurs d'électrons ; (c) oxydation des donneurs d'électrons ; (d) et (e) Recombinaison des paires électron/trou [16]

Afin d'initier les réactions d'oxydo-réduction à sa surface, le photocatalyseur doit adsorber une énergie suffisante pour être excité, lors de l'excitation du 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 (h^+), et un site de réduction : un électron (e^-) Ce qui peut s'écrire dans ce cas :

Photo-excitation



Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions 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 OH° et R° : 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.

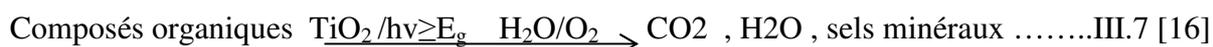


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison e^-/h^+ , cette réaction est très rapide. Elle est de la picoseconde :



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% [21]

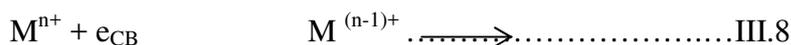
En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique R, peut s'écrire :



Outre cela, la photoréduction des cation métallique (réaction III.8) afin de les déposer sur la surface de photocatalyseur a été largement étudiée. Des exemples de cation métalliques étudiés dans la littérature comprennent : Ag^+ , Au^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{4+} , Rh^{3+} , Ti^+ et Zn^{2+} . Des études ont montré la tendance de la photoréduction de certains cations métalliques par le TiO_2 . Elle est fortement dépendante des

potentiels redox des couples des cations métalliques par rapport à celui de la bande de conduction du TiO₂. L'énergie de la bande interdite du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox du couple métallique (Mⁿ⁺ / M^{(n-z)+}). Les positions des potentiels soit des couples métalliques soit de la bande de conduction du TiO₂ peuvent être déplacées par le pH, l'électrolyte, ou par des coadsorbats. À titre d'exemple, l'énergie de la bande de conduction du TiO₂ passe de -0.11 V à 0.46 V quand le pH varie de 1 à 7 [22]

Photoréduction des cations métalliques :



De surcroît, pour assurer la réaction de réduction, il y a aussi une réaction d'oxydation d'équilibre. Des additifs sacrificiels comme des électrons sont ajoutés à la solution pour réagir avec les trous positifs et libérer les électrons dans la bande de conduction de semi-conducteur. Le choix des agents sacrificiels (généralement une molécule organique) est un paramètre clé pour une réduction efficace [22].

III.6. Choix du photocatalyseur :

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés sont :

Tableau.III.1. Le choix de la photocatalytique

Semi-conducteur	Potentiel de la bande de valence V/ESH	Potentiel de la bande de conduction V/ESH	Energie de la bande gap (eV)	λ_{exc} (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	+3,2	387
ZnO	+3,0	-0,2	+3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	+3,7	335
SnO ₂	+4,1	+0,3	+3,8	318
CdS	+2,1	-0,4	+2,5	496
WO ₃	+3,0	+0,2	+2,8	443

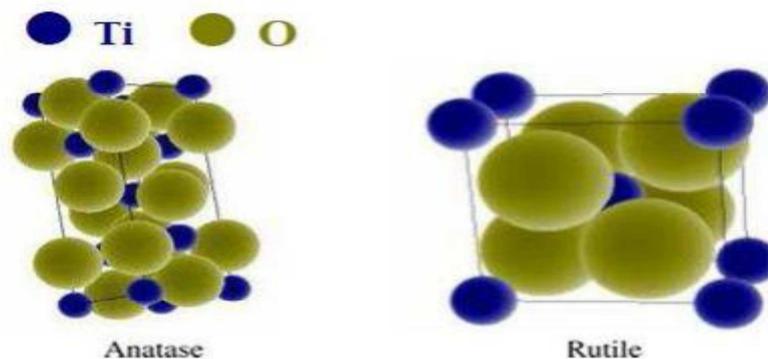
TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂ ont été testés dans la dégradation photocatalytique du monuron, parmi ces catalyseurs le TiO₂ Degussa P25 a donné la meilleure activité photocatalytique.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité

par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, le non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO_2 s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photo catalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO_2 n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement.

III.7. La photocatalyse hétérogène TiO_2 :

Le dioxyde de titane (TiO_2) existe sous trois formes cristallines: anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une activité photo catalytique. Dans les deux structures cristallines du dioxyde de titane rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Les structures des deux formes sont présentées dans la figure.III.14. [23] **Figure**



FigureIII.14. Structures des formes anatase et rutile

III.8. la photocatalyse solaire :

La génération artificielle des photons UV, pour la dégradation de polluants en milieu aqueux, est l'élément le plus coûteux 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 1.7×10^{14} kw de rayonnement solaire. Les radiation extraterrestres ont une intensité environ de 1367 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.8.1. Le spectre solaire

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde couleur.

La lumière solaire est 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 : $E = hv = hc/\lambda$ III.9

Où h est la constante de Plank, v la fréquence, C la vitesse de la lumière et λ la longueur d'onde. La figure III.3 représente le spectre d'absorption de la qualité 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 rayonnement ultraviolets représentent seulement environ de 5% du spectre.

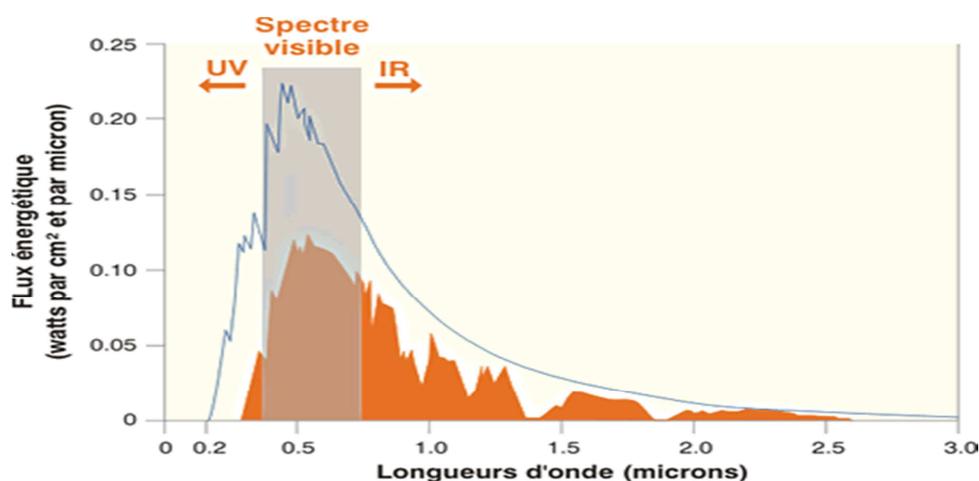


Figure III.15. spectre d'énergie solaire

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 nationale dépasse 2500h par an et peut atteindre 3500 h dans le Sahara (Tableau 2)[24].

Tableau.III.2 : statistique d'ensoleillement par zone en Algérie [24]

Région	Côtier	Haut plateau	Sahara
Surface (%)	4	10	86
Durée d'ensoleillement moyenne (h/an)	2650	3000	3500
Energie moyenne reçue (kwh/m ² , par an)	1700	1900	2650

III.8.2. L'absorption de l'énergie solaire par le TiO₂

Le TiO₂ 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 380nm. Ce domaine représente une faible partie environ 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 TiO₂. En effet, un flux lumineux entre 20-30 Wm⁻² dans le domaine 300-400 nm assure une suffisante activité de TiO₂.

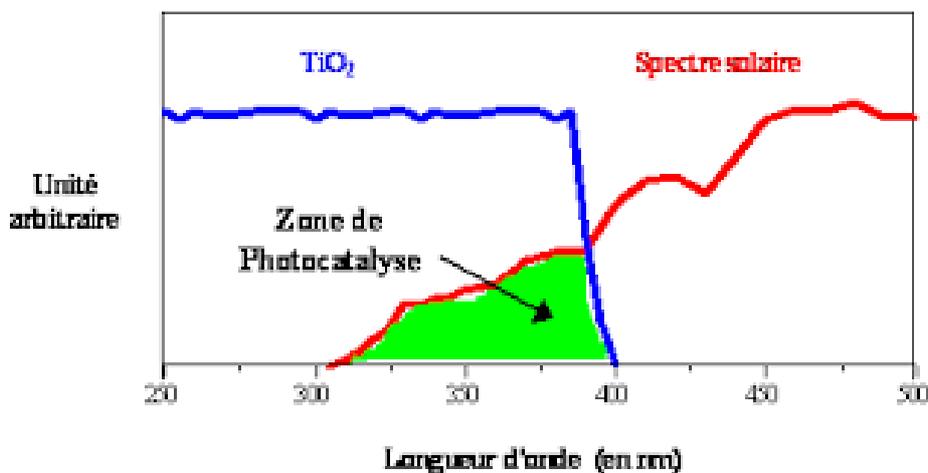


Figure III.16 : comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO₂ [26].

III.9. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photo Catalytique :

Efficacité du traitement photo catalytique dépend plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photo catalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux de la photo catalyseur. Dans cette section, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photo catalytiques. [25].

III.9.1. Concentration du polluant

Dans les réactions photo catalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface. [25]

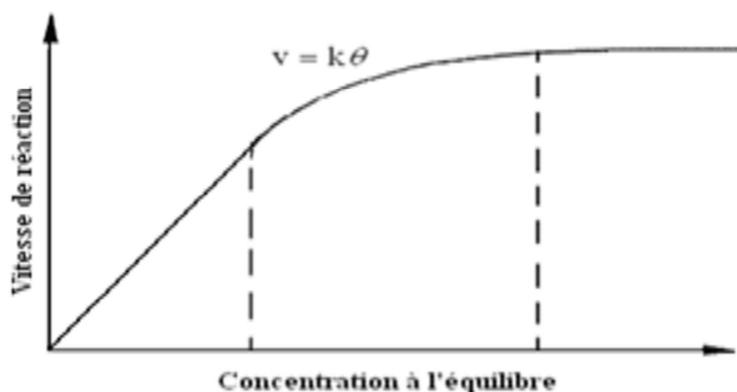
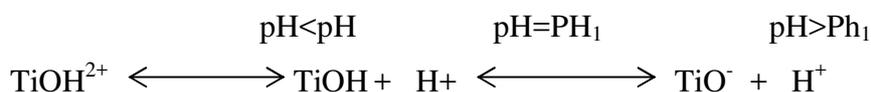


Figure 17. Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre

III.9.2. pH de la solution

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du 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 (pH_{pzc}). Pour le TiO_2 , il vaut environ 6.0 ± 0.5 . Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de d'oxyde est chargée. En effet, si la pH est supérieur au pH_{pzc} . Pour le TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{pzc} , comme le montrent les équilibres suivants :

La distribution des espaces chimiques en fonction du est 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 TiO_2 [16]

III.9.3. Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [26]

III.9.4. Turbidité

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux. La présence de ces matières particulaires insolubles est très préjudiciable au traitement photocatalytique car ils peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons. Afin d'assurer une réaction photocatalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au-dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrie (NUT). [27].

III.9.5. Influence de la cristallinité :

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le 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 encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photoactivité (e.g. : 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 le 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 TiO_2 favorisent l'adsorption de 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.10. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

C'est une technologie destructive et non sélective

- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

Le seul inconvénient est que :

- Le génie des procédés indiquant que l'étape limitante de l'opération serait la filtration finale de TiO₂ 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.11. 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 TiO₂) 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 CO₂ 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'absorption/désorption. C'est pourquoi, il faut réaliser le traitement à un pH optimum, d'autre part, autre paramètre peut influencer les interactions catalyseur/polluants telle que la température et les propriétés du photocatalyseur utilisé ainsi que sa masse.

Chapitre IV :

Matériels et méthodes

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 assistante aux unités industrielles –DTD Boumerdes.

Dans ce chapitre , nous représentons 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 huileuses 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 de 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-102B (voir figure IV-18), les échantillons à analyser sont prélevés le 15 février, pour l'échantillon de sortie le 26 février selon la procédure de l'unité à 8h du matin .

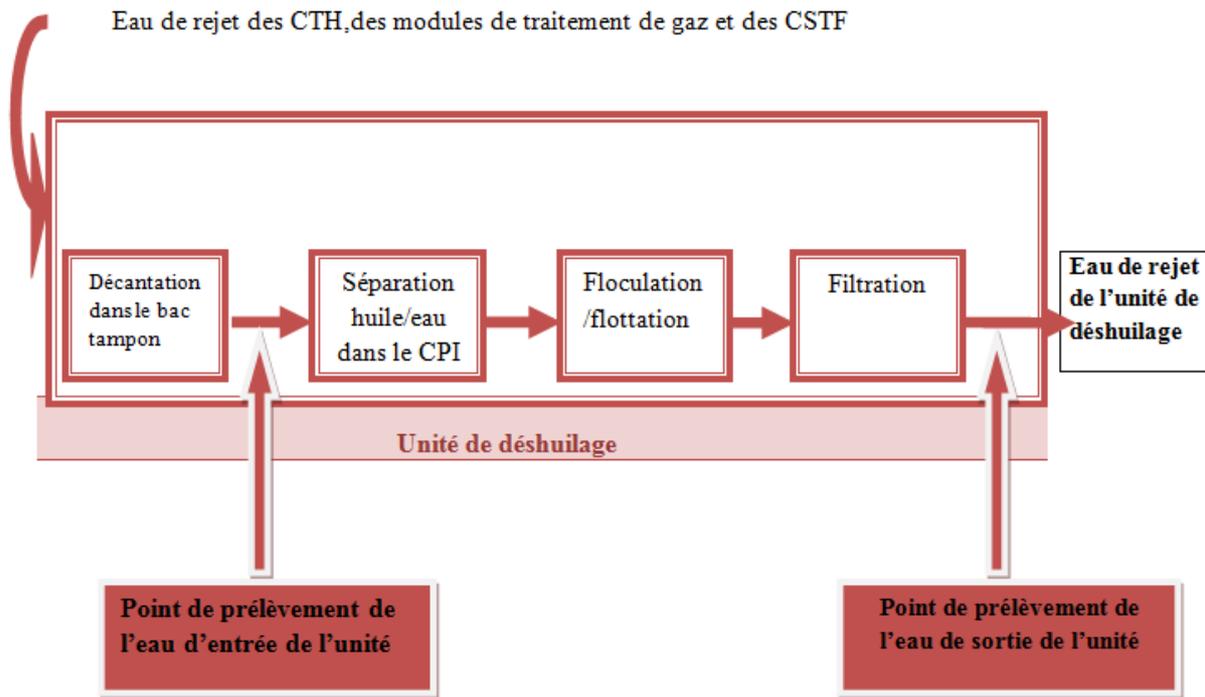


Figure.IV.18.Schéma simplifié de procédé de traitement de l'unité indiquant les points d'échantillonnage

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 prélevés 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 1000ml de capacité, et acidifiés sur le lieu du prélèvement par une solution d'HCL 1N pour atteindre un pH de 2 ;
- Pour le reste des analyses l'échantillon est prélevé 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. Caractérisations 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, DBO5, COT), des différentes formes d'azote (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) 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 4), on procède à l'analyse des indicateurs de pollution et leur occurrence :

- La DCO, Les phosphates, Nitrates et sulfates.

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

TableauIV.3: plage de mesure des différents indicateurs de pollution

Paramètres	Programme	Valeur limite inférieur (mg /L)	Valeur limite Supérieur (mg/L)
DCO	LCK 514	100 (mg/l d'O ₂)	10000 (mg/l d'O ₂)
Phosphates	LCK 348	1,5	15
Nitrates	LCK 341	0,05	2
Nitrites	LCK 340	22	155
Sulfates	LCK 353	150	900

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

➤ **Mesure de la demande biochimique en oxygène :**

La DBO₅ 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⁻ par le nitrate en utilisant le bichromate de potassium comme indicateur et ce selon la méthode API (recommende 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 station 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 .

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 + agent 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 surfate de magnésium et le sulfate de soduim ;
- c).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 concentration des composés élués entre le décane ($C_{10}H_{22}$) et le titacontane ($C_{40}H_{82}$).

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

IV.4 . Matérielles 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 TiO₂ 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 50m²/g et une mixture de deux phase cristalline (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 CO₂
 - 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 HNO₃ à 1N et NaOH à 1N pour l'ajustement de PH.

IV.4.2.Appareillage :

- **Détermination du carbone organique totale COT :** (selon la la norme ISO 8245) .

Le carbone organique totale (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 su support catalytique à haute température (jusqu'à 850C°) qui permet la combustion complète de l'échantillon dans un environnement riche en oxygène on utilisant un tube rempli du catalyseur a base de platine.Le dioxyde du carbone produit est ensuite détecté par IR.

Le COT peut être déterminer par deux méthode :

Direct : l'échantillon est attaqué avec HCL à 2M pour éliminer le carbone inorganique puis une quantité de solution acidifiée est introduite dans la chambre de combustion pour la conversion en CO₂ qui sera envoyée 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 CO₂ pour déterminer la concentration en CT (carbone Totale), la deuxième quantité est attaquée avec H₃PO₄ et le CO₂ 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 la maximum de composant on procède comme suit : commençant par une température T=60°C pendant 5min, une rampe de 4° jusqu'à 300°C fixé pendant 5min.
- ✓ 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. 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.

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 pollutions organiques et métaux lourds, n'en sont pas pour autant négligeables. La station de déhuilage de Hassi R'mel centre a pour objectif de traiter les rejets industriels des CTH et la zone industrielle centre.

L'objectif de la première partie du travail est l'évaluation de la performance de l'unité de déhuilage. 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 déhuilage nous allons :

- Caractériser l'échantillon de l'eau d'entrée de la station en analysant plusieurs paramètres physicochimiques et la teneur en métaux lourds .
- Evaluer 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. Analyses de performance de l'unité de déshuilage

V.2 .1 Caractérisation des échantillons de l'eau à épurer

un échantillon d'eau est prélevé le 15/02/2017 du CPI en amont de l'unité. 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.4 : paramètre physico-chimiques des échantillons d'eau prélevés en amont de l'unité

Paramètres	Unité	Eau d'entrée	Valeur limite selon la norme
Température	C°	25	30
Ph	-	5.3	6.5- 8.5
DCO	mg /l	6861	120
DBO₅	mg /l	5145.7	35
DCO/DBO₅	-	1.33	-
COT	mg /l	1440	-
Hydrocarbures totaux	mg /l	32	10
Turbidité	NTU	63	-
MES	mg /l	920.33	35
Nitrates	mg /l	<VL*	-
Nitrites	mg /l	0.37	-
Phosphates	mg /l	2.602	-
Sulfates	mg /l	<VL*	-
Chlorures	mg /l	8010	5
Couleur	-	Orange	
Conductivité	mg /l	8.93	

b) Teneur en métaux lourds

Les résultats d'analyses effectués des métaux lourds contenant dans l'eau en amont de l'unité de déshuilage sont donnés par le tableau ci-dessous

Tableau.V.5 : Teneur en métaux lourds dans l'eau en amont de l'unité de déshuilage

Métaux lourds	Unité	Eau d'entrée
Cd	mg /l	66
Mn	mg /l	91
Cu	mg /l	0.37
Cr	mg /l	0.163
Fe	mg /l	102
Pb	mg /l	<LQ
Zn	mg /l	0.58

Discussion

- **Caractères organoleptiques** : la couleur et l'odeur de l'eau sont des caractères qui doivent être appréciés au moment du prélèvement [29],

l'eau présente une couleur apparente orange due à la suspension de l'oxyde de fer.

D'autre part, l'échantillon d'eau huileuse à l'entrée de la station avait une odeur déplaisante similaire à l'odeur de l'essence ceci est aux hydrocarbures qu'elle contient.

- **Température** : la température de l'eau en amont a été prise in situ à des heures différentes de la journée (8h et 16h), la valeur exprimée dans le tableau.V.4 est la moyenne des valeurs de température enregistrées.

- **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. Le résultat montre que l'eau à traiter 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 DBO₅** : la valeur de la demande chimique en oxygène (DCO) : est très élevée pour l'échantillon d'eau ce qui traduit leur forte teneur en éléments carbonés susceptibles d'être oxydés chimiquement, quant à la DBO₅ d'eau huileuse, elle varie notablement.
- **Indice de biodégradabilité** : Evaluer 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/DBO₅ < 3 effluent facilement biodégradable
3 < DCO/DBO₅ < 5 effluent moyennement biodégradable
DCO/DBO₅ > 5 effluent difficilement biodégradable , voire non biodégradable
L'eau huileuses a un indice de biodégradabilité très élevé, l'eau d'entrée est donc loin d'être biodégradable [29].
- **Teneur en HC** : l'eau contient une qualité des hydrocarbures élevée cela est évident vu leur origine, le résultat montre une grande concentration des hydrocarbures dans l'eau prélevée le 15 /02/2017. 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 l'échantillon on constate un taux élevé des MES, très important dans l'eau et une valeur de turbidité élevée.
- **Nitrates /Nitrites /Phosphates/Sulfates** : l'eau huileuse étudiée contient une concentration très faible en Nitrites et phosphates, les sulfates et nitrates sont considéré comme absent dans cet eau.
- **Chlorures** : l'eau huileuse présente une concentration élevée en chlorures, du fait de sa provenance.
- **Métaux lourds** : l'analyse des métaux lourds de l'eau 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 prélevé le 14/02/2017, ces derniers ont une concentration moins faible voir absente dans le 2^{ème} échantillon. La présence de ces métaux dans cette eau 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, la teneur en métaux lourds et polluants varient considérablement dans l'eau d'entrée et ce vu l'origine de cette eau, 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 gisement de la région de Hassi R'mel or ses propriétés diffèrent qualitativement du jour en jour selon l'efficacité de la séparation dans les centres de traitement 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

L'eau de rejet est prélevée en aval de l'unité, après avoir subi les différentes étapes de traitement décrite précédemment. Les résultats d'analyses physico-chimiques et métaux lourds obtenus sont représentés dans le tableau 6 On notera eau de sortie, l'échantillon d'eau de (Eau de sortie) prélevée le 15/02/2017 .

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 présentés également dans le tableau 6 pour traitement efficace

Tableau.V.6: Résultats d'analyse des paramètres physico-chimiques de l'eau de rejet.

Paramètres physico-chimiques	Unité	Eau de sortie	Valeur limite selon la norme
Température	C°	23	30
PH	-	5.3	6.5- 8.5
DCO	mg /l	3399	120
DBO ₅	mg /l	2549.25	35
DCO /DBO ₅	-	1.33	-
COT	mg /l	700	-
Hydrocarbures totaux	mg /l	5,64	10
Turbidité	NTU	35	-
MES	mg /l	200	35
Nitrates	mg /l	<VL	-
Nitrites	mg /l	0,145	-
Phosphates	mg /l	2.015	-
Phosphore totale		0.918	10
Sulfates	mg /l	<VL	-
Chlorures	mg /l	6700.7	5

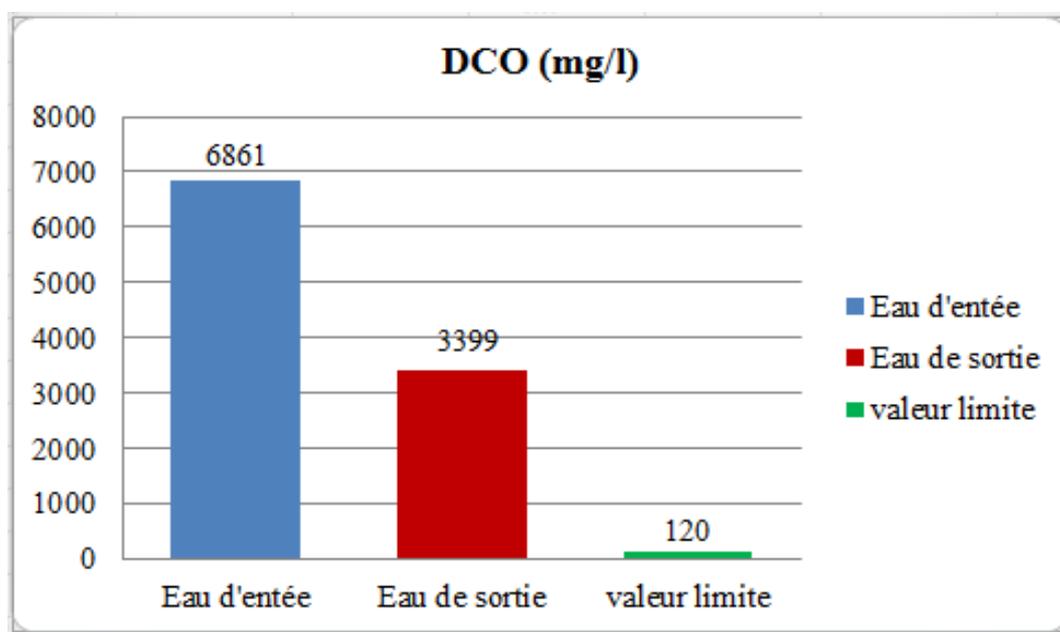
b) .Teneur en métaux lourds :

le tableau ci- dessous (tableau.V.7) rassemble les résultats obtenus d'analyse des métaux lourds :

Tableau.V.7 : Résultats d'analyses des métaux lourds des eaux de rejets

Métaux lourds	Unité	ES	Valeur limite
Cadmium	mg/l	32	0,2
Cuivre total	mg/l	0,30	0,5
Plomb total	mg/l	<LQ	0,5
Chrome total	mg/l	0,0094	0,5
Manganèse	mg/l	10	1
Zinc total	mg/l	0,40	3
Fer	mg/l	72.1	3

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

**Figure V.19** : la DCO des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

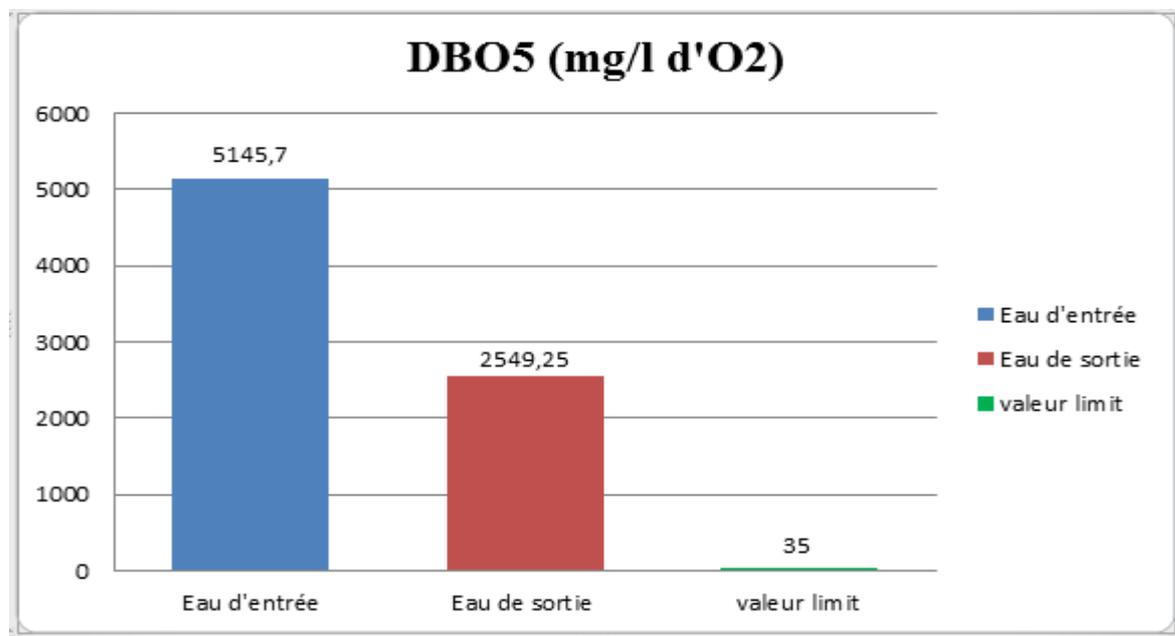


Figure.V.20 : la DBO₅ des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.

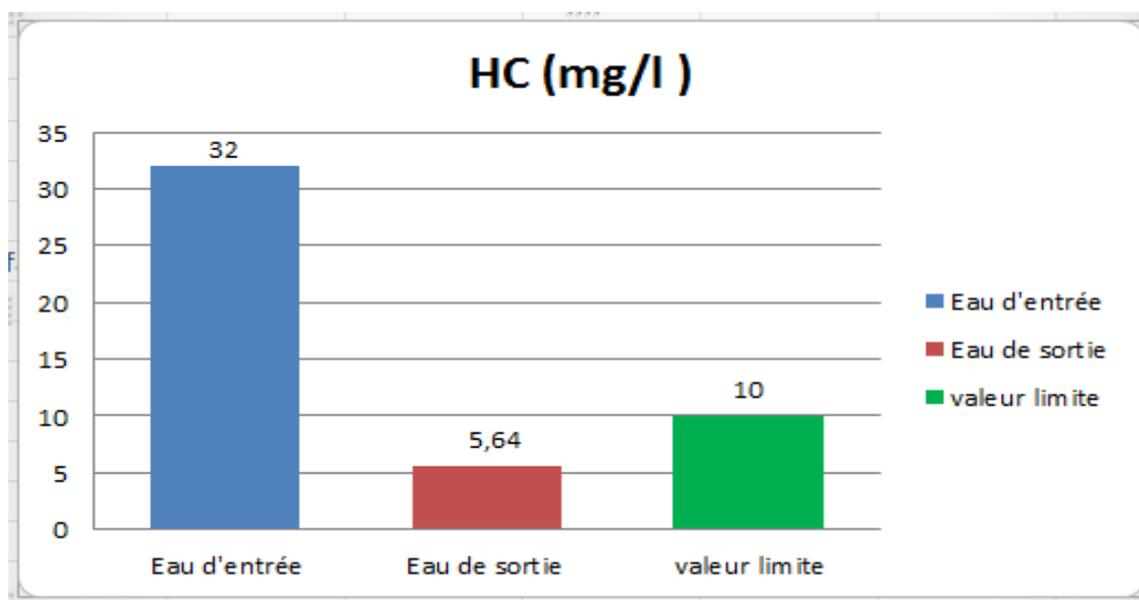


Figure.V.21 : L'indice des hydrocarbures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.

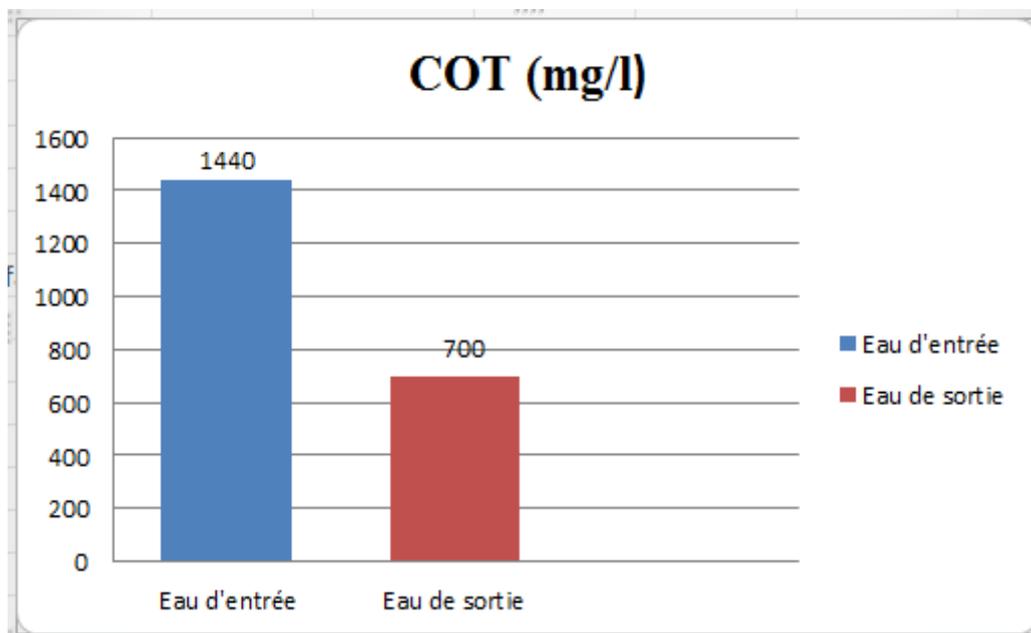


Figure.V.22 : La carbone organique totale des eaux l'entrée et à la sortie de l'unité

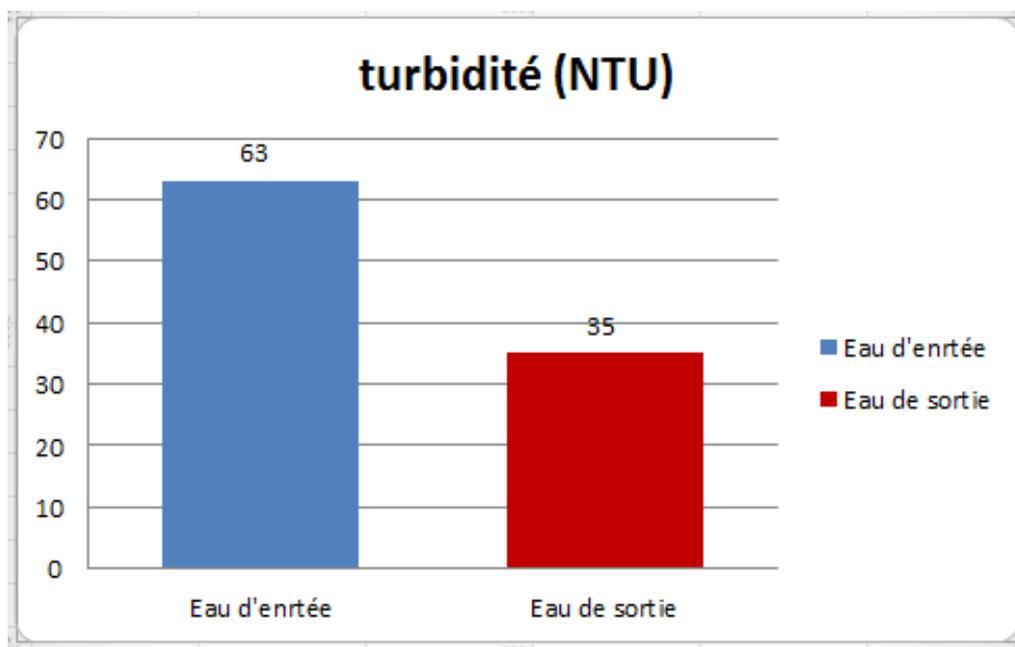


Figure.V.23 : la turbidité des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

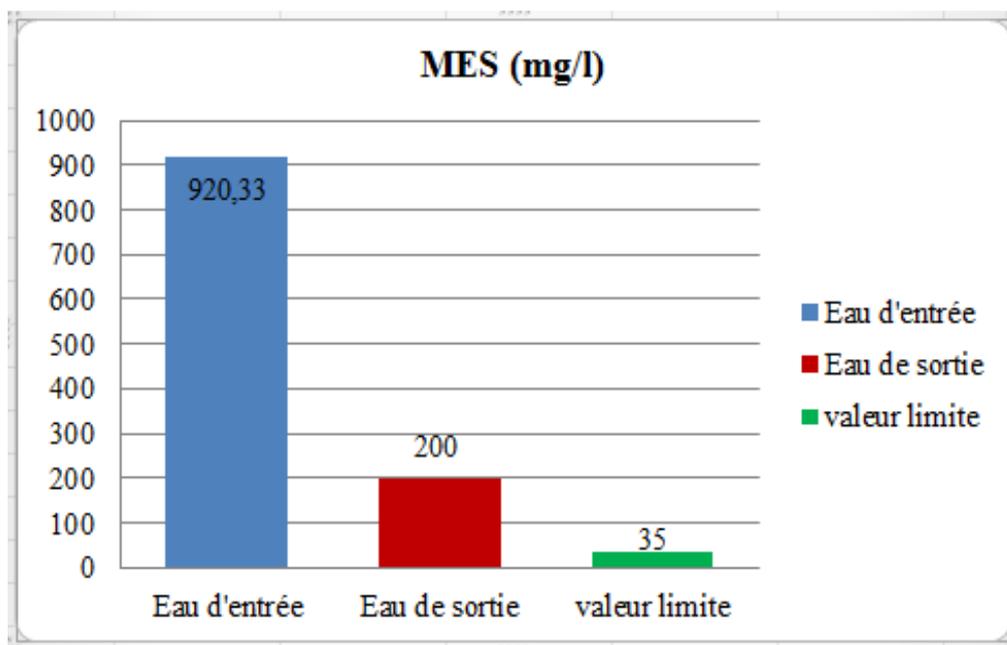


Figure.V.24: Les MES des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité.

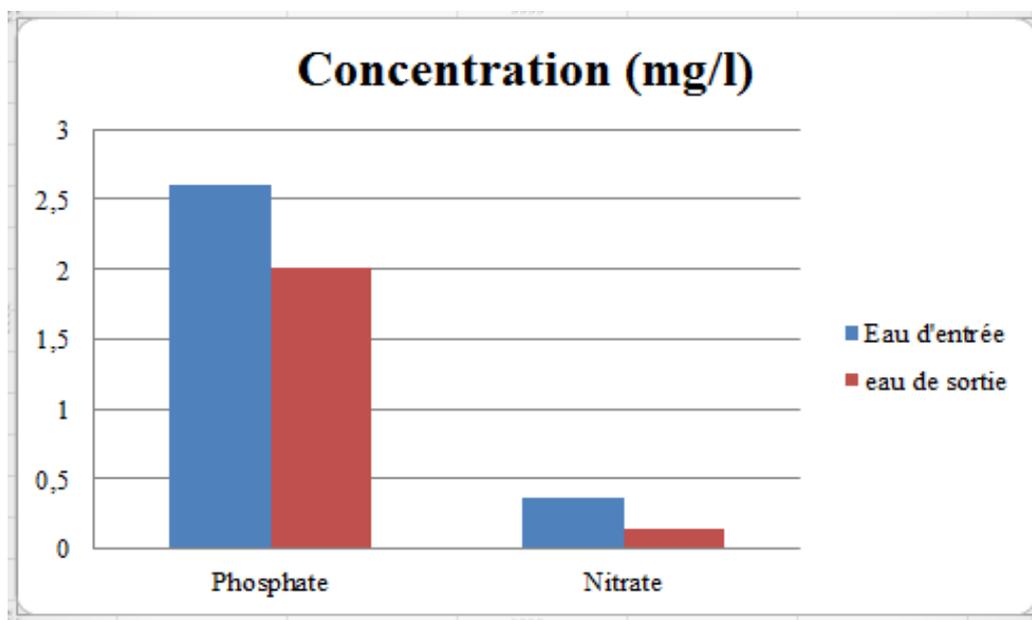


Figure.V.25 :La teneur en phosphates et nitrates des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

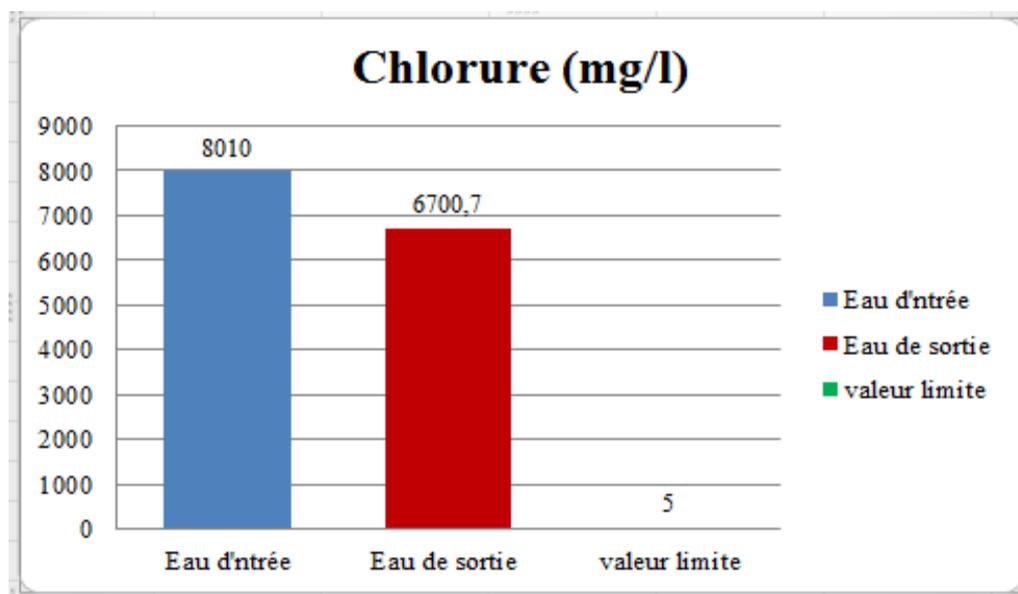


Figure.V.26 . La teneur en chlorures des eaux à l'entrée et à la sortie de l'unité

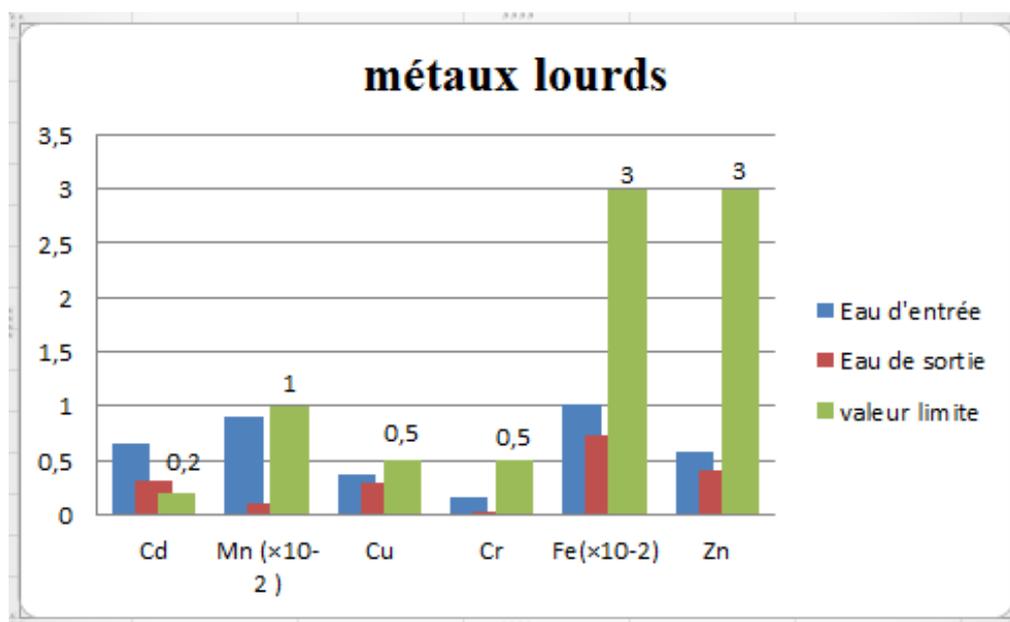


Figure.V.27. la teneur en métaux lourds à l'entrée et à la sortie de l'unité

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

- ❖ **Ordeur et couleur** : toute ordeur est un signe de pollution ou la présence de matières organiques en décomposition [29]. Même après traitement l'eau de rejet garde son odeur semblable à une odeur d'essence . Sa couleur a dégradé légèrement.
 - ❖ **Température** : Les valeurs de la température enregistrées correspondent aux normes fixées à une limite de 30C°
 - ❖ **Le potentiel d'hydrogène (pH)** : L'analyse de pH montre que l'eau est peu acide, se situe au-dessous de limites inférieure et rejets directs autorisés.
 - ❖ **La DCO et DBO₅ 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 ne sont par 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.
- ❖ **Mes/Turbidité** : La quantité de matières en suspension (MES) après traitement reste très élevé et dépassent nettement la norme avec des valeurs de turbidité élevés .
 - ❖ **Nirites / Nitrates / phosphates / sulfates / azotes** : Sont en très faible quantité et parfois en proportions quasiment négligeables.
 - ❖ **Chlorures** : L'eau huileuse présente une concentration élevée en chlorures, du fait sa provenance.
 - ❖ **Métaux lourds** : On remarque que la teneur en fer est toujours très élevée et dépasse la valeur limite qui est 3mg/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 .

Discussios

Au vu des analyses de l'eau de la station de déhuilage 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

déhuilage. En effet la quantité des hydrocarbure non dissoute est abaissée (de 73%) mais le carbon organique totale est très élevé donnant une DCO élevé, sachant que la DCO, les MES et les métaux lourds... sont aussi important à suivre et à contrôler pour les maintenir au-dessous des normes de rejet dans le cas où cette eau sera 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 station de déshuilage est un bon échantillon représentant les eaux des industries pétrolières pour l'étude de leur traitement par photocatalyse solaire et UV, et ce pour leur origine et composition. L'eau étudiée est l'eau d'entrée prélevée le 15/02/2017 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 [21]. Le pH de l'eau huileuse est proche du pH_{pzc} TiO_2
- Les anions dissous : l'eau huileuse présente une forte teneur en 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 la réaction de Photo-Fenton.[23]
- **L'O₂ dissous :** la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron [21], 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[21]. 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 500 ml, et la masse de TiO_2 est de 1g (concentration de 2g /l). la solution est 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 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 de semi-conducteur et donc la vitesse et le taux de la minéralisation.

La cinétique de minéralisation des polluants organiques solaire conteus dans l'eau à traiter par photolyse et par photocatalyse est donnée par la figure V.28

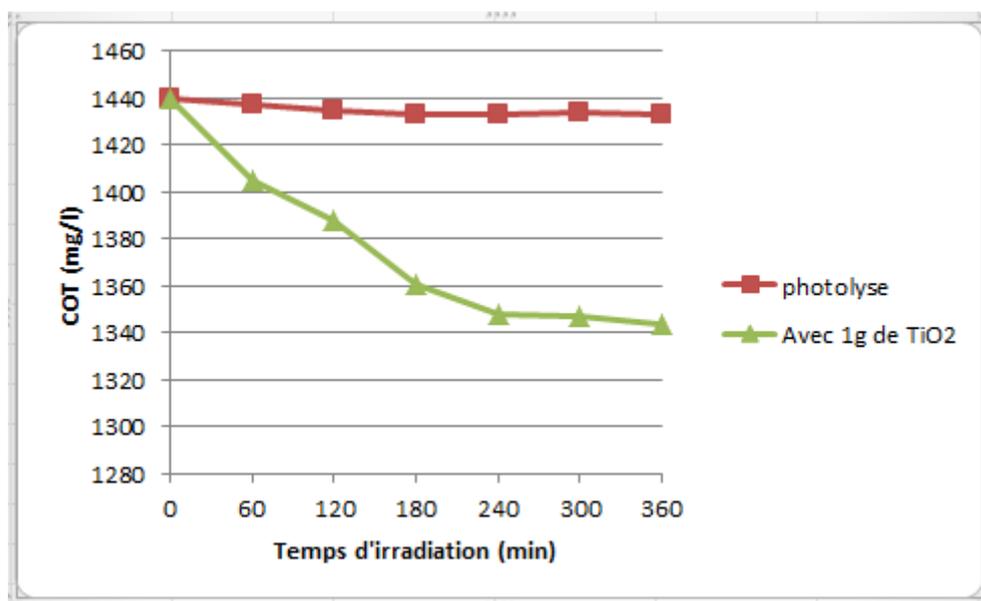


Figure.V.28: Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation

D'après la figure.V.28 il est remarqué, que la concentration en carbone organique totale atteint 1340 mg/L après 5h d'irradiation et par photocatalyse, ce qui correspond à un rendement de dégradation de 55% dans le cas de la photolyse directe.

L'allure de la cinétique de minéralisation des polluants organiques indique une minéralisation rapide pendant la première heure, 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 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.29

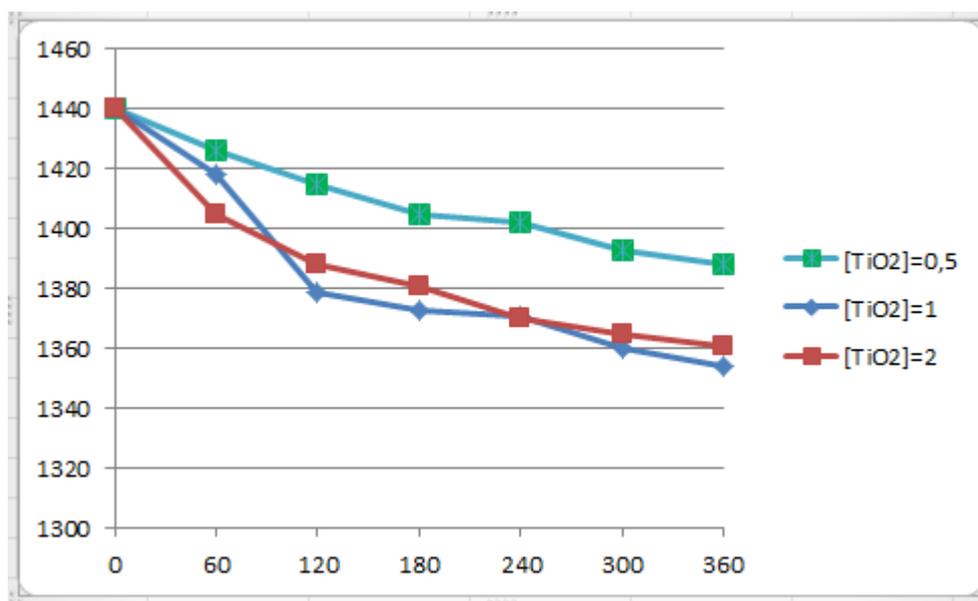


Figure.V.29 : Evolution de COT en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de concentration de TiO₂

L'examen de la figure.V.29 qui représente l'évolution de carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation pour diverses concentration : 0,5 ; 1 ; 2 g/l montre que le COT décroît avec la masse de TiO₂ jusqu'à une concentration de 1388,1354,1361mg/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 photo 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 dans la cas de l'utilisation de 1g/l

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

A partir de tous ces résultats, les expériences qui suivent seront effectuées en utilisant 1g/l de TiO₂

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 (HNO₃) à 1N, les courbes obtenues sont représentées sur la figure.V.30 en utilisant une masse de 1g de TiO₂ en suspension dans un litre de solution de l'eau à traiter pendant 4h d'irradiation solaire.

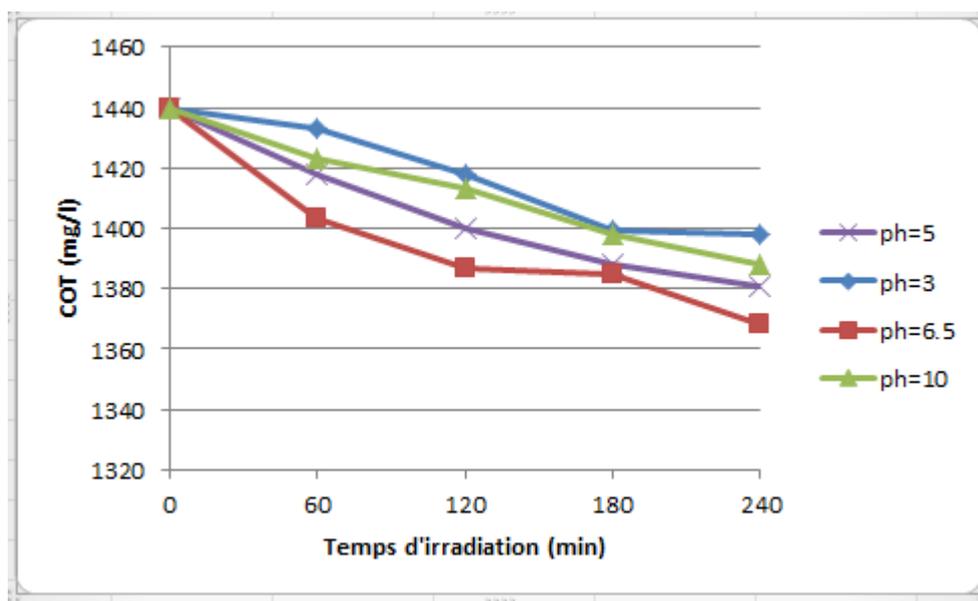


Figure.V.30: Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation à des valeurs de pH variant de 3 à 10

D'après les courbes représentant l'évolution du carbon organique totale en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de pH (Figure.V.30), nous constatons que la meilleure dégradation est obtenue avec un pH neutre. En effet, la concentration du carbon organique totale diminue de 1440g/l à 68 mg/l ce qui traduit une dégradation de 44% durant 4h et diminue lorsqu'on avance vers les pH trop alcalis ou trop acide.

L'évolution du pH des 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 pHi du photocatalyseur qui aura une forme eutre (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 faugmentation parallèle de la qualité 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^- ,), on 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^- 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 : $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$ [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.

Vu 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.31

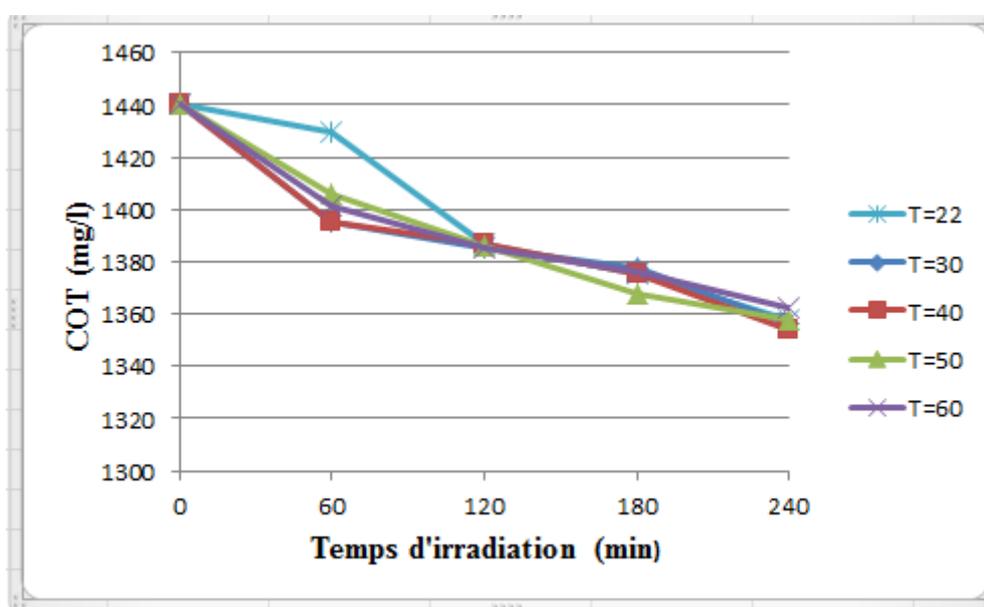


Figure.V.31: Evolution du carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation à différentes températures ($m_{TiO_2}=1g$, $pH=6.5$).

La cinétique de minéralisation de la solution et 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.

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 huileuses, 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 TiO_2

les deux figures.V.32 Et 33 montrent l'effet de la masse de TiO_2 sur l'abattement des hydrocarbures totaux et turbidité respectivement, pH naturel et température ambiante.

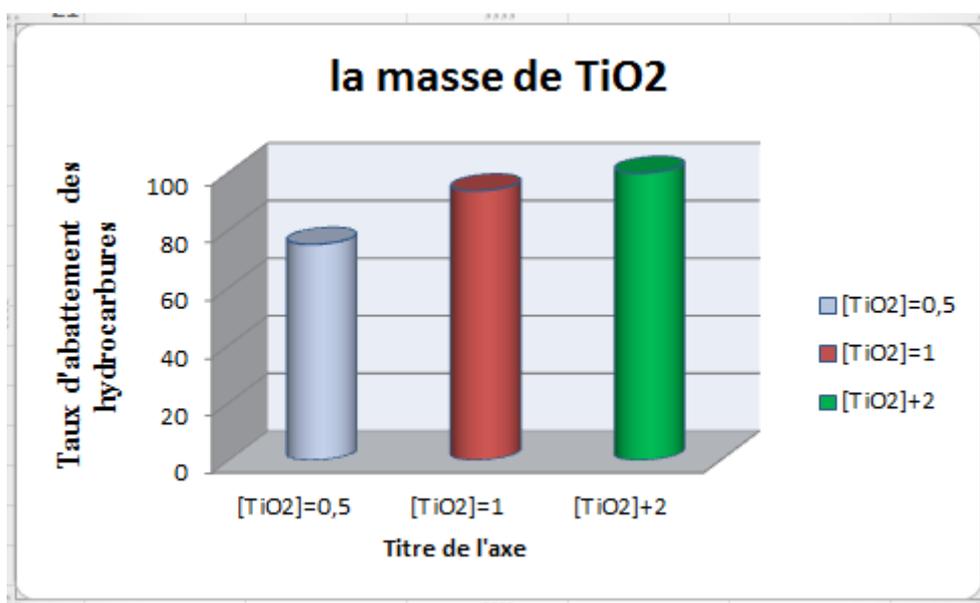


Figure.V.32: Influence de la masse de TiO_2 sur l'abattement du taux des hydrocarbures.

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 TiO_2 est pratiquement similaire au cas d'utilisation de 2g.

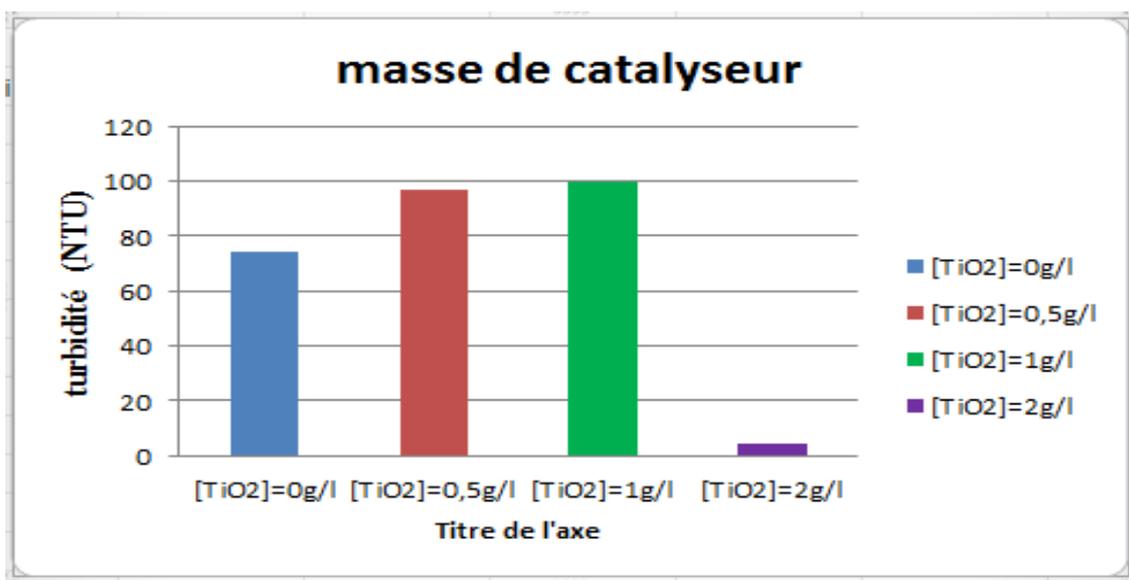


Figure 33. influence de la masse de TiO₂ sur la turbidité.

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

b). Influence du pH la solution :

les résultats de la photodégradation sous irradiation solaire pendant 4h avec 1g/l de TiO₂, à température ambiante et à différents pH sont reportés dans la figure.V.34

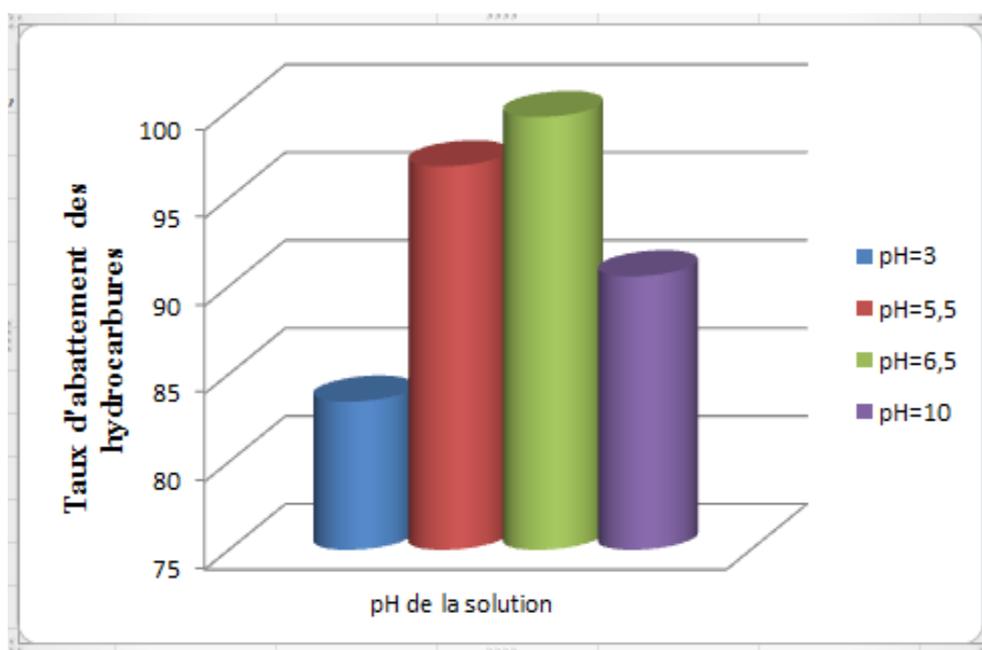


Figure.V.34 : Influence du pH de la solution sur l'abattement du taux des hydrocarbures.

D'après cette figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de dégradation, des résultats meilleurs sont obtenus a pH=6,5 dont le taux de dégradation été 99,94%

La turbidité en fonction du pH de la solution contenant 1g/l de TiO₂ est illustré dans la figure .V.35

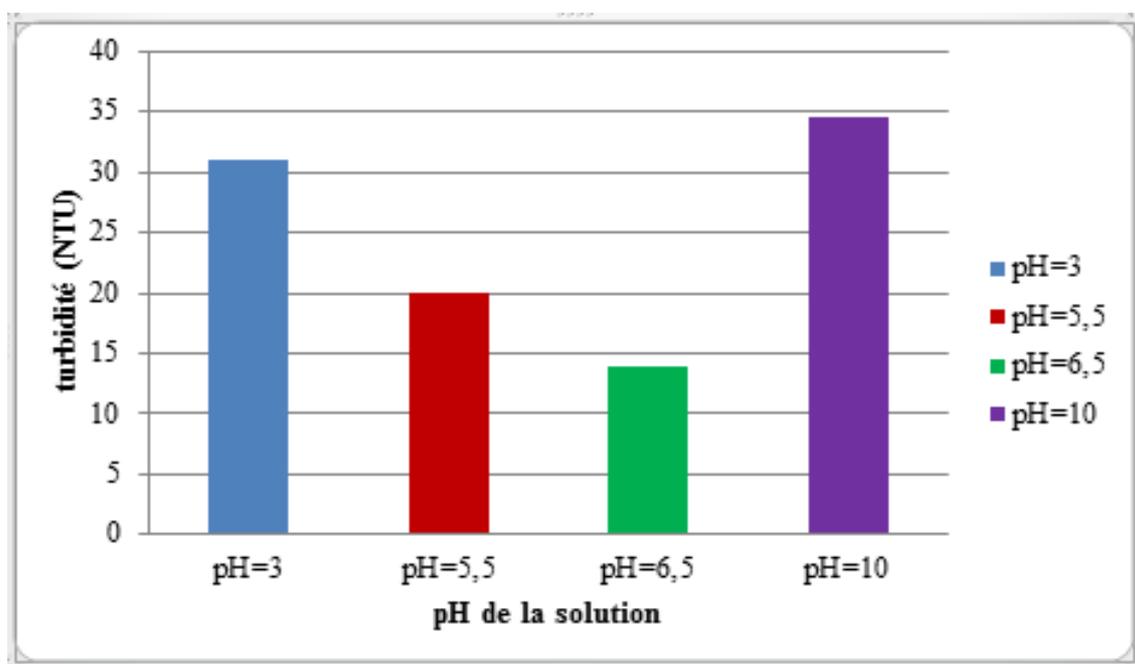


Figure.V.35. Influence de pH de la solution sur la turbidité

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 optimisées, nous avons effectué les analyses physicochimiques sur l'eau traitée ainsi que l'analyse des métaux lourds. Le tableau.V.8 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 :

$$P(\%) = (p_i - p_f) * 100 / P_i$$

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

Tableau.V.8: 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	6861	640	90.67
DBO ₅	mg/l	5145.7	430	91.64
DCO / DBO ₅	mg/l	1.33	12.8	-
COT	mg/l	1440	71	95.06
Hydrocarbures totaux	mg/l	32	0.20	99.37
Turbidité	NTU	63	14	77.77
MES	mg/l	920.33	56	93.91
Chlorures	mg/l	8010	4805	40.01
Nitrates	mg/l	-	<VL	-
Nitrites	mg/l	0.37	0.06	
Phosphates	mg/l	2.602	0.889	65.83
Sulfates	mg/l	-	<VL	-
Couleur	-	Orangé	Jaunâtre transparente	-

Métaux lourds : Les résultats d'analyses des métaux lourds pour les eaux avant et après traitement dont illustré dans le tableau V.9

Tableau.V.9: 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	0,40	<LQ	-
Mn	mg/l	88,6	28	68.39
Cu	mg/l	0,30	0.0012	99.6
Cr	mg/l	0,163	<LQ	-
Fe	mg/l	156	35	77.56

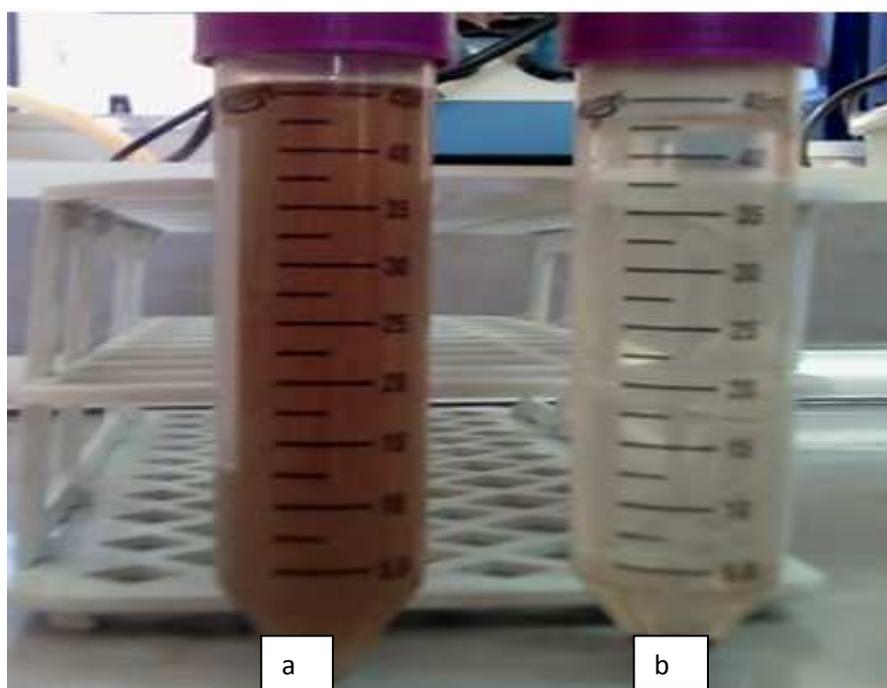


Figure.V.36 : Eaux avant et après traitement par photocatalyse : (a) eau avant , (b) :eau après traitement

L'efficacité de la photocatalyse représentée par le pourcentage d'abattement de chaque paramètre analysé est illustré par la figure.V. 37

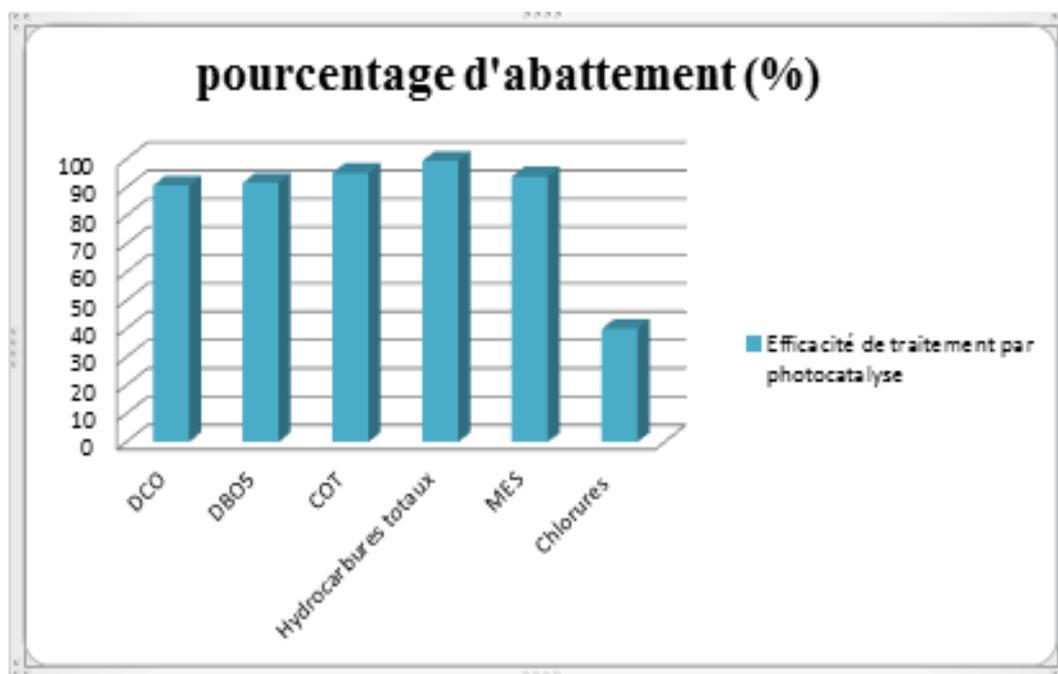


Figure.V.37 : Efficacité de traitement par photocatalyse.

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 (99,94%), 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.

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous sommes en première partie à analyser les performances de l'unité de déshuilage de Hassi R'mel centre le but de contribuer et apporter une aide pratique pour évaluer l'efficacité de traitement chimique utilisé, et ce 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 d'un échantillon prélevé en amont de la station à permis de caractériser l'eau à traiter : elle est représentée essentiellement par l'eau de gisement très salée 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 l'eau 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 analyse de l'eau en aval de la station de déshuilage (après traitement), que l'efficacité de traitement est démontrée pour l'abattement de l'indice d'hyrocarbures.

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 salaire comme source d'irradiation.

Les expérimentation portées sur la dégradation des polluants organiques sous irradiation solaire en présence de TiO_2 et par photolyse qui été suivie par l'analyse de Carbone Organique Total, a mis en évidence la performance photocatalytique de 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 bonne résultats ont été obtenues en utilisant 1g/L de TiO_2 à un pH légèrement acide et température ambiante durant 4h d'ensoleillement. L'effet de ces paramètres sur l'abattement de la teneur en hydrocarbures et la turbidité a été également étudié, des résultats satisfaisants ont été donnés.

Conclusion et perspectives

La caractérisation de l'eau après traitement par photocatalyse et le calcul de l'efficacité de traitement a montré un abattement de la teneur en hydrocarbure de 99,94% ; 90,67% de DCO. Les MES ont diminué de 93,91% et la turbidité de 77,77%, 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 bourbiers.
- ❖ 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 engendré par les eaux de rejets de la station de déshuilage, pour diminuer l'impact de la pollution sur l'environnement a Hassi R'mel et améliorer l'efficacité de l'unité, nous recommandons :

Conclusion et perspectives

- ❖ L'analyse périodique des eaux à l'entrée de l'unité afin de mieux optimiser les conditions de 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 complété 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

Références Bibliographiques

- [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 TiO₂ 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 Ile de-France . Rapport ORS (observatoire régionale de santé d »Ile-de-France),France.
- [7] GOMELLA C et GUERREE H , 1978 .Le traitement des eaux publique, industrielles et privées . edition Eyrolles. Paris
- [8] CHRFAOUI.M. 2016. ., Traitement des eaux des rejets industriels. Institut Algérien de pétrole.
- [9] BOEGLIN JC, Traitement 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 (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-SI100-P10-MA00001.
- [15] Document fourni par le service environnement.Direction AUI-Division Technologie et Développement- Boumerdès.

Bibliographie

- [16] SIMON J. C. et al., 2008 Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), Revue Scientifique des ISILF n°22.
- [17] FAO, AQUASTAT, (consulté en Mars-2016). www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm
- [18] ZAVISKAF., DROGUIP., MERCIER.G ET BLAIS JF., 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application à la dégradation des polluants réfractaires
- [19] OHTANI B. 2008. Preparing articles on photocatalysis-Beyond the illusions, sconeption, and speculation. Chemistry Letters
- [20] GOETZ.V., et al Génie des Réactions photocatalytiques pour la Dépollution de l'Eau par Voie Solaire. Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire , France.
- [21] ALOUI A..., 2010. Etude de la photodécomposition de colorant industriel par le TiO₂ en solution aqueuse. Mémoire de Magistère . Université Mentouri de constantine
- [22] AARTHI T., MADRAS G., 2008. Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano- TiO₂. Catal . Commun ., 9630-634
- [23] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today, 53 (1999) 115–129
- [24] HIMRI Y., et al ., 2009. Review and use of the Algerian renewable energy for sustainable development. Renew. Sust. Energ. Rev., 13
- [25] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Prog. Solid State Chem., 32 (2004) 33–177.
- [26] N. Norzita, S.K. Jamaludin, Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst. J. Technol., 43 (2005) 27-38.
- [27] Jr.W. Viessman, M.J. Hammer, Water Supply and Pollution Control. sixth ed. Addison Wesley Longman Inc, (1998) California USA
- [28] HERRMANN J.M., 2005. Heterogeneous photocatalysis :state of the art and present application . Tap.catal., 34.

Annexes

Annexe n°1

Valeur limites des paramètres de rejets Des effluents liquide industriels selon le journal officiel du décret exécutif N° 06-141 du 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
DBO₅	mg /l	35
Aluminium	mg /l	3
Substances toxique biocumulables	mg /l	0.005
Cyanures	mg /l	0.1
Fluor et composé	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
Mercure 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
Nikel 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 inorganique 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 d'eux électrodes, une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes immergées dans la solution est inversement proportionnelle à la conductivité de l'eau.

Appareillage :

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 COND 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 affiché se suite a 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 déminéraliser 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 de 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 de 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 (AgCl) par le nitrate d'argent (AgNO₃) et en présence d'un indicateur coloré : le chromate de potassium(K₂CrO₄).

Réactifs :

Solution titrée de nitrate d'argent AgNO₃ a 0.1N, cette solution est obtenue par dissolution de 17 gammes de AgNO₃ 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 K₂CrO₄ dans 1 litre d'eau distillée.

Bicarbonate de sodium .

Acide nitrique a 0.1N.

Mode opératoire :

- Prélève un prise d'essai de 20 ou 25 ml d'eau 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 d'indicateur.
- Titre à l'aide de la solution d'AgNO₃ Jusqu'à apparition d'une coloration rouge brun.
- Note le volume d'AgNO₃ affiché par le dosimètre .

Expressions des résultats :

La concentration en ions Cl⁻ est donnée par la formule :

$$[\text{Cl}^-] \text{ en mg/l} = \frac{V.N.35,457.10^3}{PE}$$

V : volume en ml d'AgNO₃ nécessaire à la titration.

N : Normalité de la solution d'AgNO₃ .

35,457*10³ : la masse atomique du chlore en milligramme.

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

- **Détermination des matières en suspensions 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 :

- de filtration sous Dispositif pression
- Disques filtrants en litre 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 a l'étuve à 105°C pendant 30 min.
- Refroidir le filtre au dessiccateur , puis peser.

Expression des résultats :

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

$$\text{MES(mg /l)} = \frac{(m2 - m1) * 103}{PE}$$

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 DBO₅ par réspérométrie** :(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 relié au système manométrique .

L'oxygène qui est absorbé par les micro-organismes pour dégrader la matière organique ,est remplacé l'air au-dessus de l'échantillon dans le flacon . Le CO₂ produit est absorbé par la différence de pression est directement affiché à l'échelle manométrique en mg/l de DBO₅.

Réactifs :

- pastilles de soude caustique.
- Mercure liquide.

Appareillages :

- Flacon d'échantillon brun en verre de 500ml 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

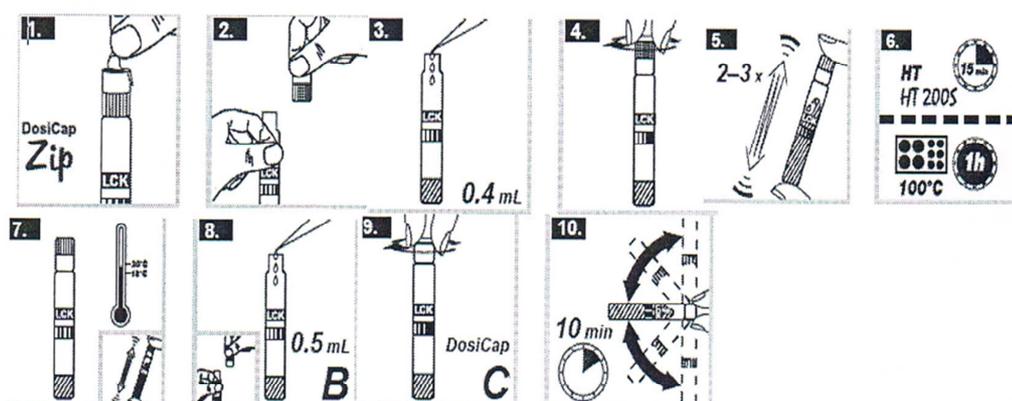
- Mesurer la prise d'essai et l'introduire dans le falcon brun.
- Introduire un barreau aimanté dans le flacon.
- Placer dans le col de la bouteille le support en caoutchouc , qui contiendra une à deux pastilles de NAOH.
- Mettre le bouchon du flacon et du réservoir.
- Ajuster l'échelle au niveau du mercure dans la 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 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 (DR 1900).

➤ **Analyse des PO_4^{-3}**

1. Enlevez délicatement la feuille de protection du DosiCap Zip détachable.
2. Dévissez le DosiCap Zip .
3. Pipeter 0.4 ml d'échantillon .
4. Vissez le DosiCap Zip fermement ;dirigeant le cannetage vers le haut.
5. Secouer énergiquement.
6. Chauffer dans le thermostat.HT 200 S :15min avec avec le programme standard HT thermostat :60 min à 100°C
7. Laisser refroidir à température ambiante secouer énergiquement .
8. Pipeter dans la cuve une fois refroidie :0.5ml de réactif B
9. Fermer immédiatement le réactif B après emploi.
10. Vesser un DosiCap V(LCK350C) gris sur la cuve.
11. Mélanger le contenu de la cuve en la retournant plusieurs fois de suite. Attendre 10min ,mélanger de nouveau , bien nettoyer l'extérieur de la cuve et mesurer.

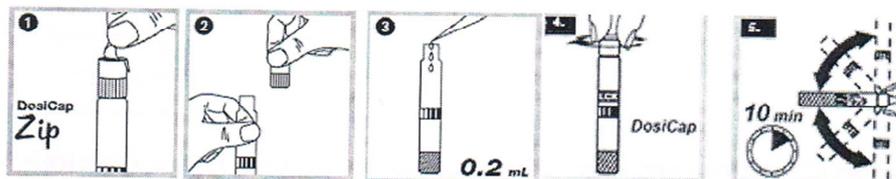


➤ **Analyse des NO_3^-**

1. Pipeter lentement 0.2ml d'échantillon.
2. Pipeter lentement 1.0ml de la solutionA
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 NO₂**

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



Annexe n°3

➤ Evolution du COT en fonction du temps d'irradiation

Temps (min)	photolyse	Avec 1g de TiO ₂
0	1440	1440
60	1437	1405
120	1435	1388
180	1433	1361
240	1433	1348
300	1434	1347
360	1433	1344

➤ Evolution de C.O.T en fonction du temps d'irradiation pour différentes valeurs de concentration de TiO₂

Temps(min)	concentration(g /l)		
	0.5	1	2
0	1440	1440	1440
60	1426	1418	1405
120	1415	1379	1388
180	1405	1373	1381
240	1402	1371	1370
300	1393	1360	1365
360	1388	1354	1361

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

Temps(min)	ph=5	ph=3	ph=6.5	ph=10
0	1440	1440	1440	1440
60	1418	1433	1403	1423
120	1400	1418	1387	1413
180	1388	1399	1385	1398
240	1381	1398	1368	1388

- **Evolution du carbone organique totale en fonction du temps d'irradiation a différentes température ($m_{\text{TiO}_2}=1\text{g}$, $\text{pH}=6,5$)**

Temps(min)	Température(°C)				
	22	30	40	50	60
0	1440	1440	1440	1440	1440
60	1430	1395	1395	1406	1401
120	1387	1385	1387	1386	1385
180	1375	1378	1375	1368	1376
240	1358	1356	1354	1358	1362

- **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]	32	8	2.05	0.1
Taux d'abattement(%)		75	93.59	99.69
Turbidité	63	44	23	21

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

Paramètre	Valeur initiale	3	5.5	6.5	10
[HC]	32	5.3	1.02	0.12	3.02
Taux d'abattement(%)		83.43	96.81	99.62	90.56
Turbidité	63	31	20	14	34.5

➤ **L'efficacité de la photocatalyse**

Paramètres physico-chimiques	Unité	Avant photocatalyse	Après photocatalyse	Pourcentage D'élimination (%)
DCO	mg/l	6861	640	90.67
DBO₅	mg/l	5145.7	430	91.64
COT	mg/l	1440	71	95.06
Hydrocarbures totaux	mg/l	32	0.20	99.37
Turbidité	NTU	63	14	77.77
MES	mg/l	920.33	56	93.91
Chlorures	mg/l	8010	4805	40.01

Annexe n°4



Centrifugeuse



Dosage des chlorures



pH mètre



Réactifs LCK



dispositif de filtration sous vide



Spectrophotomètre DR 1900



Thermoréacteur



réacteur photocatalytique



Montage expérimental

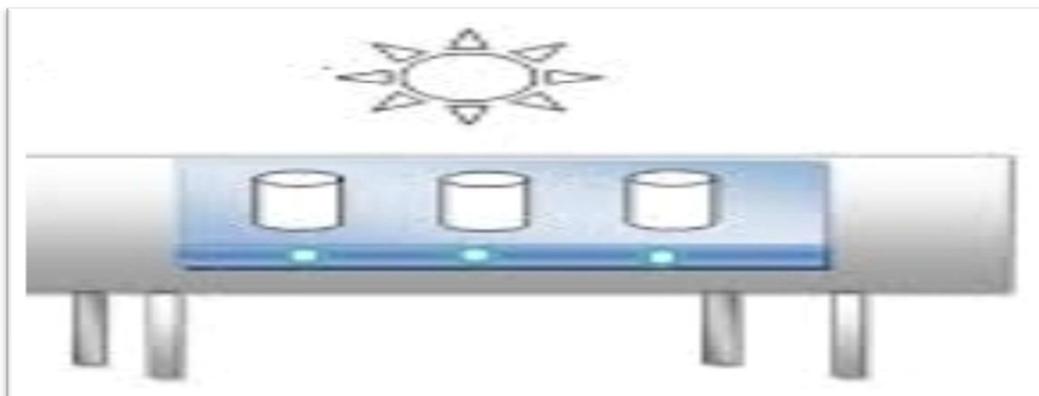


schéma du montage des tests photocatalytique sous irradiation solaire

ملخص

تناول هذا العمل في الجزء تقييم أداءفعالية وحدة ازالة الزيوت بحاسي الرمل من تحليل موضوعي لنوعية المياه المنبع والمصب للوحدة، وقد كشفت التحليل اختلافا في الخصائص الفيزيائية للمياه عند مدخل الوحدة كما مكنت من وصف المياه الممثلة اساسا في مياه عالية الملوحة تحتوي على نسبة عالية من المواد الهيدروكربونية والمعادن الثقيلة وملوثات اخرى، كما اظهرت تحليل مياه الصرف كفاءة الوحدة في التقليل من كمية المواد الهيدروكربونات الى قيم تحترم المعايير الوطنية و ركز هذا العمل، في جزئه الثاني على دراسة جدوى طريقة بديلة لمعالجة الا و هي التحفيز الضوئي غير المتجانسة باستخدام الأشعة الراتب كمصدر للإشعاع.

مكنت التجارب في هذا العمل من اثبات تدهور الملوثات العضوية في وجود TiO_2 ما اثبت فعالية TiO_2 المستعمل . أدى الاختلاف من العوامل الأخرى التي تؤثر ضوئي لتعظيم الاستفادة من ظروف التصنيع. وقد تم الحصول على نتائج مرضية للغاية للحد من وتلبية معايير وطنية يلي هذا العلاج، والتي أثبتت فعالية ضوئي غير متجانسة الشمسية في معالجة المياه الزيتية من أجل تقليل ليس فقط مؤشر النفط والغاز، ولكن أيضا غيرها من المعالم تحليلها وفقا لمعيار وطني.

كلمات البحث: محطة التزبييت، ومعالجة المياه الصناعية المطروحة، متقدمة أكسدة POA، تحفيز ضوئي غير متجانسة. 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 de l'eau en amont et en aval de l'unité, ceci a permis de révéler la variation des propriétés physicochimique 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 démontré pour l'abattement 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 expérimentation portée sur la dégradation des polluants organique sous irradiation solaire en présence de TiO_2 ont permet de mettre en évidence le performance photocatalytique de 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 national 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 avancé POA, photocatalyse hétérogène ; photocatalyseur TiO_2 .

Summary

This work, in the first part, dealt with the performance evaluation of the Hassi R'mel de-oiling unit by objectively analyzing the water quality upstream and downstream of the unit, revealing the Variation of the physicochemical properties of the water at the inlet and that they are mainly represented by waters of very saline deposit containing a high content of hydrocarbons, heavy metals and a COD, MES, very turbidity, the analyzes of the discharge waters Of the de-oiling station showed that the treatment efficiency is demonstrated for the reduction of the hydrocarbon index to values which comply with the national standard.

This work deals with the study of the feasibility of an alternative method to propose in the framework of the depollution of the water of the station by heterogeneous photocatalysis using the radiation salary as source of irradiation.

Experiments on the degradation of organic pollutants under solar irradiation in the presence of TiO₂ have made it possible to demonstrate the photocatalytic performance of TiO₂ used. The variation of other parameters influencing photocatalysis has led to optimization of the treatment conditions.

Very satisfactory abatement results have been obtained as a result of this treatment, which has demonstrated the efficacy of solar heterogeneous photocatalysis in the treatment of oily waters with a view to reducing, Hydrocarbons index, but also other parameters analyzed according to the national standard.

Key words: de-oiling station, industrial wastewater treatment, advanced oxidation POA, heterogeneous photocatalysis; Photocatalyst TiO₂.