



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



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **industries pétrochimique**

Spécialité : **Génie du raffinage**

Présenté par : **Msaboue Mohamed Limam foyle**

Merragueb abderrahime khelifa

Thème

Traitement des effluents de l'industrie pétrolière par procédé membranaire.

Soutenu le,

Devant le Jury :

Mme. H. BERDAA	Présidente	MAA	U-Tissemsilt
Mr. M. AISSAT	Examineur	MAA	U-Tissemsilt
Dr .S. HAID	Examineur	MCB	U-Tissemsilt
Mr. A. CHOUGUI	Encadrant	MCA	U-Tiaret
Mr. A CHEMRAK	Co-encadrant	MCB	U-Tissemsilt

Année universitaire : 2021-2022

ملخص.

إن خصائص ومعالجة النفايات السائلة المنزلية معروفة جيداً ، وكذلك التصريفات الصناعية ، والتي تشكل مصدر مشاكل كبيرة بسبب تنوعها وتكوينها. و بالتالي يمكن القول أنه يجب تطبيق معالجة خاصة لكل فئة من فئات النفايات السائلة الصناعية. يهدف هذا العمل إلى توضيح أهمية العمليات الغشائية للتخلص من الملوثات السائلة، وبالتالي فهي مسألة تطوير أغشية أنبوبية مختلفة، تعتمد على الطين المحلي، وتستخدم لمعالجة النفايات السائلة.

الكلمات المفتاحية: غشاء ، ترشيح ، تدفق ، تخفيف

Résumé

Autant les caractéristiques et le traitement des effluents domestiques sont bien connues, autant les rejets industriels posent de gros problèmes de par leur diversité et leur composition. On peut dire ainsi que pour chaque catégorie d'effluents industriels un traitement particulier doit être appliqué. L'objectif de Ce travail vise à démontrer l'intérêt des processus membranaires pour l'élimination des polluants liquides, Il s'agit donc de mettre aux point différentes membranes tubulaires, à base d'argile locale, utilisées pour le traitement des effluents liquides.

Mots clés : membrane, filtration, flux, abattement.

Abstract

As much as the characteristics and treatment of domestic effluents are well known, industrial discharges pose major problems due to their diversity and composition. It can thus be said that for each category of industrial effluents a particular treatment must be applied. The objective of this work aims to demonstrate the interest of membrane processes for the elimination of liquid pollutants. It is therefore a question of developing various tubular membranes, based on local clay, used for the treatment of liquid effluents.

Keywords: membrane, filtration, flux, abattement.

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

*Nous tenions à remercier M^r **A. CHOUGUI**, de nous avoir proposé ce sujet et dirigé durant sa réalisation. Nous tenions à lui exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.*

Nous adressons sincère remerciement aux membres de jury
Mr .S. HAID , **Mr M. AISSAT** , **Mme. H. BERDAA** et
Mr. A.CHEMRAK

Notre reconnaissance va également à tous les enseignants, de l'université de tissemsilt ,pour l'honneur qu'il nous out fait en acceptant d'évaluer ce travail et d'examiner .

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis, qui nous ont toujours en encouragés.

Dédicace

Je dédie ce projet :

A ma chère mère,

A mon cher père,

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me
soutenir*

et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères

A ma chère sœur

*Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes
études.*

A mes amis

Qui je souhaite une bonne santé.

Rahim

Dédicace

Je dédie ce projet :

A ma chère mère,

A mon cher père,

*Qui n'ont jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me
soutenir*

et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

A mes frères ,

A ma chère sœur,

*Pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux tout au long de mes
études.*

A mes amis

Qui je souhaite une bonne santé.

Limam

Sommaire :

RESUME

REMERCIEMENT

DEDICACE

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

NOMENCLATURE

Introduction générale 12

Chapitre I

Généralités sur les procédés membranaires

I.1	Introduction.....	16
I.2	Définition d'une membrane.....	16
I.3	Classification des membranes	17
I.3.1	Selon leur nature chimique.....	17
I.3.2	Classification d'après le mécanisme de séparation.....	17
I.3.3	Classification d'après la morphologie	18
I.4	Caractéristiques des membranes.....	19
I.4.1	Sélectivité d'une membrane.....	19
I.4.2	Seuil de coupure (SC)	20
I.4.3	Perméabilité d'une membrane (A)	21
I.5	Les Procédés Traditionnels De Séparation En Milieu Liquide.....	22
I.6	Les Procédés baro-membranaires MF, UF et OI.....	24
I.7	Principes de mise en œuvre des membranes	24
I.7.1	Écoulement frontal.....	24
I.7.2	Écoulement tangentiel	26
I.7.2.1	Mécanisme de transport dans les canaux d'écoulement tangentiel.....	27
I.7.2.2	Polarisation de la concentration.....	28
I.8	Le colmatage des membranes.....	29

Chapitre II

GENERALITE SUR LES EFFLUENTS LIQUIDES

II.1	Introduction	32
II.2	Pollutions de l'eau	32

II.2.1 Domestique.....	32
II.2.2 Agricole.....	32
II.2.3 Industrielle.....	33
II.3 Les eaux usées industrielles.....	33
II.3.1 Les différents types d'eaux usées industrielles	33
II.4 Les eaux huileuses	34
II.4.1 Définition des eaux huileuses	34
II.4.2 Les eaux huileuses pétrolières	35
II.4.2.1 Caractérisation des eaux huileuse pétrolières	35
1 Paramètres Organoleptiques.....	35
2 Paramètres Physiques-chimiques	35
II.4.3 L'impact des eaux huileuses	36
II.4.4 Normes de rejet.....	37
II.5 HYDROCARBURES PETROLIERS	37
II.5.1 Définition.....	37
II.5.2 Classification	37
II.5.2.1 Hydrocarbures saturés.....	38
II.5.2.2 Hydrocarbures aromatiques.....	38
II.5.3 METHODES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PETROLIERS	39
II.5.3.1 Traitement primaire : décantation.....	40
II.5.3.2 Bassin tampon.....	41
II.5.3.3 Traitement secondaire : rupture des émulsions.....	41
II.5.4 Eaux pluviales huileuses.....	43
II.5.5 Traitement biologique.....	44
II.5.6 Bioréacteur à membrane(BRM).....	45
II.5.7 Impacts du rejet d'effluents pétroliers non traitées.....	46

Chapitre III

Matériels et Méthodes

III.1.1 Elaboration des membranes inorganiques	50
III.1.2 Analyse physico-chimique.....	52
III.1.2.1 Détermination de la teneur en Hydrocarbure HC.....	53

III.2.2 Mesure de la quantité des matières en suspension (MES)	53
III.1.2.3 Mesure de Potentiel d'hydrogène (pH)	54

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Caractérisation des membrane inorganiques.....	57
IV.1 .1 Analyse thermique (ATG-DSC)	57
IV.1 .2 Diffraction des rayons X.....	58
IV.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	59
IV.1.4 Etude de la perméabilité des membranes	60
IV.1.5 Flux de perméat.....	61
IV.2 Filtration des effluents liquide	62
Conclusion	66
Références bibliographiques	68

LISTE DE FIGURES

Chapitre I

Figure I-1	Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective.....	17
Figure I-2	a) membrane symétrique poreuse ET dense.....	18
Figure I-3	Représentation schématique d'une membrane composite,.....	18
Figure I-4	Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration.....	20
Figure I-5	Représentation schématique d'une séparation membranaire	21
Figure I-6	Comparaison entre les circulations frontales et tangentielle.....	23
Figure I-7	Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues,	23
Figure I-8	Cellule de filtration frontale,.....	25
Figure I-9	Écoulement tangentiel.....	27

Chapitre II

Figure II-1	Organigramme de différentes classes des eaux usées industriel	33
Figure II-2	structure chimique des hydrocarbures pétroliers	39
Figure II-3	Séquence de traitement des hydrocarbures pétroliers.....	40
Figure II-4	Filière d'épuration des eaux usées par boues activées	44
Figure II-5	Configurations des BRM	46

Chapitre III

Figure III-1.	Diagramme de traitement thermique des supports membranaires	52
----------------------	---	----

Chapitre IV

Figure IV-1.	Analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la membrane MC.....	57
Figure IV-2.	Diffraction des rayons X : (a) mélange kaolin et charbon 3% en poids non traité thermiquement et cuit à 1150°C.	59
Figure IV-3.	Micrographie MEB (a) surface du support MC; (b) profil du support MC ...	60

Figure IV-4. Pilote de filtration	61
Figure IV-5. Variation du flux de l'eau de robinet en fonction du temps à travers la membrane MC.....	61
Figure IV-6. Variation du flux de l'eau de robinet en fonction de la pression.....	62
Figure IV-7. Échantillon des eaux huileuse avant et après la filtration.....	64

LISTE DE TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I- 1 Classification IUPAC des pores suivants leur taille.....	17
Tableau I-2 Caractéristiques de procédés de séparation.....	22

Chapitre II

Tableau II -1 Les sources des effluents huileux.....	34
Tableau II-2 Taille des gouttelettes dans le mélange E/H.....	35

Chapitre III

Tableau III.1. Composition minéralogique du kaolin.....	50
Tableau III.2. Composition chimique du kaolin.....	50

Chapitre IV

Tableau IV-1. Paramètres physico-chimiques des eaux huileuses avant la filtration.	63
Tableau IV-2. Paramètres physico-chimiques des eaux huileuses après la filtration.	63

Nomenclature

CSP	Concentration d'un soluté dans le perméat] kg/m^3 [
CSA	Concentration d'un soluté dans l'alimentation.] kg/m^3 [
TR	Taux de rétention (sélectivité)] $\%$ [
A	Perméabilité d'une membrane] $\text{m}/(\text{s}.\text{Pa})$ [
Jf	Densité de flux du filtrate] m/s [
Jp	Densité de flux du perméat] m/s [
Qsp	Débit de permeation] m^3/s [
Qsa	Débit de perméation initial] m^3/s [
ΔP_m	Pression transmembranaire effective] Pa [
S	Surface effective de la membrane] m^2 [
T	Température du fluide] $^\circ\text{C}$ [
Rm	Résistance d'une membrane] $\text{Pa}/\text{s}/\text{m}$ [
nP	Nombre total de pores de la membrane par unité de surface]-[
rP	Rayon d'un pore] M [
dp	diamètre d'un pore] M [
CS	Concentration d'un soluté] kg/m^3 [
R	Constante universelle de gaz parfaits $R = 8,314 \times 10^3$] $\text{kg m}^2/(\text{s}^2 \text{K kg mol})$ [
T	Temps de filtration] S [
PEBD	Polyéthylène basse densité]-[
em	Epaisseur de la membrane] M [
Y	Taux de conversion]-[

Symboles grecques

$\Delta\pi$	Pression osmotique] Pa [
ε_m	Porosité de la membrane]-[
μ_f	Viscosité dynamique de fluide] $\text{Pa}.\text{s}$ [
ρ_p	Masse volumique des particules qui forment le gâteau] kg/m^3 [
L	Longueur moyenne des pores] M [
T	Tortuosité]-[

Indices

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Lp	Perméabilité hydraulique
HC	Hydrocarbure(s)
HP	Haut Pression
MCE	Mixed Cellulose Ester
MES	Matières En Suspension
MF	Microfiltration

MP	Moyenne Pression
UF	Ultrafiltration
CBG	Compagnie des Bauxites de Guinée
OI	Osmose inverse
pH	Potentiel Hydrogène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DBO5	Demande Biologique en Oxygène en 5 jours
MES	Matière en Suspension
HCP	Hydrocarbure pétrolier
SC	Seuil de coupure

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction générale

Les activités humaines ont un effet néfaste sur l'environnement en polluant l'eau que nous buvons, l'air que nous respirons et le sol dans lequel poussent les plantes. Bien que la révolution industrielle ait été un grand succès en termes de technologie, de société et de fourniture de services multiples, elle a également introduit la production d'énormes quantités de polluants émis dans l'air, le sol et l'eau. Ce dernier est l'un des types de pollution les plus dangereux car les gens dépendent de l'eau dans tous les domaines de leur vie pour survivre.

La pollution de l'eau est le changement qui se produit dans les éléments internes de sa composition, ce qui nuit à la santé publique et à la vie aquatique et rend l'eau inutilisable, et ce type de pollution a de nombreuses sources dont: l'agriculture (à cause des pesticides et des engrais), des rejets ménagers, les marées noires, l'eau usée et l'eau usée de diverses industries.

L'industrie des hydrocarbures génère aussi beaucoup d'eau polluée (eau huileuse) issue de la production du pétrole et du gaz, les principaux polluants des effluents liquides pétroliers sont classés en plusieurs catégories : les métaux lourds, les toxines organiques, les matières azotées, les huiles et les graisses, les matières phosphorées, les matières organiques et matières en suspension. Ces industries rejettent leurs eaux polluées (eau huileuse) souvent directement dans l'environnement (rivières, nappes, mer) et il est donc impératif pour elles de traiter ces effluents afin de prévenir toute pollution [1].

Dans le domaine de l'environnement, les institutions concernées par la protection de l'environnement cherchent à créer un équilibre entre le développement durable, les personnes et l'environnement. C'est ce qui lui a fait déterminer les valeurs limites de rejets en fonction de valeurs limites fixées par la réglementation en vigueur et des capacités d'acceptation du milieu récepteur [2].

Pour réduire la pollution de l'eau, plusieurs procédés chimiques et physiques sont applicables, mais chacune de ces méthodes présente des avantages et des désavantages. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a donné naissance à de nouvelles technologies au cours des dernières années. Parmi celles-ci, les processus membranaires qui connaissent actuellement une bonne croissance. Ils semblent devenir des outils très performants de purification et de recyclage des effluents liquides. Les membranes minérales semi-perméables offrent de grandes possibilités d'application et commencent à

Introduction générale

remplacer progressivement les techniques traditionnelles de séparation, de purification au sein de l'industrie.

Ce travail vise à démontrer l'intérêt des processus membranaires pour l'élimination des polluants liquides, Il s'agit donc de mettre aux point différentes membranes tubulaires, à base d'argile locale, utilisées pour le traitement des effluents liquides des eaux huileuses.

Le manuscrit comporte trois chapitres: le premier chapitre de ce mémoire, est consacré à une synthèse bibliographique sur les procédés membranaires ainsi que l'évolution des techniques de recyclage des effluents incluant la recherche de technologies «propres».

Le second chapitre présente les principales données relatives à la pollution des eaux industrielles due aux effluents pétroliers.

Le troisième chapitre de notre étude porte sur l'application des procédés de filtration tangentielle ainsi que sur l'interprétation des résultats obtenus. Nous avons traité:

- l'élaboration et la caractérisation d'une membrane en céramique.
- L'étude de la perméabilité d'une membrane.
- Vérifier le rendement de cette membrane dans la filtration des eaux huileuses.

Enfin, nous concluons le manuscrit en décrivant les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I : Généralités sur les procédés membranaires

Chapitre I. Généralités sur les procédés membranaires**I.1 Introduction**

Un procédé membranaire est un procédé qui permet de séparer des constituants d'un mélange à l'aide d'un matériau synthétique appelé membrane. La membrane va permettre de laisser passer certains constituants et d'en retenir d'autres. La membrane va ainsi jouer le rôle de séparateur. Différents potentiels peuvent être appliqués pour faire passer le mélange à travers la membrane : une différence de pression (procédé Baro-membranaire), une différence de potentiel électrique (procédé électro-membranaire) ou une différence de concentration (dialyse).

la séparation de produits dont la masse moléculaire est comprise entre 300 et 1000 g/mole. Afin de répondre à une demande précise en terme de tenue mécanique et d'inertie chimique, de nouvelles membranes de nano filtration ont fait leur apparition au stade laboratoire. Ces nano filtres, organique ou minéraux, doivent à terme représenter une alternative aux membranes organiques déjà largement commercialisées [3].

I.2 Définition d'une membrane

La membrane est définie comme étant une barrière sélective séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert (variation de concentration ou de pression) [4]. En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. Les molécules ou particules retenues par la membrane se trouvent dans le Retentât et les molécules qui traversent la membrane se récupèrent dans le perméat.

Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement (Figure 1). Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

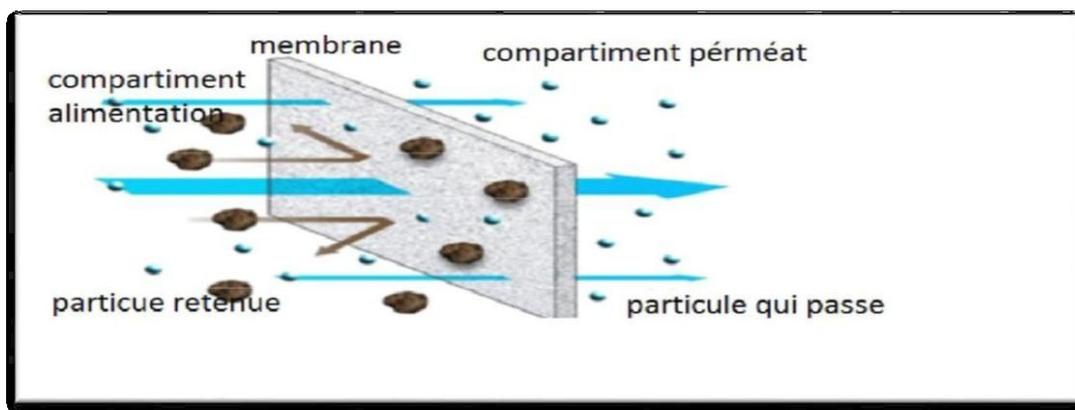


Figure I.1 -Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective [5]

I.3 Classification des membranes

Selon leur nature chimique

a. Membrane organique

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfures, polyamides, etc.). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques [6].

b. Membrane minérale

Elles sont à la base, de silice, de carbone, d'oxyde de graphite et de métaux frittés. Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé [7].

I.3.1 Classification d'après le mécanisme de séparation

a. Membrane poreuse

Ce type de membrane se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires[8]. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores selon leurs tailles [9].

Tableau I.1-Classification IUPAC des pores suivants leur taille

Dénomination	Micropore	Mésopore	Macropore
Taille de pore	<2 nm	2-5 nm	>50 nm

b. Membrane dense

Ce terme signifie une absence de porosité de dimension microscopique, ces membranes ne présentent aucune porosité. Elles consistent en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, de concentration ou d'une force de pression. Si la solubilité diffère, les membranes denses peuvent séparer des composés de taille voisine [10].

I.3.2 Classification d'après la morphologie

a. Membrane symétrique (isotrope)

La membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elle peut être dense (absence de pores) ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [11].



Figure I.2 - a) membrane symétrique poreuse (b) membrane symétrique dense.

b. Membrane asymétrique ou anisotrope

la membrane asymétrique ou anisotrope a une porosité variable dans son épaisseur [12]. Elle présente deux parties distinctes :

- la peau ou couche active, de très faible épaisseur et porosité, assure la sélectivité de la membrane [13].
- la sous-couche poreuse ou support, garantit une résistance mécanique : elle représente en général la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 et 80 %.

c. Membrane composite

Elle est constituée d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux différents et présentant différents porosités. La membrane composite comporte deux types de couches : les couches actives (couche filtrant) et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques [14].

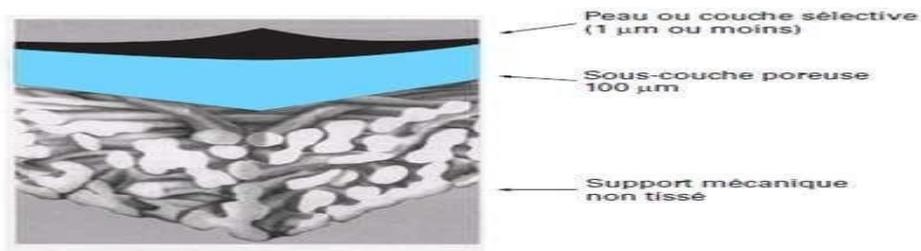


Figure I.3 - Représentation schématique d'une membrane composite,[15]

d. Membrane à charge électrique

Les membranes chargées électriquement peuvent être denses ou microporeuses, mais elles sont le plus souvent très finement microporeuses. Les parois de pores étant positivement fixées ou des ions chargés négativement. Une membrane à ions fixés à charge positive est appelée membrane échangeuse d'anions car elle lie les anions dans les environs fluide. De même, une membrane contenant des ions chargés négativement est appelée membrane échangeuse de cations.

La séparation avec les membranes chargées est obtenue principalement par l'exclusion des ions de la même charge que les ions fixes de la structure de la membrane, et dans une moindre mesure par la taille des pores. La séparation est affectée par la charge et la concentration des ions en solution [16].

I.4 Caractéristiques des membranes

I.4.1 Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés chimiques de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention T_R [17]. défini par :

$$T_R = 1 - \frac{\phi}{C_0} \quad (1)$$

$T_R = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;

$T_R = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

C_P et C_0 sont successivement les concentrations d'un soluté dans le perméat et dans l'alimentation.

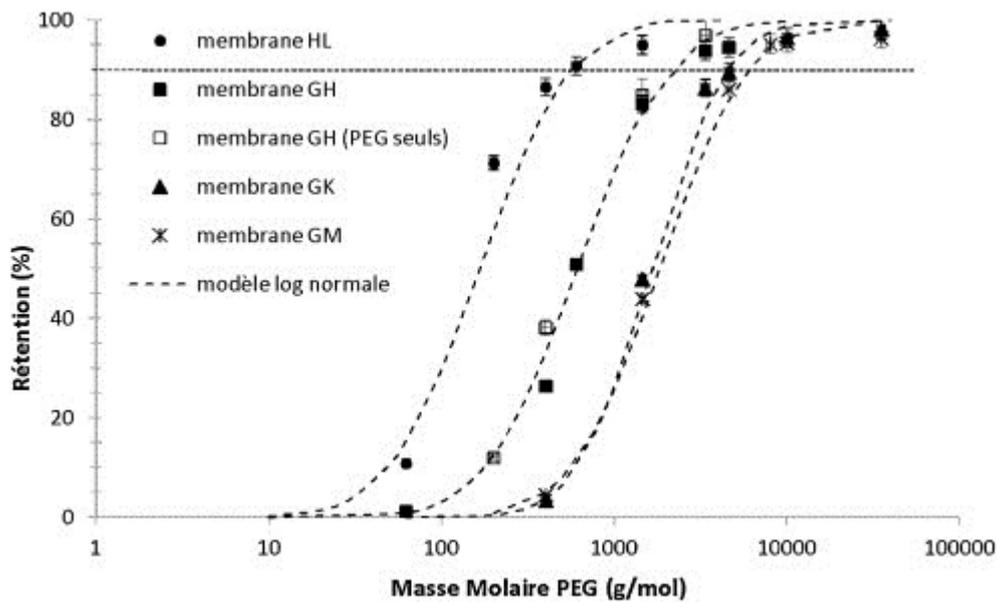


Figure I.4-Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration.[18].

I.4.2 Seuil de coupure (SC)

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC) (Figure I-4). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95 % par la membrane [17]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation du pH et au pouvoir ionique de la solution à filtrer, de la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. Il existe de grandes différences entre les SC donnés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC.[19]. Même si le critère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

En pratique, mieux que le seuil de coupure, c'est la courbe de rétention qui caractérise une membrane. Elle permet de situer le domaine de son application et d'évaluer ses performances face à un problème donné.[18]

I.4.3 Perméabilité d'une membrane (A)

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméat (J_P) et la différence de pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = \frac{J_P}{\Delta P_m} \quad (2)$$

La densité de flux de perméat (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_P) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \quad (3)$$

En remplaçant le flux de perméation J_P défini par l'équation 3, dans l'équation 2, on obtient :

$$A = \frac{Q_P}{S \Delta P_m} \quad (4)$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane est déterminée comme la pente de la droite J_P en fonction de ΔP_m .

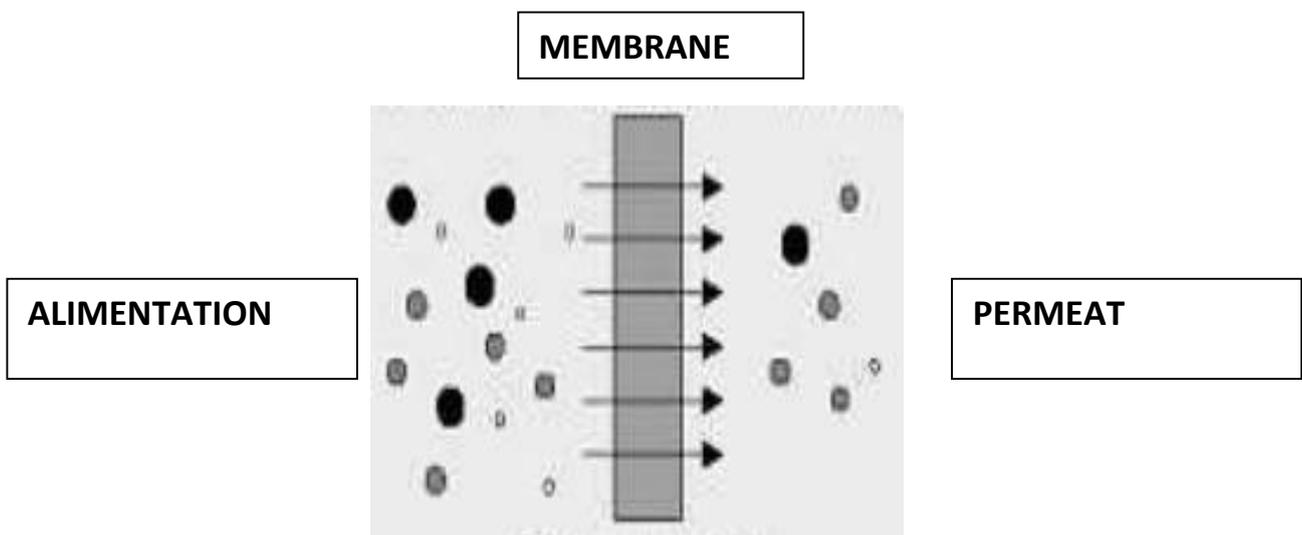


Figure I.5- Représentation schématique d'une séparation membranaire.

Tableau I.2- Caractéristiques de procédés de séparation

Procédé	Origine de la sélectivité	Force motrice (bar)	Diamètre des pores (μm)	Seuil de coupure (kDa)	Consommation énergétique (kWh/m^3)	Procédés concurrents
Microfiltration MF	Différence de taille entre particules ou molécules à séparer	pression 0,1 à 3	0,1 à 10	-	1-10	Filtration Centrifugation
Ultrafiltration UF	Différence de taille et de charge entre particules ou molécules à séparer	pression 3 à 10	0,01 à 0,1	1 – 300	1-10	Evaporation Distillation Echange d'ions
Nanofiltration NF	Différence de taille et de charge entre particules ou molécules à séparer	pression 10 à 50	$\sim 10^{-3}$	0,2 – 1	5-50	Evaporation OI Echange d'ions
Osmose inverse OI	Différence de solubilité et de diffusion à travers la membrane des molécules à séparer	pression 30 à 100	membrane dense	< 0,2	10-200	Evaporation Distillation Echange d'ions

I.5 Les procédés traditionnels de séparation en milieu liquide

De manière générale, le fait de séparer deux phases par une membrane ne suffit pas à établir un transfert d'énergie ou de matière d'une phase vers l'autre. Pour cela, il est nécessaire d'imposer une force motrice par application d'une différence de potentiel physique ou chimique. Pour la séparation en milieu liquide, cas auquel nous nous limiterons, il est possible de classer les procédés membranaires à partir des forces motrices mises en œuvre [5] comme cela est présenté dans le tableau I.2.

Types de filtration

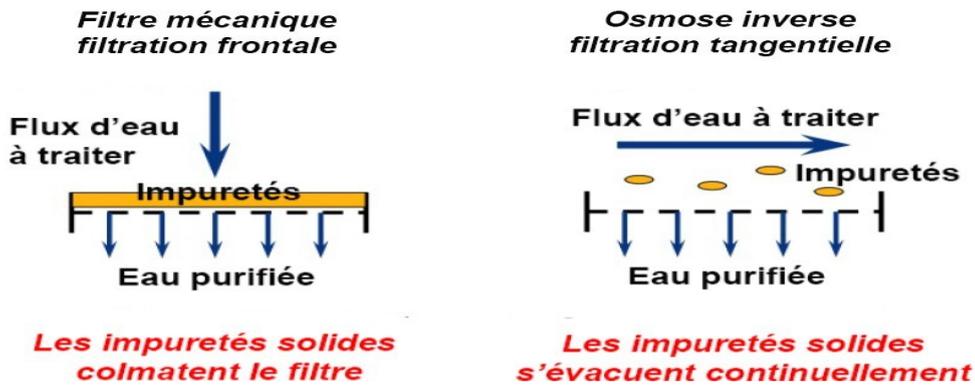


Figure I.6- Comparaison entre les circulations frontale et tangentielle.

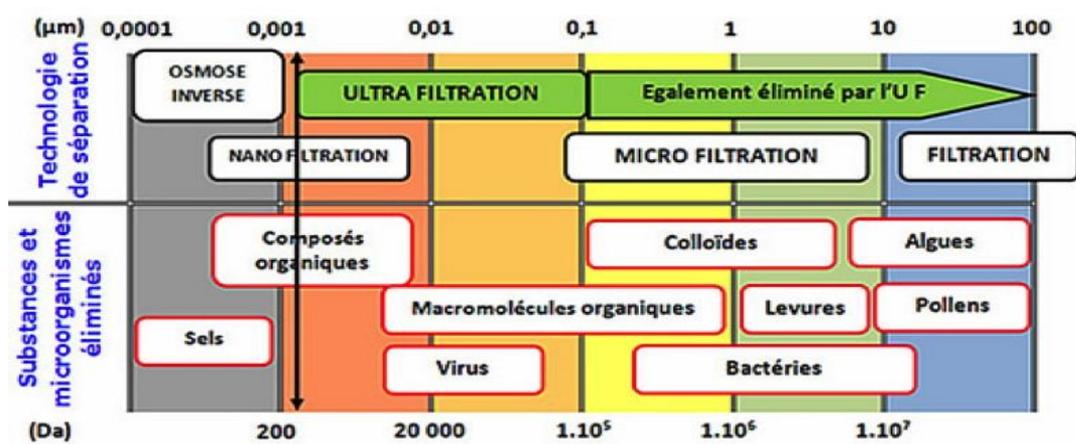


Figure I.7 - Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues,

Comme indiqué dans la figure I.6, la circulation tangentielle du fluide d'alimentation est cause de la création d'une troisième fraction fluide, le rétentat, formé par le solvant et les solutés retenus par la membrane.

Les procédés mettant en œuvre une différence de pression transmembranaire comme force motrice, ΔP , sont habituellement classés selon la masse des solutés à séparer [20] d'où le qualificatif de "filtration" qui leur est souvent attribué avec quelque abus. Il est aussi possible en parallèle de s'intéresser aux diamètres moyens de pore des membranes utilisées. (La figure I.7) met en relation les différentes techniques et les produits traités.

I.6 Les Procédés baro-membranaires MF, UF et OI

Les membranes impliquées dans de tels procédés sont capables d'effectuer la séparation en fonction des masses et des dimensions des solutés ou microparticules considérés [21]. Tout constituant dont la masse sera supérieure à une valeur caractéristique appelée "seuil de coupure de la membrane" sera entièrement retenu. Il est possible de définir le seuil de coupure en disant qu'il est égal à la plus petite masse moléculaire des solutés ou microparticules retenus à 90% au moins par la membrane [22].

- La microfiltration a été longtemps considérée comme une extension de la filtration frontale traditionnelle. En effet, les seuils de coupure des membranes utilisées sont au minimum de 10^6 Daltons (1 Dalton # 1 g.mole^{-1}).

Le terme d'ultrafiltration, introduit dans les années 1950, qualifie une technique permettant de séparer et de purifier des macromolécules et des colloïdes [23, 24]. En pratique, les membranes d'ultrafiltration présentent des seuils de coupure supérieurs ou égaux à 1000 Daltons. Les performances de perméabilité à l'eau (L_p), rapport de la densité de flux sur ΔP , habituellement observées en ultrafiltration sont de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-10}$ à $2,1 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ [25].

Présente l'osmose inverse comme un procédé industriel "en rupture technologique" pour le traitement de l'eau en général et le dessalement de l'eau de mer en particulier [26]. précise les choses en définissant mieux le domaine de la technique et en disant qu'elle s'applique à la séparation d'espèces dont la masse moléculaire est du même ordre de grandeur que celle du solvant (l'eau). En pratique, les membranes d'osmose inverse vont avoir une très grande affinité pour le solvant et vont retenir les sels et les solutés de masses moléculaires supérieures à 300 [24].

I.7 Principes de mise en œuvre des membranes

L'ultrafiltration et les autres procédés de séparation par membrane, mettant en jeu un gradient de Pression, peuvent être conduits selon deux modes d'écoulement en fonction des contraintes, et notamment de la qualité de l'effluent à traiter, et/ou des objectifs à atteindre : la filtration tangentielle ou la filtration frontale.[27]

I.7.1 Écoulement frontal

Ce type de mise en œuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres (voir Figure I.6). Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité [28].

En effet, il n'est pas utile de recalculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration.

L'écoulement frontal est utilisé à l'échelle industrielle aussi, mais dans une proportion beaucoup moins importante que l'écoulement tangentiel. Les principaux systèmes à membranes qui l'utilisent sont les systèmes à fibres creuses.

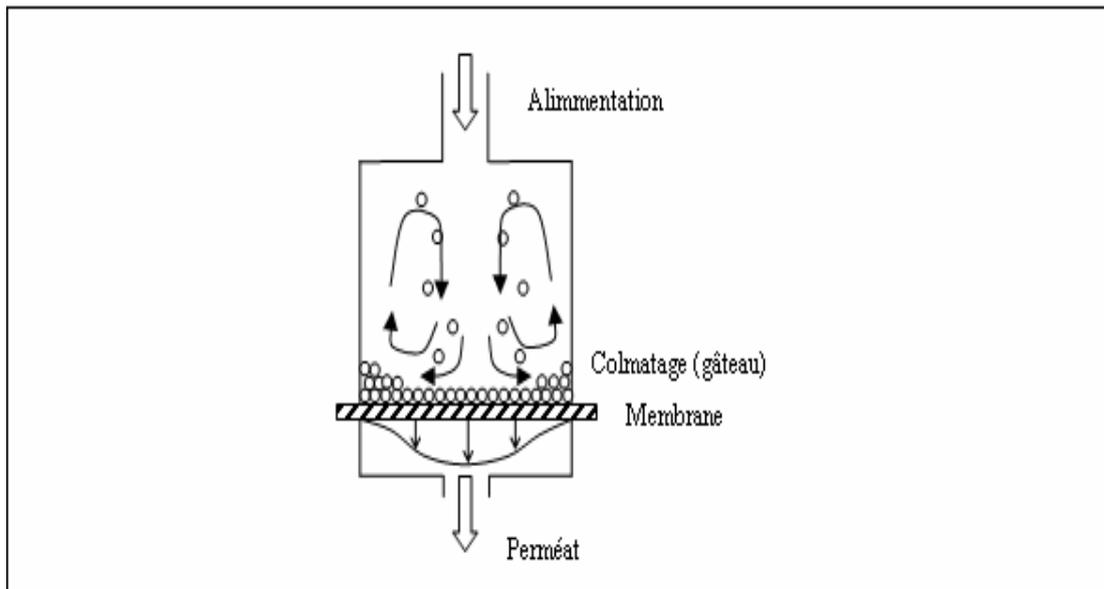


Figure I.8 - Cellule de filtration frontale [28]

En mode frontal, la filtration s'effectue perpendiculairement à la surface de la membrane ; ainsi, toute la matière entrant dans le module de filtration et retenue par la membrane s'accumule à sa surface. De fait, ce mode de fonctionnement implique un état continuellement transitoire et nécessite une mise en œuvre séquentielle (succession filtrations – actions de nettoyage). [27] En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Les espèces retenues par la membrane s'y accumulent très rapidement. En l'absence de courant de balayage tangentiel de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limite l'accumulation à la surface de la membrane est restreinte. Ceci favorise un colmatage rapide de la membrane. À la Figure I.8 nous pouvons aussi observer, dans une cellule de filtration frontale, les particules retenues qui se déposent à la surface de la membrane.

Les flèches indiquent le profil de vitesse, dans la masse du fluide trouvée à la fois sous l'influence du gradient de pression (d'opération) et sous l'influence de divers mécanismes de remise en suspension.

I.7.2 Écoulement tangentiel

Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le courant qui correspond à l'eau qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est appelé concentré ou rétentat). Ce mode de mise en œuvre amène aussi à définir des canaux d'écoulement tangentiel comme étant les espaces entre les membranes (ou entre une membrane et une paroi non poreuse) où le courant d'alimentation coule parallèlement à la surface des membranes et se concentre d'amont en aval en substances retenues par les membranes.

Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal [28],

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement.

Lors des filtrations menées en mode tangentiel ; le fluide circule parallèlement à la membrane entraînant ainsi une coupure qui permet de limiter l'accumulation de matière. [29]

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangentiel. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets mentionnés ci avant (rétro-transport vers le cœur de l'écoulement) sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles.

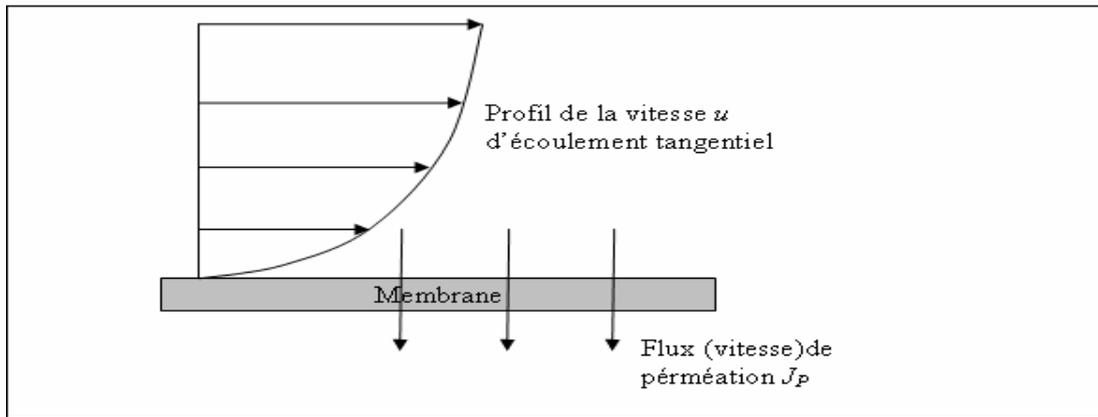


Figure I.9 - Écoulement tangentiel

I.7.2.1 Mécanisme de transport dans les canaux d'écoulement tangentiel

Lors de la filtration membranaire, une particule est soumise à plusieurs types de forces à proximité de la membrane [30]. Dans tous les cas, il y a une force d'entraînement vers la membrane due au courant convectif c'est-à-dire à la perméation à travers la membrane. Il existe aussi des forces qui tendent à éloigner les particules ou les solutés de la surface de la membrane et donc qui tendent à réduire leur accumulation à la surface de la membrane : Force de diffusion Brownienne : phénomène bien connu qui entraîne les colloïdes et les molécules des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations et qui est dû aux chocs aléatoires entre molécules du fluide; la diffusion est d'autant plus forte que le gradient de concentration est fort et que la molécule est petite;

Force d'inertie pour les plus denses particules [28];

Force d'entraînement tangentiel à la surface de la membrane qui peut occasionner un « Transport en surface » des plus grosses particules qui « glissent » à la surface de la membrane;

Force de diffusion induite par cisaillement pour les colloïdes : ce type de diffusion est causé par les contacts entre particules. Le résultat est une migration latérale des particules.

L'intensité de ces forces dépend de la taille et de la configuration stœchiométrique des particules ou des solutés. La diffusion Brownienne est prédominante pour les petites molécules tandis que le transport inertiel est prédominant pour les plus grosses particules ($> 30 \mu\text{m}$). La diffusion par cisaillement est importante pour les colloïdes. Ces forces déterminent la vitesse de rétro-transport des particules et de soluté de la surface de la membrane vers le cœur de l'écoulement. Elles déterminent donc la concentration d'équilibre à la surface de la membrane.[31]

I.7.2.2 Polarisation de la concentration

La couche de polarisation de la concentration est formée de solutés (cations mono et divalents) et colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer (cœur de l'écoulement). Cette couche est l'effet d'un état d'équilibre dynamique qui se forme entre l'écoulement par convection vers la membrane et le rétro-transport dû aux différents processus [32]

Pour les espèces retenues par la membrane, la concentration à la surface de la membrane est donc plus élevée que dans le cœur de l'écoulement. Plus le flux de perméation est élevé par rapport à la vitesse de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement, et plus la concentration à la surface de la membrane est élevée. Le balayage de la surface de la membrane accélère le rétro-transport et réduit donc la concentration à la surface de la membrane.

La polarisation de la concentration, et donc l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane, a plusieurs effets négatifs. Cela réduit le taux de séparation observé. Cela facilite le colmatage des membranes en déplaçant les équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices un plus grand dépôt à la surface des membranes. La présence de la couche de polarisation de la concentration a aussi comme effet d'augmenter le gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. La pression osmotique peut être estimée par la relation suivante:

$$\Delta\pi = C_S \frac{RT}{M} \quad (6)$$

La pression osmotique est d'autant plus forte que la masse molaire, M , est faible et que la concentration du soluté, C_S , est élevée.

À concentration égale, les solutés de faible masse molaire comme les sucres simples, les peptides ou l'urée vont exercer des pressions osmotiques beaucoup plus fortes que les solutions colloïdales. Mais dans les eaux douces de surfaces, les concentrations en sels dissous et en molécules de faibles masses molaires sont relativement faibles. L'effet osmotique ne devrait donc pas être très prononcé mais cela reste à vérifier.

La solution à traiter (débit Q_{sa}) se divise au niveau de la membrane en deux courants de concentrations différentes :

une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_{sp}) ;

une partie retenue à la surface de la membrane, appelée concentrât ou rétentat (débit Q_c), et qui

Contient les molécules ou particules retenues par la membrane.

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion (Y) Del 'opération de séparation :

$$Y = \frac{Q_{sp}}{Q_{sa}} \quad (7)$$

En tenant compte des résistances additionnelles dues à la couche de polarisation (R_p) et à la couche de gel (R_e), la loi de DARCY peut s'écrire :

$$j_i = \frac{1}{R_m + R_e + R_p} \cdot \frac{\Delta P}{\mu_i} \quad (8)$$

Avec :

J_f : densité de flux de filtrat $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ $m \cdot s^{-1}$

R_m : résistance de la membrane, m^{-1}

R_e : résistance du dépôt (gel), m^{-1}

R_p : résistance de la couche de polarisation, m^{-1}

ΔP : différence de pression hydraulique transmembranaire, Pa

μ_f : Viscosité dynamique du perméat, Pa. s

I.8 Le colmatage des membranes

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux de surface. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage [31];[33], sur les indicateurs de colmatage [34] ou sur les mécanismes de colmatage [28].

Le colmatage découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système membranaire fonctionne à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux du perméat. D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la vie active des membranes, des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et la gestion/disposition des eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage.[27]

Le produit du colmatage (gâteau) équivaut à une résistance supplémentaire à l'écoulement à travers la membrane. Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane qui se superpose à la membrane originale.

L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands par rapport aux substances présentes dans l'eau à traiter, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances comatantes sur la paroi interne de pores. Dans les modèles de colmatage proposés par plusieurs auteurs, de façon générale, les chercheurs considèrent qu'il y a d'abord un blocage/obstruction de pores, suivi par la croissance d'un gâteau à la surface de la membrane. Ce gâteau se caractérise par une porosité propre, par une résistance spécifique opposée à l'écoulement à travers la membrane, une cohésion, une densité spécifique, et une granulométrie plus ou moins homogène. [35]

En effet, un très large spectre d'espèces peut contribuer au colmatage, comme des macromolécules organiques, des substances organiques et inorganiques dissoutes, des particules colloïdales, des particules en suspension et des microorganismes.

La partie du colmatage qui peut être enlevée par lavage est appelée « colmatage réversible ». Le colmatage qui correspond à la perte « définitive » d'une partie de la perméabilité est généralement appelé « colmatage irréversible ». A priori, ce type de colmatage est essentiellement dû à une forte adsorption de substances qui ont une grande affinité pour la membrane. À noter que le caractère réversible du colmatage est très relatif aux moyens qui sont mis en œuvre pour laver les membranes. Parmi les substances organiques comatantes lors de la filtration membranaire des eaux de surface, un intérêt particulier est porté à la matière organique naturelle en particulier aux substances humiques constituées de macromolécules qui possèdent un noyau hydrophobe et des groupements anioniques [36].

Chapitre II

GENERALITE SUR LES EFFLUENTS LIQUIDES

Chapitre II. GENERALITE SUR LES EFFLUENTS LIQUIDES**II.1 Introduction**

L'eau est une denrée rare en Algérie et moins renouvelable. Elle fait actuellement l'objet d'une exploitation concurrentielle entre les besoins de la population, ceux de l'industrie et de l'agriculture qui se disputent une disponibilité limitée. [38]

Les ressources en eau existantes sont menacées par une pollution causée par les rejets d'eaux urbaines et industrielles dans les milieux récepteurs, par exemple, les eaux usées industrielles peuvent contenir de nombreuses substances, sous forme solide ou dissoute [39], et la matière organique en provenance généralement des eaux usées domestiques. Certaines substances précieuses, telles que la farine, l'huile, le sucre, vont devenir de gros polluants lorsqu'ils sont rejetés dans les plans d'eau. Les hydrocarbures et les huiles sont parmi les plus importants polluants en raison de ses propriétés intrinsèques. [37]

Alors, il est nécessaire de traiter les eaux usées avant leur évacuation dans le milieu récepteur, afin de lutter contre leurs effets nocifs.

II.2 Pollutions de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore.[40]

Il existe trois sources principales de pollution :

II.2.1 Domestique

Résulte les eaux ménagères qui se composent surtout de pollution organique (matières fécales, urines, graisses, déchets organiques, papier, ...), microbiologique ('microbes' dans les eaux vannes principalement) et chimique (détergents, produits domestiques divers, ...). [41]

II.2.2 Agricole

Engendre des rejets de matières organiques (fumiers), d'engrais chimiques (nitrates et phosphates) et de pesticides très divers.

Ces produits sont très rarement rejetés directement dans les eaux de surface, mais leur épandage en excès (pour des raisons d'agriculture intensive) entraîne leur lessivage par les eaux de pluie et une pollution diffuse des eaux de surface et des eaux souterraines.[41]

II.2.3 Industrielle

Reflète la diversité des usages, elle peut se composer principalement des déchets organiques (industrie agro-alimentaire,...), mais également de multiples polluants chimiques tels que hydrocarbures (e. a. pétrochimie), métaux lourds (pétrochimie, métallurgie, construction mécanique, teinturerie, tannerie,...), de dissolvants (e. a. phénols...), de produits azotés (industrie des engrais, explosifs, ...).[41]

II.3 Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par les usines dans l'environnement[42] , leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre, Elles peuvent être soit à caractère organique dominant (résidus des industries alimentaires et conserveries, abattoirs ou élevages industriels, laiteries et fromageries,...), à caractère minéral dominant (eaux de lavage des graviers, des carrières, de l'industrie sidérurgique, de l'industrie chimique minérale lourde,...) ou à caractère mixte[37] , dont elles peuvent contenir:

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

II.3.1 Les différents types d'eaux usées industrielles

On peut classer les eaux usées industrielles selon leur utilisation :

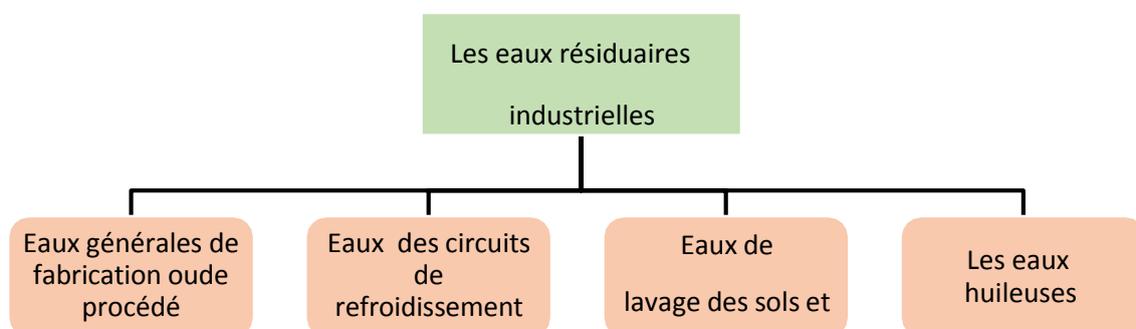


Figure II.1 -Organigramme de différentes classes des eaux usées industrielles [43]

II.4 Les eaux huileuses

II.4.1 Définition des eaux huileuses

Les eaux usées contenant des émulsions huile-dans-eau (H / E) sont générées dans de nombreux procédés industriels.

Le tableau II.1 regroupe les concentrations des effluents huileux dans les principaux procédés industriels.[44]

Tableau II .1 - Les sources des effluents huileux [14]

Processus industriel	Concentration d'huile (mg / L)
Raffinage du pétrole	20–4000
Traitement et finition des métaux	100–20000
laminaged'aluminium	5000–50000
Etirage de fil de cuivre	1000–10000
la transformation des aliments (poissons et fruits de mer)	500–14000
Raffinage d'huiles comestibles	4000–6000
Fabrication de peinture	1000–2000
Nettoyage des eaux de cale des navires	30–2000
Lavage de voiture	50–2000
Maintenance d'aéronefs	500–1500
Le traitement du cuir (effluents de tannerie)	200–40000
Récurage de la laine	1500–12500
Préservation du bois	50–1500

Les eaux huileuses sont généralement sous forme émulsifiée. La rupture de l'émulsion et de l'élimination des huiles nécessite une compréhension de ses propriétés physiques et de sa composition chimique. L'huile dans les eaux usées peut être d'origine minérale, animale ou végétale. La teneur en huile est généralement classée en quatre catégories en fonction de sa forme physique, comme l'illustre le tableau II.1 ci-dessous. [44]

Tableau II-2 : Taille des gouttelettes dans le mélange E/H [14]

Type d'huile	Diamètre des gouttelettes D_g (μm)
Huile libre (flottante)	≥ 150
Huile disperse	20-150
Huile émulsifiée	≤ 20
Huile dissoluble	≤ 5

II.4.2 Les eaux huileuses pétrolières

Dans le cas des industries pétrolières, toute eau contenant une quantité importante ou des traces d'hydrocarbure est considérée comme une eau huileuse. Elle représente la pollution la plus importante rencontrée dans ce type d'industries.[45]

II.4.2.1 Caractérisation des eaux huileuse pétrolières

Pour traiter un problème de pollution des eaux usées industrielles rejetées vers l'environnement ou destinées pour un éventuel recyclage, il est nécessaire de définir et d'évaluer les éléments susceptibles d'altérer la qualité de ces eaux ainsi que les paramètres caractéristiques de la pollution de ces eaux.[45]

1 Paramètres Organoleptiques

a. Couleur

Généralement les eaux de production ont la couleur marron sombre qui tend vers le noir, signe de présence des hydrocarbures libres et en émulsion ainsi que des matières colloïdale en suspension.[43]

b. Odeur

Les eaux industrielles ont une odeur de moisi, signe la présence des matières organiques endécomposition.[46]

c. Turbidité

La turbidité traduit la présence de particules en suspension dans l'eau (débris organiques, argiles, organismes microscopiques...).[45]

2 Paramètres Physiques-chimiques

a. Hydrocarbures (HC)

Ces composés C_xH_y ont pour propriétés d'être apolaires ou peu apolaires. [41] Il désigne le pétrole sous toutes ses formes (pétrole brut, le fuel-oil, les résidus d'hydrocarbures

Les produits raffinés: (condensats, huiles minérales, gasoils, essences...). [47]

L'hydrocarbure peut être présent dans l'eau sous plusieurs formes, il peut avoir une solubilité variable dans l'eau ainsi qu'il exige des traitements différents et son élimination est très complexe. [43]

b. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension sont exprimées en mg/l. Ce sont les matières non dissoutes contenues dans l'eau. Elles comportent à la fois des éléments minéraux et organiques. Elles donnent à l'eau une apparence trouble et souvent un mauvais goût et une mauvaise odeur. [38]

Les techniques d'analyses font appel à la séparation directe par filtration ou centrifugation.

c. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH est un indicateur de la pollution par excellence, est une mesure de l'acidité de l'eau c'est-à-dire de la concentration en ions d'hydrogène (H^+). Le pH des eaux usées varie suite à la nature des effluents basiques ou acide. La valeur du pH altère la croissance des microorganismes existant dans l'eau. [48]

d. Température

La température de l'eau est un facteur écologique important, elle agit comme un facteur physiologique agissant sur le métabolisme de croissance des micro-organismes vivant dans l'eau. La température des eaux usées variera d'une saison à l'autre et également selon l'emplacement géographique.[49]

II.4.3 L'impact des eaux huileuses

Les eaux usées huileuses constituent une menace importante pour le sol, l'eau, l'air et les êtres humains en raison de la nature dangereuse de leur contenu huileux. [50]

- 1- Ces eaux contenant des graisses et des huiles peuvent par formation de films ou de couches superficielles, empêcher l'accès de l'air dans les cours d'eau, et causer des intoxications aux organismes vivants aquatiques (la destruction de la faune et de la flore aquatiques) et par conséquent, rendre impossible toute autre utilisation bénéfique des cours d'eau (par exemple la pêche et l'agriculture).[51]
- 2- La présence de plusieurs constituants dans les différents rejets d'eaux usées huileuses peut entraîner une détérioration de la qualité du sol, une érosion du sol et une pollution de l'air avec émission d'odeurs nauséabondes. [52]

3- Si les eaux usées ne sont pas traitées et éliminées dans des conditions d'hygiène satisfaisantes, elles peuvent entraîner des nuisances par infiltration et altérer la qualité de l'eau souterraine par une pollution organique, une salinisation, une acidification, une augmentation de la teneur en fer, une coloration, ou un empoisonnement. Cela provoque de nombreuses maladies telles que le choléra et d'autres infections intestinales. [51]

Pour cela, il est nécessaire de traiter ces eaux afin qu'elles puissent être réutilisées pour économiser les ressources en eau et préserver la santé humaine et l'environnement.

II.4.4 Normes de rejet

Les rejets industriels pétroliers peuvent être l'origine des différents types de pollution de l'eau qui causent des problèmes environnementaux graves [43].

Pour qu'un écosystème aquatique puisse se développer de façon équilibrée, et pour éviter de causer des problèmes environnementaux, plusieurs pays établissent des normes de rejet afin d'atténuer les impacts négatifs de rejet des eaux usées industrielles épurées dans les milieux récepteurs. [45]

II.5 HYDROCARBURES PETROLIERS

II.5.1 Définition

Les hydrocarbures sont des composés organiques contenant exclusivement des atomes de carbones (C) et d'hydrogène (H).

Le terme « hydrocarbure pétrolier (HCP) » est un terme générique qui désigne les mélanges de composés organiques présents dans des matières géologiques comme l'huile, le bitume et le charbon ou dérivés de ces matières. Ces produits pétroliers contiennent généralement entre des centaines et des milliers de composés dans des proportions variables.

II.5.2 Classification

Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. [52]. Les pétroles bruts sont constitués de différentes familles de composés dont la composition chimique varie énormément selon leur origine géographique et géologique. [53]. Les composés pétroliers peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentés en proportions variables selon l'origine : les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25%) et les asphaltées (0 à 10 %) .[54].

II.5.2.1 Hydrocarbures saturés

Parmi les hydrocarbures saturés on distingue :

a. Alcanes linéaires

Les alcanes linéaires (n-alcanes, C_nH_{2n+2}), dont la longueur de leur chaîne varie de 7 à 40 atomes de carbone constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier).

b. Alcanes ramifiés

Les alcanes ramifiés les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2). Les autres composés ramifiés antis (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoides (exemple : prestance, prytane) sont beaucoup moins nombreux. Ces composés se trouvent dans le pétrole brut à des proportions sensiblement égales à celles des n-alcanes. [54].

c. Cyclo alcanes

Les cyclo alcanes renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels que les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 50 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut.

II.5.2.2 Hydrocarbures aromatiques

Plusieurs familles d'hydrocarbures aromatiques et poly-aromatiques dont le nombre de noyaux varie de 2 à 6 sont présentes dans les pétroles bruts. Ces composés sont dominés par des composés mono-, di- et tri-aromatiques. En général, les hydrocarbures aromatiques sont moins abondants que les alcanes, et ne représentent que 10 à 30 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier.

a. Composés polaires

Les composés polaires correspondent à des molécules hétérocycliques, telles que :

Des composés oxygénés : phénols, acides carboxyliques, alcools, aldéhydes, ...

Des composés soufrés : mercaptans, sulfures, disulfures, ...

Des composés azotés : pyridines, quinoléines, ... [54]

Les dérivés soufrés sont dans la plupart des cas plus abondants que les composés oxygénés ou azotés.

b. Asphaltènes

Les asphaltènes correspondent à une classe de composés de hauts poids moléculaires, insolubles dans le pentane ou l'hexane. La structure de ces composés est mal connue du fait, d'une part de leur composition chimique complexe (à base de cycles aromatiques condensés, de naphthéo-

aromatiques, de ramifications et d'hétéroatomes (O, N, S), et d'autre part de méthodes analytiques difficilement utilisables. La figure 1 résume la structure chimique des hydrocarbures pétroliers.

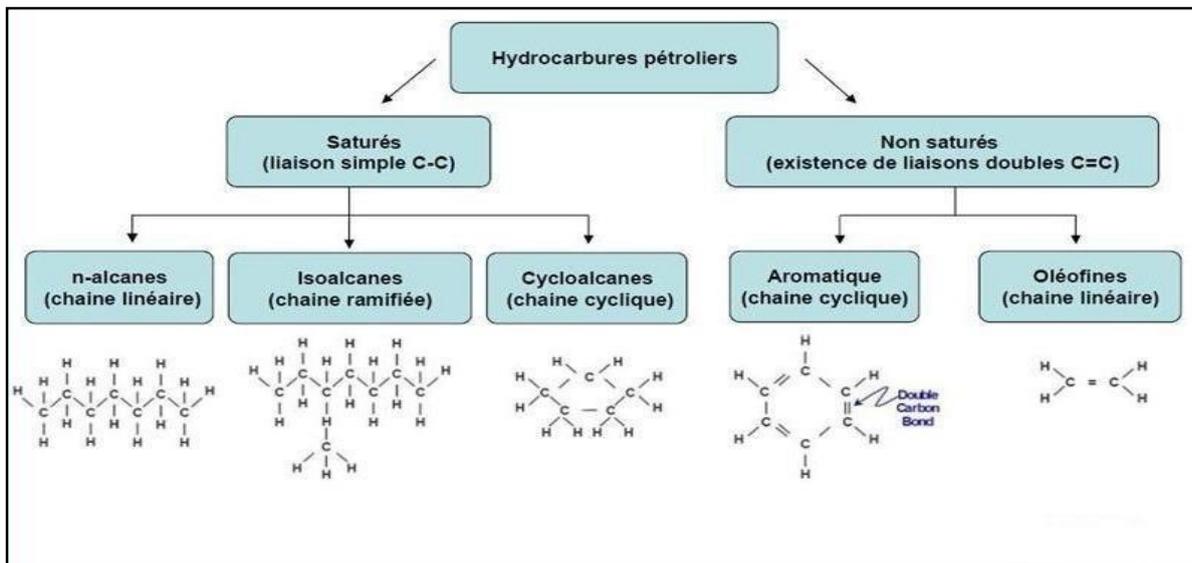


Figure II.2- structure chimique des hydrocarbures pétroliers [55]

II.5.3 METHODES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PETROLIERS

Les eaux résiduaires pétroliers appartiennent au rang des effluents industriels de caractéristique mixte. Ces eaux contiennent un ou plusieurs constituants biodégradables mais renferment aussi des milieux carencés ou inhibés par d'autres constituants [56].

Le degré de pollution des eaux résiduaires de l'usine dépend de la source. Les eaux de pluies accidentellement huileuses n'ont pas la même concentration de pollution que les eaux de purges des réservoirs de stockage. L'organisation des traitements doit alors précéder d'une séparation des égouts qui permet d'adapter chaque traitement à chaque niveau de pollution et de le rendre ainsi à la fois plus performant et moins coûteux à la construction comme à l'exploitation. La figure II.2 représente la structure chimique des hydrocarbures pétroliers.

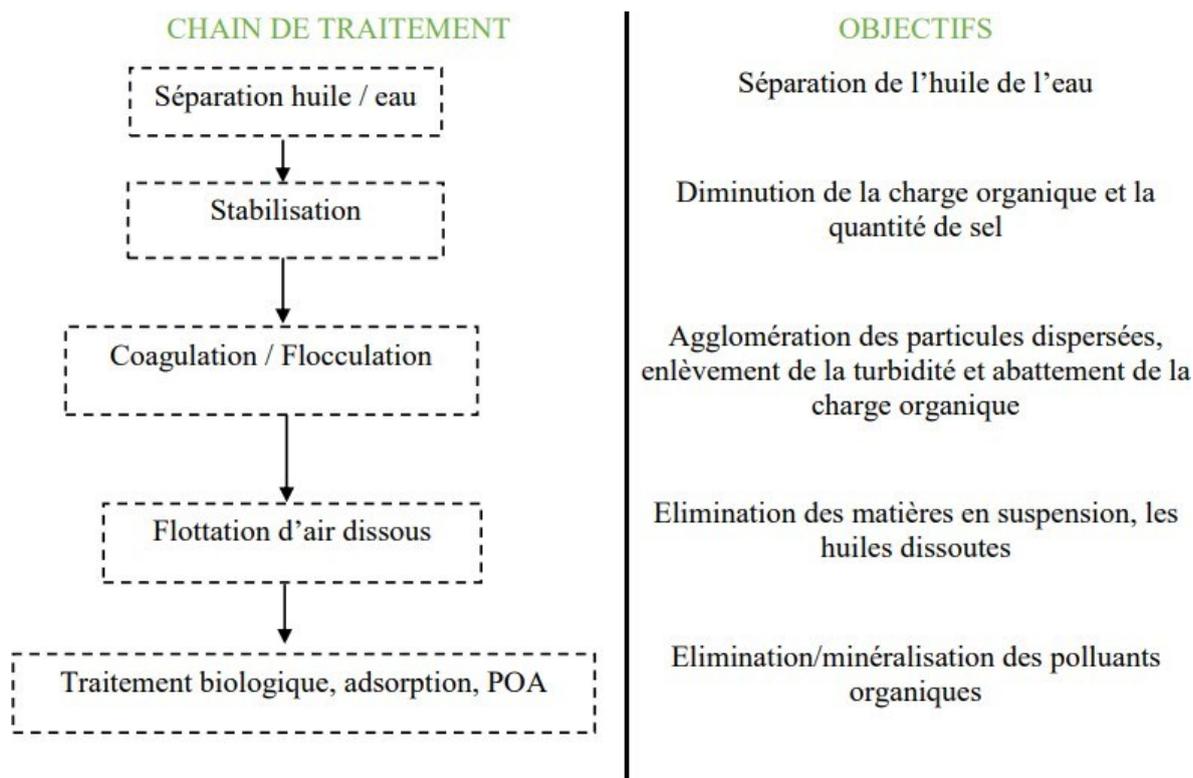


Figure II.3 - Séquence de traitement des hydrocarbures pétroliers .[56]

Dans une station d'épuration, les eaux usées subissent plusieurs étapes de traitement que nous allons présenter ci-dessous :

II.5.3.1 Traitement primaire : décantation

A l'arrivée des eaux huileuses à la station de traitement, la partie libre des hydrocarbures peut-être enlevée par décantation dans un ouvrage de séparation gravitaire. On peut considérer que le déshuilage se rapporte à l'extraction de toutes matières flottantes d'une densité inférieure à celle de l'eau. Ces matières sont de nature très diverses (huiles, hydrocarbures, graisses...). Elles peuvent former une émulsion stable entretenue par le brassage de l'eau ou constituer une phase indépendante non émulsionnée.

Le déshuileur produit deux flux de déchets ; l'huile est récupérée sur la surface et renvoyée vers le réservoir de stockage pour une fin utile (soit en tant que combustion dans le four ou réutilisée en tant qu'huile neuve à travers le processus de régénération) ; les boues de fond sont envoyées vers le système de traitement des boues.

Sans le traitement primaire, la présence de sels et sulfures dépassant 20 mg/L peut fortement inhiber le fonctionnement biologique ultérieur .[57]

Les types des séparateurs gravitaires eau-huile les plus utilisés dans le domaine de l'industrie sont

a. Séparateur lamellaire

Ce type de séparateur présente l'avantage d'une meilleure efficacité sur les gouttelettes les plus fines (60 microns). Les lamelles augmentent la zone de séparation et réduisent le volume du séparateur, et les gouttelettes n'ont à parcourir qu'une courte distance avant d'être captées. Selon les fabricants, un séparateur lamellaire peut fournir une performance générale allant de 20 à 50 mg /L d'hydrocarbure. [58]

Il faut préciser toutefois que les séparateurs lamellaires ont des composantes internes qui exigent un entretien régulier.

b. Séparateur lamellaire coalescent

C'est un séparateur dans lequel sont ajoutées des lamelles coalescentes en utilisant un matériau qui présente une forte affinité pour les huiles, en PVC (polyvinyle chlorite) généralement, afin d'agglomérer les gouttelettes d'huile les plus fines.

c. Séparateur Antiparallèle Plate Interceptor (API)

Généralement dans les stations de déshuilage, la séparation gravitaire se fait dans un bassin API ou dans un déshuileur API (antiparallèle plate interceptor) (cas de la station de déshuilage de la CBG). Soulignons que les séparateurs gravitaires permettent d'éliminer les huiles qui ne sont ni solubles dans l'eau, ni présentes sous forme d'émulsion. Cette partie du traitement ne concerne que les huiles insolubles Décantable [58].

II.5.3.2 Bassin tampon

Les étapes situées en aval du bassin tampon (coagulation / floculation et traitement biologique) sont plus affectées par les variations de charge que le déshuilage primaire. Le bassin tampon permet d'équilibrer l'effluent issu du déshuilage primaire afin d'absorber les variations de charge. Les temps de séjour typiques à cette étape sont de 18 à 24 heures, en fonction du débit [58].

Le bassin tampon est équipé d'un système de brassage assurant l'homogénéisation de son contenu. Ce brassage est généralement réalisé par aération.

II.5.3.3 Traitement secondaire : rupture des émulsions**a. Coagulation -floculation**

Le principe de la technique de la coagulation-floculation est basé sur la déstabilisation des particules en suspension par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques afin de favoriser leur agglomération et de permettre leur décantation. Les particules en suspension les plus difficiles à éliminer dans les eaux à traiter sont celles qui possèdent une très petite taille (particules

colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration). Ces colloïdes portent habituellement une charge électrique négative qui empêche les particules de s'agglomérer les unes aux autres pour former des particules plus volumineuses (flocs) et faciliter leur élimination par sédimentation et filtration. Ainsi nous pouvons dire que la coagulation consiste en la déstabilisation des particules par l'ajout d'un réactif chimique, le coagulant et la floculation est l'agglomération de ces particules en micro floc puis en floc de grande taille. La floculation peut être améliorée par l'ajout d'un réactif chimique le floculant.

b. Mécanisme intervenant lors de la coagulation

les mécanismes de coagulation et floculation peuvent être résumés comme suit : la neutralisation des charges repose sur l'ajout suffisant de cations afin de neutraliser la charge négative des particules. Ce mécanisme de coagulation ne se rencontre qu'en pH acide (<5,5) où les espèces dominantes du coagulant sont chargées positivement ($\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH}_{34})^{5+}$). [59]

c. Limites du procédé de coagulation-floculation

Dans le mécanisme de coagulation-floculation la surdose de coagulant peut provoquer l'effet inverse, c'est-à-dire amener les particules à se stabiliser à nouveau. Le procédé n'est pas toujours efficace et la quantité de boues pose un problème [60].

d. Performances du procédé

Les performances du traitement de coagulation floculation dépendent : du coagulant utilisé et de sa dose, de la charge de l'eau à traiter, du pH de l'effluent, du temps de réaction et des vitesses d'agitation.

Les coagulants les plus utilisés sont les sels d'aluminium et de fer [59].

e. Séparation

La séparation des divers flocs formés permet d'obtenir une eau traitée débarrassée de la majeure partie des polluants présentés au départ. Cette séparation peut être réalisée par :

f. Décantation

Le principe repose sur la séparation sous l'action de la force de gravité, la décantation peut être réalisée dans des décanteurs circulaires ou rectangulaires, munis d'un dispositif mécanique de raclage pour collecter les boues.

g. Flottation

C'est en quelque sorte une décantation inversée qui consiste à amener les substances solides en suspension, ou huiles ou graisses généralement finement dispersés dans l'eau, dans un complexe plus léger. Les solides sont transportés à la surface, fixés à des bulles, et sont ensuite écumés [61]. La technologie la plus utilisée est l'aéro-flottation (flottation par air dissous, flottation à air induit)

produisant des microbulles d'air selon le processus de pressurisation-détente, un nuage de microbulles d'air se forme, en se fixant sur les particules, les allèges en provoquant leur flottation

h. Séparation par flottation à air dissous

Cette technique est devenue la plus utilisée dans le domaine d'hydrocarbure, et souvent la plus intéressante du point de vue production et manutention de boues.

Le processus consiste en un entrainement d'air, ensuite un accrochage entre les particules en suspension et les bulles d'air se produira pour former un ensemble d'agrégats très légers ayant des vitesses ascensionnelles considérables.

La production des bulles d'air est assurée par l'augmentation de la solubilité de l'air dans l'eau de recirculation sous une pression, puis en la détendant suite au contact avec l'eau brute floclée.

La taille et la formation des bulles sont les paramètres les plus importants dans la flottation. Une bonne maîtrise du dispositif de détente ainsi qu'une bonne dissolution d'air sont nécessaires pour avoir un bon rendement de l'ouvrage [62].

i. Séparation par flottation à air induit

La séparation par flottation à air induit est un procédé utilisé dans le traitement des eaux huileuses, après une phase de traitement par décantation. Ce processus se fait par une introduction d'air, qui est assurée par une forte énergie d'agitation, développée par un ensemble de réacteurs qui induit mécaniquement une formation de très grosses bulles d'air, entrainant avec elle les impuretés à la surface qui seront récupérées par des goulottes.

Le processus consiste donc à une dispersion d'air sous forme de bulles, la dispersion peut être réalisée comme suit :

Agitation mécanique : une forte agitation turbulente permet la création de grosses bulles d'air

Distributeur poreux : l'air est introduit dans la cellule de flottation en traversant des orifices (membrane percée, céramique poreux) [58].

II.5.4 Eaux pluviales huileuses

Les eaux pluviales huileuses, d'un débit très variable et souvent important, sont stockées en bassin d'orage et subissent un pré-déshuilage en API et un déshuilage par filtration ou flottation, et sont parfois rejetée à ce stade.

Suivant la concentration de DBO₅ et en phénols, elles peuvent subir éventuellement un traitement biologique avant rejet, mais dans ce cas, elles peuvent être envoyées à débit régulier dans les eaux de procédés.

Si ce n'est pas le cas, pour prévoir leur réutilisation par exemple comme eau d'appoint aux réfrigérants, il est nécessaire d'effectuer un traitement tertiaire pour éliminer les MES et parfois les phénols résiduels. Ce traitement peut être assuré par des bio filtres (lits bactériens).

II.5.5 Traitement biologique

a. Boues activées

Ce system est le plus connu car l'utilisation pour les eaux résiduaire urbaine

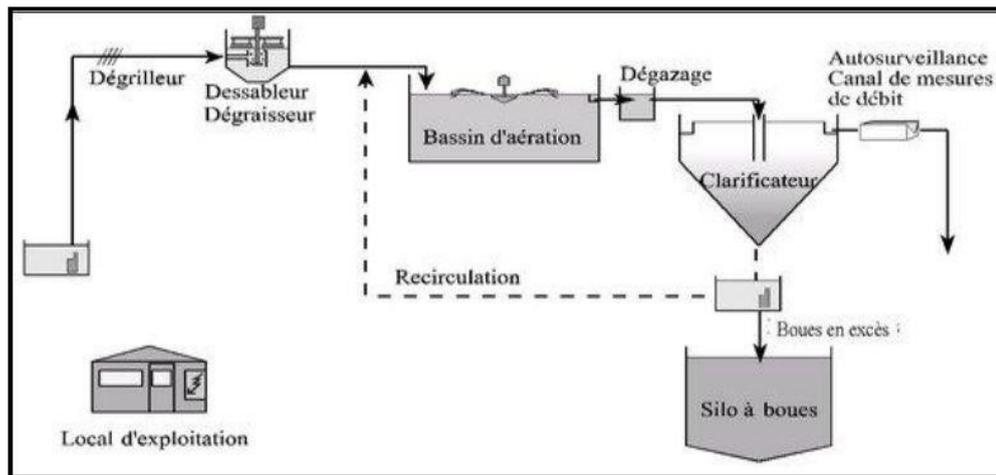


Figure II.4 - Filière d'épuration des eaux usées par boues activées

Il comporte des cultures libres en suspension dans un bassin d'aération en présence d'air ou d'oxygène, suivi d'un décanteur secondaire ou clarificateur qui a la double fonction de clarifier l'eau en traitement et de concentrer les boues activées pour en permettre le recyclage continu en amont du bassin d'aération (figure II.4). Ce recyclage est nécessaire pour réensemencer l'eau et y assurer une forte concentration en boues activées compatible avec la charge désirée de l'épuration et un âge suffisamment élevé des boues activées, tout particulièrement requis pour l'élimination maximale de la DCO et des hydrocarbures aromatiques.

Dans le bassin d'aération les micro-organismes s'agglomèrent sous forme de floccs et se développent en utilisant la pollution comme substrat nécessaire à la production d'énergie et à la synthèse de nouvelles cellules vivantes [63].

b. Avantages

Le procédé à boues activées permet une bonne élimination de l'ensemble des paramètres (MES, DCO, DBO₅) ainsi que la réduction des surfaces du terrain utilisé.

c. Inconvénients

L'un des problèmes majeurs des effluents pétroliers est qu'ils contiennent des polluants réfractaires

qui ne sont pas adéquatement éliminés. Mais cette insuffisance du système de boues activées est résolu en introduisant des espèces de bactéries qui ont une très grande activité catabolique [68]. De plus les installations de boues activées ont un coût d'investissement très important et sont très énergivores. L'exploitation du système demande un personnel qualifié et compétent.

II.5.6 Bioréacteur à membrane (BRM)

Le BRM couple le système biologique et une étape de séparation sur membrane poreuse. Les procédés à membranes incluent la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF), et l'osmose inverse (OI). Cette technologie est une amélioration du système biologique à boues activées qui se caractérise par le remplacement du décanteur secondaire par une unité de filtration membranaire dont la sélectivité remarquable représente une barrière infranchissable par les espèces épuratoires, quel que soit leur état de floculation [64].

Un ensemble de microorganismes contenus dans un réservoir dégradent la matière organique provenant d'un effluent entrant. Cette consommation entraîne la croissance de la biomasse qui décante. La séparation entre l'eau à traiter et les microorganismes se fait par différence de densité.

Des problèmes de décantation sont observables lorsque la biomasse n'est pas suffisamment alimentée en oxygène ou bien lorsque la température est trop faible. Il est donc nécessaire d'installer un système de séparation physique afin de recueillir les eaux traitées et de conserver la biomasse active à forte charge dans le réacteur.

Généralement un système de micro ou ultrafiltration est alors couplé au procédé. Il existe deux type de réacteurs à membranes : les bioréacteurs à membranes « boucle externe » et les bioréacteurs à membranes immergées (figure 4).

Les bioréacteurs à membranes boucle externe permettent d'obtenir des flux de perméat supérieurs à ceux des bioréacteurs à membranes immergées (BRMI) (4 à 10 fois) [65], mais au prix d'une consommation énergétique significativement plus forte. De plus les BRMI sont moins sensible au colmatage.

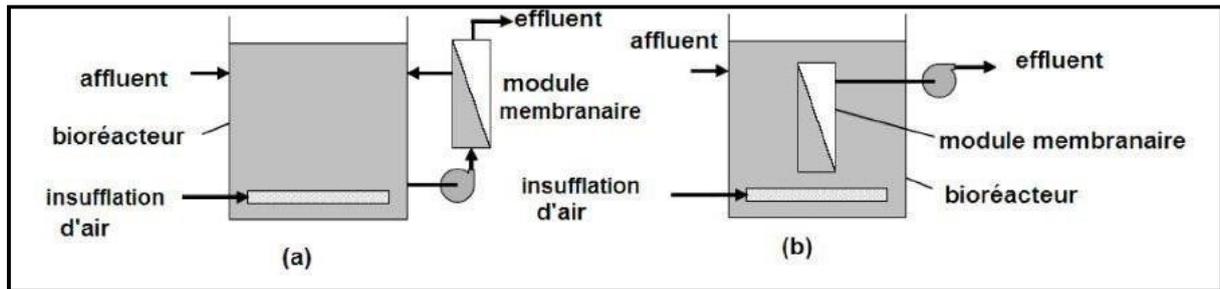


Figure II.5- Configurations des BRM : a- BRM a bouclé externe, b- BRM immergé [66].

a. Avantages

Un des avantages du BRM est sa compacité. Il permet la construction de réacteurs plus petits que ceux utilisés en boues activées en raison de la grande concentration en microorganismes. La production des boues est également réduite. Il permet aussi d'effectuer le traitement avec des concentrations assez importantes en biomasse et un âge des boues élevé.

b. Inconvénients

Le colmatage est un inconvénient majeur. Le maintien des performances de filtration est un point très important. Pour cela il est nécessaire de procéder à des lavages à contre-courant. Tout comme les boues activées, le système BRM est énergivore.

II.5.8 Impacts du rejet d'effluents pétroliers non traités

Les principaux contaminants trouvés dans les effluents pétroliers sont des hydrocarbures, des phénols, des composés soufrés, des composés azotés, de MES.

Les hydrocarbures pétroliers contiennent des polluants organiques persistants (POP). Certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont le Benz(a)pyrène, sont particulièrement toxiques pour la vie aquatique. Les HAP sont des molécules persistantes en raison de leur faible biodégradabilité et de leur stabilité dans l'environnement.

Le rejet d'eaux usées pétroliers non traitées contenant des matières organiques élevées entraîne une consommation excessive d'oxygène par les bactéries dans les plans d'eau. La quantité minimale d'oxygène dissous nécessaire pour une vie normale dans un milieu aquatique est d'environ 2 mg/ L [69]. Cette réduction d'oxygène dans l'eau entraîne la mort des organismes vivants. De plus, la disponibilité de l'oxygène est importante car les produits finaux des réactions chimiques et biochimiques dans les systèmes anaérobiques produisent souvent des goûts, des odeurs déplaisant sur le plan esthétique [69].

Chapitre II : GENERALITE SUR LES EFFLUENTS LIQUIDES

Les composés phénoliques ont des effets toxiques aigus sur les poissons [67]. Ils constituent une menace pour l'environnement en raison de leur stabilité, de leur bioaccumulation et leur capacité à rester dans le milieu récepteur pendant de longues périodes. Ils sont également cancérigènes, causant des dommages considérables et menaçant l'écosystème des plans d'eau ainsi que la santé humaine [68]

L'eutrophisation, entraînée par l'excès d'azote, peut entraîner des proliférations d'algues potentiellement toxiques et une baisse de la biodiversité. La destruction de la faune et de la flore aquatique rend impossible l'utilisation bénéfique des cours d'eau (par exemple pour les loisirs, le tourisme, la pêche et l'agriculture, etc.)

Chapitre III :

Matériels et Méthodes

Chapitre III. Matériels et Méthodes

III.1.1 Elaboration des membranes inorganiques

L'utilisation des techniques membranaires dans les pays émergents pour la dépollution se heurte à leur coût relativement élevé alors que des matériaux naturels abondants comme les argiles pouvant servir à l'élaboration de supports de membranes, existent en abondance. Il a ainsi été possible de préparer les supports tubulaires à partir de kaolin avec une porosité et une résistance mécanique satisfaisantes.

Cette partie du travail décrit le développement de supports en céramique microporeuse à base de kaolin et son utilisation dans le traitement des effluents liquides.

Le kaolin utilisé dans notre travail est fourni par la société de céramique de Ghazaouet (Tlemcen), sous forme de poudre finement pulvérisée. Il s'agit d'un produit de couleur blanche naturelle disponible ont très peu d'impuretés. Ses caractéristiques chimiques et minéralogiques sont résumées aux tableaux III.1 et III.2.

Tableau III.1- Composition minéralogique du kaolin.

Minéral	kaolinite	Muscovite	Quartz	Divers
Teneur (%)	83	8	5	4

Tableau III.2- Composition chimique du kaolin.

Composants	Teneur(%)
SiO ₂	49.4
Al ₂ O ₃	35.5
Fe ₂ O ₃	0.9
TiO ₂	<0.3
K ₂ O	1.55
Na ₂ O	<0.1
CaO	<0.1
MgO	<0.4
Pf	11.8

a. La préparation des substrats membranaires à partir de produits argileux comporte les étapes suivantes :

- Préparation de barbotine à partir d'une poudre (kaolin + additifs) mélangée avec une quantité d'eau appropriée au mélange. L'ajout de charbon actif vise à accroître les propriétés du produit fini.
- L'addition d'un defloculant pour favoriser la dispersion des particules d'argile dans la phase liquide, Ceci permet une diminution de la viscosité de la barbotine jusqu'à une valeur appropriée pour le moulage. (la viscosité élevée a pour inconvénient de limiter la coulabilité de la barbotine).
- **Mesure de la viscosité de la barbotine**

La viscosité caractérise l'écoulement de la barbotine et elle est souvent déterminée en utilisant un viscosimètre à écoulement (type Lehmann) et un viscosimètre de torsion (type Gallenkamp). Celle-ci doit permettre une fluidité suffisante de la barbotine pour assurer un remplissage correct des moules. La viscosité de la barbotine est calculée par la formule suivante :

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \quad \text{La valeur de la viscosité trouvée : } \eta = 1.56 \text{ cPo (centipoise).}$$

Avec :

η : viscosité en poiseuille(Pas) ;

t : temps d'écoulement(s) ;

ρ : densité en (kg/m³) ;

k : constant de l'appareil (N.m/kg).

Les tubes poreux de kaolin sont préparés présentent une géométrie tubulaire monocanale.

■ Séchage

Le séchage est réalisé à température ambiante est sert uniquement à l'élimination de l'eau qui conduit à la consolidation de la pièce crue. En effet, tous les additifs organiques présents dans la pâte céramique ont une température d'évaporation supérieure à 100°C.

■ Cuisson

Le traitement thermique confère au produit en céramique leur taille et forme finales ainsi que leur résistance et leurs propriétés mécaniques exigées. Le traitement thermique régulier actuel qui est établi aux échantillons, en prenant en considération la température de déplacement des additifs provisoires, et la consolidation des supports. Le diagramme illustré

dans la figure III.1, montre une augmentation régulière de la température jusqu'au 200°C suivi d'un palier de deux heures correspondant à l'élimination complète des matières organiques et de l'eau restante après le séchage. Un palier à 573°C est nécessaire à la transformation de quartz α en quartz β . Induisant des transformations liées au changement de volume et de poids. L'eau structurale est dégagée à l'intervalle de température entre 400-700°C avec la formation de la métakaolinite [70, 71]. La métakaolinite se décompose entre 900 et 950°C, et la mullite commence à se former à partir de 970 °C. Un dernier palier de température est maintenu à 1150°C, pendant sept heures suivi d'un refroidissement lent pour éviter les fissures dans le support. Durant ce palier, la transformation de la variété monoclinique de la zircon, en variété quadratique se réalise ainsi qu'une bonne consolidation du support est le produit fini composé seulement de la mullite, de la cristobalite et de la phase vitreuse. Ces constatations sont confirmées par les analyses thermiques (ATG/DSC), par diffraction des rayons X et par les photos MEB.

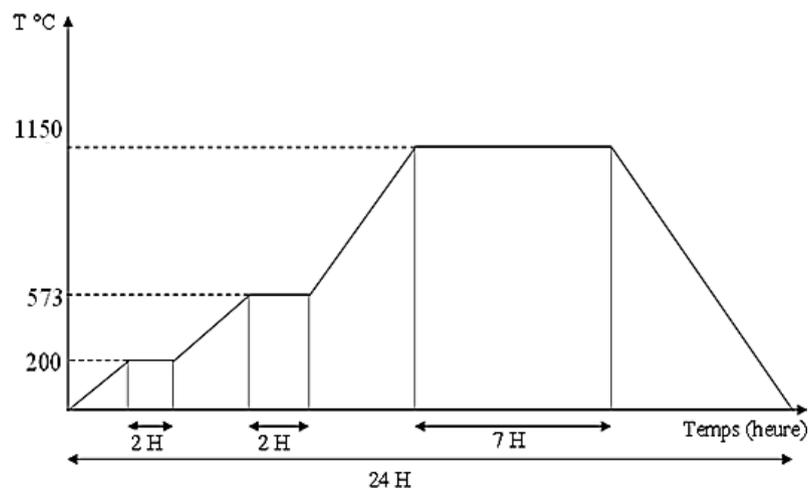


Figure III.1- Diagramme de traitement thermique des supports membranaires [72].

III.1.2 Analyse physico-chimique

Pour mieux visualiser la qualité des eaux, des analyses physico-chimiques ont été effectuées pour les eaux brutes et les eaux traitées. Les paramètres à analyser sont : la teneur en hydrocarbures, et la teneur en MES, et le potentiel d'hydrogène (PH). L'étude et l'analyse des résultats de tests du traitement par membrane céramique aux eaux huileuses sont présentés dans la partie résultats et discussion.

III.1.2.1 Détermination de la teneur en Hydrocarbure HC**a- Principe**

La détermination de la teneur en hydrocarbures est basée sur le principe d'extraction liquide – liquide des hydrocarbures de l'échantillon d'eau par un solvant qui permet de dissoudre la quasi-totalité des molécules organique.

Les concentrations de HC sont évaluées au moyen du spectrophotomètre DR 2000 sous des conditions spectrales remarquables.

b- Produits et matériels nécessaire

Les produits et matériels utilisés dans les analyses des HC sont : Solvant 38 / Hexane, Eau distillée, Eprouvette graduée, Des béchers, Ampoule à décantée et un Spectrophotomètre UV.

c- Méthode d'analyse**- Extraction liquide – liquide**

Prélever 50 ml d'eau à analyser dans une éprouvette graduée, terminer le volume avec l'eau distillée jusqu'à 350ml, verser la solution dans une ampoule à décantée puis ajouter 35 ml solvant d'hexane. Boucher l'ampoule à décante, agiter et dégazer régulièrement pendant 2 minutes, une fois l'agitation est terminée lever le bouchon afin que le mélange sous à la pression atmosphérique et reposer l'ampoule à décantée pendant 10 min. Après 10 min on observe deux phases l'une aqueuse et l'autre organique, pour séparer les deux phases on ouvre le robinet et on récupère la phase organique (qui continent HC).

- Analyse par le spectrophotomètre UV

En mettre la phase organique qui est récupérée dans le spectrophotomètre, après avoir choisie la méthode d'analyse et régler la longueur d'onde à 450 nm, appuyer sur mesurer, pour lire les résultats.

III.2.2 Mesure de la quantité des matières en suspension (MES)**a. Le principe**

Les solides en suspension totaux sont obtenus en faisant passer une portion d'un échantillon à travers d'un filtre de taille des pores (5.0µm) préalablement séché et pesé. Les solides retenus sur le filtre sont séchés, puis pesés de nouveau.

Le poids des solides en suspension est obtenu en faisant la différence entre le poids du filtre et des solides séchés et le poids initial de filtre selon la norme (NF T90 105), tout en tenant compte au volume filtré. Tout en suivant une procédure sans utilisation de réactifs.

b. Matériels nécessaires Les matériels utilisés dans les analyses de MES sont : Balance électrique, Dessiccateur, Dispositif de filtration sous vide, Verre de montre, Etuve et Papier filtre (MCE) de taille des pores (5.0 μm)

c. Mode Opératoire

- Laver le filtre à l'aide d'eau distillée, puis colloquer ce filtre dans l'Etuve à une température de 103°-105°C pendant 1 heures, le conserver dans un dessiccateur et le peser.
- Placer le filtre dans le dispositif de filtration.
- Agiter soigneusement le volume d'échantillon préalablement choisi et filtrer immédiatement et d'un seul trait en moins d'une minute.
- Retirer les filtres avec précaution puis les placer et sécher dans l'étuve (105 \pm 5°C) pendant 2h.
- Peser les filtres pour obtenir la concentration en matières qui étaient en suspension avant filtration.

La concentration en MES a été calculée en utilisant la formule :

$$MES \left(\frac{mg}{l} \right) = \frac{M1 - M0}{V} \times 1000$$

Avec : *M0* : Masse de la membrane filtrant avant utilisation en (mg)

M1 : Masse de la membrane filtrant après utilisation en (mg)

V : Volume de l'eau utilisé en (ml)

III.1.2.3 Mesure de Potentiel d'hydrogène (pH):

a- Le principe

Le mesure du pH est basé sur l'utilisation d'un pH mètre avec une électrode qui présente une très forte résistance. Tout en suivant une procédure sans utilisation des réactifs.

b- Matériels nécessaire pH-mètre et Becher de 100 ml.

c- Méthode d'analyse

- Rincer abondamment l'extrémité de l'électrode avec de l'eau distillée Après avoir étalonné le pH-mètre.

- Immerger l'électrode avec précaution dans l'échantillon.
- Appuyer sur le bouton mesure et attendre quelques minutes, puis lire directement la valeur de pH lorsqu'elle s'est stabilisée.
- Retirer l'électrode, la rincer avec de l'eau distillée et l'essuyer.\

Chapitre IV :
Résultats et discussion

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1 Caractérisation des membrane inorganiques

IV.1.1 Analyse thermique (ATG-DSC)

La Figure IV-1 montre les courbes d'analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrique à balayage différentiel (DSC).

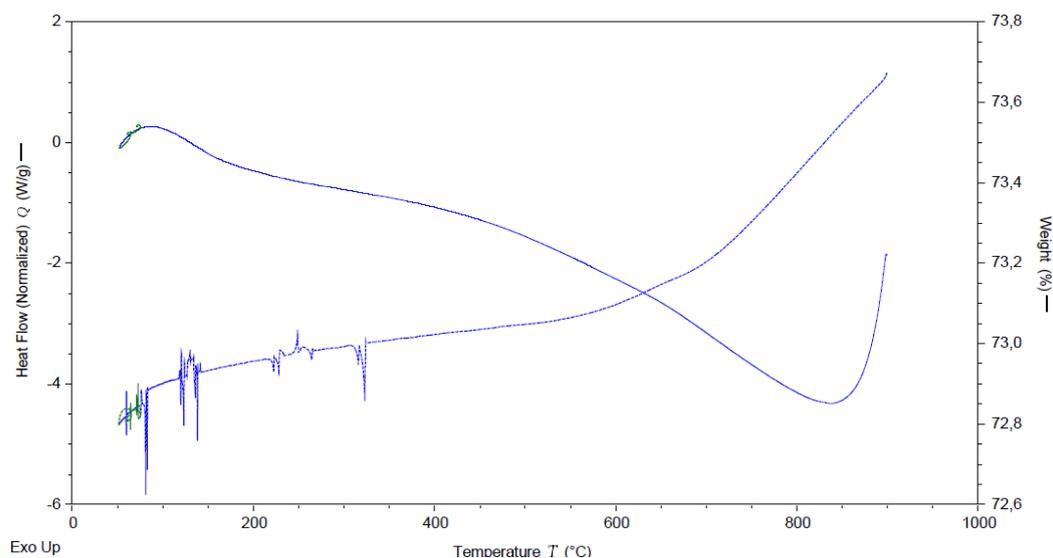


Figure IV.1-Analyse thermique gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la membrane MC.

Les courbes montrent que le support subit une première perte de masse endothermique environ 0.5% entre 25°C et 250°C, probablement associée à l'évaporation de l'eau physiosorbée. L'eau liée chimiquement (eau de constitution) est éliminée entre 200-400°C. Entre 400°C et 600°C, le support subit une importante perte endothermique progressive de 2%. Cette perte de masse correspond probablement au départ de la matière organique associée avec l'élimination de l'eau structurale. Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite en formant une phase appelée métakaolinite [74,75,76]. La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser comme suit :



IV.1 .2 Diffraction des rayons X

La DRX est l'une des techniques les plus utiles et largement utilisées pour l'identification des minerais d'argile. Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus à l'aide d'un montage Bragg-Brentano dans un diffractomètre Brüker D5000 à monochromateur arrière en graphite, fonctionnant avec le rayonnement de la raie $K\alpha_1$ du cuivre, piloté par un ordinateur et couplé à un système informatique qui permet l'exploitation automatique des résultats. L'enregistrement des données est effectué dans un domaine compris entre $2^\circ - 70^\circ(2\theta)$, avec un pas de $0,02^\circ(2\theta)$,

La DRX des composés en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides [77, 78].

La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. La condition de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires est définie par la loi de BRAGG :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

n : nombre entier désignant l'ordre de la réflexion

λ : longueur d'onde du rayonnement X

d_{hkl} : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : l'angle de diffraction.

La Figure IV-2 présente le diagramme de diffraction d'un mélange brut de kaolin et charbon (3% en poids) avant et après cuisson. Les pics caractéristiques de la kaolinite ($12,3^\circ$, $24,8^\circ$) sont principalement observés. En plus de ces principaux pics attribués à la kaolinite, les pics caractéristiques de la muscovite ($8,9^\circ$, $17,8^\circ$) et du quartz ($26,5^\circ$).

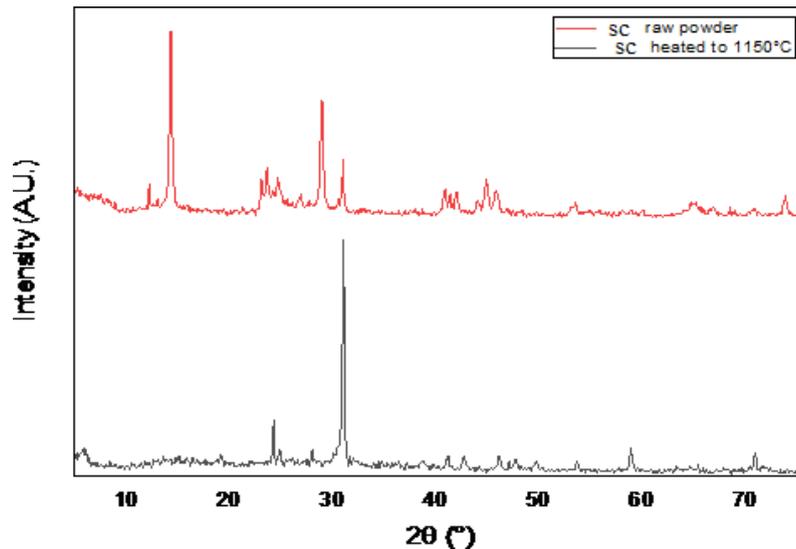


Figure IV.2- Diffractogramme des rayons X : (a) mélange kaolin et charbon (3% en poids) non traité thermiquement et cuit à 1150°C.

IV.1.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de SEM est d'employer les électrons émis par la surface d'un solide quand il est bombardé par un faisceau d'électrons avec une énergie de l'ordre de quelques KeV. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est au départ accéléré et ensuite concentré. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de passer en revue la zone à examiner. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétrodiffusés contribuent à la formation de l'image de la topographie de l'échantillon. Cette technique apporte des informations sur la morphologie de la membrane.

Les morphologies observées au microscope électronique à balayage des MC sont représentée sur la figure IV.2.

L'image MEB (figure IV.3.a) de la surface du support révèle une structure hétérogène, avec l'apparition des pores à différentes tailles. On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à la présence de la mullite, et d'une masse vraisemblablement amorphe.

Dans le cas de la photo en profil du support (figure III-4), on observe une porosité plus importante due aux canaux apparents sur la micrographie, et à la porosité liée à la formation de nouvelles phases cristallines (phases intermédiaires telles que la mullite primaire...).

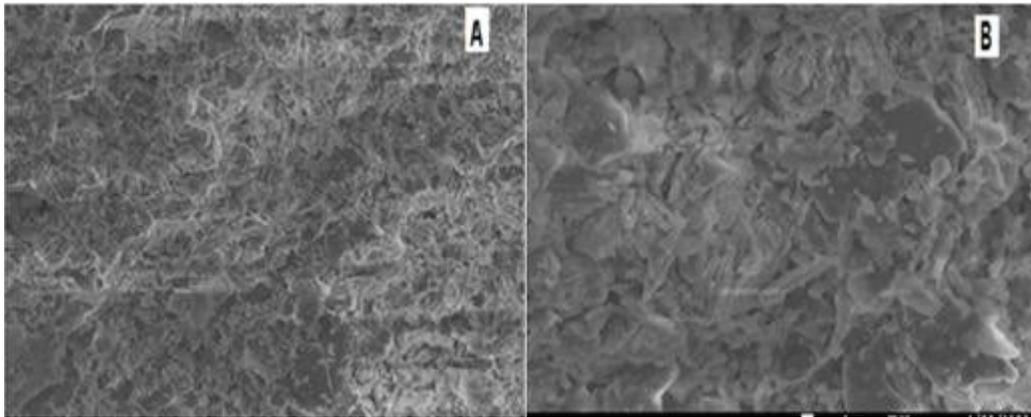


Figure IV. 3-Micrographie MEB (a) surface du support MC; (b) profil du support MC.

IV.1.4 Etude de perméabilité des membranes

Le paramètre perméabilité est une propriété très importante des membranes que nous avons synthétisées, car elle conditionne l'intérêt que peut présenter leur utilisation dans la dépollution des rejets liquides. Elle indique la quantité d'eau par unité de surface et de temps qui traverse la membrane à une pression et température données.

Les tests de perméabilité sont réalisés sur les membranes tubulaires dont les caractéristiques sont déterminées : (longueur=110mm; diamètre intérieur/extérieur= 16/19mm). Le débit de la pompe est égale $\varphi_{pompe}=910$ L/h, Le pilote utilisé est représenté par la figure IV-4.

La filtration est de type tangentiel et la pression appliquée varie entre 1 et 6 bars. La solution d'alimentation est l'eau de robinet. Le volume d'eau récupéré est mesuré durant 2 heures, à des intervalles de temps de 5 minutes jusqu'à 120 minutes.



Figure IV.4- Pilote de filtration

IV.1.5 Flux de perméat

Les résultats de la variation de flux en fonction du temps pour la membrane lors de la filtration de l'eau de robinet est représenté par les figures IV.5.

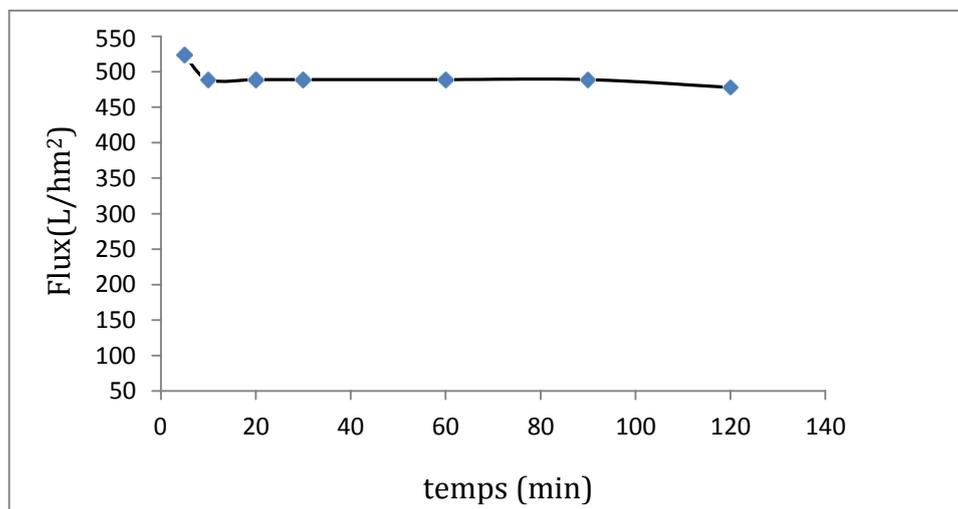


Figure IV.5- Variation du flux de l'eau de robinet en fonction du temps à travers la membrane MC

Les résultats exhibent une diminution du flux en fonction du temps de filtration, suivi d'une stabilité du flux jusqu'à la fin de l'expérience.

La figure IV.6 montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire. Lors des essais, le concentrât est recyclé dans le bac d'alimentation, ce qui permet de travailler à concentration variable.

On observe que le flux de perméat a évolué de façon croissante avec la pression. Les flux de l'eau à travers le support SC sont de l'ordre de 258 L/h.m² à 1 bar et de 637 L/h.m² à une pression de 6 bars.

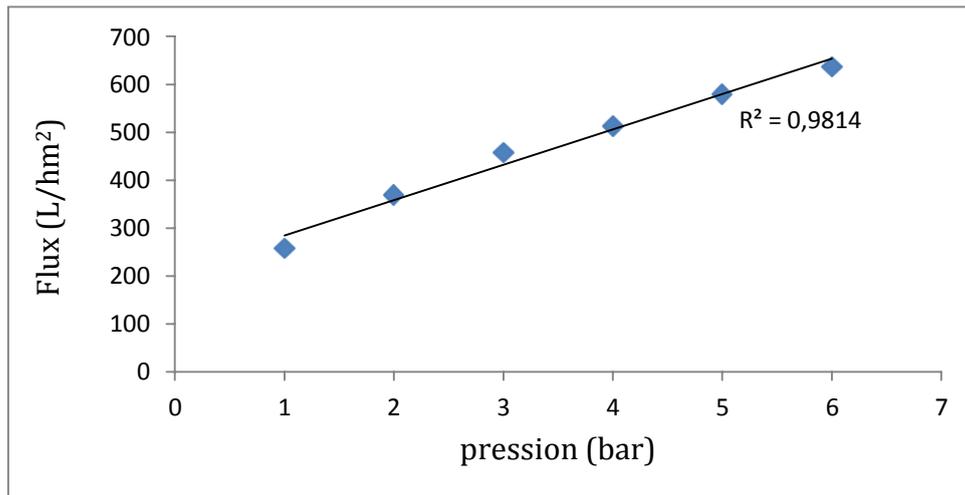


Figure IV.6-Variation du flux de l'eau de robinet en fonction de la pression.

IV.2 Filtration des effluents liquide.

Les tests de filtration des turbidités sont réalisés sur la membrane MC en utilisant le même pilote de filtration. La filtration est de type tangentielle sous une pression de 4 bar.

Cette partie est consacré à l'évaluation de la performance de la membrane MC par la caractérisation de l'échantillon de l'eau polluée par des hydrocarbures et des huiles avant et après traitement en analysant les paramètres physicochimiques HC ; MES et pH ; puis en comparant avec la norme de rejet.

La caractérisation des eaux huileuses sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1- Paramètres physico-chimiques des eaux huileuses avant la filtration.

Paramètres physico-chimique	Effluent 01	Effluent 02	Valeur limite selon La norme
MES (ppm)	180	277	30
HC(ppm)	50.4	38	10
pH	5.20	5.10	5.5 - 7.5
T(°C)	23	27	30

Les analyses physico-chimiques, montrent clairement que les eaux à traiter sont caractérisées par une teneur en MES élevée, un taux important des hydrocarbures, et un pH acide.

L'élévation de la teneur en HC dans les eaux d'entrée est dû à la source des effluents ; Ainsi que les valeurs élevées de la matière en suspension dans ces eaux dépendent de la quantité et de la qualité des eaux huileuses à traiter (Les eaux huileuses sont le résultat de l'eau de refroidissement, d'hydrocarbures et d'huiles de lubrification, du drainage des cuves de à boues, des effluents de différents procédés de nettoyage et de particules de suie et de pollué.

Ces matières sont les majeurs responsables de la turbidité. Les valeurs du pH des eaux huileuses sont généralement comprises entre 5.5 et 7.5, les mesures sont variables et dépendent des sources de rejet, de la méthode de traitement, et des réactifs utilisés [79]. Du plus, La couleur et l'odeur de l'eau huileuse sont des caractères organoleptiques.

Les résultats de la filtration des eaux huileuses et le changement de couleur sont représenter progressivement dans le tableau III-4 et la figure III-8 ci-dessous:

Tableau IV.2-Paramètres physico-chimiques des eaux huileuses après la filtration.

Paramètres physico-chimique	Effluent 01	Effluent 02	Abt(%)	
			Effluent01	Effluent02
MES (ppm)	20	29.5	88	89
HC(ppm)	15	9.5	70	75
pH	6.8	7.1		
T(°C)	29	32		

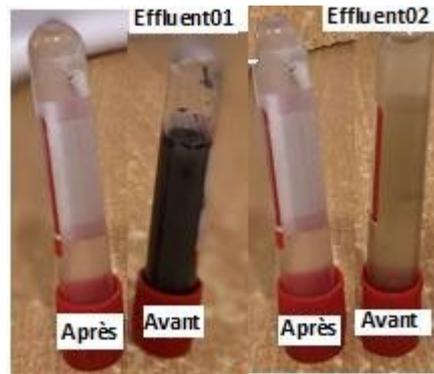


Figure IV.7-Échantillon des eaux huileuse avant et après la filtration.

Une fois les analyses physico-chimiques effectuées sur l'eau huileuse avant et après un traitement effectué, on peut déterminer les performances de ce procédé de filtration membranaire, en calculant le taux d'abattement de chaque paramètre analysé. Le taux d'élimination des composants est calculé en appliquant la formule suivante :

$$Abt(\%) = \left[1 - \frac{C_p}{C_{initiale}} \right] * 100$$

C_i et C_p correspondant aux teneurs initiales et finales des paramètres étudiés

L'abattement de telles molécules par des membranes ne dépend pas seulement de la taille moléculaire, mais également des interactions de la charge entre la membrane et la solution [80].

On observe que le taux d'abattelements des MES atteint 88% et 89% pour les deux effluents respectivement. Les résultats obtenus confirment l'efficacité des traitements réalisés sur les deux effluents, cette efficacité est traduite par un très bon taux d'abattement des HC égale à **70%** et **75%** pour l'effluent01 et l'effluent02 respectivement.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Cette présente étude avait pour objectif, la synthèse, la caractérisation et l'application des membranes céramique dans la filtration des rejets liquides pétroliers.

Nous avons divisé notre étude en trois parties:

La première partie est consacrée à l'élaboration des supports membranaires MC.

La deuxième partie a consisté la caractérisation par les différentes méthodes à savoir :

- Analyse thermique DSC/ATG permet de suivre en temps réel l'état thermodynamique des échantillons pendant un traitement thermique en comparant l'écoulement de la chaleur dans l'échantillon à analyser à celle de l'échantillon de référence.
- La diffraction des rayons X pour permettre la détermination des phases cristallines présente.
- Le microscope électronique à balayage (MEB) pour donner des informations sur la morphologie du tessou.

Dans la troisième partie, nous avons étudié les performances de filtration des eaux huileuses. Les tests de la filtration tangentielle sont effectuée sous une pression de 4 bar.

Les résultats obtenus sont:

1. Le flux de perméat réduit en fonction du temps, avec une stabilité du flux vers la fin de l'expérience.
2. Le flux de perméat a évolué de façon croissante avec la pression.
3. Le taux d'abattelements des MES et HC est très important.
4. Le pH a été amélioré et devient neutre 6.8 et 7.2 respectivement.

Les résultats obtenus montrent que la filtration membranaire constitue un moyen efficace pour l'élimination de la turbidité et l'élimination des colorants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] FatimaZohra, Z. and H. Loubna, Traitement des eaux contaminées par les Produits pétroliers: cas du complexe DE RHOURE-NOUSS. 2016, Mémoire mastèr, Université Larbi ben m'hidi, Oum el bouaghi. p. 1,12.
- [2] Imane, C., Etudes des procédés de déshuilage des eaux huileuses issues des centres de production des hydrocarbures de SONATRACH (Régions Haoud Berkaoui et Oued Noumer). 2012, Mémoire mastèr, Université kasdi merbah, Ouargla. p. 2-31.
- [3] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, 1991
- [4] R. Audinos and P. Isoard, "Glossaire des termes techniques des procédés à membrane", Société française de filtration, (1986), 142 p
- [5] Y. Wyart, P. Moulin, C. Deumié, "Caractérisation de membranes poreuses par techniques optiques", Université de Marseille. France. (2007).
- [6] P. Remise, "étude des rétro lavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel : application à la production d'eau potable en filtration frontale", Thèse de doctorat, université de Toulouse, (2006).
- [7] R. Barbar, "Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation", Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2006).
- [8] Boukhiar, "Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit", Université Hassiba Ben Bouali, Chlef, (2016).
- [9] Audinos, "Membranes semi- perméables- membranes de microfiltration Tangentielles", Traité constantes physicochimiques, (2000).
- [10] A. Alfa, "Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire", Thèse de doctorat, ACER, Québec, (2008), 56 p
- [11] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd ed, John Wiley and Sons, (2004).
- [12] R. W. Baker, "Membrane Technology and Applications", 2nd ed, John Wiley and Sons, (2004).
- [13] G. Daufin and P. Aimar, "Séparations par membrane dans l'industrie alimentaire", Technique de l'ingénieur, (2004).

Références bibliographiques

- [14] J. REMIGY, "Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et modules", Technique de l'ingénieur, (2012).
- [15] S. Sara, "Étude hydrodynamique et transfert de chaleur et de masse dans un module membranaire", Mémoire de magister, université Djelfa, (2009).
- [16] Kerdjoudj, "Les Technologies Membranaires : Aspects Théoriques et Pratiques", Alger, (2006).
- [17] Pontié M. et coll., Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, 2001, 212 p.
- [18] Brun, J-P Procédés de séparation par membranes, 1989, p 88-136
- [19] Mallevialle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996 10 p.
- [20] G. Guyan L Industries et Techniques, 746, p-104, 1994
- [21] A. Maurel, Techniques de l'Ingénieur* Paris, J 2790 -J 2791, 197
- [22] A. Boyé, Synthèse et caractérisation d'une membrane de nanofiltration en polyphosphazène, Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II, 1992
- [23] A.S. Jönsson, G. Tragardh, Chenu Eng. Process., 27, p.67, 1990
- [24] A. S. Michaels, Progress in separation and purification (vol. I), E. S. Perry Ed., Interscience, New York, p.297, 1968
- [25] P. Thebault, et al, Récents progrès en génie des procédés, Lavoisier technique et documentation, Paris, 6(21), p.127, 1992
- [26] S. Sourirajan, Reverse Osmosis, Logos press and Elek books limited, London, 1970
- [27] Bessiere. Y, Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle de colmatage. Thèse de Doctorat 2005, L'UNIVERSITE PAUL SABATIER, TOULOUSE III
- [28] Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L., The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, In: Journal of Membrane Science, no.96/1994, p. 1-58
- [29] Jaffrin M.Y., et al., Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes, In: Journal of Membrane Science no.124/1997, p. 233-241.
- [30] Sethi S., Transient permeate flux analysis, cost estimation, and design optimization in crossflow membrane filtration, Thèse de doctorat, Rice University, 1997, 212 p

Références bibliographiques

- [31] Jacangelo J.G T.P., Treatment of surface water by double membrane systems: assessment of fouling, permeate water quality and costs , In: Water Supply, Vol.18, No.1, IWA Publishing, 2000 p. 438- 441
- [32] Schippers J.C., Verdouw J., The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, In: Desalination no.32/1980,p. 137-148
- [33] Wiesner, M.R. et S. Chellam., Mass Transport Considerations for Pressure- Driven Membrane Processes in Potable Water Treatment, In Journal American Water Works Association, 83(1), 1992, p 88-92.
- [34] Schippers J.C., Verdouw J., The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, In: Desalination no.32/1980,p. 137-148
- [35] Thorsen T., Fundamental studies on membrane filtration of coloured surface water, Thèse de doctorat, Norway University of science and Technology/1999, p 352
- [36] Hong S., Elimelech M., Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, In: Journal of Membrane Science, no.132/1997, p. 159-181
- [37] Fella, B. and K. Meriem, traitement des eaux huileuse de l'unité de déshuilage de Hassi R'mel par photocatalyse hétérogène. 2017, Mémoire mastère, Université M'hamed bougara, Boumerdes p. 1,4,8,24,29,41,42.
- [38] Rafika, K., Etude des performances épuratoires d'une STEP de l'ouest Algérien Cas de la nouvelle STEP d'Ain Témouchent. 2016, Mémoire master, Université Abou bekrbelkaid, Tlemcen. p. 1.
- [39] Ounoki S and S. Achour, Evaluation de la qualité physicochimique et bactériologique des eaux usées brutes et épurées de la ville d'Ouargla. Possibilité de leur valorisation en irrigation. 2014(20): p. 2.
- [40] Bretagne, D., La pollution de l'eau d'origine industrielle- panorama 2007.
- [41] sennen, c., Fiche 6- enseignant: La pollution des eaux. p.1.
- [42] Sawadogo, B., Traitement des eaux usées industrielles par des procédés membranaires sous climat sahélien: cas des eaux usées de brasserie au Burkina Faso. 2018, Thèse de doctorat , Université Montpellier, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement . p. 9.
- [43] Ikram, B. et al, Optimisation des paramètres physico-chimique dans le processus de traitement des eaux huileuses. 2016, Mémoire master, Université Abderrahmane Mira, Bejaia. p. 19,21,22,73,74.
- [44] Coca, J., G. et al, Treatment of oily waste water, in Water Purification and Management. 2011, Springer. p.1-55.

Références bibliographiques

- [45] Meriem, B., Analyse de la performance du traitement de l'unité de déshuilage de Hassi R'melet application du traitement par photocatalyse hétérogène solaire aux eaux huileuses. 2016, Mémoire mastère, Université M'hamed Bougara, Boumerdès. p.6,7,11,12.
- [46] Lotfi, K.M., Traitement des eaux usées industrielles de la raffinerie de SBAA Adrar. 2017, Mémoire mastère, Université Ahmed Draia, ADRAR. p. 8.
- [47] Karima, et al ., Traitement des effluents industriels liquides de la raffinerie d'Alger : étude comparative entre l'efficacité du foin et l'anhracite dans le traitement des eaux. 2017, Mémoire mastère, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes. p. 14.
- [48] Juliette, D., al . Qualité physico-chimique et chimique des eaux de surface: cadre général. Journal of Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement, 2005. 16: p. 1.
- [49] Abdurzzak, A., Industrial Waste water Characteristics. 2014: p.3.
- [50] Odeigah, P., et al, Genotoxicity of oil field wastewater in Nigeria. 1997. 126(2): p. 161-167.
- [51] Souad, E., Traitement des eaux de rejets de l'unité ceramit "TENES". 2007, Mémoire mastère, Université Hassiba ben bouali, Chlef. p. 13,14.
- [52] NEFF J.M, (n.d.). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment, source, fat and biological effect. Applied Science. Essex, England, 262.
- [53] TISSOT B .P, et al D. H. (1984). Petroleum formation and occurrence. Springer, Berlin.
- [54] SOLTANIM. (2004). Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat de l'université Paris 6, spécialité chimie analytique
- [55] COLOMBANO, S., et al. (2008). Journée Technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués. Les Diagnostiques - Objectifs, enjeux & moyens. IN Gouvernement de France, ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie.
- [56] GUJER, W., et al . (1991). Activated sludge modelling and simulation. Wat. Sci. Tech., 23 (4-6), 1011-1023.
- [57] ALTAS, f. (2008). « Sulfide removal in petroleum refinery wastewater by chemical precipitation. J. Hazard. Mater. »
- [58] BERNÉ F. (1991). Traitement des eaux (EDITIONS TECHNIP). INSTITUT FRANCAIS DU PETROL.
- [59] ACHAK M., et al. (2007). Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation- floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium (2008th ed., Vol. 21). Journal of water Science.
- [60] KHANNOUS .L, et al . Optimization of coagulation-floculation process for pastas industry effluent using response surface methodology (Vol. 10). African Journal of Biotechnology.

Références bibliographiques

- [61] MEKHALIF F. (2009). Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de Magister, Université de SKIKDA, 29–33.
- [62] FOURNIER E. (2008). Coagulation, Flocculation et Sédimentation, Filtration. MC Gill university.
- [63] DEGREMONT. (2005). Memento Technique de l'eau, Dégrémont. Suez 10e Édition, Paris-France.
- [64] ZHAO, L., et al . (2007). Petrochemical wastewater treatment with a pilot-scale bioaugmented biological treatment system. J. Zhejiang Univ. Sci. A8
- [65] ESPINOSA B M. (2005). Contribution à l'étude d'un Bioréacteur à Membranes Immergées: Impact de la configuration du module et des conditions d'aération sur le colmatage particulaire et modélisation de l'activité biologique. INSA de Toulouse,.
- [66] SEYHI, B., et al. (2011). État actuel des connaissances des procédés de bioréacteur à membrane pour le traitement et la réutilisation des eaux usées industrielles et urbaines (Vol. 24). Revue des sciences de l'eau.
- [67] KAVITHA, V .et al . (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo- Fenton processes for the degradation of phenol. (Vol. 55). Chemosphere.
- [68] ABDELWAHAB,O.,et al.(2009). Electrochemicalremoval of phenol from oil refinery wastewater (Vol. 163). J. Hazard. Mater
- [69] ATTIOGBE, F.K., GLOVER-AMENGOR, M., NYADZIEHE, K.T. (2007). Correlating biochemical and chemical oxygen demand of effluent sa case study of selected industries in Kumasi, Ghana. W. Afr. J. Appl. Ecol. 11.
- [70] O. Z. Stern, Electrochem, 30 (1924) 508.
- [71] F. Duclert, Etude de divers phénomènes de colmatage limitant l'écoulement de l'eau à travers une membrane minérale microporeuse ; Thèse, Université de Montpellier II, (1990).
- [72] A.CHOUGUI et al, amélioration d'un tesson argileux par des ajoutes d'oxydes et leur application dans le traitement des effluents liquides. Mémoire de magister 2009.
- [73] Salim, D., Valorisation et traitement des eaux huileuses dans l'industrie pétrolière. 2015, Université Mohamed Khider, Biskra. p. 40.
- [74] N. Das, Maiti, H.S., Formation of pore structure in tape-cast alumina membranes – effects of binder content and firing temperature, Journal of Membrane Science, (1998)140, p.205-212.
- [75] G.W. Brindley, J. Lemmatize. Chemistry of clay and clay minerals. Newman. England: Longman scientific and technical, (1987) p.319.

Références bibliographiques

- [76] G.W. BRINDLEY, M.NAKAHIRA. The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. IV The high temperature phase. Journal of American Ceramic Society, (1959) vol. 42, p311-324.
- [77] R.C. Garvie, R.H. Hanninck, R.T. Pascoe, Ceramic Steel?, Nature, (1975) vol. 258 p. 703-4.
- [78] F. Hamzaoui & N. Bettahar. Cristallographie cours et exercices, Elbayane Alger (2001). Lee et al. 2003, Huang et al. 2000, Reid et al. 2004).
- [79] Sunita .V, et al., Treatment of wastewater from petroleum industry:current practices and perspectives. Environmental Science and Pollution Research, 2019. 27(22): p. 27172-27180.
- [80] J.P. Jolivet; De la solution à l'oxyde ; InterEdition / CNRS Editions, (1994).