

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté : des Sciences et de la Technologie

Département : Génie des procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etude

2^{ème} année Master

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Élimination des polluants organiques des eaux usées par un bio-adsorbant

Présenté par :

MANSOURI Houssam

LAKEHAL Housseem Eddine

Sous la direction de :

Dr. KOUADRI Imane

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Je remercie en premier lieu « **DIEU** » tout puissant de m'avoir accordé la puissance et la force, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés et la volonté pour achever ce travail.

Ce travail a été effectué au niveau des laboratoires pédagogiques à l'Université 08 Mai 1945 de Guelma et aussi au niveau de l'unité de traitement des effluents de la Raffinerie de Skikda (ETPII), SONATRACH, dirigé par Madame **Imane KOUADRI**, Maître de Conférence classe A à l'Université 08 Mai 1945 de Guelma, département Génie des procédés.

Tout d'abord, Nous adressons nos sincères remerciements à **Madame Imane KOUADRI** pour son suivi, ses conseils judicieux et ses discussions qui nous a beaucoup aidé au cours de nos recherches qui nous a permis de mener à bien ce travail.

Nous exprimons aussi nos vives reconnaissances à tous **les enseignants** du département de Génie des procédés.

Merci **aux membres du jury** d'avoir accepté de lire et d'évaluer notre travail de recherche.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce modeste mémoire.

MANSOURI Houssam

LAKEHAL Housseem Eddine

Dédicace

Je désire dédier les fruits de ce modeste travail

À la mémoire de mon père

رحمه الله و جعل قبره روضة من رياض الجنة

À celle qui est dans mon cœur, qui a veillé pour notre

Confort et qui a sacrifié beaucoup pour notre réussite

♥ **Ma chère Mère** ♥

À ma chère **sœur** et mes chers **frères**

À mes chères amies qui m'ont accompagné tout au long de ce
parcours universitaire

À tous les collègues de ma promotion et toutes mes enseignantes

Et à tous ceux qui me sont chères.

LAKEHAL Houssem Eddine

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers de ma vie,

Mon Père et Ma Mère

Qui n'ont pas cessé de m'encourager pour donner le meilleur de moi-même et qui ont fait de moi un homme mûr,

À mes collègues de travail pour leur soutien et leur aide à surmonter les difficultés et les obstacles avec une grande pureté,

À mes chères amies qui m'a adressé et aidée, avec tous mes vœux de les voir réussir dans leurs vies,

Tous ceux qui m'ont aidée dans l'élaboration de ce travail, tous ce qui m'ont enseignée au long de ma vie scolaire et ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin.

Je dédie ce travail à celle qui a inséré le goût de la vie et sens de la responsabilité... merci **Ma MERE. M**

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

MANSOURI HOUSSAM

Table des matières

Table des matières

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
Introduction générale.....	1
Chapitre 01 : Généralité sur la pollution des eaux usées	
Introduction.....	4
1. Définition des eaux usées.....	4
2. Composition des eaux usées.....	4
3. Origines des eaux usées.....	5
3.1. Eaux usées domestiques.....	5
3.2. Eaux usées industrielles.....	5
3.3. Eaux de pluviales.....	5
3.4. Eaux usées agricoles.....	6
3.5. Eaux usées naturelles.....	6
4. Pollution des eaux.....	6
4.1. Définition de la pollution.....	6
4.2. Principaux types de pollutions.....	7
4.2.1. Pollution physique (Pollution minérale).....	7
4.2.2. Pollution microbiologique.....	7
4.2.3. Pollution chimique (Pollution organique).....	7
5. Risques de la pollution par eaux usées.....	8
5.1. Risque sur la santé humaine.....	8
5.2. Risque sur l'environnement.....	8
5.2.1. Impacts sur le sol.....	8
5.2.2. Impacts sur les sources d'eau :.....	8
5.2.3. Impacts sur la flore.....	8
5.2.4. Impacts sur la faune.....	9
Conclusion.....	9
Références.....	10
Chapitre 02 : Revue bibliographique sur l'adsorption et les adsorbants en traitement des eaux	
Introduction.....	11
1. L'adsorption.....	11
1.1. Définition.....	11
1.2. La différence entre l'adsorption et l'absorption.....	11
1.3. Types d'adsorption.....	11
1.3.1. Adsorption physique.....	12
1.3.2. Adsorption chimique.....	12
1.4. Description du mécanisme de l'adsorption.....	12
1.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	13
1.5.1. La surface spécifique.....	13
1.5.2. Le pH.....	13

Table des matières

1.5.3. La concentration.....	13
1.5.4. La vitesse d'adsorption.....	13
1.5.5. La nature de l'adsorbant	13
1.5.6. La nature de l'adsorbat	13
1.5.7. La température :.....	14
1.6. Isothermes d'adsorption	14
1.7. Applications de l'adsorption.....	14
2. Adsorbants	14
2.1. Définition.....	14
2.2. Les caractéristiques des adsorbants.....	14
2.3. Différents types d'adsorbants	15
2.3.1. Adsorbant à faible Capacité	15
2.3.2. Adsorbants à haute Capacités.....	15
2.4. Les principaux adsorbants utilisés dans les applications de traitement des eaux.....	15
2.4.1. Les zéolites:	15
2.4.2. Les argiles activées:	15
2.4.3. Les alumines:	16
2.4.4. Les gels de silice:.....	16
2.4.5. Les charbons actifs:	16
2.5. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant.....	17
Conclusion	17
Références.....	18

Chapitre 03 : Traitement des effluents de l'unité ETPII (Raffinerie de Skikda, SONATRACH)

1. Description de l'unité de stage (unité de traitement des effluents du Raffinerie de Skikda (ETPII), SONATRACH)	19
2. Les étapes de traitement des effluents dans l'unité ETP II :.....	20
2.1. Traitement primaire :.....	20
2.1.1. Criblage et dessablage :.....	20
2.1.2. Décanteur TPI (intercepteurs à plaque inclinée) :.....	20
2.1.3. Égalisation :	21
2.1.4. Élimination de l'huile émulsionnée :	21
2.2. Traitement secondaire (Traitement biologique) :.....	23
2.2.1. Le traitement de biofilm à lit mobile (culture fixe) :.....	23
2.2.2. Traitement par boue active (culture libre) :.....	24
2.3. Traitement final (Filtration) :.....	24
2.4. Traitement des rejets :	25
2.4.1. Des rejets humides :	25
2.4.2. Traitement des boues (huileuse chimique et biologique).....	25
Références.....	26

Chapitre 04 : Matériel et méthodes

Introduction.....	27
1. Description de l'ETP II de la raffinerie de Skikda.....	27
1.1. Localisation	27
1.2. Etapes du traitement d'épuration des effluents dans l'unité ETP II	27

Table des matières

2. Méthodes d'analyses des paramètres physicochimiques.....	28
2.1. Détermination du pH (Méthode potentiométrique).....	28
2.2. Détermination de la conductivité électrique.....	28
2.3. Détermination de l'alcalinité TA et TAC.....	28
2.4. Détermination du calcium et du magnésium (Ca et Mg) (Méthode volumétrique à l'EDTA).....	28
2.4.1. Détermination du calcium.....	28
2.4.2. Détermination du magnésium.....	28
2.5. Détermination des chlorures (Cl ⁻).....	28
2.6. Détermination des phosphates (PO ₄ ⁻³).....	28
2.7. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).....	28
3. Adsorbant et Adsorbant utilisées dans ce travail:.....	29
3.1. Adsorbant.....	29
3.2. Adsorbant.....	29
3.2.1. Définition de la silice.....	29
3.2.2. Les différentes formes de silice, leurs propriétés et leurs applications.....	30
3.2.3. Extraction de silice.....	30
3.2.4. Technique de caractérisation physico-chimique de la Silice par ATR-FTIR.....	31
4. Adsorption de colorant de bleu de méthylène (BM) sur la Silice de sable.....	31
4.1. Préparation de la solution mère de colorant Bleu de Méthylène (BM).....	32
4.2. Etude de l'élimination de colorant BM et l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de colorant.....	32
4.3. Spectrophotomètre UV-VIS.....	33
Références.....	34

Chapitre 05 : Résultats et discussions

Introduction.....	35
1. Résultats des analyses physicochimiques.....	35
1.1. Détermination de potentiel hydrogène (pH).....	35
1.2. Détermination de la température.....	36
1.3. Détermination de la conductivité.....	37
1.4. Demande chimique en oxygène (DCO).....	37
1.5. Détermination d'orthophosphates (PO ₄ ⁻³).....	38
1.6. Détermination des Chlorures (Cl ⁻).....	39
1.7. Détermination du Calcium et du Magnésium (Ca et Mg).....	39
1.8. Détermination titre alcalinitétrique complet TAC.....	40
2. Caractérisation de la silice par FT-IR.....	40
3. Le spectre d'absorption en UV-visible de Bleu de Méthylène (BM).....	41
4. Adsorption du bleu de méthylène (BM).....	42
Références.....	44
Conclusion générale.....	45

Annexe

Résumé

Abstract

ملخص

Listes des figures et des tableaux

Liste des figures

Chapitre 01 : Généralité sur la pollution des eaux usées

Figure I.1 : Déversements d'eaux usées.....	4
Figure I.2 : Représentation de différentes eaux usées domestique	5
Figure I.3 : Evacuation des eaux Usées industrielles en environnement.....	5
Figure I.4 : Représentation de réserve et récupérateur d'eaux pluviales.....	6
Figure I.5 : La réutilisation des eaux usées en agriculture	6
Figure I.6 : La pollution de l'eau et la dégradation de l'écosystème	6
Figure I.7 : L'eau chaude des tours de refroidissement (pollution thermique).....	7
Figure I.8 : Rejets de déchets hospitaliers non traités.....	7
Figure I.9 : La pollution chimique et pollution atmosphérique.	8

Chapitre 02 : Revue bibliographique sur l'adsorption et les adsorbants en traitement des eaux

Figure II.1 : Représentation simplifiée du phénomène d'adsorption.....	11
Figure II.2 : Représentation de la différence entre l'adsorption et l'absorption.....	11
Figure II.3 : L'adsorption Physique et Chimique.	12
Figure II.4 : Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.....	13
Figure II.5 : Classification des solides poreux selon la taille de leurs pores et leur distribution en tailles de pore (DTP).....	14
Figure II.6 : Adsorption particulière d'une argile	15
Figure II.7 : Résine échangeurs d'ions.....	15
Figure II.8 : La structure de la Zéolite.....	15
Figure II.9 : Argile verte en poudre	15
Figure II.10 : Billes en alumine d'haute densité.....	16
Figure II.11 : Représentation des gels de silice.	16
Figure II.12 : Représentation des charbons actifs.....	16

Chapitre 03 : Traitement des effluents de l'unité ETPII (Raffinerie de Skikda, SONATRACH)

Figure III.1 : Schéma représentatif du système de traitement d'eaux usées au niveau de raffinerie.....	19
Figure III.2 : Schéma représentant les étapes de traitement primaire.....	20
Figure III.3 : représentation du décanteur TPI (intercepteurs à plaque inclinée)	20
Figure III.4 : Le mécanisme d'emulsion.....	21
Figure III.5 : Principe de coagulation (l'agent coagulant (sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3$).	22
Figure III.6 : Processus de coagulation, floculation et de sédimentation	22
Figure III.7 : Principes de Flottation à Air Dissous (DAF).....	22

Figure III.8: Schéma représentant les étapes de traitement secondaire (Traitement biologique)	23
Figure III.9 : Différentes Micro-organismes trouvés dans les boues activées.	24
Figure III.10 : Les bassins de traitement par boue active	24
Figure III.11 : Schéma représentant les étapes de traitement final	25
Figure III.12 : Schéma représentant les étapes de traitement des rejets et des boues	25

Chapitre 04 : Matériel et méthodes

Figure IV.1 : Les étapes de traitement des eaux industrielles	27
Figure IV.2: Structures chimiques bleu de méthylène	29
Figure IV.3 : Représentation schématique de la géométrie moléculaire de la silice	29
Figure IV.4 : Schéma représentatif de Protocole d'extraction de la silice	31
Figure IV.5 : Protocole de préparation de la solution mère de Bleu de Méthylène	32
Figure IV.6 : Protocole de préparation de solution de BM et étude l'adsorption sur le Silice de sable	32

Chapitre 05 : Résultats et discussions

Figure V.1 : Variation des valeurs du pH des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.....	36
Figure V.2 : Variation de la température des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.	36
Figure V.3 : Variation des valeurs de la conductivité des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.	37
Figure V.4 : Variation des valeurs de la DCO des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.	38
Figure V.5 : Variation des valeurs des orthophosphates détectées dans les eaux usées traitées de l'ETP II.	38
Figure V.6 : Variation des valeurs du Cl ⁻ des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.	39
Figure V.7 : Variation des valeurs du Mg ²⁺ et Ca ²⁺ des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.....	39
Figure V.8 : Variation des valeurs du TAC des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.....	40
Figure V.9: Spectres FTIR de la silice du sable du désert algérien	41
Figure V.10 : Spectre d'adsorption en UV-Vis de Bleu de Méthylène	42
Figure V.11 : Spectre d'adsorption en UV-Vis montre l'effet de temps de la réaction de la silice sur l'absorption du Bleu de Méthylène.....	42
Figure V.12 : Courbe d'efficacité d'élimination (%) du colorant du bleu de méthylène étudié.	43

Liste des tableaux

Chapitre 01 : Généralité sur la pollution des eaux usées

Tableau I.1: Composants majeurs typique d'eau usée domestique.....4

Chapitre 02 : Revue bibliographique sur l'adsorption et les adsorbants en traitement des eaux

Tableau II.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique12

Chapitre 03 : Traitement des effluents de l'unité ETPII (Raffinerie de Skikda, SONATRACH)

Tableau III.1 : Conditions estimées des Effluents à l'entrée de l'unité ETP II, Raffinerie de Skikda.....19

Chapitre 04 : Matériel et méthodes

Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.....29

Chapitre 05 : Résultats et discussions

Tableau V.1 : Propriétés physico chimiques des eaux usées traitées au sein de l'ETP II.....35

Liste des abréviations

Liste des abréviations

SONATRACH : Société National de Transport et Canalisation des Hydrocarbures.

RA1K : Direction régionale de la zone industrielle de Skikda.

ETP II : unité de traitement des effluents.

STEP: station de traitement des eaux polluées.

ERI : eaux résiduaires industrielle.

DCO : demande chimique en oxygène.

DBO₅ : demande biologique en oxygène pendant cinq jours.

PH : potentiel d'hydrogène.

TA : titre alcalimétrique.

TAC: titre alcalimétrique complet.

CE: Conductivité Électrique.

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques.

PCB : les polychlorobiphényles.

MO : matière organique.

ERU : Eau Résiduaire Urbain.

OWS : oily water sewer

CRW_S : contaminated rain water sewer (tempe sec).

CRW : contaminated rain water sewer (tempe humide).

MBBR : Moving bed biofilme Reactor (bio réacteur à lit mobile).

TPI : intercepteur à plaque incliné.

DAF : flottation à air dissoute.

PSF : filtre sable de pression.

ACF : filtre à charbon de pression.

PPM : partie par million.

TP : phosphore Total.

HDPE : poly-éthylène à haute densité.

DOPE : poly électrolyte de déshuilage.

CPI : coalescence à plaques inclinées.

BM : bleue de méthylène.

ATR-FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

ATR : Attenuated Total Reflection.

UV-VIS : spectrophotomètre ultraviolette visible.

Introduction générale

L'eau est un élément indispensable à l'existence des êtres vivants. Son rôle est fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine, vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Cette ressource vitale est très connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution. [1]

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème dans plusieurs pays. Cette pollution peut provoquer des effets nocifs sur l'environnement et sur la santé humaine. Les eaux résiduaires industrielles chargées en colorants ont été largement étudiées, en vue de les traiter avant leur rejet dans les milieux naturels. Pour réduire les effets néfastes de ces polluants, plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption sur différents matériaux solides a fait l'objet de beaucoup de travaux. [2,3]

L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants sur le charbon actif s'est révélée être une technique de traitement très efficace, néanmoins dans le cas de certains colorants récalcitrants, des surdosages de charbon sont exigés pour une meilleure efficacité, ce qui rend le coût de l'opération excessif. Par ailleurs, la régénération du charbon actif est elle aussi une opération délicate et ne fait pas l'unanimité sur son utilité. [1,3]

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant cationique couramment utilisé pour la teinture du papier, le coton, la laine et la soie. Les effets nocifs de BM incluent: des difficultés respiratoires, des nausées, des vomissements, la nécrose des tissus, transpiration abondante, la confusion mentale, cyanose et méthémoglobinémie. [4,5]

Durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains adsorbants à partir de déchets naturels d'arbres fruitiers, coquilles d'œufs, déchets de palmiers ou encore la sciure de bois, pour les utiliser en qualité des biosorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces biosorbants qui sont disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire. [1,5] Dans ce travail, nous nous sommes proposé de tester un biosorbant à base de la silice de sable du sud Algérien.

Les objectifs de ce travail sont:

- De se familiariser avec les processus d'épuration des eaux usées par un stage effectué au sein de l'unité de traitement des effluents du Raffinerie de Skikda (ETPII), SONATRACH;
- Nous décrivons les principaux paramètres utilisés pour caractériser la qualité d'une eau de rejet industriel;
- À suivre la qualité physico-chimique de eaux usée industriel collectée et traitée au niveau de l'unité de traitement des effluents du Raffinerie de Skikda;
- À utiliser la silice de sable en poudre comme biosorbant à faible coût pour l'adsorption du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses; ou il a été étudié l'influence du temps de contact sur les processus d'adsorption du bleu de méthylène sur le biosorbant préparé.

Ce travail comporte deux parties principales :

- La partie bibliographique avec trois chapitres qui traitent; une généralité sur la pollution des eaux usées, l'adsorption et les adsorbants en traitement des eaux et enfin la description du site d'étude.
- La partie expérimentale avec deux chapitres :

- ✓ Le premier chapitre porte sur le matériel et les méthodes d'analyse utilisées.
- ✓ Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus ainsi que leur discussion.
- Une conclusion générale clôturera ce travail où sont récapitulés les principaux résultats obtenus.

Références

1. TABET Mouna, Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration. Thèse Doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma, 2015.
2. <https://books.openedition.org/pufc/10972?lang=fr>
3. HAMADOU Hadjer, Analyse physico-chimique et bactériologique des eaux usées de STEP Boumerdes (W. Boumerdes). Mémoire de Licence, Université Bouira, 2020.
4. BOUKHARI Hassiba, Etude physico-chimique des eaux usées traitées de la STEP de Draa El Mizan pour des fins de valorisation agricole. Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2020.
5. Adjeroud Khadidja, Etude physico-chimique et organique des eaux usées de la ville d'Ain Beida, et leur impact sur l'irrigation. Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi– Oum EL Bouaghi, 2016.

Partie Théorique

Chapitre 1 :

Généralité sur la pollution des

eaux usées

Introduction

L'eau après usage subira une modification défavorable de ces propriétés causé par l'activité humaine quel que soit la nature de ses activités (domestique, industriel ou agricole.), les rendant impropres à l'utilisation [1]. L'objectif de ce chapitre est de donner une idée sur l'eau usée, sa définition, son origine et ses caractéristiques, ainsi que leur impacte dans l'environnement.

1. Définition des eaux usée

Une eau est dite usée ou polluée une fois qu'elle perd ces caractéristiques physiques, chimiques et organoleptiques. Les eaux usées, aussi appelées effluents liquides sont généralement un mélange de matières polluantes dispersées ou dissoutes. Ce sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non dans l'eau. Les eaux usées sont toutes les eaux des activités domestiques, agricoles et Industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement [1].



Figure I.1 : Déversements d'eaux usées

2. Composition des eaux usées

Les eaux usées sont théoriquement composées de 99% d'eau et de 1% de matières en suspension colloïdales et dissoutes. De très petites quantités de certains composés organiques peuvent contaminer d'importantes quantités d'eau. La composition des eaux usées (Tableau 1), est extrêmement variable en fonction de leur origine (industrielle, domestique, etc.) [2].

Tableau I.1: Composants majeurs typique d'eau usée domestique

Constituants	Concentration (mg/l)		
	Fort	Moyen	Faible
Solides totaux	1200	700	350
Solides dissous (TDS)	850	500	250
Solides suspendus	350	200	100
Azote (en N)	85	40	20
Phosphore (en P)	20	10	6
Chlore	100	50	30
Alcalinité (en CaCO ₃)	200	100	50
Graisses	150	100	50
DBO ₅	300	200	100

Les eaux usées domestiques et municipales sont susceptibles de contenir des charges bactériennes élevées. Les eaux usées issues d'activités industrielles et minières contiennent des composés organiques toxiques tels que les hydrocarbures, les polluants organiques persistants, les composés organiques volatils et les solvants chlorés [2].

3. Origines des eaux usées

Suivant l'origine et la qualité des substances polluantes, on distingue plusieurs catégories des eaux usées :

3.1. Eaux usées domestiques

Ce sont les eaux utilisées par l'homme pour des besoins domestiques, elles se composent :

- **Les eaux ménagères** : qui sont évacuées par les cuisines et les salles de bain elles sont polluées par des détergents, les lessives et des graisses;
- **Les eaux des vannes** : qui proviennent des sanitaires (W.C), très chargées en matières organiques hydrocarbonées [3].



Figure I.2 : Représentation de différentes eaux usées domestique

3.2. Eaux usées industrielles

Elles sont représentées par les rejets des exploitations industrielles et semi-industrielles (station de lavage et graissage, station d'essences, etc.), qui sont caractérisés par une grande diversité de la composition chimique, présentant ainsi un risque potentiel de pollution [1].

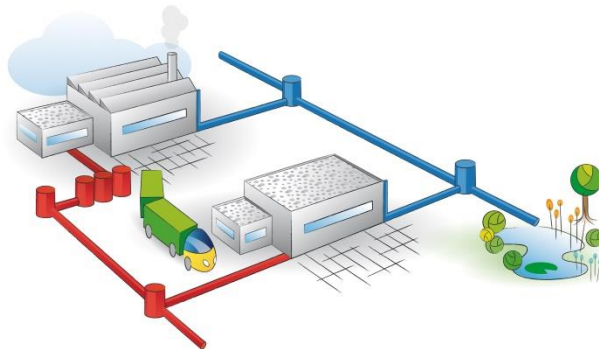


Figure I.3 : Evacuation des eaux Usées industrielles en environnement

3.3. Eaux pluviales

Ce sont les eaux de ruissellement. Les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toute sortes de déchets minéraux et organiques : de la terre, des limons, des déchets végétaux, etc... et toute sortes de micropolluants (hydrocarbures, pesticides, détergents...etc [4].

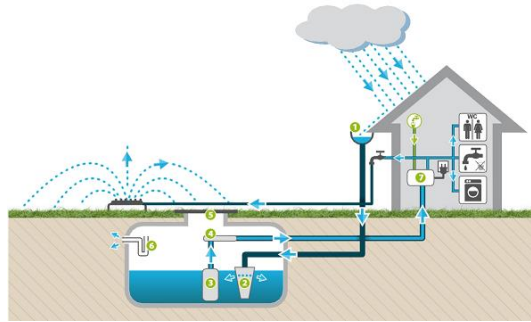


Figure I.4 : Représentation de réserve et récupérateur d'eaux pluviales

3.4. Eaux usées agricoles

Le secteur agricole reste le plus grand consommateur des ressources en eau. Les pollutions dues aux activités agricoles sont de plusieurs natures :

- Apport des eaux de surface de nitrate et de phosphate utilisés comme engrais.
- Apport de pesticides chlorés ou phosphorés, de désherbants, d'insecticides.
- Apport de sulfate, de cuivre et de composés arsenicaux destinés à la protection de vignes en région viticole [5]



Figure I.5 : La réutilisation des eaux usées en agriculture

3.5. Eaux usées naturelles

Les effluents d'origine naturelle : la teneur de l'eau en substances indésirables est le fait de l'activité de certains phénomènes naturels (irruptions volcaniques, contact de l'eau avec les gisements minéraux...).

4. Pollution des eaux

4.1. Définition de la pollution

La pollution est due à toute substance physique, chimique ou biologique rejetée dans une eau naturelle qui perturbe l'équilibre de cette eau, induit d'importantes nuisances (mauvaise odeur, fermentation, inconforts divers, risques sanitaires, etc.) et qui se répercute, à court ou à long terme, sur notre organisme à travers la chaîne alimentaire de laquelle nous dépendons [5].



Figure I.6 : La pollution de l'eau et la dégradation de l'écosystème

4.2. Principaux types de pollutions

Généralement la pollution des eaux usées se manifeste sous les formes principales suivantes :

4.2.1. Pollution physique (Pollution minérale)

Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue :

- **Pollution solide** : elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert.
- **Pollution thermique** : causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants.
- **Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs [6].



Figure I.7 : L'eau chaude des tours de refroidissement (pollution thermique)

4.2.2. Pollution microbiologique

Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [7].



Figure I.8 : Rejets de déchets hospitaliers non traités

4.2.3. Pollution chimique (Pollution organique)

Elle est due aux polluants chimiques de nature organique et minérale générés par les différentes activités anthropiques. Ce type de pollution regroupe les solvants, les métaux (Zn, Pb, Cd,.....), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB), les produits pharmaceutiques, les pesticides, les sels, etc... La pollution organique constitue la partie la plus importante et comprend essentiellement des composés biodégradables [8]. Ces composés sont :

- Les protides
- Les lipides
- Les glucides



Figure I.9 : La pollution chimique et pollution atmosphérique.

5. Risques de la pollution par eaux usées

Les eaux usées rejetées dans les milieux aquatiques sans traitement préalable peuvent occasionner des dégâts irréversibles sur la santé du vivant et sur les écosystèmes [9].

5.1. Risque sur la santé humaine

L'insuffisance ou la mauvaise qualité de l'eau est à l'origine de nombreuses maladies dans le monde, notamment dans les pays en développement où 80% des maladies sont dues à l'eau [10]. Les maladies hydriques peuvent être classées selon six catégories différentes :

- Maladies transmises par l'eau (parasites, bactéries, virus) ;
- Infections de la peau et des yeux, dues au manque d'eau ;
- Maladies causées par un organisme aquatique invertébré ;
- Maladies causées par un insecte fourmillant à proximité de l'eau [11].

5.2. Risque sur l'environnement

5.2.1. Impacts sur le sol

Ces impacts sont d'importance particulière pour les agriculteurs puisqu'ils peuvent réduire la productivité, la fertilité et le rendement de leurs terres. Le sol doit rester à un bon niveau de fertilité, afin de permettre une utilisation durable à long terme et une agriculture rentable [12]. Les problèmes présents au niveau du sol sont :

- L'alcalinité et la réduction de la perméabilité du sol.
- L'accumulation d'éléments potentiellement toxiques.
- L'accumulation de nutriments.
- La salinisation [13].

5.2.2. Impacts sur les sources d'eau :

Lorsque les eaux usées sont rejetées dans le milieu naturel sans être traitées, les sources d'eau, qu'elles soient souterraines ou superficielles, sont affectées par ces eaux. Lors d'irrigation successive des sols qui ont une porosité élevée avec des eaux usées, les nappes phréatiques seront affectées par le fait de percolation des EU chargés de polluants (surtout les nitrates) [13].

5.2.3. Impacts sur la flore

Lors de l'irrigation par les eaux usées, le sol subira une augmentation de la concentration en éléments minéraux nutritifs (azote, phosphore et potassium) qui sert au développement et à la croissance des végétaux, mais si l'irrigation est excessive, on constate :

- Diminution du poids des grains ;
- Changement dans la composition ;

- Abondance de la diversité des espèces [14].

5.2.4. Impacts sur la faune

- La diminution de l'oxygène dans l'eau entraîne la mort des poissons et d'autres organismes aquatique et cela à cause du phénomène d'eutrophisation qui est favorisé par la présence excessive du phosphate ;
- Trouble de la reproduction, malformation et mortalité embryonnaire ;
- Concentration accrue des pathogènes dans les mollusques [15].

Conclusion

Ce chapitre nous a permis de définir les eaux usées, leurs origines et leurs caractéristiques physico-chimiques ainsi que les origines de la pollution et leur impact sur la santé humaine et sur l'environnement. On a conclu que ces eaux doivent être traitées avant d'être rejeté dans le milieu naturel pour éviter toutes coïncidences sur tous les plans de la vie.

Références

1. Batoul BENKADDOUR. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie). Thèse Doctorat, Université de Perpignan via Domitia, 2018.
2. <https://www.eaufrance.fr/lassainissement-des-eaux-usees-domestiques>
3. Mohamed SAADI et Fares Alaa Eddine LAHMAR. Evaluation de l'efficacité de la station d'épuration de Guelma (N-EST Algerie). Mémoire de Master, Université Mokhtar Badji- Annaba, 2018.
4. <http://www.dzentreprise.net/stations-depuration-des-eaux-useeslalgeriepionnièreen-Afrique>
5. Meriem BEN CHEHEM, Hanane BOUAZZA et Lamia LABBAZ. Inventaire des études scientifiques relatives à la réutilisation des eaux usées dans le domaine piscicole. Mémoire de Master, Université Kasdi Merbah- Ouargla, 2014.
6. <https://www.cieau.com/le-metier-de-leau/ressource-en-eau-eau-potable-eaux-usees/quest-ce-que-les-eaux-usees/>
7. Hamsa DJEDDI. Utilisation des eaux d'une station d'épuration pour l'irrigation des essences forestières urbaines. Mémoire de Magistère, Université Mentouri Constantine, 2007.
8. Fatma MEZHOUD. L'efficacité des filtres plantés de macrophytes dans la dépollution des eaux usées urbaines dans les zones semi-aride –cas de Biskra. Mémoire de Master, Université Mohamed khider – Biskra, 2019.
9. http://thesis.univ-biskra.dz/891/3/Chap%201_LES%20EAUX%20USEES_.pdf
10. Ghada BEN MABROUK et Samah MELLAK. Traitement des eaux usées par les fibres Alfa et l'argile. Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf - M'sila
11. <http://dspace.univ-msila.dz:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/20986/Chapitre-1.pdf?sequence=2&isAllowed=y>
12. Fadila TEBIB. Evaluation des performances épuratoires de la STEP de Groupement Reggane Nord GRN. Mémoire de Master, Université Ahmed Draïa Adrar, 2020.
13. Houari NANI, Abdelmadjid TOUIL et Moussa NANI. La réutilisation des eaux usées en agriculture à partir de la station d'épuration (STEP 03) de la Wilaya d'El-Oued. Mémoire de Master, Université Echahid Hamma Lakhdar d'El-Oued, 2021.
14. <https://maji-solutions.com/fr/les-eaux-usees-definition/>
15. Touati M. Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées épurées se la STEP de Guelma conséquences sur l'environnement. Mémoire de Master, Université badji mokhtar Annaba, 2016.

Chapitre 2 :

**Revue bibliographique sur
l'adsorption et les adsorbants en
traitement des eaux**

Introduction

L'adsorption est une des techniques très fréquemment adoptées de nos jours pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants [1]. Le présent chapitre sert à présenter le phénomène d'adsorption, ses mécanismes et concepts liés à l'adsorption appliquée au traitement des eaux; ainsi que les adsorbants les plus répandus notamment le charbon actif et autres types d'adsorbants.

1. L'adsorption

1.1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide (l'accumulation (concentration) à la surface d'un solide). La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « **soluté** » ou « **adsorbat** » et le solide est nommé « **adsorbant** ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant [2].

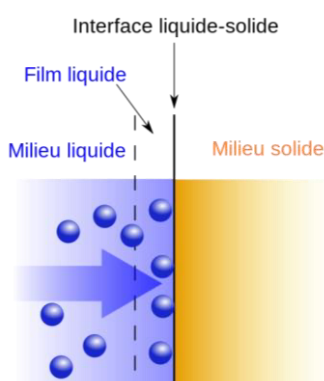


Figure II.1 : Représentation simplifiée du phénomène d'adsorption.

1.2. La différence entre l'adsorption et l'absorption

L'absorption est un phénomène de remplissage d'un corps par un autre, comme une éponge qui se remplit d'eau. L'eau reste prisonnière du fait des forces de capillarité. L'adsorption est un processus physique ou chimique qui fixe des molécules à la surface d'un solide, comme les filtres à charbon actif qui servent à piéger les vapeurs de friture [3].

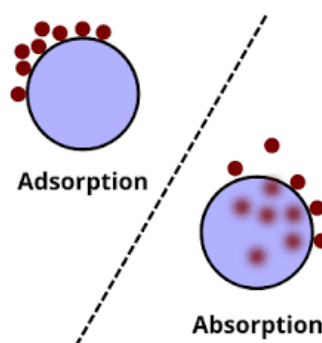


Figure II.2 : Représentation de la différence entre l'adsorption et l'absorption.

1.3. Types d'adsorption

Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption: l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption » [3].

1.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, elle est réversible et peu spécifique, L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [4].

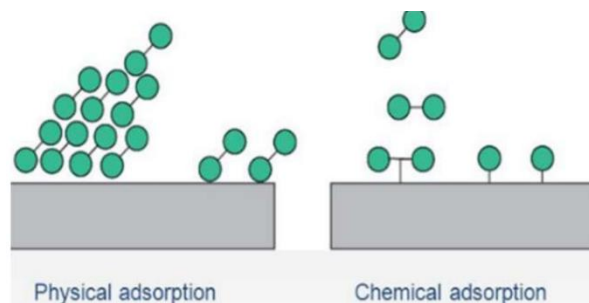


Figure II.3 : L'adsorption Physique et Chimique.

1.3.2. Adsorption chimique

Dite chimisorption, est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées [4].

Tableau II.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 25 kJ/mol	≥ 40 kJ/mol
Température du processus	Favorisée par un abaissement de température	Favorisée par accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)
La distance entre les molécules et la surface de solide	Grande	Petite
La vitesse d'adsorption	Rapide	Lente
Les énergies de saturation Prise de situation	0 et 40 KJ /mole Phénomène multicouches	≥ 40 kJ/mol Phénomène monocouches
La nature d'adsorption	La quantité d'adsorption élevée dépend davantage de l'adsorbant	Dépend de l'adsorbant et de l'adsorbat

1.4. Description du mécanisme de l'adsorption

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain de solide est donné par la figure 4 :

- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- **Diffusion interne** : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- **Diffusion de surface** : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores [1-3].

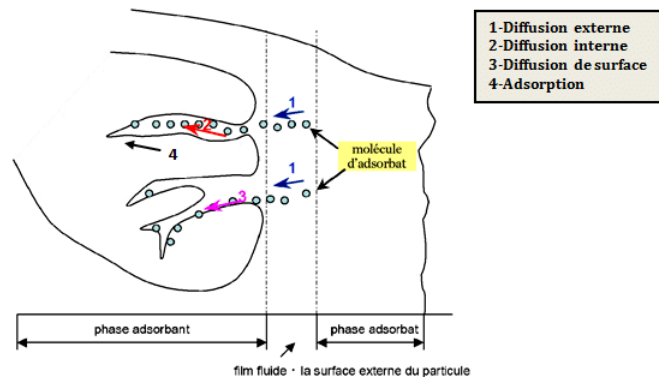


Figure II.4 : Le mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain de solide.

1.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est dû sans doute à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter [5]. Parmi ces facteurs, on peut citer :

1.5.1. La surface spécifique

La surface spécifique, appelée aussi l'aire massique, elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules [5].

1.5.2. Le pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [5].

1.5.3. La concentration

Pour les faibles concentrations dissoutes, on observe en général que le taux d'adsorption obéit à la loi de Freundlich [5].

1.5.4. La vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [6].

1.5.5. La nature de l'adsorbant

Etant donné que les substances à adsorber doivent se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide, a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse [6].

1.5.6. La nature de l'adsorbant

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile [7].

1.5.7. La température : L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température avec quelques cas très rares d'endothermicité ont été reportés [7].

1.6. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation $q_{eq} = f(C_{eq})$ de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du composé adsorbable à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse le mg/g [7].

1.7. Applications de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption. Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse [8].

2. Adsorbants

2.1. Définition

Les adsorbants sont des solides poreux qui possèdent un volume poreux et une surface interne très élevés où les molécules de gaz sont adsorbées. Ils peuvent être classifiés en fonction de leur taille de pore: Microporeux < 2nm ; Mésoporeux : 2nm < tp < 50nm ; Macroporeux > 50nm [9].

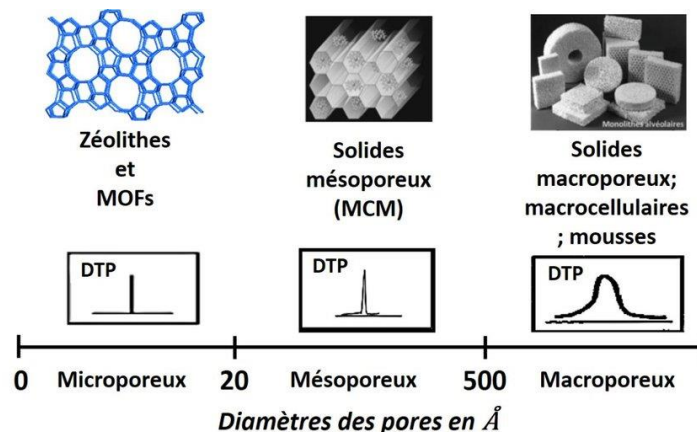


Figure II.5 : Classification des solides poreux selon la taille de leurs pores et leur distribution en tailles de pore (DTP).

2.2. Les caractéristiques des adsorbants

Les adsorbants se caractérisent par trois propriétés texturales principalement : la surface spécifique (rapport entre la surface accessible aux molécules et la masse d'adsorbant), le volume poreux (rapport entre le volume accessible aux molécules et la masse d'adsorbant) et la distribution en taille de pores (tailles de pore présentes dans la structure) [10].

2.3. Différents types d'adsorbants

2.3.1. Adsorbant à faible Capacité

On peut citer la scorie, les cendres ainsi que les argiles. Ces solides ne sont pas régénérables [11]. L'adsorbant le plus utilisé dans cette classe est l'argile [12].

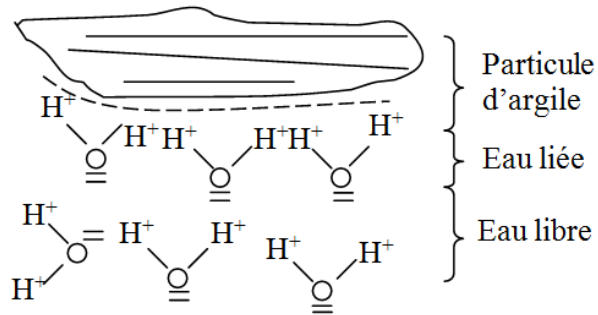


Figure II.6 : Adsorption particulaire d'une argile

2.3.2. Adsorbants à haute Capacités

Dans cette classe, on distingue les différentes marques de charbon actif, les gels de silice, les résines synthétiques macroporeuses et autre solide. Tous ces adsorbants sont régénérables [13].



Figure II.7 : Résine échangeurs d'ions

2.4. Les principaux adsorbants utilisés dans les applications de traitement des eaux

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants :

2.4.1. Les zéolites:

Sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel de formule $(AlO_2M, nSiO_2)$. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés [14].

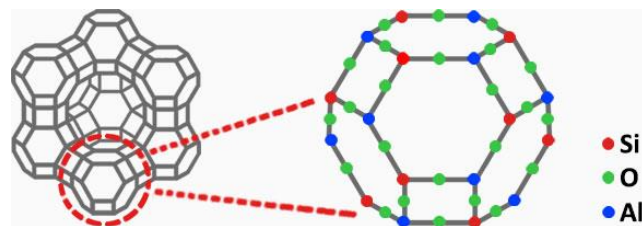


Figure II.8 : La structure de la Zéolite.

2.4.2. Les argiles activées:

Les argiles sont des aluminosilicates, ce sont des produits naturels qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes [15].



Figure II.9 : Argile verte en poudre

2.4.3. Les alumines:

Sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, ce sont des oxydes d'aluminiums de formule Al_2O_3 , ils sont représentés par des solides blancs inodores insolubles dans l'eau. Ils ont une surface spécifique de $300\text{ m}^2/\text{g}$ [14].



Figure II.10 : Billes en alumine d'haute densité.

2.4.4. Les gels de silice:

Sont des hydroxydes de silicium $Si(OH)_4$ polymère d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique [16].



Figure II.11 : Représentation des gels de silice.

2.4.5. Les charbons actifs:

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [17].



Figure II.12 : Représentation des charbons actifs.

2.5. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption.

- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé [18].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption .on a aussi détaillé le mécanisme et cité les différents facteurs influençant. Nous avons présenté aussi les différents types d'adsorbants utilisées au traitement des eaux et Enfin on a cité quelque application de l'adsorption.

Références

1. Alejandro ORSIKOWSKY SANCHEZ. Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux appliquent à la séparation de gaz : caractérisation, modélisation et méthodologie de sélection. Thèse Doctorat, L'Université de Pau et des Pays de L'Adour, 2019.
2. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., 2010. Characterization of porous solids and powders : surface area, pore size and density, in: Particle Technologies. Springer.
3. Azzedine KHOUALDI et Abd Albasset MEDJANI. Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Mémoire DE Master, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, 2017.
4. Thomas, W.J., Crittenden, B.D., 1998. Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann, Oxford.
5. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-physique/thermodynamique-chimique/l-adsorption-et-l-environnement>
6. Mejda BOUSSAID. Etude de l'adsorption du diclofénac sur divers adsorbants en eau distillée. Effet des paramètres opératoires. Mémoire de Master, Université Mohamed khider –Biskra, 2020.
7. Zoulikha GHADDAB et Chames Edoha GHADDAB. Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois. Mémoire de Master, Université Mohamed khider – Biskra, 2021.
8. Valérie MOUTON – CHAZEL. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide – gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Thèse Doctorat, Université Montpellier II, 1994.
9. <file:///C:/Users/Hp%20EliteBook%20G3/Downloads/ed4263.pdf>
10. Moulay-Rachid BABAA. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multi parois. Thèse Doctorat, l'Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2004.
11. R. GOURDON. Etude de l'adsorption-désorption de polluants organiques dans les sols, Approche méthodologique et application au pentachlorophenol et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Rapport Final, ETUDE N° 94-0404/3A, 1997.
12. <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-adsorption-3468/>
13. Hanane kheira GHARBI et Khadidja GUENTRAH. Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile. Mémoire de Master, Université Abdel Hamid Ibn Badis – Mostaganem, 2021.
14. Emna ERRAIS. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
15. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorbant>
16. A.KHARFALLAH, Les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, Mémoire de Master, Université Larbi BEN M'hidi-Oum El Bouaghi, 2003.
17. N.BERKA, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytiques TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohir-Agadir, 2008.
18. <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/adsorption/principaux-adsorbants>

Chapitre 3 :
Traitement des effluents de l'unité
ETPII (Raffinerie de Skikda,
SONATRACH)

1. Description de l'unité de stage (unité de traitement des effluents du Raffinerie de Skikda (ETPII), SONATRACH)

L'eau est très utilisée dans l'exploitation des installations de production pétrolière et au cours de ces applications elle subit des altérations de ses caractéristiques notamment par la pollution aux éléments polluants, or une bonne partie de cette eau est rejetée dans le milieu naturel. Par respect de l'environnement et les populations avoisinantes; l'eau usée est subit un traitement constitué de plusieurs phases successives jusqu'à l'épuration.

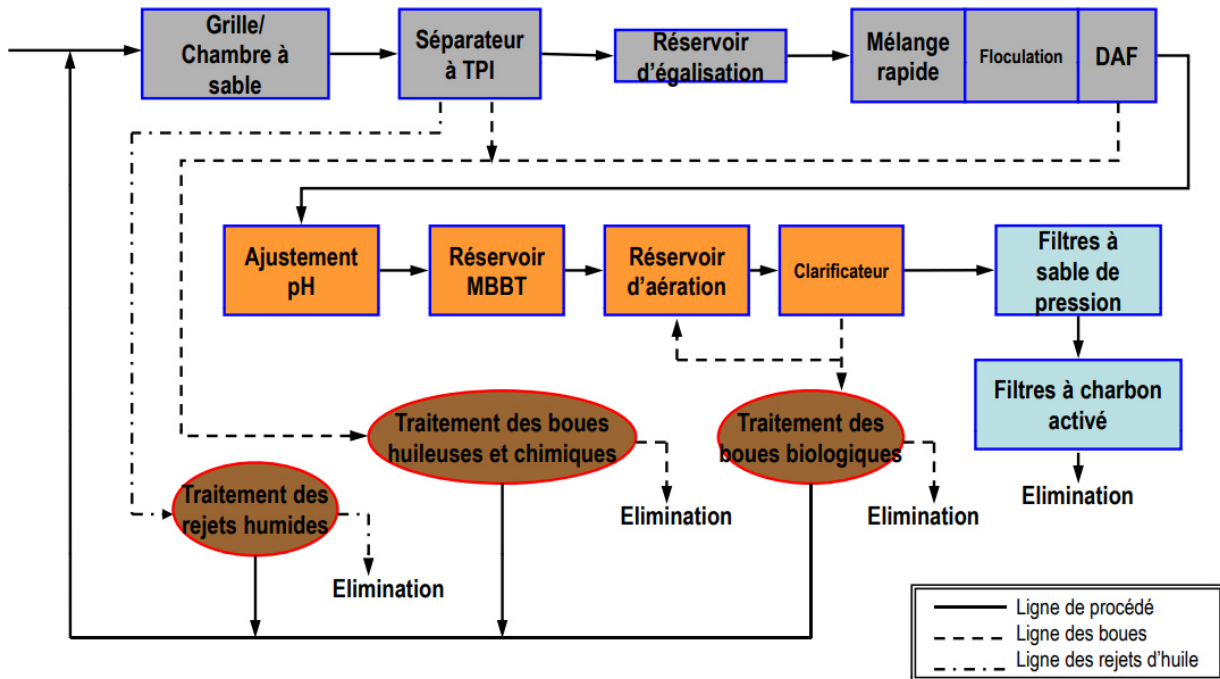


Figure III.1 : Schéma représentatif du système de traitement d'eaux usées au niveau de la raffinerie.

Dans la raffinerie de Skikda, en 2013 sont créés une unité de traitement des effluents ETPII avec une grande capacité et très développée pour traiter les effluents de toute la raffinerie reçus de 10 courants différents (Tableau 1):

Tableau III.1 : Conditions estimées des effluents à l'entrée de l'unité ETP II, Raffinerie de Skikda.

	Quantité maximale journalière (m ³ /j)	Huile totale (kg/j)	Huile libre (kg/j)	Huile émulsionnée (kg/j)	TSS (kg/j)	DBO ₅ (kg/j)	DCO (kg/j)
OWS	1830	631.35	505.08	69	128.1	109.8	301.95
CRWS	80	80	64	200	32	104	112
CRW	5230	70.082	56.0656	2.68	28.242	91.002	98.324
Effluent sanitaire	255				102	51	102
NRE	2400						
Caustique épuisé	360						
Effluent de dessaleur	3797	379.7	303.76	20	569.55	11139	1898.5
Tour de refroidissement	8160						
Eau acide dépouillée	1200	240	192	40	180	960	1800
Effluent d'ETP existant	300	1410	1128	94	360	855	1515

2. Les étapes de traitement des effluents dans l'unité ETP II :

2.1. Traitement primaire :

2.1.1. Criblage et dessablage :

Les effluents bruts des Eaux usées huileuses (OWS) sont dirigés vers la Grille et la Chambre à sable pour enlever des sables et des matières lourdes en suspension et aussi pour faciliter le nettoyage avant de les acheminer vers le système d'enlèvement d'huile.

La grille est utilisée pour enlever les particules d'une dimension élevée, telles que pièces en bois, sacs en plastiques, et torchons, au moyen de grilles grossières. La chambre à sable est conçue pour enlever des gravillons, se composant de sables, de graviers, ou d'autres matières solides lourdes. Le but d'utilisation des grilles et des chambres à sable pour protéger les pompes, vannes, tuyauteries, et autres accessoires de l'endommagement ou du colmatage.

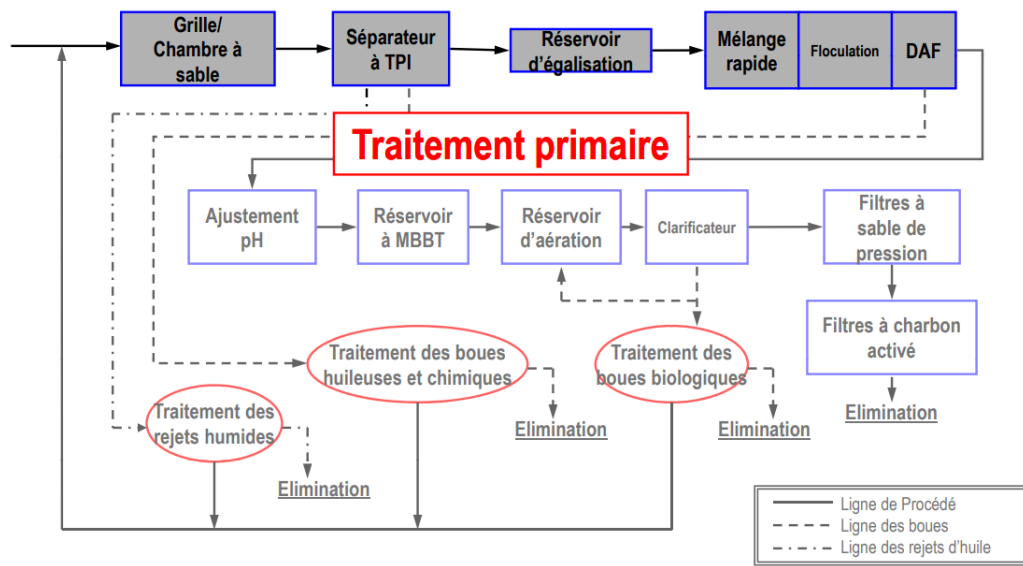


Figure III.2 : Schéma représentant les étapes de traitement primaire

2.1.2. Décanteur TPI (intercepteurs à plaque inclinée) :

Les effluents évacués de la grille et de la chambre à sable sont mélangés avec différents courants (Effluents de dessaleur, d'ETP existant, Eaux acides dépouillées et Eaux de lavage du sol du puisard) pour enlever l'huile libre et les solides en suspension (dont le diamètre de globule est supérieur à 60 µm), on utilise la différence de densité entre l'huile et l'eau (la densité de l'eau est supérieure à celle des huiles), on récupère alors la boue huileuse en bas et les HC en haut et l'eau entre les deux).

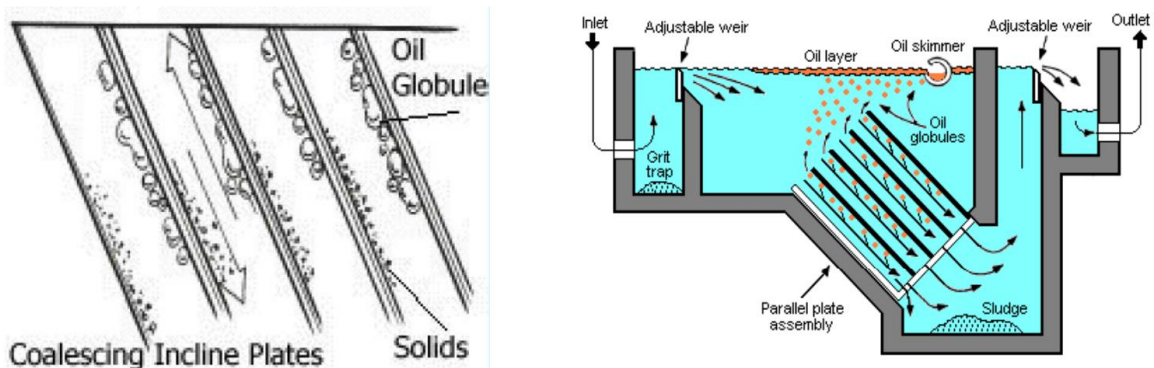


Figure III.3 : représentation du décanteur TPI (intercepteurs à plaque inclinée)

Le nombre de chaînes d'alimentation est de 8 dans le séparateur à TPI dans la chaîne principale de traitement, et de 2 dans le séparateur à TPI de CRW sur la chaîne de traitement de CRWS. Les intercepteurs sont inclinés de 40°- 50° et l'espacement entre les plaques est de 16-22 mm pour fournir correctement l'enlèvement efficace d'huile libre et des solides en suspension. Les unités sont également fournies d'installations de réchauffage de serpentin à vapeur pour un enlèvement facile d'huile durant le temps froid. L'élimination des huiles en haut est réalisée manuellement grâce à un tuyau fendu.

2.1.3. Égalisation :

Dû aux fluctuations de la charge hydraulique et polluante typiquement associées à différents courants d'effluents, le réservoir d'égalisation est fourni en tenant les charges de pointe, en les égalisant, et en retirant les effluents à taux contrôlé avec PH bien défini. Cette étape représente aussi une deuxième décantation pour améliorer l'élimination des couches d'huile flottante et des boues de fond. Ce procédé est conçu pour fournir uniquement l'égalisation des fluctuations de courants et pour obtenir un mélange d'effluents homogènes.

2.1.4. Élimination de l'huile émulsionnée :

L'huile émulsionnée présente dans les effluents huileux est d'abord mélangée avec un agent des émulsifiant et avec un agitateur à palette. On exerce une forte agitation pendant 20 à 30 minutes pour briser l'émulsion d'huile dans l'eau. Ces réservoirs des émulsionnants sont fournis de l'arrangement d'entrée en haut et de sortie en bas pour le mélange supplémentaire.

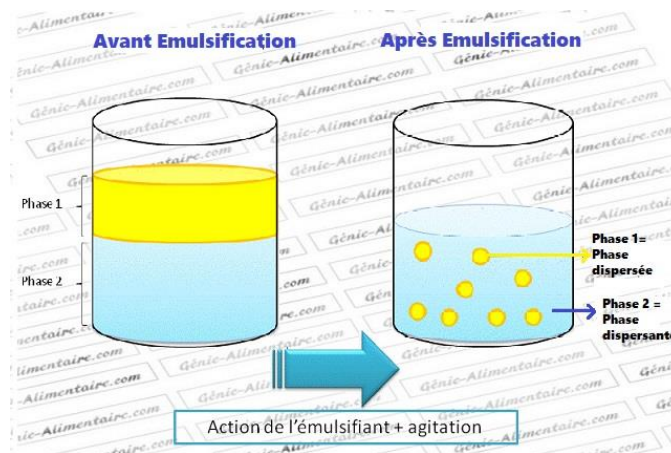


Figure III.4 : Le mécanisme d'emulsion

2.1.4.1. Coagulation :

Dans un réservoir de mélange rapide, on injecte l'agent coagulant (sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3$). L'alumine fournit des ions d'Aluminium à l'eau, $Al_2(SO_4)_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$

Les ions d'Aluminium réagissent avec de l'eau et forment des précipités d'hydroxyde comme montré ci-dessous : $Al^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3(s) + 3H^+$

L'efficacité d'alumine est la plus élevée dans une gamme de pH de 5,5 à environ 7,7, si pour cela, dans le réservoir d'égalisation il faut égaliser le pH dans l'intervalle [5,5 ; 7,7], l'alumine aide à débiter la formation de particules appelées floc, ...

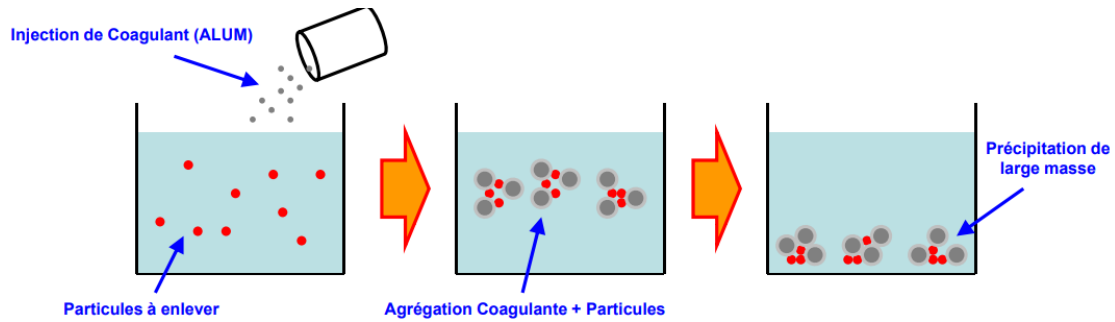


Figure III.5 : Principe de coagulation (l'agent coagulant (sulfate d'alumine $Al_2(SO_4)_3$).

2.1.4.2. Flocculation :

On ajoute au mélange un autre agent qui s'appelle agent flocculant (poly électrolyte de déshuilage (DOPE)) qui permet l'accumulation des particules coagulées en trois dimensions sans liaison chimique structurées et qui se déposeront ou flotteront.

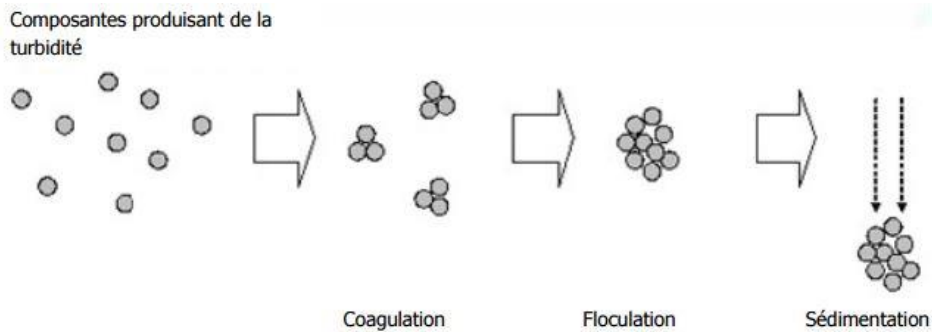


Figure III.6 : Processus de coagulation, flocculation et de sédimentation

2.1.4.3. Flottation à air dissout (système DAF) :

Les ballons de saturation sont également fournis pour dissoudre de l'air dans l'eau à la pression appropriée pour le relâcher dans l'unité de flottation afin de faciliter la formation des bulles d'air. Les ballons de saturation sont alimentés de l'eau et de l'air au moyen des pompes de recyclage à DAF et de l'air de service (plant air).

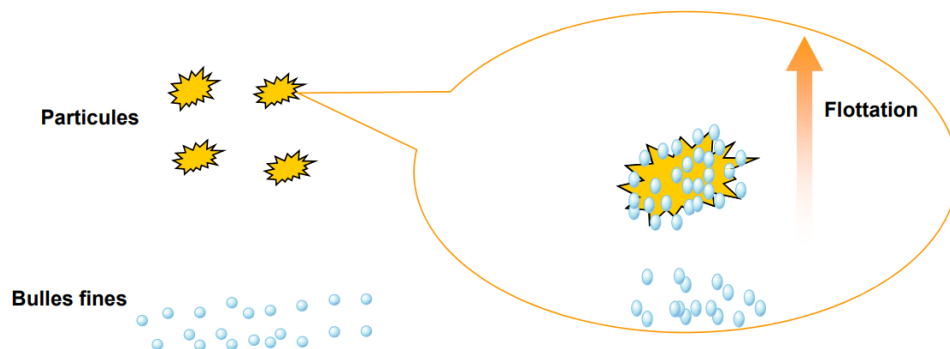


Figure III.7 : Principes de Flottation à Air Dissout (DAF)

L'eau recyclée saturée d'air dans les ballons de saturation est retournée vers les réservoirs à DAF, et les bulles fines se relâchent et s'attachent aux particules flocculées. Les particules avec bulles d'air flottent au premier niveau d'eau et enlevées avec un racleur qui accumule cette boue chimique et l'envoie dans un

bassin de stockage des boues chimiques et l'eau produite va passer au bassin d'ajustement de PH dans l'intervalle [6,5 ; 7,5]. L'alimentation au système à traitement biologique doit être dans une gamme convenable de pH.

2.2. Traitement secondaire (Traitement biologique) :

Après l'enlèvement d'huile libre et d'huile émulsionnée et la correction de pH avec un traitement aérobiologique à deux étages. Ce système se compose d'un bioréacteur à lit mobile suivi d'un système de traitement à boue active. Les effluents huileux sont alimentés pour le traitement de biofilm à lit mobile (MBBR) par les pompes d'alimentation de MBBR. Ils sont mélangés avec les nutriments à base de phosphate DAP (phosphate de di-ammonium) et l'autre à base de nitrate (UREA) en plus du courant sanitaire qui est reçu dans le MBBR par tamis et porte de distribution pour réservoirs à MBBR. Les deux bassins de traitement contiennent : un dispositif d'extraction des boues en excès et un autre dispositif qui fournit l'oxygène à l'eau et des appareils de mesure de l'oxygène.

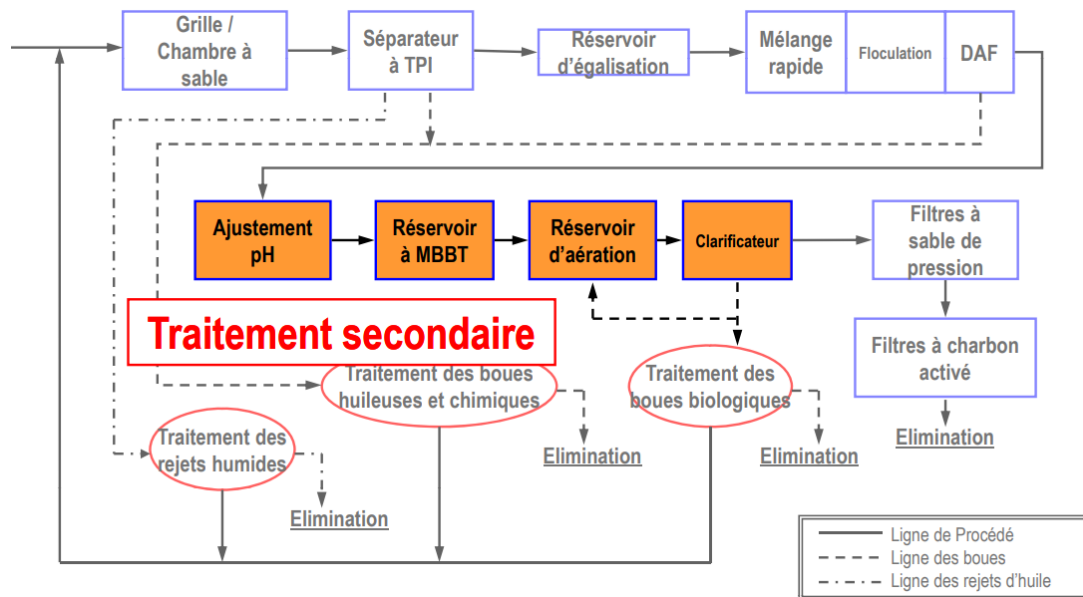


Figure III.8: Schéma représentant les étapes de traitement secondaire (Traitement biologique)

2.2.1. Le traitement de biofilm à lit mobile (culture fixe) :

Les micro-organismes sont fixés sur un support et forment un biofilm. La fixation se fait par l'intermédiaire d'une matière gélatineuse à base d'exopolymère produit par les bactéries, et à l'intérieur des biofilms les bactéries se développent et se nourrissent. L'eau et les nutriments sont véhiculés par l'eau à traiter par diffusion à travers l'épaisseur des biofilms.

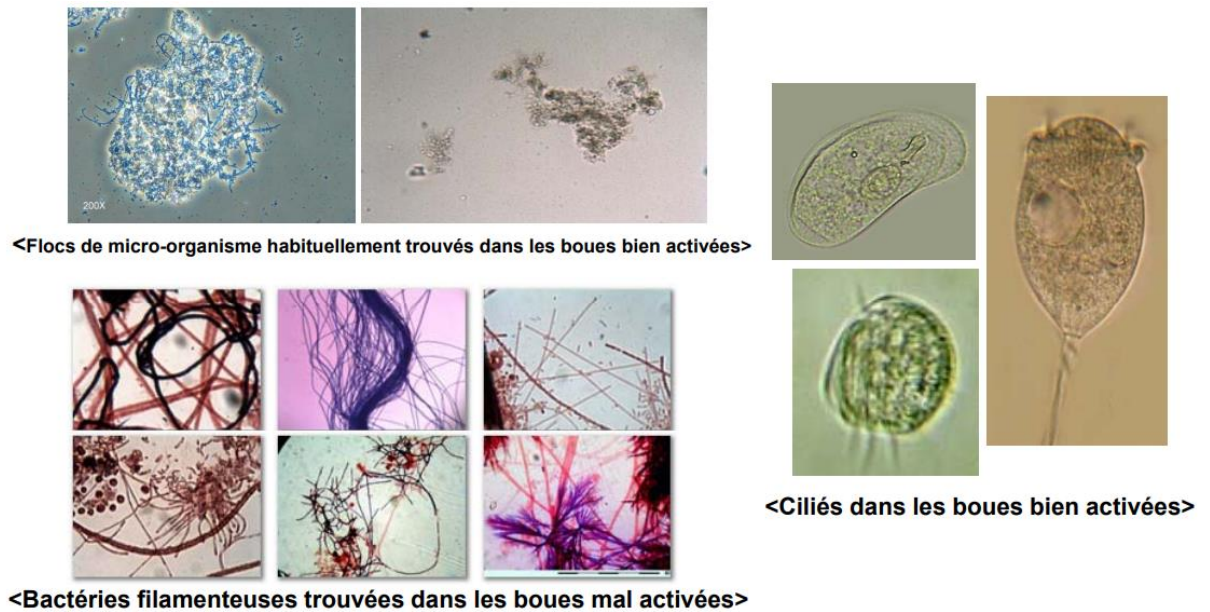


Figure III.9 : Différentes Micro-organismes trouvés dans les boues activées.

2.2.2. Traitement par boue active (culture libre) :

L'eau qui sort de MBBR va passer au 2^{ème} stade de traitement avec un pourcentage de bactérie qui traverse le gréage avec l'eau. Il existe deux phases essentielles dans ce traitement, une phase de contact entre l'eau à épurer et les floccs bactériens en présence d'oxygène et la 2^{ème} phase est la phase de séparation de floccs (clarification) dans le clarificateur. Il existe un dispositif qui permet le retour de boue active décantée vers de traitement.

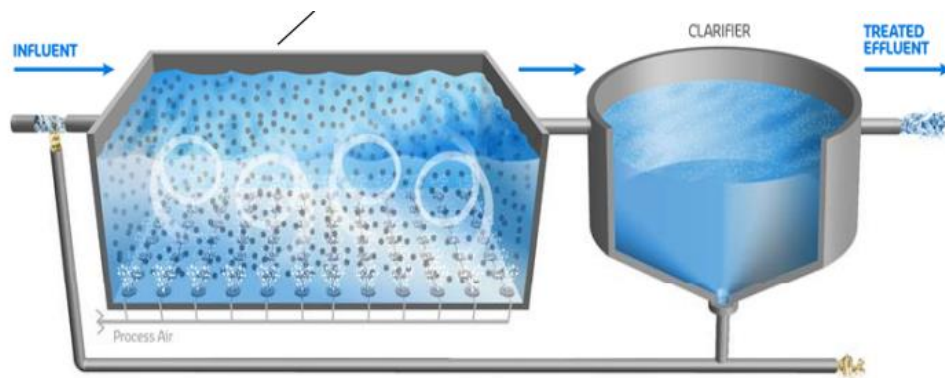


Figure III.10 : Les bassins de traitement par boue active

2.3. Traitement final (Filtration) :

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES en le faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. La plus ou moins grande efficacité de fixation dépend étroitement des conditions d'exploitation des filtres et du type de matériau utilisé. Il existe dans ETPII de nombreux filtres à sable et filtres à charbon actif pour le traitement final, par exemple:

- **Filtre à sable de pression (PSF) :** Pour enlever des résidus solides en suspension.
- **Filtre à charbon activé (ACF) :** Pour enlever les BOD, COD (matières organiques) résiduelles et d'autres hydrocarbures.
- **Bassin de protection :** Pour vérifier la qualité des effluents et Pour homogénéiser les contenus des

effluents traités

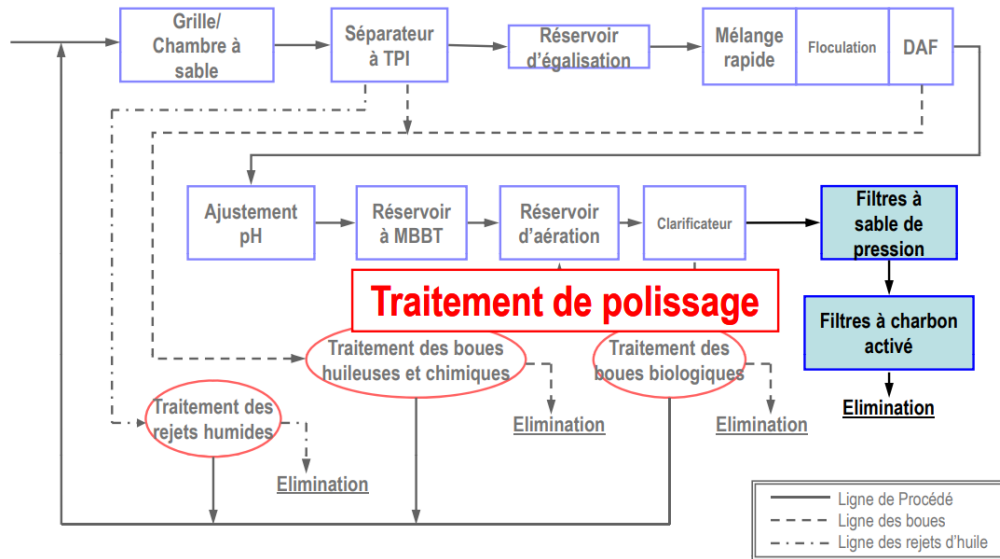


Figure III.11 : Schéma représentant les étapes de traitement final

2.4. Traitement des rejets :

2.4.1. Des rejets humides :

Sont des rejets desquels l'huile écrémée/enlevée des différentes unités de traitement d'huile par les écumeurs d'huile appropriés, et sont acheminés vers un puisard des rejets d'huile humide. Les contenus de puisard sont acheminés vers les réservoirs des rejets d'huile humides au moyen des pompes de transfert des rejets d'huile. Les rejets secs sont acheminés vers le réservoir existant des rejets de la raffinerie par les pompes de transfert des rejets secs. L'eau décantée à partir du fond de réservoir des rejets d'huile est acheminée sous gravité vers la Grille de CRW/FW et la chambre à sable pour traitement.

2.4.2. Traitement des boues (huileuse chimique et biologique)

La boue huileuse produite par le prétraitement, la boue chimique générée par le système DAF et la boue biologique rejetée par le système de séparation dans le traitement biologique sont dirigées après chaque traitement vers le puisard, chacune seule et ensuite elles sont acheminées vers le déhydratateur centrifuge pour le séchage. L'eau récupérée va être mélangée avec le mélange initial pour le prétraitement.

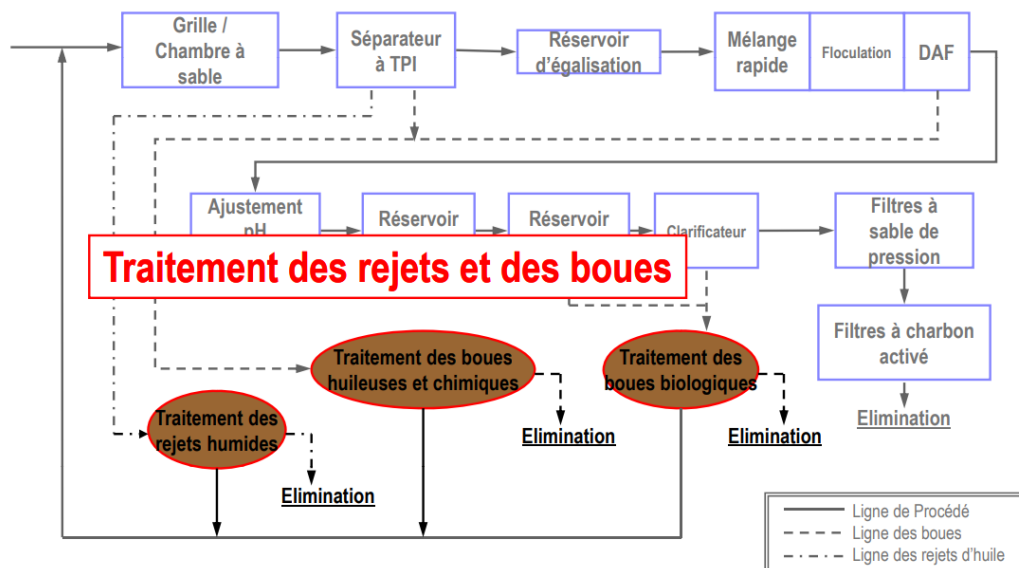


Figure III.12 : Schéma représentant les étapes de traitement des rejets et des boues

Références

1. Document ; Procédé simplifié pour ETP II, Raffinerie de Skikda, SONATRACH ; [Training Material ETP II-fr.pdf](#)

Partie Expérimentale

Chapitre 4 :
Matériels, Méthodes et
techniques de caractérisation

Introduction

Les eaux usées constituent un milieu complexe dans lequel il est presque impossible d'identifier, et plus encore de doser, tous les composés potentiellement toxiques, en raison de leur nombre élevé et de la faible concentration à laquelle ils sont généralement présents [1]. L'objectif de notre travail pratique est d'évaluer l'efficacité du traitement d'épuration de l'ETP II de la raffinerie de Skikda. Cette étude est composée de deux parties : La première partie concerne la caractérisation physicochimique des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II de la raffinerie de Skikda. La deuxième partie consacrée à extraire un bio adsorbant à partir du sable à l'adsorption des colorants organiques. L'évaluation du potentiel adsorbant du bio adsorbant a été faite en utilisant le bleu de méthylène (BM) comme adsorbant.

1. Description de l'ETP II de la raffinerie de Skikda

1.1. Localisation

La raffinerie de Skikda est une raffinerie de pétrole située à Skikda en Algérie (36° 52' 28" nord, 6° 58' 34" est), elle a été construite en 1980. Située au bord de la mer, elle bénéficie du trafic maritime du port de Skikda et peut ainsi accueillir des pétroliers à fort tonnage. Elle a une capacité de traitement d'environ 16,5 millions tonnes/an, ce qui en fait la plus grande raffinerie d'Algérie, cette raffinerie est actuellement exploitée par SONATRACH. [2]

1.2. Etapes du traitement d'épuration des effluents dans l'unité ETP II

L'épuration des eaux usées dans l'ETP II de la raffinerie de Skikda consiste à un traitement primaire (Criblage, dessablage, égalisation et déshuilage), un traitement secondaire (traitements biologiques secondaires par boues activées), traitement final (Filtration à sable et filtration par charbon actif) et à la fin un traitement des rejets (traitement des boues (huileuse chimique et biologique). [3]

Le fonctionnement d'une station d'épuration

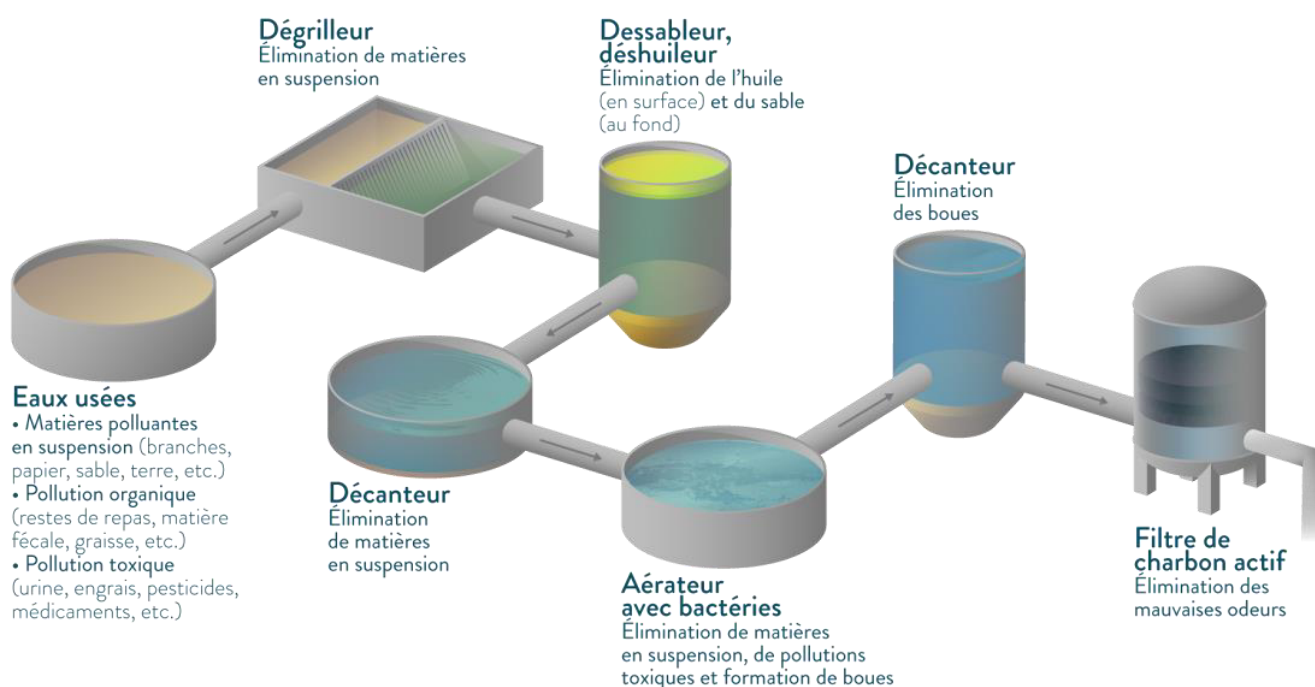


Figure IV.1 : Les étapes de traitement des eaux industrielles

2. Méthodes d'analyses des paramètres physicochimiques

2.1. Détermination du pH (Méthode potentiométrique)

Principe de la méthode : Détermination potentiométrique de la concentration des ions hydrogène dans l'eau. (Le mode opératoire dans l'annexe) [3]

2.2. Détermination de la conductivité électrique

Principe de la méthode : La conductivité électrique offerte d'une eau au passage du courant électrique est fonction directe de la concentration ionique de la solution. Sa détermination donne donc une mesure indirecte des substances dissoutes. Et cela se présente très bien pour un contrôle rapide du grade de pureté de l'eau. [3]

2.3. Détermination de l'alcalinité TA et TAC

Principe de la méthode : Titrage avec un accident fort, avant en présence de pbénoiphtalène, s'appelle TA ou alcalinité P ; Puis en présence de méthyl-orange, s'appelle TAC ou alcalinité M. [3]

2.4. Détermination du calcium et du magnésium (Ca et Mg) (Méthode volumétrique à l'EDTA)

2.4.1. Détermination du calcium :

Principe de la méthode : Quand l'EDTA est ajouté à l'eau contenant du Ca^{2+} et Mg^{2+} , il se combine premièrement avec le Ca^{2+} , ce dernier peut être déterminé directement avec l'EDTA après avoir porté le PH à 12-13, dans ce cas le Mg^{2+} se précipite ; on utilise le murexide comme indicateur capable de se combiner avec le calcium. Le murexide (purpurate d'ammonium) est un indicateur qui en présence de l'ion Ca^{2+} se colore en rose, mais vire au violet : quand la quantité de l'EDTA est suffisante pour compléter tout le Ca^{2+} [4]

2.4.2. Détermination du magnésium :

Principe de la méthode : par différence entre la dureté totale et la dureté du calcium de cette manière, on obtient la dureté du Mg^{2+} exprimée en ppm de CaCO_3 . Dureté de Mg^{2+} en ppm de CaCO_3 = dureté - dureté de Ca^{2+} . [4]

2.5. Détermination des chlorures (Cl)

Principe de la méthode : Lorsque le thiocyanate mercurique et l'alun de fer et d'ammonium sont ajoutés à l'eau contenant du chlore, celui-ci se déplace ; le thiocyanate réagit à son tour avec le fer ferrique de l'alun pour donner une teinte orange - clair. On mesure l'absorption de la couleur. Cette couleur est valable pour des teneurs de 0,025 à 0,25 mg, avec une précision de + 10 à +2 %. [5]

2.6. Détermination des phosphates (PO_4^{-3})

Principe de la méthode : L'acide phosphorique forme avec le molybdate d'ammonium le complexe phospho molybdique jaune, réduit avec l'acide 1 amino - 2 naphthol 4 sulfonique en solution acide donne une couleur bleue par formation du bleu de molybdène. [5]

2.7. Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

Principe de la méthode: L'eau est laissée en contact avec un volume connu d'une solution de permanganate de potassium titrée. L'excès de permanganate est dosé au bout de 4 heures. [3]

3. Adsorbant et Adsorbant utilisées dans ce travail:

3.1. Adsorbant:

L'adsorbant utilisée est Le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant très utilisé dans plusieurs applications, Sa structure chimique et ses caractéristiques sont représentée sur la Figure 2 et dans le Tableau 1 respectivement. [6]

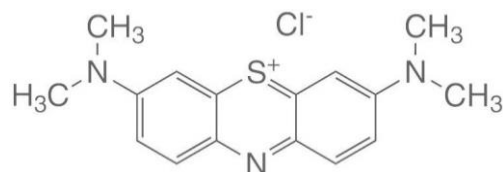


Figure IV.2: Structures chimiques bleu de méthylène

Tableau IV.1: Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène.

Nom Usuel	Bleu de méthylène
Famille	basique
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse moléculaire	$319.86 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	Elevée
Solubilité	40 g L^{-1} à 20°C
λ_{max} (nm)	664
PKa	3.8
T° fusion	190°C

3.2. Adsorbant:

L'adsorbant utilisé dans ce travail est la silice extrait des sables

3.2.1. Définition de la silice

La silice est la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO_2) qui entre dans la composition de nombreux minéraux. Elle existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes, et combiné à d'autres oxydes (Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , etc.) dans les silicates. La silice libre est également très abondante dans la nature, sous forme de quartz, de calcédoine et de terre de diatomée. La silice représente 60,6 % de la masse de la croûte terrestre continentale. Après l'oxygène le silicium est l'élément le plus abondant dans la lithosphère (27 % en masse). [7]

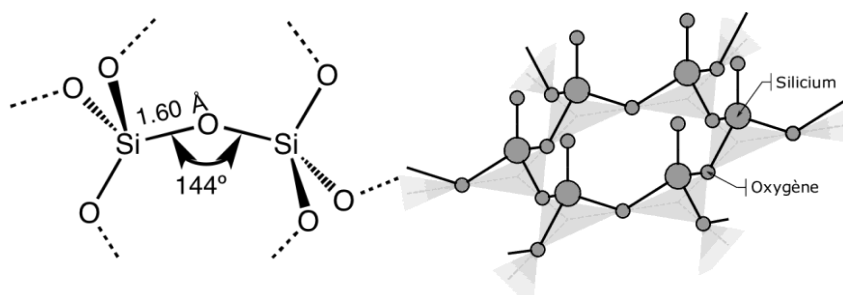


Figure IV.3 : Représentation schématique de la géométrie moléculaire de la silice

3.2.2. Les différentes formes de silice, leurs propriétés et leurs applications

Effectivement, la silice se présente sous des formes variées. Voici la liste pour les répertorier et en savoir un peu plus sur leurs propriétés :

3.2.2.1. La silice minérale

C'est la forme solide de la silice que vous pouvez retrouver dans les matières minérales sous forme cristallisée. Elle est insoluble dans l'eau et présente dans le sable, la pierre et la roche. Elle est surtout utilisée dans la fabrication de vaisselle, de verre, des éléments informatiques et, etc. [8]

3.2.2.2. La silice végétale

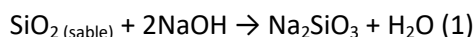
Elle est présente dans les algues, l'ortie, le bambou, le millet brun, le pissenlit et la prêle des champs. Le silicium y est à l'état inerte. Sous cette forme, la silice est très peu assimilée par l'organisme. Elle est indispensable pour l'organisme, car elle joue un grand rôle dans la croissance osseuse, la synthèse du collagène et l'immunité. [8]

3.2.2.3. La silice organique

C'est la forme naturelle qui est présente dans les tissus de soutien du corps humain et dans la carapace d'animaux. Elle est présente dans les os, les muscles, les cartilages et les tendons. Vous pouvez également en trouver dans les compléments alimentaires sous forme d'acide orthosilicique. Cette forme de silice est parfaitement assimilée par l'organisme. Elle possède une bonne capacité d'absorption. D'ailleurs, elle est aussi retrouvée dans certains lipides et l'eau potable. [8]

3.2.3. Extraction de silice

- Dans un bécher, 10 g de sable ont été mélangés avec 100 mL de solution de HCl (10 % v/v) sous 70°C avec agitation pendant 1 h [9, 10].
- La solution a été filtrée après le processus de lixiviation pour éliminer tout excès d'acide dans le sable, et le résidu a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée [11,12] et ensuite a été séché à 70 °C dans un four pendant 2 h.
- 1g de sable séché a été placé dans 10 ml de NaOH (2,5 N), qui a ensuite été chauffé à 70-80 °C pendant 1 heure sous agitation continue pour dissoudre la silice et former du silicate de sodium [13, 14].



- La solution a été filtrée à l'aide de papier filtre. Après avoir laissé le filtrat refroidir, il a été soigneusement titré avec H₂SO₄ (5 N) sous agitation constante [15]. Lorsque le pH est devenu 7, la silice a commencé à précipiter.



- Le précipité résultant a été rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée avant d'être filtré pour éliminer tous les contaminants sulfatés restants suivie par le séchage dans un four électrique [16].

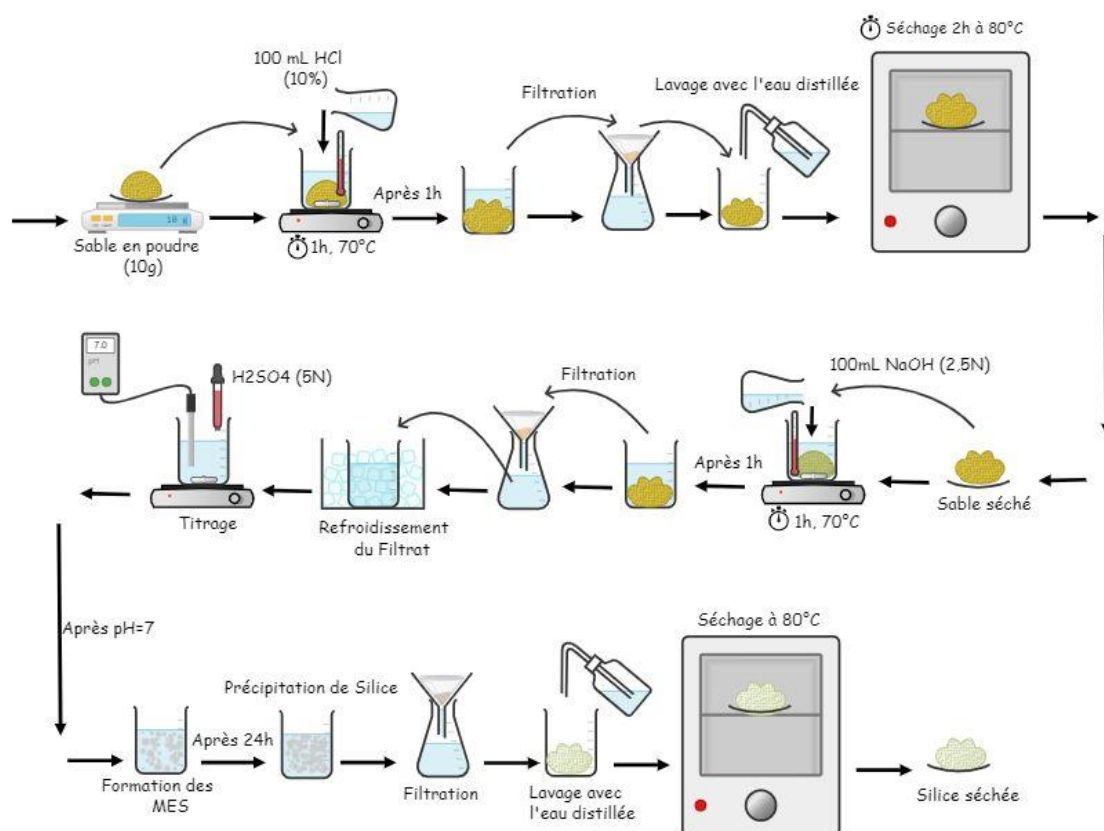


Figure IV.4 : Schéma représentatif de Protocole d'extraction de la silice

3.2.4. Technique de caractérisation physico-chimique du Silice par ATR-FTIR

3.2.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ATR-FTIR)

Cette technique nous permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Les spectres Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) ont été enregistrés sur un Spectrophotomètre infrarouge Thermo Scientific Nicolet iS10, équipé d'un dispositif de réflexion totale atténuée (ATR ; Attenuated Total Reflection). [17]

3.2.4.2. Mode opératoire

Les échantillons (sous forme solide ou liquide) sont directement déposés sur la cellule de l'accessoire ATR traversée par le faisceau infrarouge qui se réfléchit sur la surface de l'échantillon avec un angle de 45° pour ensuite traverser à nouveau le cristal vers le détecteur.

Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} . Les spectres sont tous enregistrés en réalisant 32 acquisitions entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} (64 scans). Les positions des pics ont été déterminées par le logiciel ORIGIN. De plus, c'est une méthode rapide et peu gourmande en quantité d'échantillon (1mg). [17]

4. Adsorption de colorant de bleu de méthylène (BM) sur la Silice de sable.

L'étude de l'adsorption de colorant de Bleu de Méthylène (BM) sur la Silice a nécessité l'utilisation des techniques analytique disponible à savoir un spectrophotomètre UV-Visible.

4.1. Préparation de la solution mère de colorant Bleu de Méthylène (BM)

La solution mère du Bleu de Méthylène avec une concentration de 100 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de Bleu de Méthylène avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée. Ainsi, l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée sur le matériau qui présente une grande surface spécifique (Silice de Sable). [18]

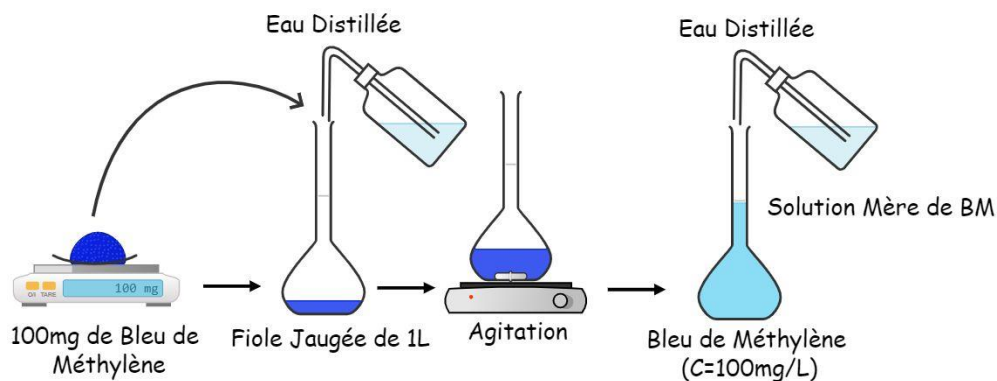


Figure IV.5 : Protocole de préparation de la solution mère de Bleu de Méthylène

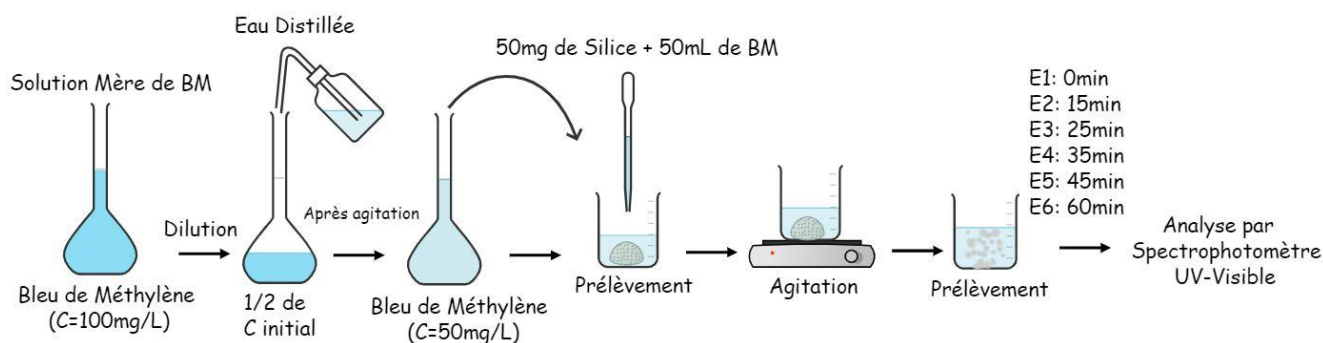
4.2. Etude de l'élimination de colorant BM et l'influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de colorant

Le temps est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués. Dans ce travail l'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer le rendement d'élimination du colorant adsorbé à différents intervalles de temps.

50 mg de poudre de silice de sable est mis en suspension dans une solution de 50 mL du Bleu de Méthylène (BM) de concentration 50 mg.L^{-1} . Le pH de solution a été ajusté ($\text{pH} = 6$), en utilisant l'acide chlorhydrique (0.1 mol.L^{-1}) ou d'hydroxyde de sodium (0.1 mol.L^{-1}).

La solution préparée est disposée sur une plaque d'agitation à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 250 t/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution.

L'échantillon est prélevé à des intervalles de temps (0 min, 15 min, 25 min, 35 min 45 min et 60 min), et séparé par centrifugation. L'analyse de la concentration de colorant initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. [18]



Figures IV.6 : Protocole de préparation de solution de BM et étude l'adsorption sur le Silice de sable

4.3. Spectrophotomètre UV-VIS

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à mono faisceau, Il permet de doser les molécules présentes en solution qui sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde 400nm-800nm. L'absorbance (A) de la solution a été calculée à partir de la loi de Beer Lambert : [18,19]

$$A = \epsilon cl = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

ϵ : Coefficient d'absorbance ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température ;

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Le rendement d'élimination de colorant est défini par :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

C_0 : Concentration initiale t=0

C_t : Concentration à l'instant t

Références

1. Khelifi Omar (2016). Etude de l'adsorption du Bleu de Methylene (BM) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte Algérienne. *Larhyss Journal*, (28), 135-148.
2. BOUADAM Rania, BOUHAMLA Imane (2020) Dégradation de la matière organique dans le traitement biologique des eaux accidentellement huileuses. Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma.
3. TABET Mouna (2015) Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration. Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma.
4. KHERIFI Nadia, ACHI Imene (2016) Caractéristiques physico-chimiques d'un cours d'eau (cas de l'Oued Charef) dans la région de Guelma (Nord-est algérien). Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma
5. KECHIDA Rim, LIMANI Afra (2021) Etude et analyse de l'efficacité des eaux de refroidissement de la raffinerie de Sbaâ – Adrar. Mémoire de Master, Université Ahmed Draïa Adrar.
6. AGOUDJIL Aimen, AGOUDJIL Sami (2020) Adsorption d'un colorant bleu de méthylène en solution aqueuse sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles (écorces d'orange). Mémoire de Master, Université L'arbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi
7. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Silice>
8. <https://www.eliabeaute.com/la-silice-latout-pour-le-corps/>
9. Marzouk S, Rachdi F, Fourati M, Bouaziz J (2004) Synthesis and grafting of silica aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 234: 109-116.
10. Azat S, Sartova Z, Bekseitova K, Askaruly K (2019) Extraction of high-purity silica from rice husk via hydrochloric acid leaching treatment. *Turkish Journal of Chemistry* 43: 1258-1269.
11. Sharafudeen R, Al-Hashim JM, Al-Harbi MO, Al-Ajwad AI, Al-Waheed AA (2017) Preparation and characterization of precipitated silica using sodium silicate prepared from Saudi Arabian desert sand. *Silicon* 9: 917-922.
12. Al-Abboodi SMT, Al-Shaibani EJA, Alrubai EA. Preparation and characterization of nano silica prepared by different precipitation methods; 2020. IOP Publishing. pp. 012031.
13. Brahmi D, Merabet D, Belkacemi H, Mostefaoui T, Ouakli NA (2014) Preparation of amorphous silica gel from Algerian siliceous by-product of kaolin and its physico chemical properties. *Ceramics International* 40: 10499-10503.
14. Radian A, Aukema KG, Aksan A, Wackett LP (2015) Silica gel for enhanced activity and hypochlorite protection of cyanuric acid hydrolase in recombinant Escherichia coli. *Mbio* 6: e01477-01415.
15. Boualem A, Leontie L, Lopera SAG, Hamzaoui S (2022) Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica from Algerian River Sand for Solar Grade Silicon: Effect of Alkaline Concentration on the Porosity and Purity of Silica Powder. *Silicon* 14: 5231-5240.
16. Dung LTK, Hien NQ, Van Phu D, Du BD (2017) Preparation and characterization of nanosilica from rice husk ash by chemical treatment combined with calcination. *Vietnam Journal of Chemistry* 55: 455-455.
17. RAGGAB Roufaïda, ZEDADRA Abir (2021) Extraction et caractérisation du biopolymère à partir d'une plante médicinale et Optimisation des procédés d'extraction. Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma.
18. Azzedine KHOUALDI et Abd Albasset MEDJANI. Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile. Mémoire DE Master, Université Larbi Ben M'hidi-Oum El Bouaghi, 2017.
19. Zoulikha GHADDAB et Chames Edoha GHADDAB. Etude de l'adsorption d'un polluant sur la surface d'un adsorbant préparé à partir de la sciure de bois. Mémoire de Master, Université Mohamed khider – Biskra, 2021.

Chapitre 5 :

Résultats et discussions

Introduction

Cette partie est destinée à l'interprétation et la discussion des analyses physicochimiques effectuées durant une période de treize (13) jours, période accordée au cours de notre stage d'étude au sein de l'ETP II. Notre étude suivis de l'ensemble des résultats relatifs aux tests d'adsorption du colorant de Bleu de Méthylène (BM) sur la surface de silice de sable.

1. Résultats des analyses physicochimiques

Avant que les eaux usées soient rejetées dans le milieu marin, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre tout type de pollution. Pour cela, elles sont acheminées vers une station d'épuration où elles subissent plusieurs phases de traitement en fonction du flux de leur charge polluante et de la sensibilité du milieu aquatique récepteur, les valeurs guides pour la garantie de la qualité des effluents traités sont consignées dans l'annexe. Les résultats des paramètres physicochimiques des eaux usées traitées sont présentés dans le tableau 1.

Tableau V.1 : Propriétés physico chimiques des eaux usées traitées au sein de l'ETP II.

Echantillons	Eau traitée (PG)												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Jours	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
pH à 25 C°	7,1	7,1	7	7,1	7,3	7,8	7,9	6,9	7,2	6,9	7,3	7,2	7,1
conductivité us/cm	2070	2280	2330	2450	2380	2136	1832	2400	2440	2500	2640	2570	2310
TA ppm CaCO ₃	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
TAC ppm CaCO ₃	66	89	92	84	79	85	90	79	98	100	95	107	115
TH ppm CaCO ₃	180	200	200	200	200	215	185	220	180	180	172	250	220
CA ²⁺ ppm	100	104	134	130	140	140	130	120	120	110	130	190	180
Mg ²⁺ ppm	80	96	66	70	60	75	55	100	60	70	42	60	40
Cl ⁻ ppm	675	734	932	943	905,9	887	736	958	1040	1021	1092	1025	987
PO ₄ ⁻ ppm	0,12	0,09	0,64	0,55	0,35			0,11	0,1	0,13	0,14	0,28	
Hydrocarbures en g/tn	0,08	0,05	0,02	0,02	0,07			0,13	0,06	abs	0,07	0,05	
DCO en ppm	0,46	0,34	0,31	0,51	0,45	0,29	0,26	0,13	0,18	0,25	0,26	0,53	0,48
DBO ₅ en g/tn	0,7							2,2					
Température en °C	22	18	23	23	18	20,5	20	18	18	15	18	16	15

1.1. Détermination de potentiel hydrogène (pH)

Le pH influence la plupart des mécanismes chimiques et biologiques dans les eaux. La figure 1 représente les valeurs du pH obtenues durant le stage tel que les valeurs des échantillons d'eaux usées traitées était variées entre 6,9 et 7,9.

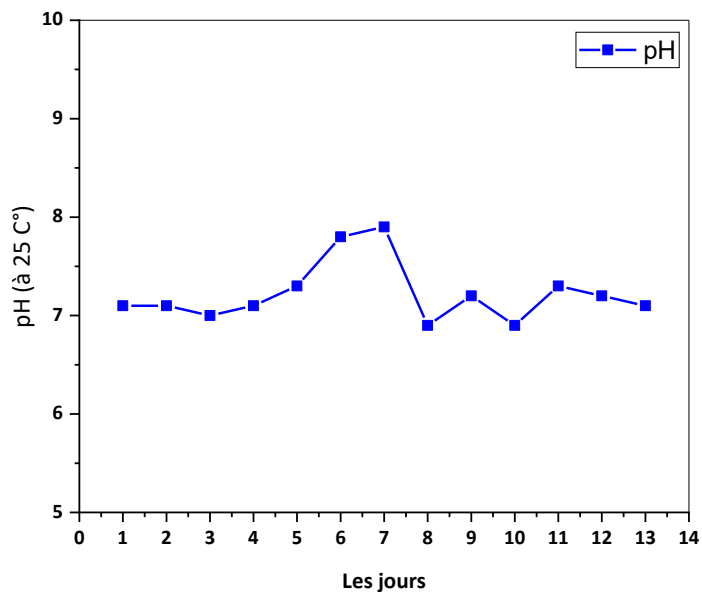


Figure V.1 : Variation des valeurs du pH des échantillons des eaux usées traitées de l’ETP II.

Les analyses du pH montre qu’il existe des différences significatives entre du pH des jours suivants; 6j, 7j, 8j et 10j sauf pour les restes jours où il n’existe pas de différences, ceci est probablement dû à l’absence systématique de déversements fortement acides ou alcalins durant ces périodes [1,2].

Les valeurs du pH des échantillons d'eau usées traitées étaient variées entre 6,9 et 7,9. Ces valeurs sont également proches de celles des normes algériennes de la qualité des eaux usées. De même, ces valeurs sont généralement comprises entre 6,5 et 8,5 considérées comme valeurs limites de rejets directs dans le milieu récepteur.

1.2. Détermination de la température

La température est un facteur abiotique important. Sa mesure est nécessaire, étant donné le rôle qu’elle joue dans la solubilité des gaz, dans la dissociation des sels dissous et dans la détermination du pH [3]. La figure 2 représente les variations de la température au niveau de chaque jour de prélèvement.

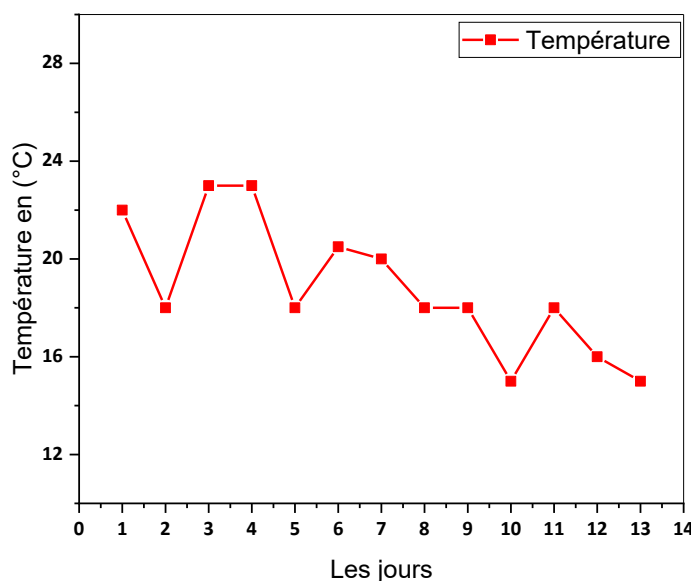


Figure V.2 : Variation de la température des échantillons des eaux usées traitées de l’ETP II.

Durant les analyses, Les valeurs de la température varient entre 15°C et 23°C. L'augmentation de ce paramètre favorise l'auto-épuration et accroît la vitesse de sédimentation, ce qui présente un intérêt dans les stations de traitement. Par ailleurs, avec la température les réactions chimiques et biochimiques s'accélèrent [4].

1.3. Détermination de la conductivité

La valeur de la conductivité est probablement l'une des plus simples et des plus importantes pour le contrôle de la qualité des eaux usées. Les résultats obtenus de la conductivité des échantillons des eaux usées traitées sont présentés dans la figure 3.

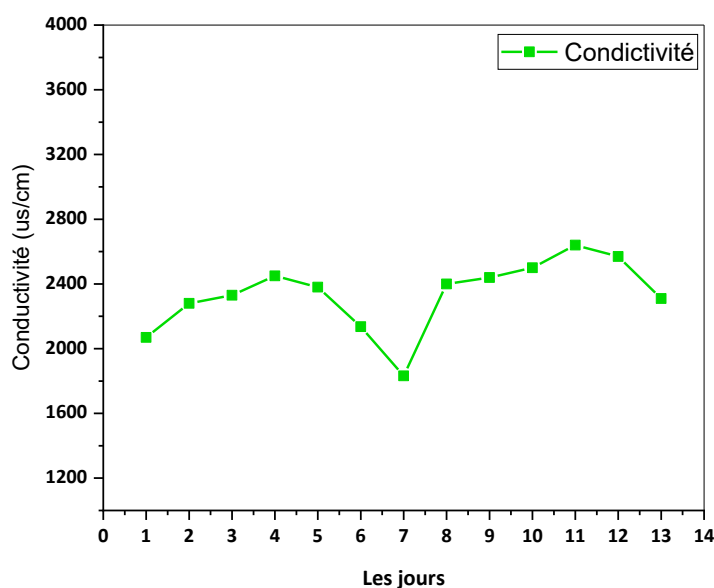


Figure V.3 : Variation des valeurs de la conductivité des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.

Les valeurs de la conductivité détectées varient entre 1832 us/cm et 2640 us/cm. Ces résultats mettent en évidence une forte minéralisation due principalement à la charge organique. Elle traduit aussi le degré de minéralisation globale, et renseigne sur le taux de salinité [3].

La comparaison des valeurs de la conductivité électrique au niveau des eaux usées analysées avec les normes de qualité des eaux destinées à agriculture permet de déduire que ces eaux usées sont acceptables et dans les normes.

1.4. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO correspond à la quantité d'oxygène qui a été consommée par voie chimique pour oxyder l'ensemble des matières oxydables présentes dans l'eau. La DCO est particulièrement indiquée pour mesurer la pollution d'un effluent industriel [5,6]. La figure 4 représente les résultats obtenus de la DCO des échantillons des eaux usées traitées.

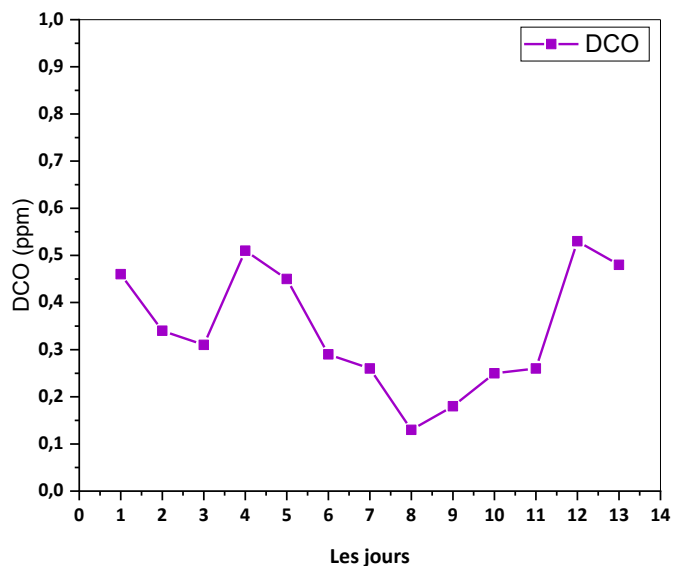


Figure V.4 : Variation des valeurs de la DCO des échantillons des eaux usées traitées de l’ETP II.

Les concentrations de la DCO ont été enregistrées avec des valeurs qui varient entre 0.13 et 0.48. Elles sont inférieures aux normes fixées par l’OMS pour les eaux destinées à l’irrigation et restent dans les normes fixées à 120 mg/l considérée comme valeur limite de rejet direct pour les stations de traitement.

1.5. Orthophosphates (PO_4^{-3})

La grande partie du phosphore organique provient des détergents, des déchets du métabolisme des protéines et de son élimination sous forme de phosphates dans les urines par l’homme [7, 8]. La figure 05 représente les résultats des orthophosphates détectées dans les échantillons des eaux usées traitées durant ce stage.

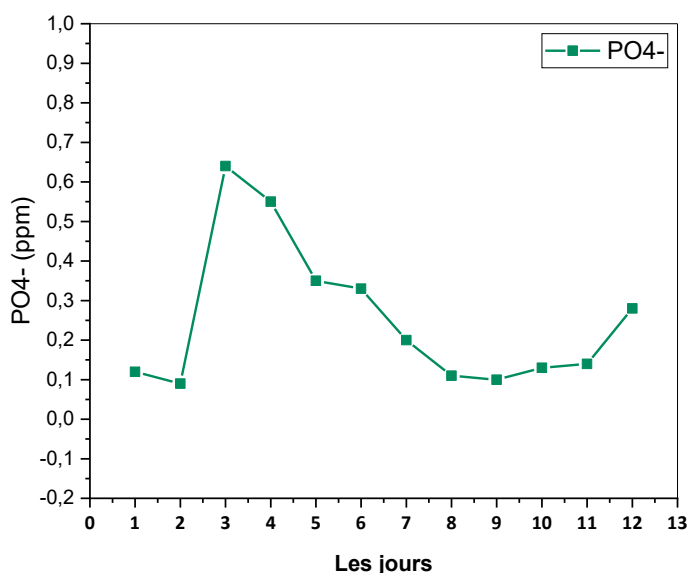


Figure V.5 : Variation des valeurs des orthophosphates détectées dans les eaux usées traitées de l’ETP II.

Les concentrations détectées varient entre 0.09 et 0.64 ppm. Les teneurs obtenues des orthophosphates dans les eaux usées traitées ne dépassent pas la valeur limite acceptable d’un rejet direct dans le milieu récepteur (2 mg/l) [9].

1.6. Détermination des Chlorures (Cl⁻)

La détermination des chlorures dans l'eau est basée sur une réaction dite précipitation. Le chlorure est un élément très agressif et susceptible de provoquer une corrosion localisée, d'après les différentes analyses effectuées sur l'eau [10].

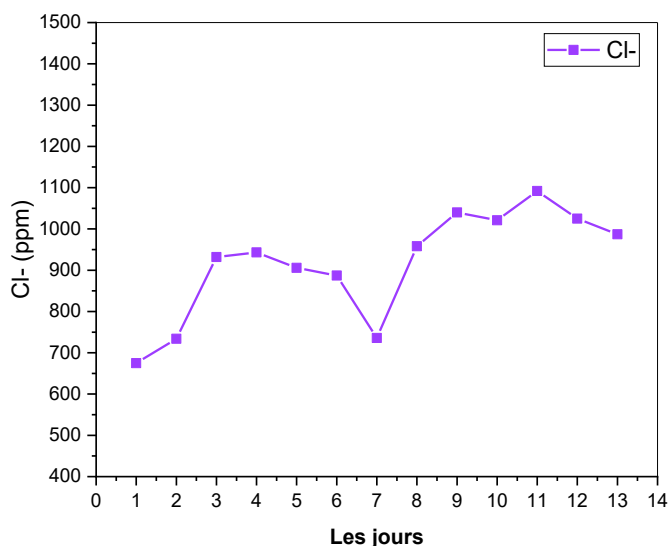


Figure V.6 : Variation des valeurs du Cl⁻ des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.

La courbe représente la variation de Cl⁻ (ppm) en fonction du temps (jour). En examinant les valeurs de la figure (6), on constate une fluctuation dans les doses de chlorure, car la valeur augmente jusqu'à quatrième (4^{ème}) jour, puis elle commence à diminuer jusqu'à ce qu'elle atteigne sa valeur la plus basse (7^{ème} jours), et revient ensuite à la hausse pour la valeur la plus élevée au dernier jour. Les résultats sont globalement dans les normes.

1.7. Détermination du Calcium et du Magnésium (Ca et Mg)

La figure 7 représente les variations de Calcium et du Magnésium au niveau de chaque jour de prélèvement.

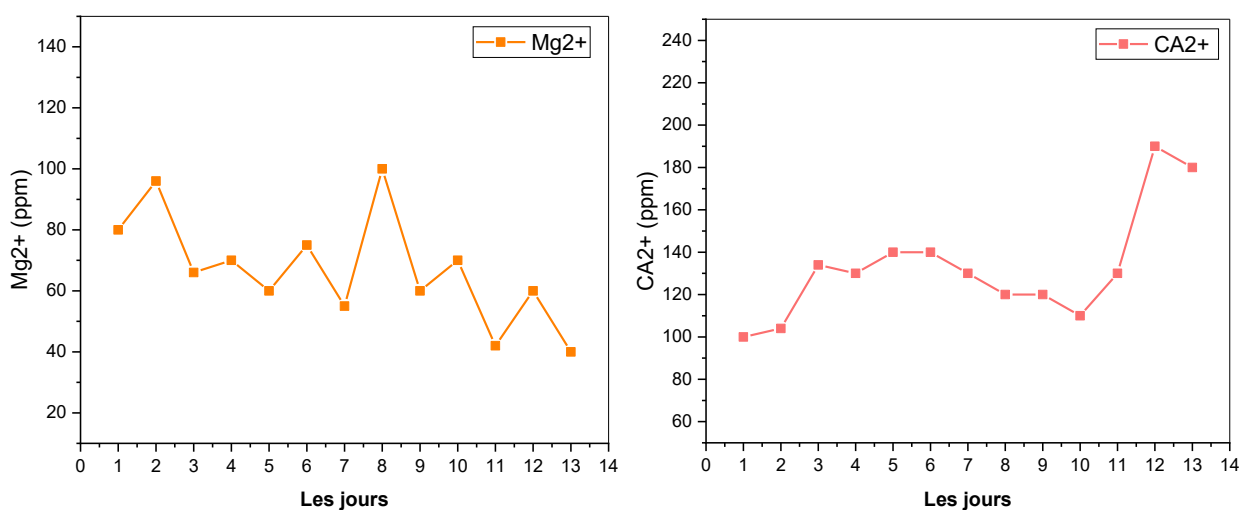


Figure V.7 : Variation des valeurs du Mg²⁺ et Ca²⁺ des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.

Les résultats obtenus dans la figure 7, ci-après montrent une variation des valeurs du calcium au niveau des eaux usées traitées à la sortie du bassin dans les six (06) premiers jours, puis elles ont diminué à la valeur la plus bas au dixième (10^{ème}) jour, puis ont augmenté pour les jours suivants.

D'après les résultats dans la figure 7, On remarque que les valeurs du magnésium sont augmenter et diminuer dans toutes les jours de prélèvements. Les résultats sont globalement dans les normes.

1.8. Détermination titre alcalimétrique complet TAC

L'alcalinité d'une eau correspond à sa capacité de réagir avec les ions hydrogène (H⁺) qui est due à la présence des ions hydrogénocarbonate (HCO₃⁻), carbonate (CO₃²⁻) et hydroxyde (OH⁻). Elle dépend aussi des rejets urbains (phosphates, ammoniacaux, matières organiques,...) ou industriels (apport basiques ou acides).

Elle peut donner une indication sur le degré d'oxydation des composés organiques, comme, elle permet de connaître les concentrations en bicarbonates, carbonates et éventuellement en hydroxydes (bases fortes) contenus dans l'eau La norme (ISO 9963) définit différents types d'alcalinité [11].

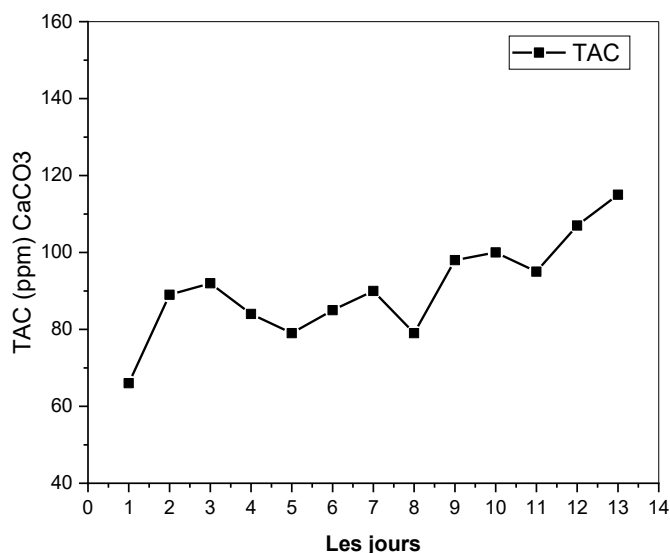


Figure V.8 : Variation des valeurs du TAC des échantillons des eaux usées traitées de l'ETP II.

Les valeurs enregistrées (figure 8) montrent des variations très importantes. Le maximum noté est de 115 ppm dans le dernier jour, tandis que la valeur minimale est de l'ordre de 66 ppm au niveau du 1er jour.

Donc et selon [12] l'alcalinité peut donner une indication sur le degré d'oxydation des composés organiques et elle permet de déterminer les concentrations en bicarbonates, carbonates et éventuellement en hydroxydes (bases fortes) contenus dans l'eau.

Nous pouvons déduire que le taux d'oxydation de la matière organique est fort au dernier jour qu'en 1er jours et ceci peut être en relation avec la température et le degré d'écoulement des eaux.

2. Caractérisation de la silice par FT-IR

La pureté de la bio-silice qui a été isolée du sable et le type de groupes fonctionnels qu'elle contenait ont été étudiés plus en détail par l'analyse FTIR. La figure 9 présente la courbe FTIR obtenue à partir de l'échantillon.

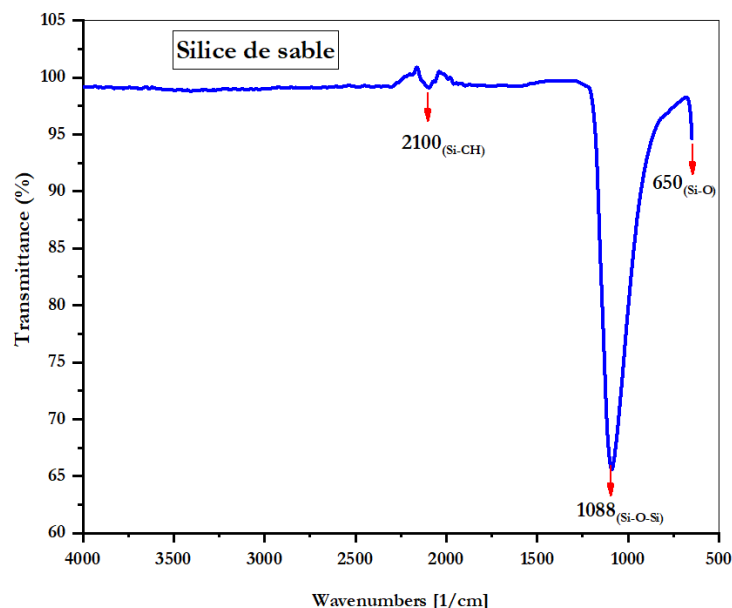


Figure V.9: Spectres FTIR de la silice du sable du désert algérien

À travers la courbe, trois pics sont visibles ;

- Premièrement, la présence d'un pic d'absorption à 2100 cm^{-1} , indiquant la présence d'un groupement Si-CH [13,14].
- Deuxièmement, montrant un spectre large et intense autour de la longueur d'onde de 1088 cm^{-1} ; cette bande est caractéristique de la vibration d'étirement anti-symétrique des groupes Si-O-Si [13,15].
- Troisièmement, les vibrations d'étirement des liaisons Si-O sont responsables des bandes à 650 cm^{-1} [14].
- L'absence de pics dans la région de $1850\text{ à }3100\text{ cm}^{-1}$ indique l'absence de groupe Si-C, confirmant l'absence de molécules organiques dans la bio-silice [16].

3. Le spectre d'adsorption en UV-visible de Bleu de Méthylène (BM):

Le Bleu de Méthylène est une matière toxique, cancérigène et non biodégradable, ce qui entraîne des risques graves pour la santé humaine et l'environnement. Par conséquent, il est nécessaire de développer une technologie efficace et respectueuse de l'environnement pour éliminer ce colorant toxique qui existe dans les eaux usées.

Parmi les différents procédés, la méthode d'adsorption est considérée comme la meilleure méthode pour éliminer les colorants industriels des eaux usées. [17,18]

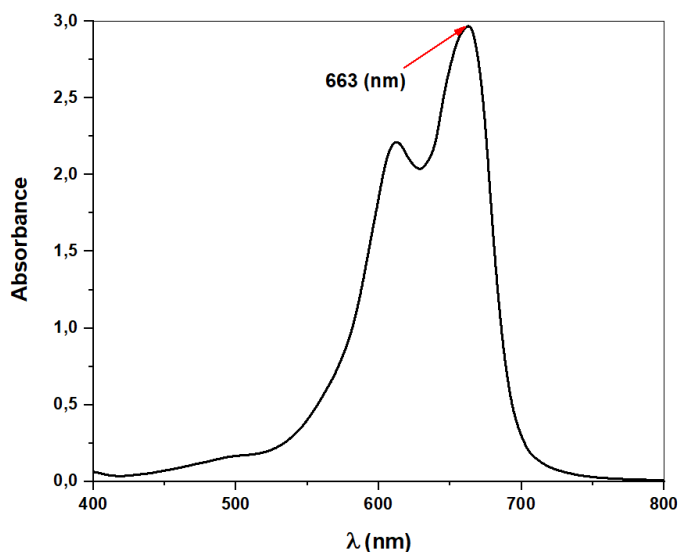


Figure V.10 : Spectre d’adsorption en UV-Vis de Bleu de Méthylène

Le spectre d’adsorption en UV-visible (Figure 10) du Bleu de Méthylène a été obtenu par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm, d’une solution de colorant à 100 mg.L^{-1} . Ce spectre montre bien la longueur d’onde du maximum d’adsorption du Bleu de Méthylène est 663 nm.

4. Adsorption du bleu de méthylène (BM)

Dans ce travail la silice joue un rôle d'agent d'élimination et de traitement pour les applications de traitement de l'eau. En outre, le méthylène bleu a été utilisé comme polluant organique pour évaluer l'activité photocatalytique de la silice sous irradiation aux rayons UV.

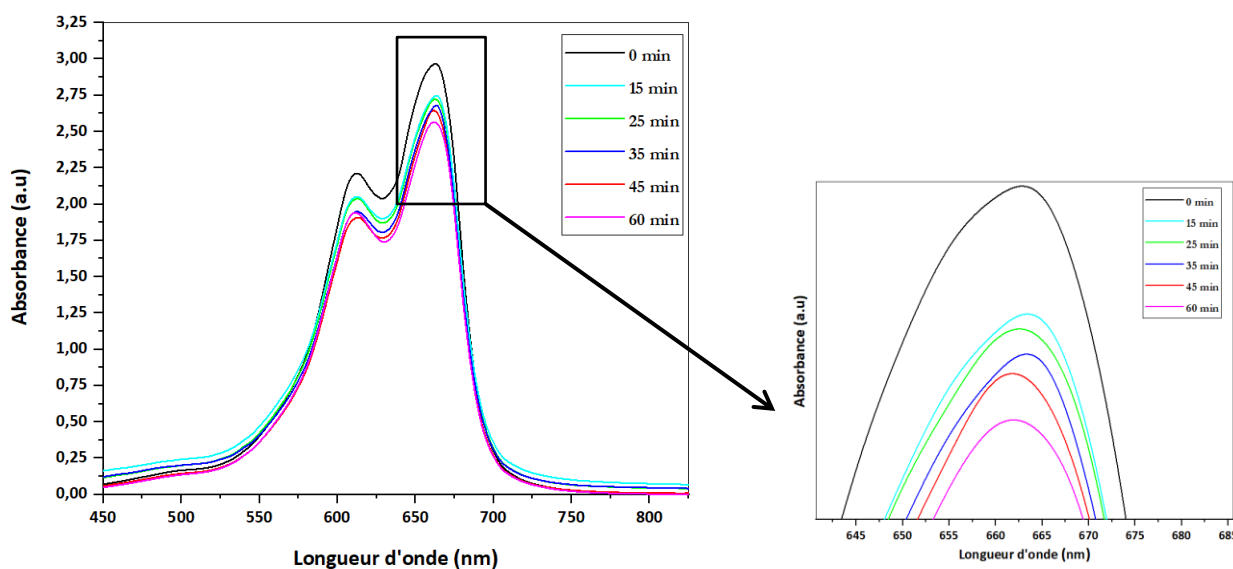


Figure V.11 : Spectre d’adsorption en UV-Vis montre l’effet de temps de la réaction de la silice sur l’adsorption du Bleu de Méthylène

Les propriétés de la silice devraient contribuer aux interactions avec Bleu de Méthylène. La figure 11 montre que la silice en 60 min a la capacité d'adsorption la plus élevée par rapport à 45 min, 35 min, 25 min et 15 min, c'est à dire que la Silice extraite adsorbe mieux le Bleu de Méthylène au cours du temps.

Les molécules de Bleu de Méthylène peuvent interagir avec la silice par covalence électrostatique et liaison hydrogène. Et les réactions de réticulation peuvent entraîner une meilleure capacité d'adsorption des polluants dangereux dans les eaux usées et une bonne résistance aux conditions extrêmes des milieux [17,18].

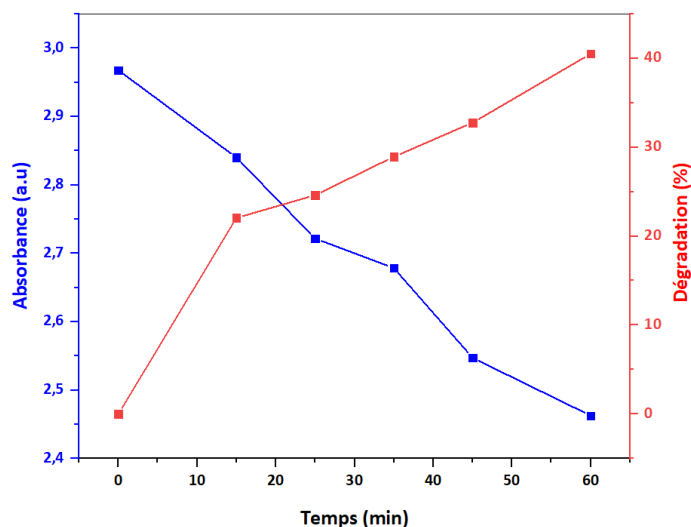


Figure V.12 : Courbe d'efficacité d'élimination (%) du colorant du bleu de méthylène étudié.

La spectroscopie UV-Vis est utilisée pour observer la stimulation (Figure 12). Une fois que la silice est introduite en tant que composant dans le mélange réactionnel, le colorant est réduit catalytiquement.

La silice préparée a atteint une bonne efficacité de dégradation du colorant de 40% en 60 min à une température de solution de 25°C et un pH de 7. En conclusion, la silice préparée dans ce travail a une efficacité moyenne d'élimination du colorant en 60 min.

Références

1. TAMRABET L. Contribution à l'étude de la valorisation des eaux usées en maraichage. Thèse de doctorat. Université Hadj Lakhdar, Batna, 2011.
2. TABET Mouna, Etude physico-chimique et microbiologique des eaux usées et évaluation du traitement d'épuration. Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2015.
3. EDDABRA R. Évaluation de la contamination bactériologique des eaux usées des stations d'épuration du grand Agadir : isolement, caractérisation moléculaire et antibioresistance des espèces du genre vibrio. Thèse Doctorat, université de Strasbourg, France, 2011.
4. KHERIFI Nadia ACHI Imene, Caractéristiques physico-chimiques d'un cours d'eau (cas de l'Oued Charef) dans la région de Guelma (Nord-est algérien). Mémoire de Master, Université 8 Mais 1945 Guelma, 2016.
5. MAAZI M.C., Eco-éthologie des anatidés hivernants dans la garaet de timerganine (w: d'oum el-bouaghi). Mémoire de magister, Université L'arbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, 2009.
6. Halimi S., Ressource et essai de gestion intégrée des eaux du bassin versant d'Oued Cherf/sadrata (Nord-Est Algérien). Mémoire de magister, Université Badji MokhtarAnnaba, 2008.
7. Habila S., Etude De L'impact Du Barrage Beni Haroun sur L'environnement : Effets Eco-Toxicologique. Mémoire de magister, Université De Jijel., 2008.
8. Chencheuni H., Diagnostic écologiques d'un site proposé ramsar : Chott de djendli (Batna – Algerie). Mémoire d'Ingénieur d'état, Unniversité Kasdi Merbah Ouargla,2007.
9. https://lda.lozere.fr/sites/default/files/upload/analyses_physico_chimiques_des_eaux_ok.pdf
10. Chaguer M., Analyse et spéciation des métaux dans un oued en zone minière cas de l'Oued Essouk. Thèse Doctorat, Université Constantine, 2013.
11. Alligui S et Kadem O., Contribution à l'étude de la qualité des eaux d'irrigation du barrage Foug El-Khenga sur Oued Charef (Wilaya de Souk Ahras). Mémoire d'ingénieur d'état, Université L'arbi Ben M'Hidi d'Oum El Bouaghi, 2011.
12. Amira W., Degré de contamination de l'eau de la mare redjla (taher) par les nitrates : détermination de la qualité physico-chimique et microbiologique de l'eau. Mémoire de magister. Université de Jijel, 2008.
13. Sharafudeen R, Al-Hashim JM, Al-Harbi MO, Al-Ajwad AI, Al-Waheed AA (2017) Preparation and characterization of precipitated silica using sodium silicate prepared from Saudi Arabian desert sand. *Silicon* 9: 917-922.
14. Bageru AB, Srivastava VC (2018) Biosilica preparation from abundantly available African biomass Teff (*Eragrostis tef*) straw ash by sol-gel method and its characterization. *Biomass Conversion and Biorefinery* 8: 971-978.
15. Costa JAS, Paranhos CM (2018) Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes. *Journal of Cleaner Production* 192: 688-697.
16. Tsamo C, Kidwang GD, Dahaina DC (2020) Removal of Rhodamine B from aqueous solution using silica extracted from rice husk. *SN Applied Sciences* 2: 1-13.
17. Amor, I. B., Hemmami, H., Laouini, S. E., Abdelaziz, A. G., & Barhoum, A. (2023). Influence of chitosan source and degree of deacetylation on antibacterial activity and adsorption of AZO dye from water. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.
18. Ben Amor, I., Hemmami, H., Laouini, S. E., Mahboub, M. S., & Barhoum, A. (2022). Sol-Gel Synthesis of ZnO Nanoparticles Using Different Chitosan Sources: Effects on Antibacterial Activity and Photocatalytic Degradation of AZO Dye. *Catalysts*, 12(12), 1611.

Conclusion générale

La pollution d'origine pétrolière est la plus dangereuse ; la santé des personnes et l'écosystème sont directement impactés. En conséquence, nous avons été choisis pour ce travail l'unité de traitement des effluents de la Raffinerie de Skikda (ETPII), où nous avons étudié les eaux usées industrielles chargées en polluants, en vue de les traiter et pour réduire les effets néfastes de ces polluants avant leur rejet dans le milieu marin. Plusieurs procédés de traitement des eaux usées, notamment physicochimiques, sont mis en œuvre, et aussi la technique de l'adsorption.

Ce travail avait plusieurs objectifs:

- Le premier objectif était porté sur l'étude et la vérification de l'efficacité des techniques utilisées dans le traitement des eaux industrielles par la raffinerie de Skikda;
 - ✓ Nous avons analysé la qualité physico-chimique des eaux usées épurées pour voir la possibilité d'utiliser cette eau à autre domaine importants.
 - ✓ La comparaison des valeurs obtenues après traitement aux normes nationales relatif aux rejets industriels.
- Le deuxième objectif est l'utilisation la silice comme biosorbant pour adsorber les polluants (colorants industriels : cas du bleu de méthylène); ou il a été étudié l'influence du temps de contact sur les processus d'adsorption du colorant (BM) sur le biosorbant préparé.

En effet, les résultats obtenus à cette recherche, nous ont permis de déduire les observations suivantes :

- Les résultats des paramètres physicochimiques ont montré que les échantillons d'eaux usées sont pollués par de nombreux micropolluants organiques et inorganiques.
- Les analyses physicochimiques effectuées au niveau du laboratoire de la raffinerie montrent que chaque jour, un certain changement dans les valeurs qui peut être dû au changement des effluents qui entrent dans l'unité.
- Les résultats d'analyses obtenus dans les eaux usées traitées répondent aux normes requises pour leur rejet dans le milieu naturel récepteur sans préjudice sanitaire et donc sans aucune nuisance pour l'environnement.
- La silice de sable a été utilisée comme biosorbant pour l'élimination du bleu de méthylène.
 - ✓ Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption est influencée par certains paramètres tels que le temps de contact.
 - ✓ Les résultats montrés aussi que la capacité d'adsorption augmente avec le temps.
 - ✓ Les paramètres expérimentaux optimaux pour l'adsorption du bleu de méthylène sont : pH initial (7), le temps de contact (60 min), la concentration initiale (100 mg L^{-1}) et la température ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Basant sur les résultats obtenus par la présente étude, nous pouvons conclure que la silice du sable est un biosorbant facilement disponible localement et à faible coût; ils peuvent être considérés comme un moyen rentable et un biosorbant potentiel pour l'élimination du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses.

Annexe

Conditions des courants

• Courants affluents

Description	Débit de Design
Courant No.1 Eaux usées huileuses (OWS)	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de pointe horaire : 464 m³/hr • Débit moyen horaire : 76.25 m³/hr • Quantité maximale journalière : 1830 m³/jour
Courant No.2 CRWS: Egoût des eaux pluviales contaminées (Condition de temps sec)	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de pointe horaire : 40 m³/hr • Débit moyen horaire : 3.33 m³/hr • Quantité maximale journalière : 80 m³/jour
Courant No.2 CRWS: Egoût des eaux pluviales contaminées (Condition de temps humide)	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de pointe horaire : 2768 m³/hr • Débit moyen horaire : 218 m³/hr • Quantité maximale journalière : 5230 m³/jour
Courant No.3 Effluents sanitaires	<ul style="list-style-type: none"> • Quantité maximale journalière (à partir d'ETP existant) : 240 m³/jour • Quantité maximale journalière (à partir du Projet Adaptation) : 15 m³/jour
Courant No.4 Effluents de dessaleur	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de pointe horaire : 174 m³/hr • Débit moyen horaire : 158.2 m³/hr • Quantité maximale journalière : 3797 m³/jour
Courant No.5 Eau acide dépouillée	<ul style="list-style-type: none"> • Débit moyen horaire : 50 m³/hr • Quantité maximale journalière : 1200 m³/jour
Courant No.6 Caustique épuisé	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de pointe horaire : 5.22 m³/hr • Débit moyen horaire : 5.22 m³/hr • Quantité maximale journalière : 6.75 m³/jour

• Courants d'afflux

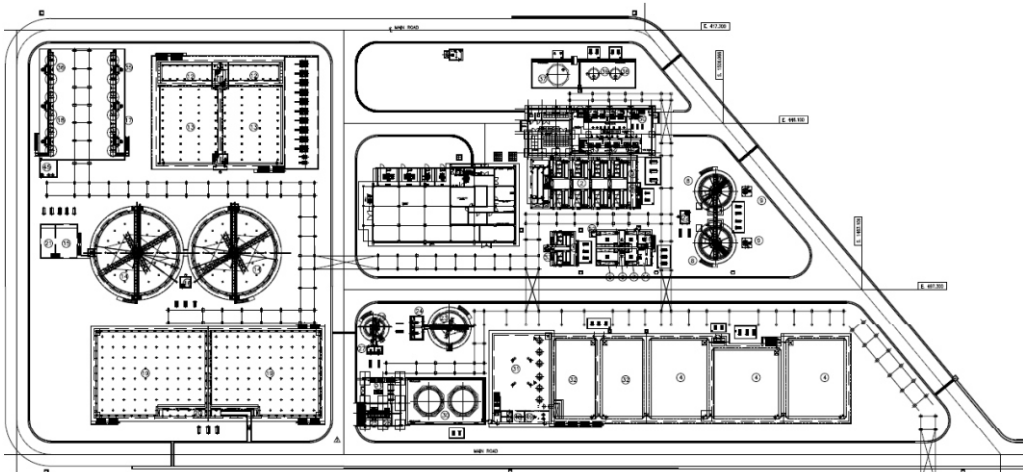
Description	Débit de Design
Courant No.7 Blowdown de chaudière	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de pointe horaire : 18 m³/hr • Débit moyen horaire : 15 m³/hr • Quantité maximale journalière : 360 m³/jour • pH : 8 – 9.8
Courant No.8 Effluents de régénération neutralisés de l'Usine de DM et CPU (Unité de polissage des condensats)	<ul style="list-style-type: none"> • Débit de pointe horaire : 330 m³/hr • Débit moyen horaire : 100 m³/hr • Quantité maximale journalière : 2400 m³/jour
Courant No.9 Blowdown de la Tour de refroidissement	<ul style="list-style-type: none"> • Débit moyen horaire : 340 m³/hr • Quantité maximale journalière : 8160 m³/jour • pH : 7.5 – 8.0 • TSS (Total Solides en suspension) : 30 mg/L • Temp. : 29 °C
Courant No.10 Effluents d'ETP existant	<ul style="list-style-type: none"> • Débit moyen horaire : 125 m³/hr • Quantité maximale journalière : 3000 m³/jour • Total Huile : 470 mg/L

• **Garantie de la qualité des effluents traités**

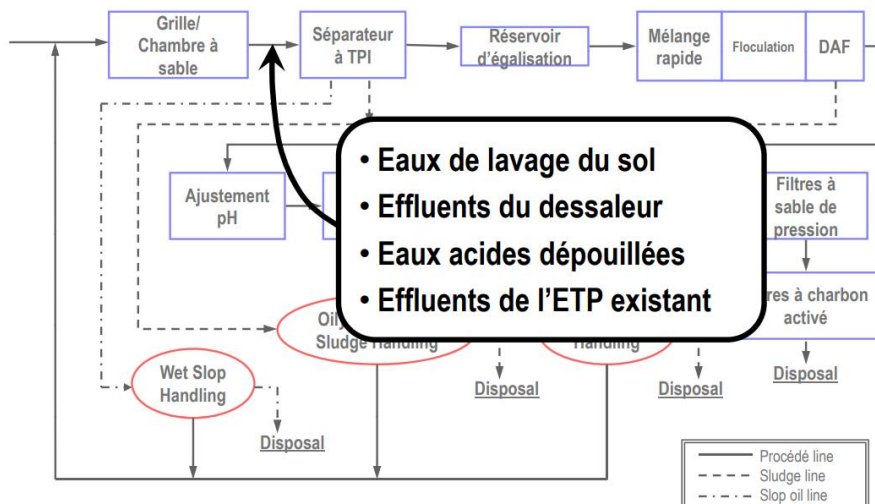
Débit: 10,800 m³/jour

Paramètre	Concentration	Limites
Huile libre	23 mg/L	10 mg/L comme Total Hydrocarbures
Huile émulsionnée	56 mg/L	
Total Solides en suspension	60 mg/L	35 mg/L
BOD ₅	320 mg/L	35 mg/L
COD	570 mg/L	120 mg/L
Total Sulfures	13 mg/L	N/A
Phénols	13 mg/L	0.3 mg/L comme indice de Phénol
Ammoniac	7 mg/L	30 mg/L comme TKN (Total Azote Kjeldahl)
pH	6.5 – 8.5	6.5 – 8.5

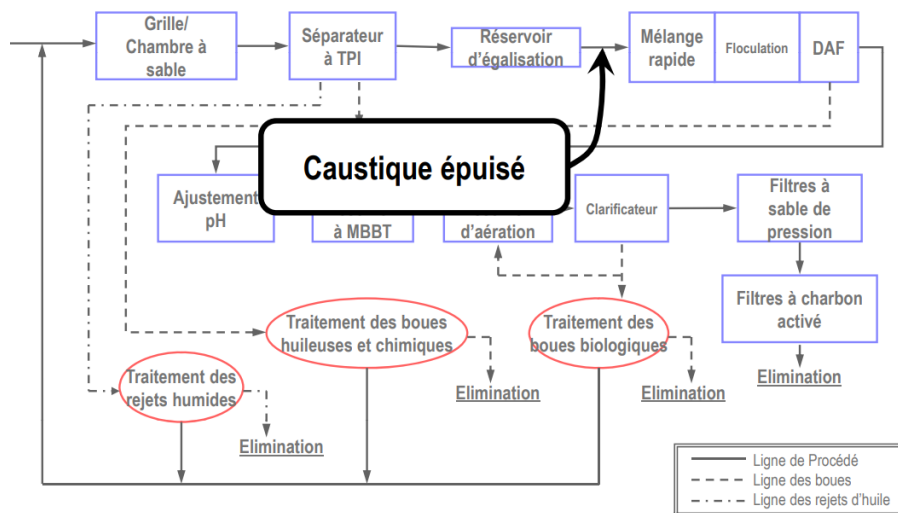
• **Plan d'implantation ETP**



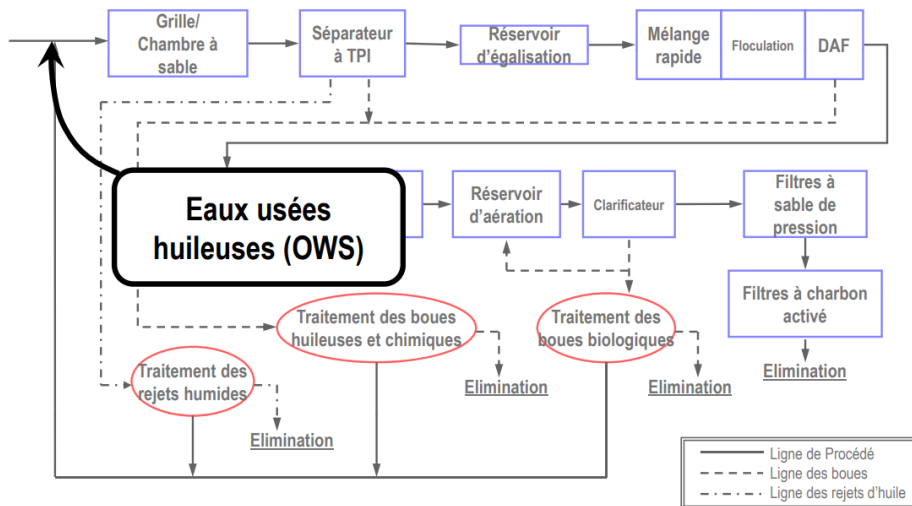
• **Points d'afflux des courants affluents**



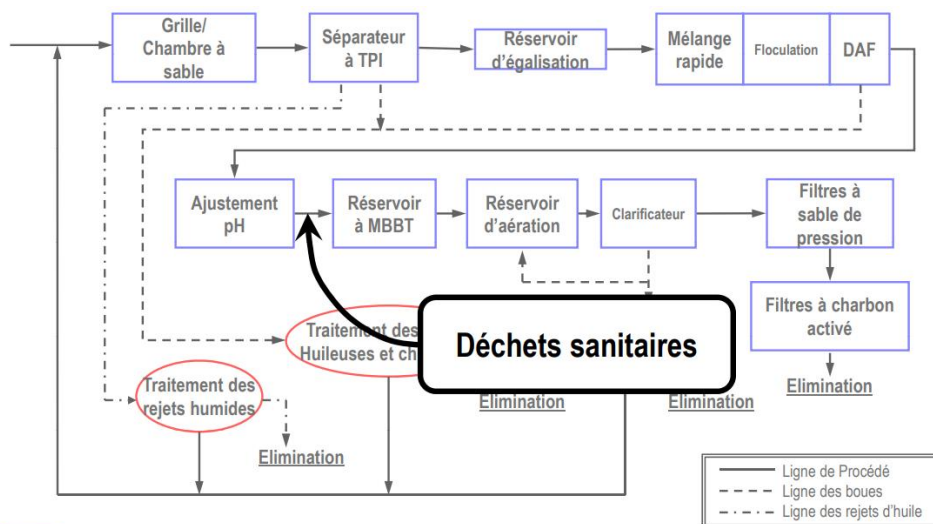
• **Points d'afflux des courants affluents**



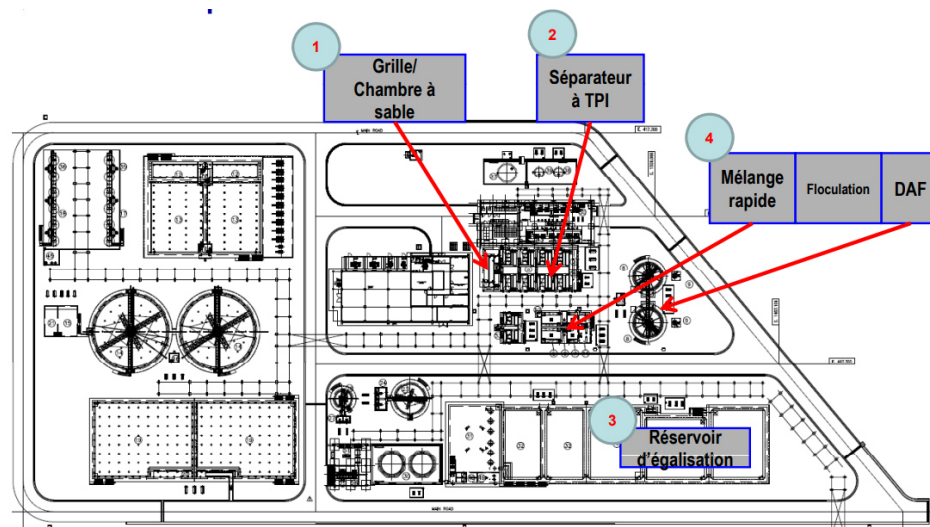
• **Points d'afflux des courants affluents**



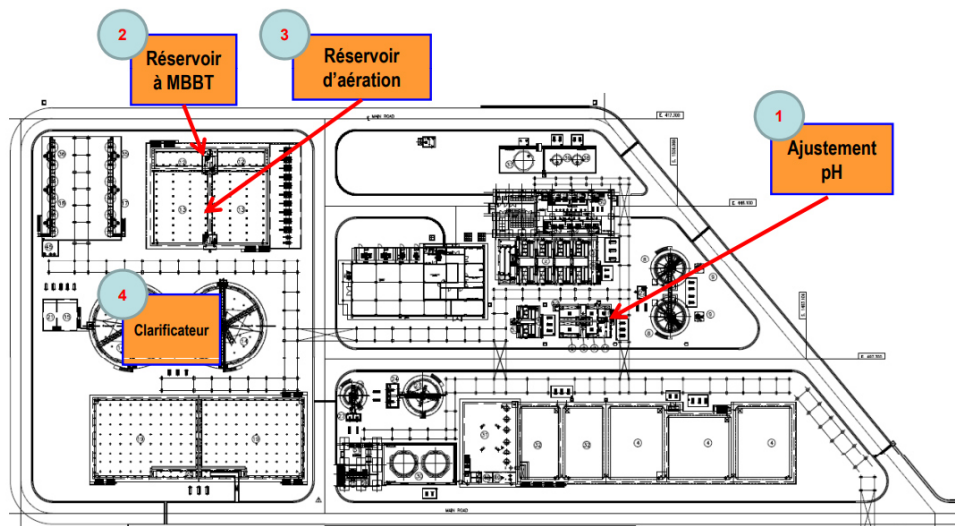
• **Points d'afflux des courants affluents**



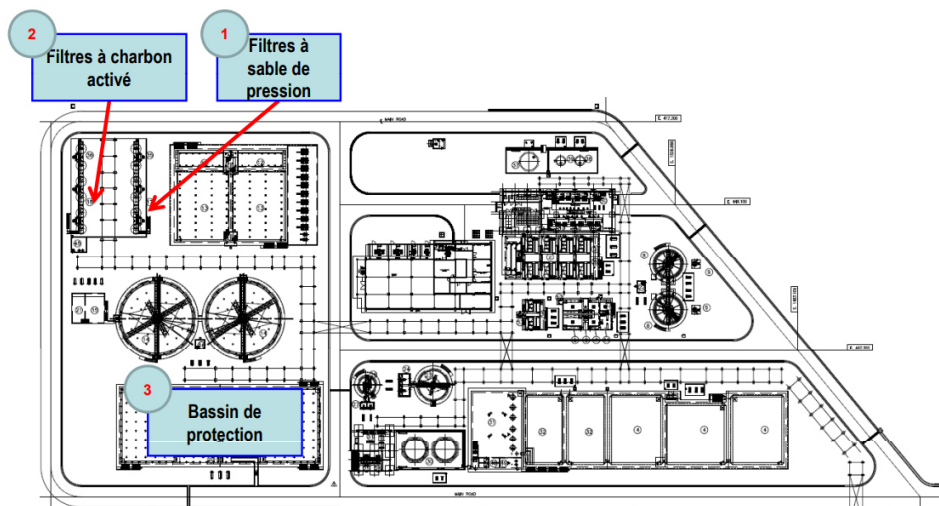
- **Traitement primaire**



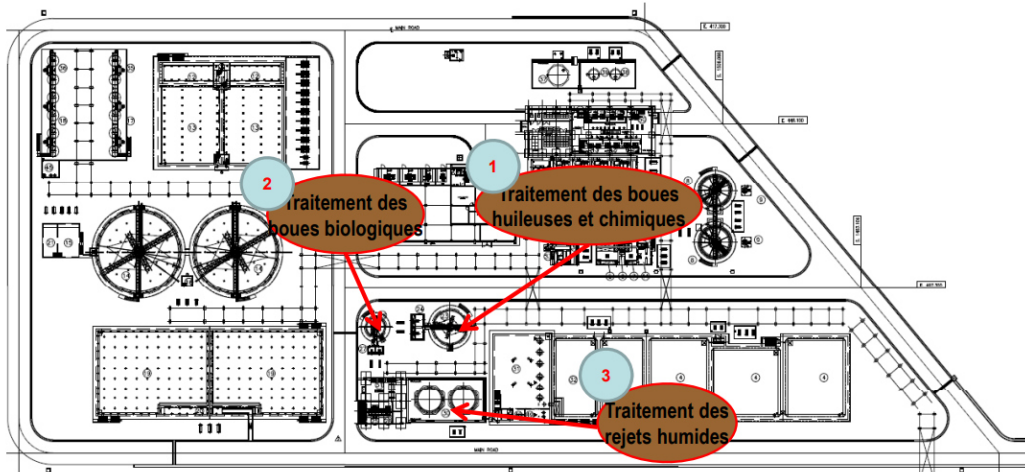
- **Traitement secondaire**



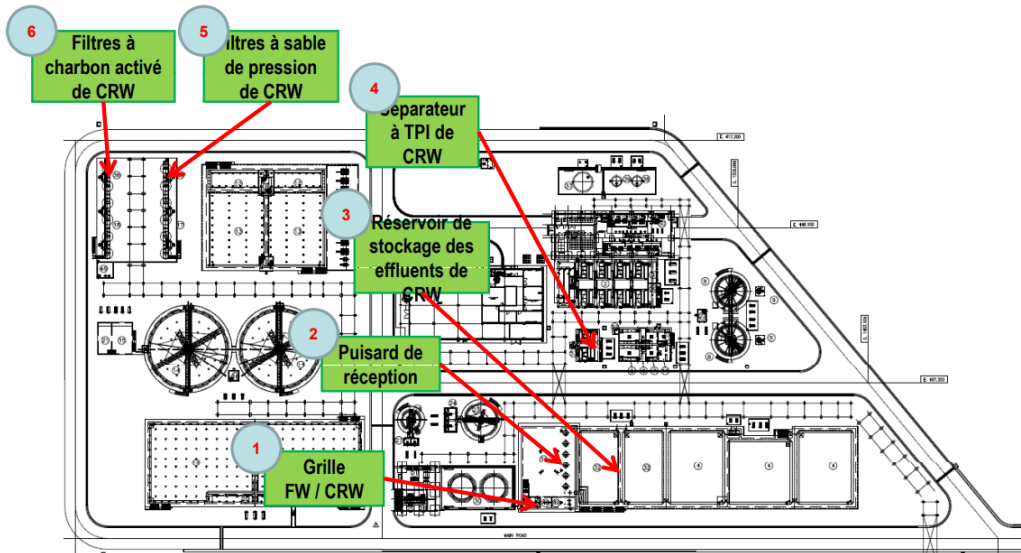
- **Traitement de polissage**



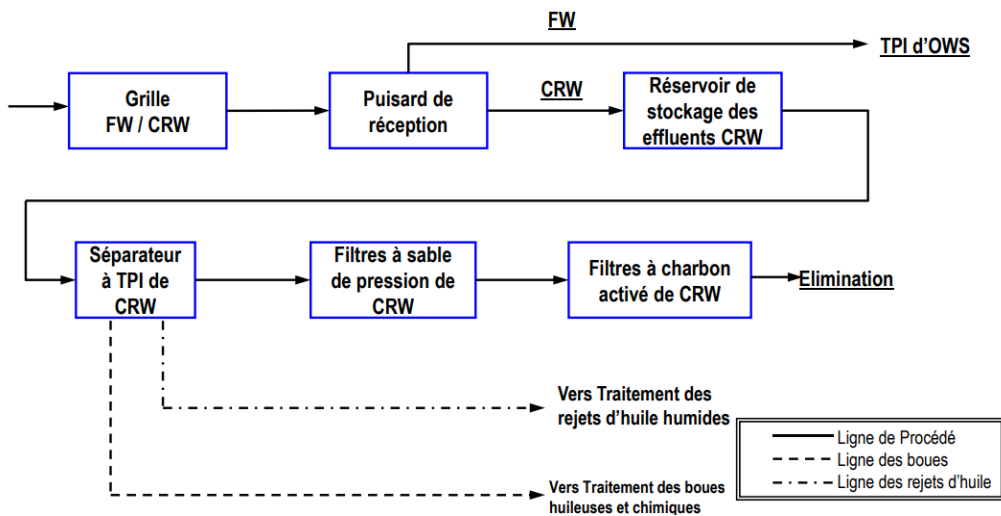
• **Traitement des rejets et des boues**



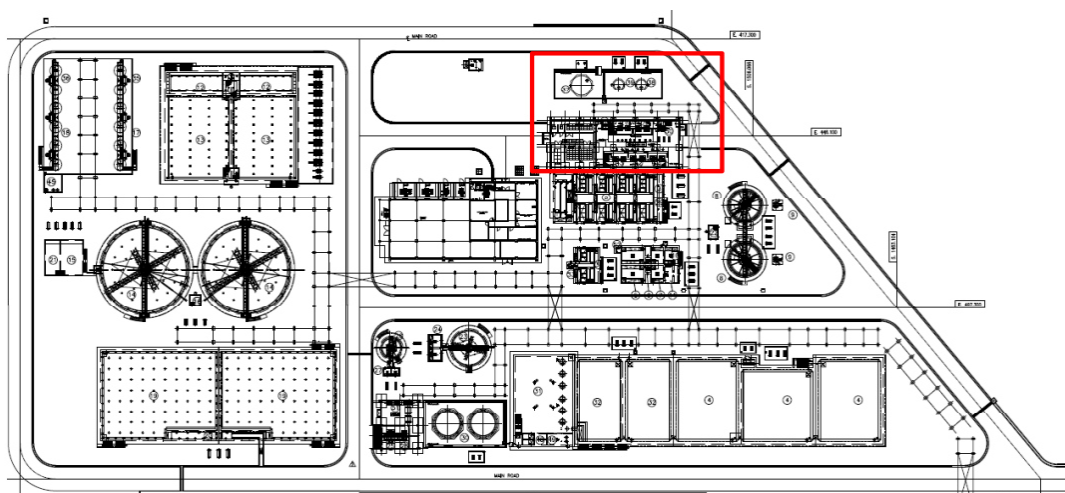
• **Chaîne de traitement de CRW (temps humide)**



• **Chaîne de traitement de CRW (temps Pluvieux)**



• **Traitement chimique**



Méthodes d'analyses des eaux industrielles

Détermination du pH (Méthode potentiométrique)

I Principe de la méthode : Détermination potentiométrique de la concentration des ions hydrogène dans l'eau.

II Appareillage :

- 1- PH mètre avec chaîne d'électrode en verre calomel.
- 2- Bêcher de 150 ml.

III Réactifs :

- 1- solution tampon à PH = 4

Peser 10,12 g de phtalate acide de potassium (KOOC. C₆H₄COOH) dissoute dans l'eau exempte de CO₂ et porter à un litre

- 2- solution tampon à PH = 6,9

Peser 3,39 g de KH₂ PO₄ plus 3,53 g de Na₂HPO₄. Préalablement sécher pendant 2H à 130 °C et compléter à un litre d'eau exempte de CO₂.

- 3- solution tampon à PH = 9,2

Peser 3,80 g de tétraborate de sodium. 10 H₂O (Na₂B₄O₇. 10 H₂O) et compléter à 1 litre avec l'eau exempte de CO₂.

IV Mode opératoire :

- 1- Tarer le PH mètre avec les solutions tampons (4, 7, 9)
- 2- Laver soigneusement les électrodes avec l'eau distillée.
- 3- Immerger les électrodes dans l'échantillon agité.
- 4- Lire la température de l'échantillon avec un thermomètre et la régler sur le compensateur de température sur PH mètre.

5- Effectuer la lecture du PH

V Remarques :

1- lors de la lecture du PH, les manipulations sont faites rapidement pour éviter l'absorption de CO₂.

2- Tenir les électrodes immergées dans l'eau distillée.

Détermination de la conductivité électrique

I Principe de la méthode : La conductivité électrique offerte d'une eau au passage du courant électrique est fonction directe de la concentration ionique de la solution. Sa détermination donne donc une mesure indirecte des substances dissoutes. Et cela se présente très bien pour un contrôle rapide du grade de pureté de l'eau.

II Appareillage :

- Conductimètre avec électrodes et thermomètre.
- Bêcher de 250 ml.

III Mode opératoire :

- Laver soigneusement les électrodes, et plonger dans l'échantillon, agité.
- Lire la température de l'échantillon et la fixer sur le compensateur du conductimètre.
- Sélectionner la range avec le bouton approprié.
- Lire la conductivité sur l'échelle.

Le résultat est exprimé en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou $\text{M}\Omega/\text{cm}$.

IV Réactifs :

Solutions d'étalonnage de l'appareil. Le sel de KCL doit être préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures

- solution standard à 0,1 N = 7,4365 gf de KCL compléter à 1 litre avec H₂O pure, solution A
- solution standard à 0,01 N = prendre 100 ml de la solution A et diluer à 1000 ml solution B
- solution standard à 0,001 N = prendre 100 ml de la solution B et diluer à 1000 ml solution C

Solution	Température °C	Conductivité spécifique $\mu\text{S}/\text{cm}$
A	0	7138
	18	11167
	25	12856
B	0	773,6
	18	1220,5
	25	1408,8
C	25	146,93

Détermination de l'alcalinité TA ET TAC

I Principe de la méthode : Titrage avec un accident fort, avant en présence de pbénolphtalène, s'appelle TA ou alcalinité P ; Puis en présence de méthyl-orange, s'appelle TAC ou alcalinité M.

II Appareillage :

- Burette de 10 ml division 1/20
- Cylindre gradué de 100 ml
- Matra jaugé de 300 ml.

III Réactifs :

- Acide sulfurique à N/10.
- Phénolphtalène indicateur solution à 1 % dans l'alcool éthylique à 95 %.
- L'indicateur mixte : 0,02 g de méthyl-rouge + 0,1 g de vert bromocresole dans 100 ml d'alcool éthylique à 95%

IV Mode opératoire :

- 1) TA = prélever 100 ml d'échantillon dans le matra jaugé de 300 ml, ajouter 4 à 5 gouttes de phénolphtalène et tirer avec H_2SO_4 ou HCL à N/10 jusqu'à la disparition de la couleur rouge (valeur P).
- 2) TAC = à la solution précédente, ajouter 4-5 gouttes d'indicateur mixte et tirer avec le même acide à N/10 jusqu'au virage de la couleur bleu au rose (valeur M).

V Calcul :

TA exprime en ppm de $CaCO_3 = A.X.50$; TAC exprime en ppm $CaCO_3 = B.X.50$ d'où

A = ml d'acide à N/10 utilisé pour le titrage phénolphtalène.

B = somme des valeurs en ml d'acide à N/10 utilisé dans les deux titrages.

VI Remarques :

- TA = titre alcalimétrique : correspond à la somme des hydroxyde + La moitié des carbonates.
- TAC = titre alcalimétrique complet : correspond à la somme des hydroxydes des carbonates et bicarbonates.
- La formule générale de calcul = $\frac{A(B) \times N \text{ acide} \times 50}{V \text{ d'échant.}} \times 1000 = \text{ppm de } CaCO_3$
- L'alcalinité peut être déterminée au moyen d'un potentiomètre TA à PH = 8,35 ; TAC à PH = 4,30
- L'alcalinité peut être exprimée en degrés français $1^\circ F = 10 \text{ mg/1 de } CaCO_3 = 0,2 \text{ meq/1} = 0,1 \text{ mol/1}$
- Si l'alcalinité est basse, on peut utiliser un acide à la concentration N/20 ou N/50.

Détermination du calcium et du magnésium (Ca et Mg)

Détermination du Calcium :

I Principe de la méthode : Quand l'EDTA est ajouté à l'eau contenant du Ca^{2+} et Mg^{2+} , il se combine premièrement avec le Ca^{2+} , ce dernier peut être déterminé directement avec l'EDTA après avoir porté le PH à 12-13, dans ce cas le Mg^{2+} se précipite ; on utilise le mourexide comme indicateur capable de se combiner avec le calcium. Le mourexide (purpurate d'ammonium) est un indicateur qui en présence de l'ion Ca^{2+} se colore en rose, mais vire au violet : quand la quantité de l'EDTA est suffisante pour compléter tout le Ca^{2+} .

II Précision de la méthode :

Sur un échantillon contenant 120 ppm de Ca et 75 ppm de Mg, l'erreur maximum admise est ± 1 ppm

III Réactifs :

- 1 - Solution d'hydrate sodique 1N : 40 g de NaOH dissoute à 1000
- 2 - Mélange d'indicateur au mourexide : 0,2 gr avec 100 gr de NaCl solide (ou K_2SO_4), et moule le mélange jusqu'à 40 - 50 mesh.
- 3 - Solution à 0,01 M d'EDTA (voir dureté totale).

IV Mode opératoire :

- 1 - A cause de l'élévation de la valeur du PH utilisée dans cette méthode, il est nécessaire de titrer immédiatement après l'ajout de l'alcali.
- 2 - Prélever 100 ml d'échantillon ou une partie aliquote mineure dilué à 100 ml de tel façon que le Ca^{2+} sera d'environ 5-10 mg.
- 3 - Ajouter 2 ml de solution 1 N de NaOH.

Agiter et ajouter une pincée du mélange de l'indicateur et titrer avec l'EDTA en agitant continuellement jusqu'au virage bleu.

V Calcul :

- ppm de $CaCO_3 = \frac{A \times 1.000 \times F}{v}$
- ppm de $Ca^{2+} = \frac{A \times 400.4 \times F}{v}$

A = ml d'EDTA utilisés lors du titrage ; F = mg de $CaCO_3$ correspondant à 1 ml d'EDTA ; V = volume en ml d'échantillon pour V = 100 ml et EDTA à 0,01 M on a : ppm de $CaCO_3 = A \times 10$

Détermination du magnésium :

Principe de la méthode: par différence entre la dureté totale et la dureté du calcium de cette manière, on obtient la dureté du Mg^{2+} exprimée en ppm de $CaCO_3$. Dureté de Mg^{2+} en ppm de $CaCO_3 = \text{dureté} - \text{dureté de } Ca^{2+}$.

Détermination des chlorures (Cl)

I Résumé : Lorsque le thiocyanate mercurique et l'alun de fer et d'ammonium sont ajoutés à l'eau contenant du chlore, celui-ci se déplace ; le thiocyanate réagit à son tour avec le fer ferrique de l'alun pour donner une teinte orange - clair. On mesure l'absorption de la couleur. Cette couleur est valable pour des teneurs de 0,025 à 0,25 mg, avec une précision de ± 10 à $+2$ %.

II Appareillage :

- Spectrophotomètre cellule de 20 mm
- Eprovettes graduées de 50 ml avec bouchon.
- Pipettes. La verrerie utilisée doit être séchée obligatoirement.

III Réactifs :

- Eau exempte de chlore.
-

Annexes

- Solution d'alun de fer (ferrique).

Préparer d'abord une solution d'acide nitrique à 6 N : verser 355 ml d'acide nitrique dans l'eau, refroidir à la température ambiante, et ajuster à 1.000 ml avec l'eau.

Dans cette solution nitrique, dissoudre 60 gr. d'alun de fer ammonium; si la solution est trouble filtrer.

- Solution de thiocyanate mercurique dans l'alcool

Dissoudre 1,5 gr de thiocyanate mercurique $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, dans 500 ml d'alcool éthylique à 95 %.

- Solution standard de chlorure.

Faire chauffer du Na C1 à 500 - 600 °C pendant 40 à 50 minutes et faire refroidir dans un dessiccateur à H_2SO_4 .

Peser 0,824 gr de Na C1 (à base 100 % de NaC1) amené à 1 litre avec l'eau déminée.

1 ml de la solution-----0,5 mg de C1-

- Solution de travail B.

Prendre 10 ml de la solution A, et compléter à 1 litre. 1 ml de la solution B----- 0,005 mg de C1

IV Courbe d'étalonnage :

- Dans 6 cylindres de 50 ml prélever 0-1-2-3-4-5-10 ml de la solution B qui correspond à 0,005-0,01, 0,015-0,025-0,050 mg, de C, compléter le volume à 50 ml.

- Ajouter 10 ml de la solution d'alun de fer

- Ajouter 5 ml de la solution de thiocyanate mercurique, agiter.

- Laisser reposer 10 minutes à la température 20 °C.

- Lire au spectrophotomètre à la longueur d'onde 460 mm et cellule de 20 mm en comparant avec le blanc.

V Mode opératoire :

- Prélever 50 ml d'échantillon dans l'éprouvette.

- Ajouter 10 ml de solution d'alun de fer.

- Ajouter 5 ml de la solution de thiocyanate mercurique, agiter.

- Laisser reposer 10 minutes à la température 20 °C.

- Lire au spectrophotomètre d'une longueur d'onde 460 mm et cellule de 20 mm.

VI Calcul:

$$C1 - (\text{ppm}) = \frac{A \times 1.000}{V}$$

V

A = C1- (en mg) obtenu à partir de la courbe d'étalonnage. V = volume d'échantillon en ml.

Détermination des phosphates (PO_4^{-3})

Méthode au chlorure stanneux :

I Principe : Dans cette méthode les ions PO_4^{-3} sont mesurés par réduction des hétéropoly-mères par Sn Cl_2 en ajoutant un excès de molybdate d'ammonium pour développer du bleu de molybdène en mesurant l'absorption. Il est possible de mesurer de 0,002 à 0,15 mg et plus : la précision est de ± 10 à ± 2 %.

II Appareillage :

- Spectrophotomètre avec cellules de 40 mm.
- Pipettes.

III Réactifs :

- Solution de molybdate d'ammonium.

Dissoudre 15 gr de molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{M}_07 \text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$ dans 150 ml d'eau environ, ajouter à une solution d'acide sulfurique préparée en versant 182 ml de H_2SO_4 dans l'eau et en diluant à 800 ml en remuant et finalement diluer à 1 litre avec de l'eau.

- Solution de chlorure stanneux.

Dissoudre 2 gr de chlorure stanneux $(\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ dans 10 ml d'acide chlorhydrique, diluer à l'eau à 100 ml et ajouter un peu d'étain, placer la solution dans un flacon brun, qu'on conservera à l'obscurité et un froid - $\text{H}_2 \text{SO}_4$ conc- HNO_3 conc- Na OH à 1 N - H_2SO_4 à 1N.

- Solution standard d'ions PO_4^{-3}

Peser 7,165 gr de phosphate monopotassique $(\text{KH}_2 \text{PO}_4)$ séché à 110 °C dissoudre dans l'eau, traverser dans une fiole volumétrique d'un litre et diluer à 1L (1 ml de solution A----5 mg de PO_4^{-3})

Transvaser 10 ml de cette solution A dans une fiole d'un litre.

1 ml de cette solution B-----0,05 mg de PO_4^{-3} .

IV Mode opératoire :

- Placer 50 ml d'échantillon dans une fiole 100 ml, ajuster 1 ml d' H_2SO_4 concentré et 5 ml de HNO_3 concentré.
- Chauffer l'échantillon à un volume d'un ml, ajouter 5 ml d' H_2O et continuer l'évaporation jusqu'à Disparition des fumées de HNO_3 .
- Refroidir et porter le volume à 20 ml avec H_2O , ajouter une goutte de phénol phtalène et porter à une couleur rose avec NaOH ; neutraliser la solution avec H_2SO_4 . Transférer la solution neutre dans un cylindre de 100 ml (filtrer la solution dans le cas de trouble ou de substances en suspension) et porter le volume à 100 ml avec H_2O .
- Détermination colorimétrique.

Ajouter dans le cylindre de 100 ml, en mélangeant 4 ml de la solution molybdique et 0,5 ml (10 gouttes) de chlorure stanneux concentré.

- Mesure de la couleur. Laisser reposer 10 minutes, après mesurer la couleur avec des cellules de 40 mm a une longueur d'onde 690 nm.

V préparation de la courbe d'étalonnage :

Prendre 8 matras gradués de 100 ml, on prélève respectivement 0 /0,5/1/1,5/2/3/5/10 ml correspondant à 0 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 - 5 ppm de PO_4^{-3} et porter à 100 ml avec l'eau et suivre à partir du point.

VI Calcul :

Lire sur la courbe d'étalonnage la concentration en ppm.

Détermination De La Demande Chimique En Oxygène (DCO)

Méthode au permanganate de potassium

L'oxydation chimique des matières organiques et des substances oxydables est effectuée par le permanganate de potassium à chaud ou à froid. Suivant l'acidité du milieu et la température, l'oxydation est plus au moins énergique. Ce test conventionnel permet d'apprécier la teneur en matières organiques en même temps que la présence d'autres substances réductrices. La réglementation française ne fait que de la méthode a froid.

Méthode a froid:

I Principe: L'eau est laissée en contact avec un volume connu d'une solution de permanganate de potassium titrée. L'excès de permanganate est dose au bout de 4 heures.

II Réactifs

- Solution de permanganate de potassium N/80 1 ml de cette solution correspond à 0,1 mg d'oxygène.
- Solution de sulfate de fer et d'ammonium à 25 g / l
- Solution d'acide sulfurique au ½ en volume.

Mode opératoire :

Introduire dans un enlenmer, 50 ml d'eau à analyser 5 ml de solution d'acide sulfurique au ½ puis 50 ml de solution de permanganate de potassium N/80. Abandonner le flacon pendant 04 heures à la température ambiante du laboratoire. Décolorer ensuite par 10 ml de solution de sulfate de fer et d'ammonium. Titrer ensuite l'excès à l'aide de la solution de permanganate N/80. Déterminer par calcul la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des matières réductrices contenues dans un 1L d'eau traité.

Remarque :

- Un excès de permanganate de potassium est indispensable pendant les 04 heures de la réaction.
 - Une grande quantité de nitrite nuit à l'essai.
 - Ce test conduit à une oxydation modérée de la matière organique dont les résultats peuvent se rapprocher de la DBO_5 . Il pourra mettre en évidence une défaillance de celle-ci en présence des phénomènes inhibiteurs.
 - Certaines normes étrangères prescrivent des mesures d'oxydabilité au bout de 03 minutes à froid, 30 minutes à chaud. « L'incubation test » correspond à la mesure de l'oxygène emprunté au permanganate de potassium après 07 jours à 30°C.
-

Résumé

La pollution des eaux issues des rejets industriels est un sérieux problème et la plus dangereuse, car elle provoque des effets nocifs directement sur l'environnement et sur la santé humaine. En conséquence, durant les deux dernières décennies, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la préparation de certains bio-adsorbants parce que ces biosorbants disponibles, avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques. Dans ce travail, nous avons étudié les eaux usées industrielles (Raffinerie de Skikda (ETPII)) chargées en polluants, en vue de les traiter et pour réduire les effets néfastes de ces polluants avant leur rejet dans le milieu marin. Et nous nous sommes proposé de tester un biosorbant à base la silice de sable du sud Algérien pour éliminer le colorant du Bleu de Méthylène qui exister dans les eaux usées traitées.

Les résultats d'analyses obtenus dans les eaux usées traitées répondent aux normes requises pour leur rejet dans le milieu naturel récepteur sans préjudice sanitaire et donc sans aucune nuisance pour l'environnement. Basant sur les résultats obtenus par la présente étude, nous pouvons conclure que la silice du sable est un biosorbant facilement disponible localement et à faible coût; ils peuvent être considérés comme un moyen rentable et un biosorbant potentiel pour l'élimination du bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses.

ملخص

يعتبر تلوث المياه من التصريفات الصناعية مشكلة خطيرة وأخطرها ، لأنه يتسبب في آثار ضارة مباشرة على البيئة وعلى صحة الإنسان. وبالتالي ، خلال العقدين الماضيين ، ركز العديد من الباحثين على تحضير بعض الممترات الحيوية لأن هذه المواد الماصة الحيوية المتاحة ، بتكلفة منخفضة للغاية ، أثبتت فعاليتها ضد الجزيئات العضوية. درسنا في هذا العمل مياه الصرف الصناعي (مصفاة سكيكدة (ETPII)) المليئة بالملوثات وذلك لمعالجتها وتقليل الآثار الضارة لهذه الملوثات قبل تصريفها في البيئة البحرية. واقترحنا اختبار مادة ماصة حيوية تعتمد على رمل السيليكا من جنوب الجزائر للتخلص من صبغة الميثيلين الأزرق الموجودة في مياه الصرف الصحي المعالجة.

نتائج التحليلات التي تم الحصول عليها في مياه الصرف الصحي المعالجة تلي المعايير المطلوبة لتصريفها في البيئة الطبيعية المستقبلية دون الإضرار بالصحة وبالتالي دون أي ضرر على البيئة. بناءً على النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه الدراسة ، يمكننا أن نستنتج أن رمل السيليكا هي مادة ماصة بيولوجية متاحة بسهولة محليًا وبتكلفة منخفضة ؛ يمكن اعتبارها وسيلة فعالة من حيث التكلفة وامتصاص حيوي محتمل لإزالة الميثيلين الأزرق من المحاليل المائية.

Abstract

Water pollution resulting from industrial discharges is the most serious and dangerous problem because it has immediate negative effects on the environment and human health. Consequently, during the last two decades, many studies have focused on the creation of specific bio-adsorbents, as these cheap biosorbents have proven successful against organic molecules. In this study, we analyzed polluted industrial wastewater (Skikda Refinery (ETPII)) in order to treat and minimize the harmful impacts of these pollutants prior to their release into the marine environment. In addition, we proposed testing a biosorbent comprised of silica sand from southern Algeria to eradicate Methylene Blue from treated wastewater.

The results of analyses carried out on treated wastewater meet the standards required for its discharge into the recipient's natural environment without risking human health and, consequently, without harming the environment. On the basis of the results of the present study, it can be concluded that sand silica is a biosorbent that is locally accessible and cheap; it can be considered a cost-effective method and a potential biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions.