

7/89

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

»O«

16x

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

S U J E T

RECUPERATION DES SOLVANTS ORGANIQUES
DU BAIN DE DEGRAISSAGE DES PEAUX
DE LA TANNERIE DE REGHAIA
(E N I P E C)

Proposé par :

Dr KERBACHI

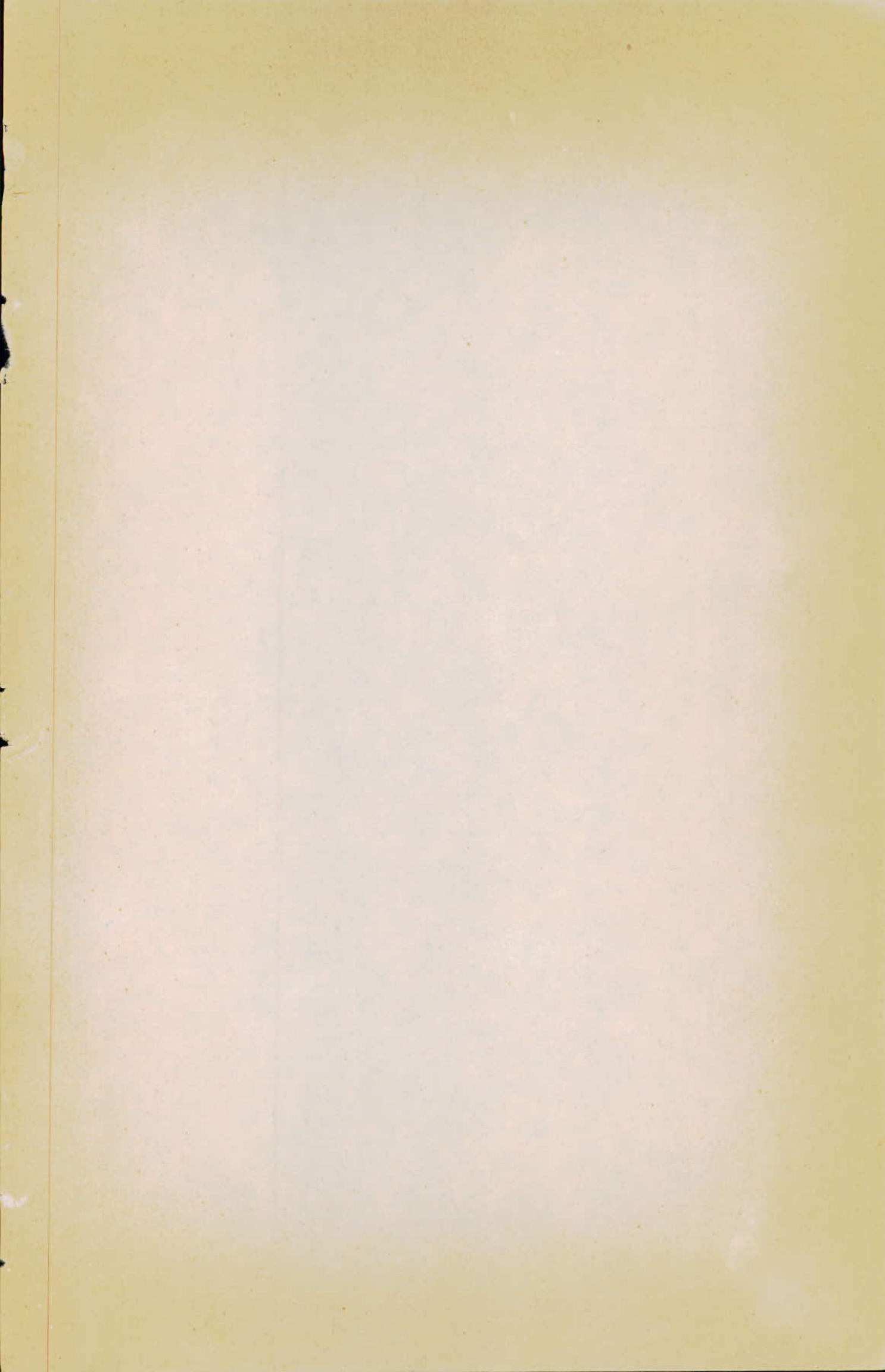
Etudié par :

Mme CHALA Samia

Dirigé par :

Dr AMAMRIA

Promotion : Juin 1989



وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Projet de Fin d'Etudes

S U J E T

RECUPERATION DES SOLVANTS ORGANIQUES
DU BAIN DE DEGRAISSAGE DES PEAUX
DE LA TANNERIE DE REGHAIA
(E N I P E C)

Proposé par :

Dr KERBACHI

Etudié par :

Mme CHALA Samia

Dirigé par :

Dr AMAMRIA

Promotion : Juin 1989

عملنا هذا يقتضي على إسترجاع المحلول العضوي
(كيروسين) الموجود في مياه صرف لعملية فصل المواد
الذائبة في صناعة الجلود.

لهذا الهدف إتخذنا عملية إسترجاع متكونة من ثلاث مراحل:

- عملية فصل بالأملاح المعدنية
- عملية طرد بجماز دوراني
- عملية تقطير

في آخر الأمر نحصي مردود هذه العملية ونسبة إسترجاع
هذا المحلول

Résumé: Notre travail consiste en une récupération du solvant
organique (Kérosène) provenant des rejets de dégraissage lors de
la fabrication du cuir des tanneries.

Pour cela on a adopté une méthode de récupération comportant
trois phases:

- Une séparation par relargage.
- Une centrifugation
- Une Distillation.

En dernier lieu on évalue l'efficacité de cette méthode et le taux de
récupération de ce solvant.

Abstract: Our work consist to remove an organic solvent
(Kerosene) from wastes coming from tannery.

For this we have choosen a recuperation method based on
three steps

- Separation by relargage
- Centrifugation
- Distillation.

In the end we Evaluated the method's effeciency and the
récupération ratio of this solvant.

REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée sous la direction de Monsieur AMAMRIA.

Qu'il me soit permise de lui exprimer mes remerciements pour les conseils judicieux et l'aide précieuse qu'il m'a apportée au cours de l'élaboration de ce modeste travail.

Je saisi cette occasion pour exprimer ma profonde reconnaissance à tous les Professeurs et Assistants qui ont contribué à ma formation.

Je ne saurais terminer sans exprimer mes sincères remerciements à l'égard de toutes les personnes qui ont contribué pour que ce travail soit mené à bien.

MR Ahmed Zaïd : Enseignant au Dept du Génie chimique.

MR Ahmed Magighi.

MR Zouhir Benstibi.

Dédicaces.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Pour Mon très chér Kamal en Signe
d'amour et de Reconnaissances.

Pour Ma tendre Mère à qui je dois
tout de Sacrifices.

Pour Mes chers beaux parents.

et A tous ceux que j'aime.

PLAN DE TRAVAIL

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME ET BUT DU TRAVAIL 1

CHAPITRE II

INTRODUCTION. 2

1. Avant propos 2

2. Technologies propres 2

3. Enjeux économiques et technologiques. 3

CHAPITRE III

GENERALITE SUR L'INDUSTRIE DE TRANSFORMATION 5

DES PEAUX

1. Tannerie 5

2. La peau 6

3. Mégisserie 8

4. Tannerie dans le monde 9

5. Tannerie - Mégisserie en Algérie 10

CHAPITRE IV

POLLUTION PROVOQUEE PAR LES TANNERIES. 11

1. Introduction 11

2. Effluents des tanneries 12

3. Dechets solides 13

4. Origines des eaux résiduaires 13

5. Toxicité des produits utilisés en tannerie 15

CHAPITRE V

LA TANNERIE - MEGISSERIE DE RDLI'BA

- | | |
|------------------------------------|----|
| 1. Présentation de l'unité | 21 |
| 2. Procédé de fabrication | 23 |
| 3. Pollution engendrée par l'unité | 29 |
| 4. L'eau de l'unité. | 32 |

CHAPITRE VI

ROLE DU PETROLE DANS LES TANNERIES ET SES CONSEQUENCES SUR LES COMMUNAUTES NATURELLES.

- | | |
|--|----|
| 1. Introduction | 33 |
| 2. Utilisation du pétrole dans l'industrie du cuir | 33 |
| 3. Comportement et devenir des hydrocarbures
dans le milieu naturel | 36 |
| 4. Effets sur les communautés naturelles. | 38 |

CHAPITRE VII

METHODOLOGIE D'ANALYSE

- | | |
|---------------------------------------|----|
| 1. Prélèvement et échantillonnage | 41 |
| 2. Critères ou paramètres à analyser. | 43 |
| 3. Normes de rejets. | 47 |

CHAPITRE VIII

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION.

- | | |
|----------------------------|----|
| 1. Résultats expérimentaux | 48 |
| 2. Interprétation. | 48 |

CHAPITRE IX.

LA RECUPERATION DU SOLVANT ORGANIQUE	52
1. Séparation de la phase organique.	52
2. Caractéristiques du solvant utilisé	56
3. Distillation.	58

CHAPITRE X.

DETERMINATION DES TAUX D'EFFICACITE ET DE RECUPERATION. A.S.T.M.	61
---	----

CHAPITRE XI.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	64.
-------------------------------	-----

CHAPITRE XII

ANNEXES.	66
BIBLIOGRAPHIE.	72

I POSITION DU PROBLEME ET BUT DU TRAVAIL .

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une étude globale portant sur l'évaluation et le traitement de la pollution des eaux engendrée par un groupe d'unités industrielles implantées au niveau de la zone Rouiba-Reghaia.

Cette étude consiste dans un premier temps à déterminer la charge polluante des rejets d'une unité spécialisée dans l'industrie de transformation des peaux (E.N.I.P.E.C). Lors d'une opération de dégraissage l'E.N.I.P.E.C évacue les eaux usées du bain de dégraissage fortement chargées en solvant. Les eaux sont rejetées sans traitement préalable dans le milieu récepteur qui est le Lac de Reghaia.

Dans un second temps, elle propose un recyclage du bain de dégraissage par extraction du solvant et sa distillation, en vue de réduire la pollution et de réaliser des économies en produits.

II INTRODUCTION.

1. Avant-propos.

Produire mieux en polluant moins, tel est le défi lancé aux industriels aujourd'hui. Au moment où la qualité est devenue une priorité de l'industrie, la protection de l'environnement demeure une exigence profonde et légitime à l'humanité.

L'utilisation des technologies propres permet de répondre à ce défi en intégrant dans la politique d'amélioration et de développement de la production, les contraintes liées à l'environnement. C'est ainsi que dans les pays industrialisés, des milliers d'installations ont fait l'objet de modifications de procédés ou de valorisations de sous produits en vue de mieux respecter l'environnement. Dans la majorité des cas, cet effort de réduction de la pollution s'est accompagné d'une économie de matières premières, soit directement, soit par valorisation des déchets.

2. Les technologies propres.

Une technologie propre peut être soit un nouveau procédé de production moins polluant, soit une récupération de matières premières perdues et recyclées en tête de fabrication de déchets qui devient la matière première d'une production secondaire.

3. Enjeux économiques et technologies

En matière de pollution, l'attitude des chefs d'entreprises consiste le plus souvent à ajouter aux installations de production des équipements externes de dépollution. Les traitements d'épuration représentent des dépenses d'investissements improductifs supplémentaires estimés en général entre 15 à 20 % de l'investissement global. [19]. L'autre approche consiste à admettre que la pollution n'est pas obligatoire et à rechercher des solutions internes pour éviter la pollution. La prévention des pollutions s'applique aux procédés de fabrication même ; ce qui se traduit par la mise en place de "technologies propres". L'intérêt dans ce cas est double.

Du point de vue de l'environnement, dans tous les cas elle permet de rejeter moins de polluants voir des rejets nuls. De plus, par une grande maîtrise du procédé, elle réduit les risques d'accident ou de panne. En cas de panne la réparation sur la ligne de fabrication est immédiate, ce qui n'est pas toujours le cas pour une installation de dépollution.

Du point de vue économique, on a une lutte contre le gaspillage, en effet les technologies propres permettent de faire des économies d'énergie et de matières premières ce qui conduit à des temps de retour des investissements courts.

D'autre part avec un nouveau procédé moins polluant l'investissement est productif et les frais d'exploitation

liés à la dépollution font partie intégrante du procédé de fabrication.

III GENERALITES SUR L'INDUSTRIE DE TRANSFORMATION DES PEAUX

Avant que l'homme n'ait appris à tisser, il s'est habillé de peaux d'animaux qu'il avait chassé pour se nourrir. C'est en pétrissant la peau avec la moelle des os et cervelles qu'il effectua le premier tannage.

1. La Tannerie

La Tannerie est une industrie dont le rôle est de transformer des sous produits d'abattoir très putrescibles, les dépouilles d'animaux, en cuir de toutes sortes dont la caractéristique essentielle est l'imputrescibilité. Cette propriété fondamentale est acquise lors d'une opération appelée tannage qui consiste en une stabilisation chimique des groupement réactifs du collagène (élément constitutif principal du derme) réalisé à l'aide d'agents minéraux (tanins minéraux) ou organiques (tanins végétaux ou synthétiques). [3]

Le tannage seul ne suffit pas à conférer au cuir toutes les propriétés auxquelles il doit répondre, d'autres traitements lui sont appliqués de façon à lui donner son aspect marchand si recherché. C'est pourquoi la fabrication du cuir se décompose

en une succession d'opérations très différentes mais interdépendantes dont le choix et la maîtrise conditionne la qualité de l'article fini. [1]

2. La peau.

La peau, enveloppe externe des corps vertébrés sert essentiellement d'organe de protection à certaines sensations. Les peaux de tous les vertébrés peuvent être transformées en cuir pratiquement. On utilise presque exclusivement les peaux des mammifères. [2.]

La peau retirée de l'animal, présente deux faces :

La face externe : porte-poils qu'on appelle "côté poils", dans le cas du mouton c'est le "côté laine"

La face interne : c'est le "côté chair" au contact avec la chair de l'animal. [3.]

a. Constitution histologique.

Une coupe de la peau, au microscope (fig. 1.) montre trois couches :

L'épiderme.

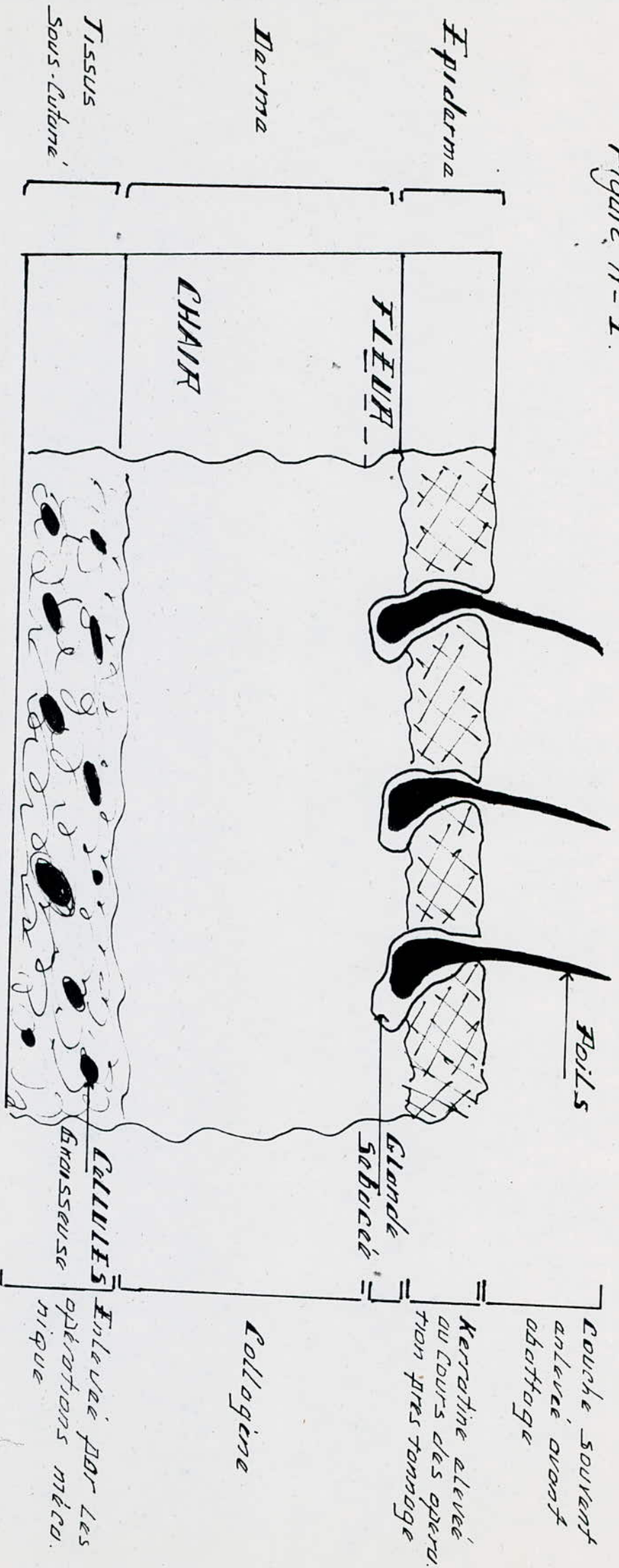
Le derme.

L'hypoderme ou tissus sous cutané.

a.1. L'Épiderme : Est une couche mince qui forme les follicules pileux d'où partent les poils. [3.]

a.2. Le Derme : Partie comprise entre l'épiderme et la base des follicules, est une couche dense. Il est constitué d'un enchevêtrement serré de fibres très fines. Cette couche s'appelle la fleur du derme. Le reste du

Figure, N° 1.



STRUCTURE D'UNE PEAU DE MAMMIFERE

derme est un feutrage plus lâché de fibres plus grosses. C'est la chair du derme. [2.]

a.3. L'Hypoderme: Il n'est pas nettement séparé du derme, on passe progressivement à un feutrage de fibres plus lâches et qui sont disposées plus horizontalement. Contre ces fibres se trouvent les cellules grasses et la viande. De ces trois parties de la peau, seul le derme sera transformé en cuir. Le reste devra être éliminé. [3.]

b. Constitution biochimique.

Comme la plupart des tissus d'origine animale, ou végétale, les éléments de la peau, à l'exception des matières grasses, sont constitués de protéines.

L'épiderme et les poils sont constitués par une protéine appelée "Kératine", les fibres du derme sont constituées par une protéine appelée "Collagène" qui est la seule transformable en cuir. Ce sont les fonctions amines et acides qui permettent les liaisons chimiques avec les matières tannantes et autres réactifs qui se fixent sur la peau. [2.]

3. Mégisserie :

La mégisserie est une branche de la tannerie spécialisée dans le travail des petites peaux de mouton et de chèvres, elle consistait à l'origine à préparer par tannage à l'alun des peaux souples, le plus souvent destinées à la ganterie.

4. La Tannerie dans le monde.

Le tannage des peaux, connu comme un art depuis de nombreux siècles, consistait au début en une série de procédés manuels.

La préparation utilisait comme de nos jours les produits de la chimie minérale: sel marin, chaud, Sulfure de sodium.....

Le confitage se faisait grâce au sorb, la fiente de pigeon.....

Quant à l'opération de tannage, elle se faisait au moyen de toute une pleiade de tannins végétaux: écorces de pin, de mangrove, de chêne et de châtaignés d'Afrique..... La teinture des cuirs, comme toutes les autres fibres naturelles (soie, laine) était pratiquée à l'aide de colorants naturels: bois jaune de Cuba, ébène..... Les cuirs après teinture étaient nourris par des matières grasses: huile de ricin, huile d'olive..... Le finissage se faisait au sang de boeuf et au jaune d'oeuf... [5].

Le tannage est passé d'artisanat à une industrie en Europe et en Amérique du nord à la fin du XIX siècle par l'introduction des machines en substitution au travail manuel.

Une évolution importante dans les procédés de tannage a marqué la première moitié de ce siècle liée au développement de la chimie et de la pétrochimie. [5]

5. Tannerie Mégisserie en Algérie.

Le nombre d'usines de transformation des peaux en cuir ne cesse de croître.

Le tableau N°1 nous donne les tanneries et mégisseries en Algérie du secteur étatique ou privé ainsi que leur lieu d'implantation

TABLEAU N° 1: Tanneries - Mégisseries en Algérie. [7]

	LIEU	PRODUITS
TANNERIE	Jijel	Cuir à dessus
	El-amarra. (Oran)	Cuir à dessus
	Djelfa.	Cuir à semelle et à dessus
	T.C.O. (Oran) *	
	Ruisseau (Alger) *	
	Gué de Constantine *	
	Arbia (Oran) *	
MEGISSERIE.	Rouiba.	Ovins.
	Batna.	Caprins.
	Ain-Defla.	Synderme.
	Setif.	Cuir Synthétique.
	S.M.C.P. (Oran) *	Ovins.
	S.A.F.S.I. Alger *	
	S.A.F.S.I. Bousmail.	

*. unités privées.

IV POLLUTION PROVOQUEE PAR LA TANNERIE.

1. Introduction.

La presque totalité des réactions chimiques de la tannerie étant réalisées en phase aqueuse, il en résultera une pollution des eaux relativement importante qui, associée aux différents déchets solides issus de traitements mécaniques effectués sur les peaux et les cuirs, fait de la tannerie une industrie particulièrement en vue pour tout ce qui touche aux problèmes liés à l'environnement.

Les nuisances engendrées par cette industrie ont deux sources.

- La peau elle-même
- Les réactifs chimiques mis en œuvre au cours de la transformation de la peau en cuir et sont de deux sortes:
 - Les déchets solides.
 - La charge polluante des eaux résiduaires.

Le tableau N° 2. nous donne les paramètres de pollution associée à une fabrication "bovins tannage" au chrome (pour une tonne). [1].

TABLEAU N°2. Parametre de pollution associé
à la fabrication d'une tonne de
peaux (bovin).

PARAMETRES	VALEURS.
Volume	55 - 80 m ³ /t.
Matières en suspension (M.E.S)	120 - 140 kg/t
Demande Biochimique en O ₂ (D.B.O ₅)	75 - 95 kg/t
Demande Chimique en O ₂ (D.C.O)	200 - 250 kg/t.
Salinité (Éq. NaCl)	250 - 350 kg/t
Sulfures (S ⁻⁻)	8 - 9 kg/t
Chrome (III)	4,5 - 6 kg/t
P.H après homogénéisation.	8,5 - 9,5

2. Effluents de tannerie et pollution équivalente.

En ce qui concerne la tannerie mondiale, la mise à l'eau moyenne est de 4 à 5 millions de tonnes de peaux par an, ce qui implique un rejet annuel de 350 millions de mètres-cubes d'effluents, soit 70 mètres-cubes par tonne de peaux. Par comparaison avec le volume d'eaux résiduaires rejeté par habitant (environ 210 l/hab/jour), le volume d'eau résiduaire rejeté par les tanneries mondiales est équivalent au rejet de 4,5 à 5 millions d'individus. La pollution équivalente des tanneries mondiales représente 30 millions d'habitants, sur la base

- de 1500 équivalents - Habitants par tonne de peaux. [8]

3. Déchets solides.

Un deuxième aspect de la pollution concerne la destination finale des déchets non tannés (carcasses, rognures, refontes...) transportés en décharge ou livrés à des fabriques de gélatine dans le meilleur des cas. La composition chimique de ces déchets permet d'envisager industriellement des technologies de récupération des protéines et des matières grasses.

Près de 80.000 tonnes de protéines kératiniques sont véhiculées annuellement par les effluents de tanneries dans le monde. [8].

4. Origine des eaux résiduaires et type ^{de} pollution.

Il existe plusieurs types de fabrication de base dans l'industrie du cuir. Comme le but de la tannerie est la transformation de tous les types de peaux d'animaux en cuir, nous pouvons citer quelques-uns des procédés de base utilisés pour cette transformation. [8].

- Bovins Vachette box. (chrome).
 Cuir à semelle (végétal)
- Ovins Doublure (végétal)
 Vêtement (chrome).
- Caprins Végétal et chrome

Chacune de ces opérations de transformation s'accompagne de divers types de pollution. qu'on présente dans le Tableau N° 3.

TABLEAU N° 3 : Type d'effluent dans les opérations de transformation du cuir.

		TYPE D'EFFLUENTS.
TRAVAIL DE RIVIÈRE	Trempe	Serum de sang, Protéines solubles, chlorure de sodium, Carbonate de sodium, Naphtaline émulsifiant.
	Epilage - -Pelânage	Chaux hydratée, Sulfure et Sulfate de Sodium Protéine, Keratinique, matières grasses et Poils.
TANNAGE	Déchaugage - Confitage.	Sulfite de Sodium, Sels ammoniacaux, acides minéraux (HCl), Acides Organiques, Enzymes
	Dégraissage	Trichloroéthylène, tetrachlorure de carbone, Pétroles, Matières grasses, Emulsifiants,
	Picklage	Chlorure de Sodium, Acides minéraux.
	Tannage.	Au chrome: Sels de chrome, sulfate de Sodium. Végétal: Tanins naturels, Acides Organiques. Synthétique: phénols, polyphénols condensés.
TEINTURE ET NOURRITURE	Nourriture.	Matières grasses, huiles sulfatées,
	Teinture	Colorant Synthétique, Acides minéraux ou organiques.

Tous ces produits chimiques et résidus organiques en provenance des différentes opérations de la fabrication du cuir sont schématisés dans le Diagramme N°1.

5 Toxicité des produits utilisés en tannerie.

a. Introduction.

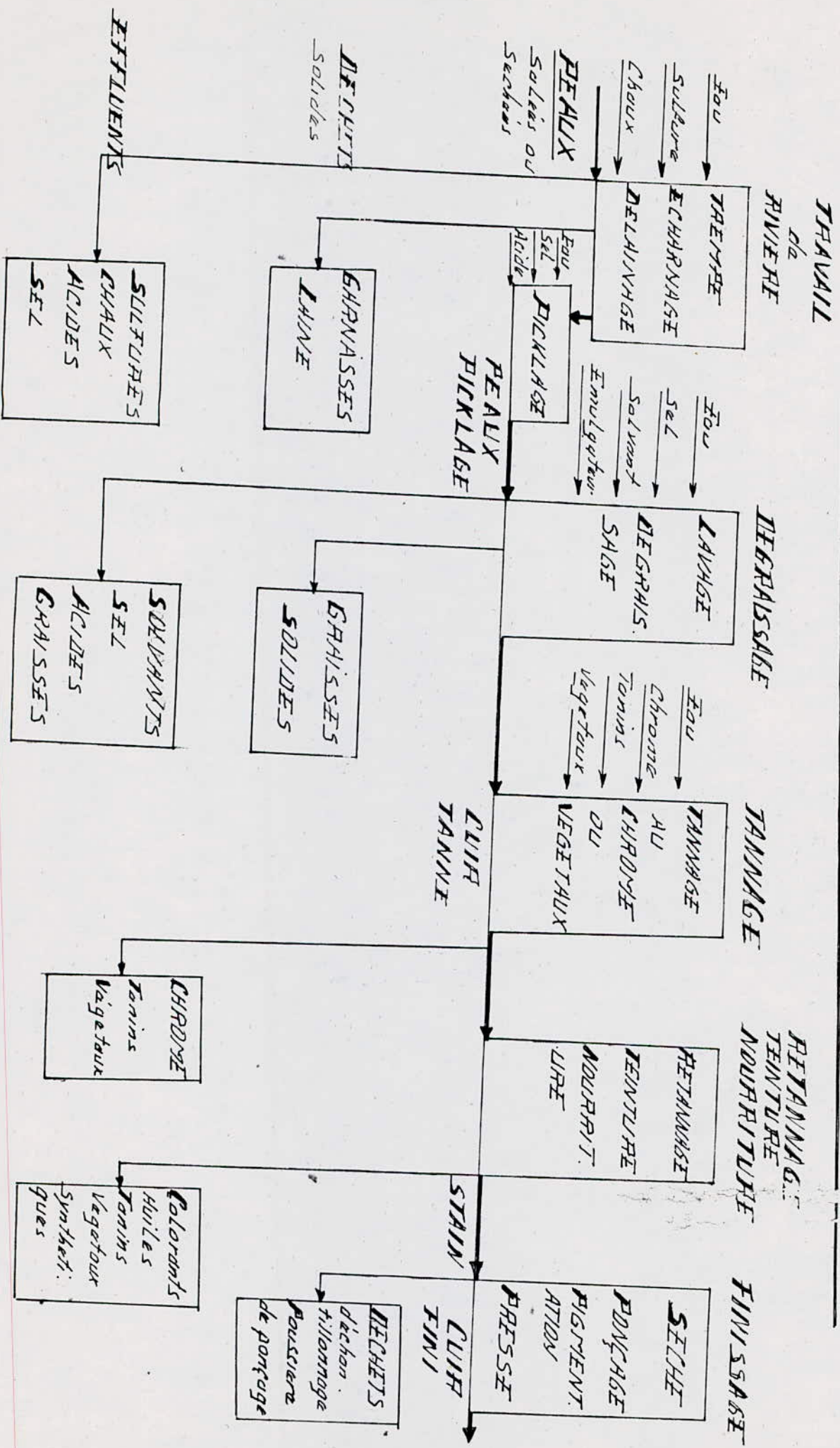
L'écotoxicité est un domaine très vaste que l'on ne peut résumer brièvement; mais ~~ici~~ seront présentés quelques aspects liés plus directement aux industries du cuir. La majorité des produits utilisés pour la fabrication du cuir se retrouvent en effet dans les rejets des usines. Le vecteur principal de ces produits est l'eau. Celui-ci étant un paramètre fondamental de tout écosystème, la moindre modification de sa composition va entraîner des évolutions en retour de cet écosystème. [9]

Ces perturbations vont avoir une double incidence :

- Tout d'abord par une action directe sur le milieu naturel: la faune et la flore vont réagir sélectivement en ne conservant que les espèces les plus résistantes à l'agression. Il en résultera une disparition des espèces les plus sensibles et on assistera à un appauvrissement du "Patrimoine Écologique."

- La deuxième phase touchera les besoins alimentaires de l'Homme.

DIAGRAMME N°1 : FABRICATION DES VINS



La concentration ^{17.} des toxiques est retrouvée dans la chaîne alimentaire. [9].

La toxicité d'un produit en milieu aquatique est très difficile à appréhender, et sa mesure consiste surtout à multiplier les tests qui permettent d'en constater les effets

b. Paramètres physiques:

1. P.H. Sa valeur conditionne un grand nombre d'équilibres physico-chimiques. L'eau est naturellement un milieu tamponné par les divers équilibres entre ions présents primitivement. Cependant certains déversements des tanneries sont acides ou basiques à un tel point qu'ils peuvent influencer nettement le milieu récepteur, donc les équilibres de dissociation des molécules, [8]. Par exemple l'azote ammoniacal n'a que peu d'incidence tant que le PH du milieu reste inférieur à 8, car il est principalement sous forme ionisée NH_4^+ ; alors qu'au delà la proportion de forme non ionisée augmente et sa toxicité est plus élevée

2. Température. c'est l'un des paramètres fondamentaux de la vie. Cependant, les rejets de tanneries-mégisseries étant généralement tempérés, il n'a que peu d'importance dans le cadre de cette industrie

3 Matières en Suspension et Décantables.

L'abondance des matières en suspension dans les effluents des tanneries réduit la luminosité dans les milieux naturels et de ce fait abaisse la productivité. Elle entraîne une chute de la quantité d'oxygène dissous en freinant les réactions de photosynthèse. [9].

Ces mêmes matières en suspension affectent directement la vie aquatique; elles conduisent à l'asphyxie des poissons en colmatant leurs bronches.

C. Paramètres Chimiques.

En ce qui concerne les paramètres chimiques, la diversité est encore plus grande. Le problème est plus complexe du fait des interactions entre eux.

1. Matières dites Oxydables.

Le déversement important de matières organiques oxydables appauvrit le milieu récepteur en oxygène, et mène à l'asphyxie plus ou moins complète des populations présentes.

2. Elements ou Composés Spécifiques dits Toxiques:

L'action spécifique de quelques éléments isolés, considérés comme toxiques est à considérer:

- Sulfure: Sous forme de sulfure de sodium, c'est le produit le plus couramment utilisé en tannerie; son action.

toxique - dans l'eau est essentiellement liée à ses propriétés fortement réductrices. [8]. Introduit dans les milieux récepteurs, il va consommer préférentiellement l'oxygène présent. Une fois oxydé sous forme de sulfite ou sulfate, le sulfure n'a plus d'action toxique. [9]

- Chrome: Les problèmes liés à sa tolérance sont assez complexes; et il semblerait que cet élément ait été à l'origine de nombreuses controverses. [9]. Un certain nombre de faits semblent attester que les sels de chrome seraient moins nocifs pour l'Homme que ce que l'on pourrait craindre. L'action du chrome sur la faune et la flore aquatique paraît un peu plus évidente. Le chrome trivalent tend à former des hydroxydes insolubles qui s'accumulent dans le foie, la rate et la moelle des os.

Le chrome hexavalent peut inhiber la chaîne des réactions de la respiration.

- Azote: Il est présent dans les effluents bruts des tanneries essentiellement sous deux formes:

- Azote organique (en majorité protéiné).

- Azote ammoniacal (dû aux produits de déchauffement et la décomposition de l'azote organique.).

Si le premier n'a pas dans son ensemble, de toxicité notable il n'en est pas de même pour le second.

Il existe cependant une différence entre la toxicité de l'ammoniaque vis à vis de l'Homme et vis à vis de la faune aquatique. Alors que le poisson est.

particulièrement sensible à ses effets, l'ammoriaque ne présente pour l'Homme une certaine toxicité que lorsque les doses ingérées sont de l'ordre de plusieurs grammes. Elle se manifeste par des lésions au niveau digestif et des poumons.

d. Paramètres bactériologiques :

La charge bactérienne des effluents de tannerie est loin d'être stérile. Un bon nombre de bactéries semble parfaitement résister aux produits toxiques existants. [9]

On trouve en particulier quelques variétés de bactéries pathogènes d'origines animales ou humaine dont les habitats sont la peau, les muqueuses et les intestins.

Les germes pathogènes d'origine strictement intestinale (tels les Salmonellas) sont peu fréquents, mais la teneur en germes indicateurs de pollution fécale non pathogène, n'est pas négligeable. Mais dans l'ensemble elle reste inférieure à la teneur rencontrée dans les effluents notoirement pollués, tels que les effluents domestiques. [9].

V LA TANNERIE MEGISSERIE DE ROUIBA.

1. Présentation de l'Unité.

a. Situation de l'unité:

La tannerie mégisserie de Rouiba est implantée sur un terrain plat en bordure sud de la route Nationale N°5. Elle est délimitée par la zone industrielle de Rouiba - Réghaïa vers l'ouest, à l'est elle est limitée par l'ENATB, et au sud par la voie - ferrée. [7] Voir figure N°2.

Cette unité a commencé à produire en 1966 en traitant les peaux de bovins, ovins et caprins.

Actuellement elle est spécialisée dans le travail des peaux d'ovins; une partie des peaux tannées est exportée.

b. Volume de Production:

La quantité des peaux traitées à la tannerie de ROUIBA est en constante augmentation depuis sa mise en service. Elle s'élève actuellement à 7000 peaux salées, tannées par jour, pour un effectif de 600 personnes. L'installation a été réalisée pour une production maximale de 9000 pièces par jour. [7].

Il est à noter qu'un nouvel atelier de traitement des peaux en fourrure travaille en parallèle avec les ateliers de tannerie.

Figure N° 2. Plan de Situation de l'EN.I.P.E.C. (ROUIBA)

ROUIBA

EN.I.P.E.C. - UP
EX.
SOM.I.P.E.C.

ENATB

EMBOUTILLAGE

R.N.5

S.H.V.I

COMPLEXE

ENAD
DETERGENT

ENATMETAL

ENATB

ENAD
DETERGENT

S.H.S

S.T

ENVAL
EX.

SIENVA

S.H.S
U.

ENGI

REGHAILA

ANABIB

UNITE PETIT TUBE

S.N.S

PROFILES
A

FROID

VEHICULES INDUSTRIELS

AUTOROUTE



2. Procédé de Fabrication.

Le tannage est le procédé qui permet d'obtenir à partir d'une peau animale du cuir.

Il existe plusieurs moyens d'appliquer ce procédé, surtout en fonction de la matière première et la destination du cuir produit.

Pour le cas de la tannerie de ROUBA on a trois ateliers:

Atelier de rivière

Atelier de tannage.

Atelier de finissage.

2. Conservation des Peaux.

Les peaux enlevées des animaux abattus peuvent se putrier rapidement et particulièrement dans les climats chauds, car elles sont attaquées par de nombreux types de bactéries et moisissures.

Immédiatement après le dépouillement, une peau contient 60% d'eau en poids, abandonnée à elle-même et sans traitement préalable, l'eau et les bactéries présentes entraînent une putrification rapide. Il faut donc agir pour empêcher la putrification, les méthodes les plus utilisées sont:

- Le séchage à l'air.

- Le salage.

b. Travail de Rivière :

1. Le Reverdissage: Le but de cette opération est de soumettre la peau à l'action de l'eau pour lui faire reprendre un état très voisin de celui qu'elle avait avant conservation. Dans le cas des peaux salées fraîches, l'absorption d'eau est très rapide. Pour les peaux sèches on fait appel à des accélérateurs de trempe, par l'utilisation de produits chimiques tels que les mouillants.

Le reverdissage des peaux brutes est un poste qui consomme une quantité d'eau importante. En effet il est nécessaire d'éliminer de nombreux produits indésirables (Sels, Souillures...). Pour y parvenir il faut renouveler plusieurs fois l'eau de trempe, ce qui représente une consommation moyenne de 45 litres d'eau par kilogramme de peau travaillée. L'opération dure 48 heures pour les peaux sèches et 24 heures pour les peaux vertes.

2. Enchaucénage: un enchaucénage bien conduit doit permettre de réaliser avec un minimum de produits (chaux, sulfure, talc) un délainage satisfaisant, sans que la laine ne soit souillée par un excès d'enchaux.

On enduit le côté chair des peaux reverdies avec une solution alcaline concentrée de chaux et sulfure de sodium formant une pâte visqueuse.

appelée "Enchaux". Il en résulte deux actions simultanées : Epilage et Pelanage.

L'épilage est une action chimique qui dégrade plus ou moins fortement l'épiderme et la laine facilitant ainsi leur élimination. Quant au pelanage, c'est aussi une action chimique sur les fibres du derme provoquant une hydrolyse de ces derniers. La laine est récupérée pour être lavée à part.

3. Délainage : cette opération est facilitée par l'enchaux. C'est une opération mécanique qui consiste au détachement de la laine.

4. Mise en Pelain : cette opération est un complément de l'enchaux. Dans ce cas la laine n'est pas récupérée. L'opération consiste à mettre les peaux délainées dans les foulons avec la chaux et les sulfures (4 à 5 grammes par litre). La kératine est attaquée, l'épiderme et les restes des poils sont fortement dégradés. On contrôle le bain par le degré de "BAUMÉ" qui consiste à suivre la concentration de la solution.

Si cette concentration est supérieure à 4 à 5 g/l, les peaux sont détruites.

Si elle est inférieure à 4 à 5 g/l, la laine n'est pas tout à fait éliminée.

5 L'Écharnage : l'épiderme et les poils ayant été éliminés, il reste le tissu sous-cutané et le derme. La fibre composant les deux parties de la peau étant de même nature, on ne peut pas utiliser les produits

chimiques pour éliminer le tissu sous-cutané. On l'élimine donc mécaniquement à l'aide des écharneuses en présence d'eau pour faciliter la pénétration des produits de tannage.

c. Opérations de tannage.

On pèse les peaux, dans chaque foulon on met 2400 à 2600 kg. de peau avec les quantités de produits chimiques correspondants à chaque opération.

1. Déchaulage: Il ne présente en général aucune difficulté particulière. Comme les matières du tanin agissent en milieu acide, dans cette opération les peaux se présentent gorgées de produits alcalins, on procède au déchaulage par rajout des acides (Chlorhydriques et Sulfuriques) ou alors des sels d'acides tels que les sulfates d'ammonium. Cette opération consiste à ramener le PH au voisinage de la neutralité.

2 Le Corfit: L'opération se déroule dans le bain de déchaulage. On additionne l'enzyme Europon et on macère les peaux pendant trois heures afin d'éliminer les fibres élastiques et les fibres jaunes pour assouplir la peau. L'europon est une enzyme qui attaque les fibres internes de la peau. Le seul contrôle possible pour cette opération est de vérifier la "Poché d'air"

3 Dégraissage: Nous abordons avec cette opération, un - des problèmes les plus importants, si l'on étudie son impact sur le bilan de pollution des tanneries. Le - dégraissage sert à éliminer les matières grasses. L'opération s'effectue à l'aide - de solvants organiques (Kerosène). En - cas - de rupture de stocks, on utilise le Perchlo - comme produit de substitution. La - quantité - de solvant organique utilisée est - de 15 à 20 % - dans chaque foulon. On ajoute 2% - d'émulgateur pour faciliter le - dégraissage (isis liquide). On effectue une rotation - du bain pendant deux heures, après vidange on rince; les éffluent sont évacués vers le collecteur principal.

4 Pickelage: c'est une opération - de préparation de peaux - au tannage - qui - consiste en une acidification - du bain. Pour cela on ramène le PH au voisinage - de 3 - ce qui facilite la pénétration - des sels - de chrome. Après pickelage les peaux peuvent être conservées pendant six mois. On utilise :

100 à 150% d'eau

15% de Sel

0,4% Acide formique

0,7% Acide Sulfurique.

5 Tannage : c'est le traitement qui transforme la peau, en cuir insoluble et imputrescible et ceci par addition dans le bain de 7% de Baychrome F pendant six heures de rotation. Avant de vider le bain on effectue un contrôle du PH, qui devrait être compris entre 3,6 et 3,8 et un essai de la résistance à l'eau chaude (90°C). Si les peaux sont appelées à être stockées à ce stade il faut leur ajouter un antiseptique (antimitose).

6 Retannage : c'est un complément de tannage qui s'effectue avec le Tarisco H (tarin synthétique)

7. Neutralisation : cette opération a pour but de fixer totalement le chrome et d'élever le PH à 6. Ce qui permettra une meilleure pénétration des colorants et des huiles.

d Travail de Finition,

Les opérations de finissage ont pour but d'adopter au cuir tanné son aspect, ses qualités de surface à l'emploi envisagé.

1. Teinture : Opération qui consiste à donner au cuir la couleur voulue. on réalise cette opération par addition de 5% de colorant, pendant 45 minutes de rotation.

2. Nourriture : Elle sert à assouplir les peaux, à leur donner un touché doux et d'augmenter

leur résistance aux déchirures. On utilise 10% d'huiles.

3 Acidification: Pour une meilleure pénétration des huiles, on ajoute 1,5% d'acide formique, le cuir est étalé sur des palettes pendant 24 heures pour le mûrissement.

4 Essorage: Opération mécanique qui sert à éliminer une moyenne de 50% d'eau afin de faciliter le séchage

5 Folonnage: on malaxe les peaux pour les assouplir, on effectue le cadrage en les étirant mécaniquement pour gagner en surface

3. Pollution engendrée par l'Unité:

a. Déchets Solides:

Ceux sont les carcasses, les débris de laine, les déchets d'échantillonnage de cuir et les ordures ménagères. Ils constituent dans l'ensemble, une masse qui peut atteindre trois tonnes par jour. Il y a des déchets d'échantillonnage (chrome et végétal) qui sont récupérés et expédiés à l'unité de Ain-Defla en vue de leur valorisation. [3]

b. Les effluents liquides: Les eaux évacuées par chaque atelier ont une charge polluante caractéristique relative à la nature de l'opération et aux produits mis en œuvre [3]

Les tableaux N° 4 et 5 nous donnent respectivement la nature des produits utilisés et celle des effluents pour chaque opération effectuée dans la tannerie de Rouiba; ainsi que les quantités de produits chimiques utilisés annuellement.

C Pollution Atmosphérique.

Il peut y avoir pollution atmosphérique par des poussières et des substances malodorantes. Pour lutter contre cela un dépoussiéreur a été installé au niveau de l'atelier de finition, mais il existe d'autres ateliers qui dégagent des substances malodorantes

TABLEAU N° 4 : Quantités de produits chimiques utilisés annuellement.

PRODUITS	QUANTITE Tonnes/an.
Sulfure de Sodium	220
Chaux	220
Acides	90
Chrome	290
Huile Sulfonée	140
Colorant	60
Pétrole	385
Polymères	40
Sels [NaCl, NH ₄ Cl]	220

TABLEAU N° 5 : Nature des produits et effluents pour chaque opération de fabrication.

PRODUIT UTILISÉ	OPERATION	Volume d'effluent m ³ /t de peau	NATURE DES EFFLUENTS.
Antiseptique	Trempe	107,5	NaCl, Sang, Poils, Sable.
Na ₂ S, Chaux	Enchaucénage	18,5	Sels, Sulfates.
	Delainage.		
Sels, Carbonates	Lavage de	19,5	Poils, Carbonates,
Detergent	Lain:		chaux, Sulfures.
Lait de chaux	Echarrage	8,2	Déchets de peaux, Sels
Na ₂ S, NaHSO ₄			Protéines.
Enzyme Europon.	Déchaulage	3,75	Chaux, Acides, Enzymes
Pétrole	Dégraissage	0,75	Pétrole, Graisses
Sels, H ₂ SO ₄ ,	Pickelage	2,0	NaCl, Acide, Chrome
Acide Formique	Tannage		Matières dissoutes.
Sulfate de Chrome	Lavage	6,2	Sels de Chrome, Sulfates
Emulgateur.			émulgateur
Sels de chrome	Retannage	5,6	Sels de Cr, matières dissoutes
Ammortage			
Acide - colorant	Teinture	1,1	Colorant, Acide.
Huiles sulfonées	nourriture	4,2	colorant,
Sulfites			Huiles, Graisses,
Eaux chaudes	Finissage	4,2	Colorant.

4. L'eau de L'unité.

a. Alimentation en eau.

L'unité est alimentée par la commune de Rouiba d'une part et par un forage réalisé par l'E.N.I.P.E.C qui sert de complément d'alimentation d'autre part. Ce dernier se situe au niveau de l'unité; son débit journalier est d'environ 1100 m^3 . C'est le volume nécessaire à la transformation de 7000 peaux. La moyenne d'eau nécessaire pour une peau est de 157 l/j . [3]

b. Le Milieu Récepteur:

Les eaux résiduaires de la tannerie de Rouiba sont chargées de matières biodégradables et non biodégradables, de polluants chimiques.... Ces eaux sont évacuées vers l'oued de Réghaïa qui se déverse dans le lac de Réghaïa. [3].

VI. RÔLE DU PÉTROLE DANS LES TANNERIES ET SES CONSEQUENCES SUR LES COMMUNALITES NATURELLES.

1. Introduction :

La pollution pétrolière offre à chacun de nous une image repoussante par bien des aspects : pellicules d'hydrocarbures flottant sur l'eau, résidus goussier et présence d'animaux morts et moribonds. Beaucoup d'organismes marins contiennent aujourd'hui des hydrocarbures. Les conséquences écologiques de ce type de pollution sont difficiles à évaluer pour plusieurs raisons : [13]

- La Complexité des polluants : les pétroles brutes sont constitués par un nombre considérable de composés ainsi que des produits raffinés
- Sous l'effet de facteurs écologiques (turbulence, éclaircissement, température, biodégradation...) les hydrocarbures pétroliers présentent des modifications physico-chimiques considérables ; le polluant qui agira sur les organismes sera généralement différent des polluants d'origine

2. Utilisation du Pétrole dans l'Industrie du cuir

Dans le travail des peaux de mouton, le dégraisage reste une opération très importante dont

dépendent la qualité et l'aspect des cuirs obtenus. Dans la mesure où ils sont appliqués correctement, les procédés connus de dégraissage conduisent à des résultats satisfaisants dans la plupart des cas. Ce sont:

- Le dégraissage à l'aide des tensio-actifs seuls pratiqué essentiellement en milieu aqueux.

- Le dégraissage à l'aide de solvant, soit en phase aqueuse, soit en phase solvant pur.

La première solution nécessite le rejet d'un bain chargé en D.C.O et en mousse.

dans la seconde, le bain résiduaire est chargé en solvant organique qui pourra être recyclé.

Le Dégraissage des peaux présente deux aspects:

- L'un chimique: la solubilisation des graisses naturelles de la peau

- L'autre physique: l'accessibilité de ces graisses aux agents dégraissants.

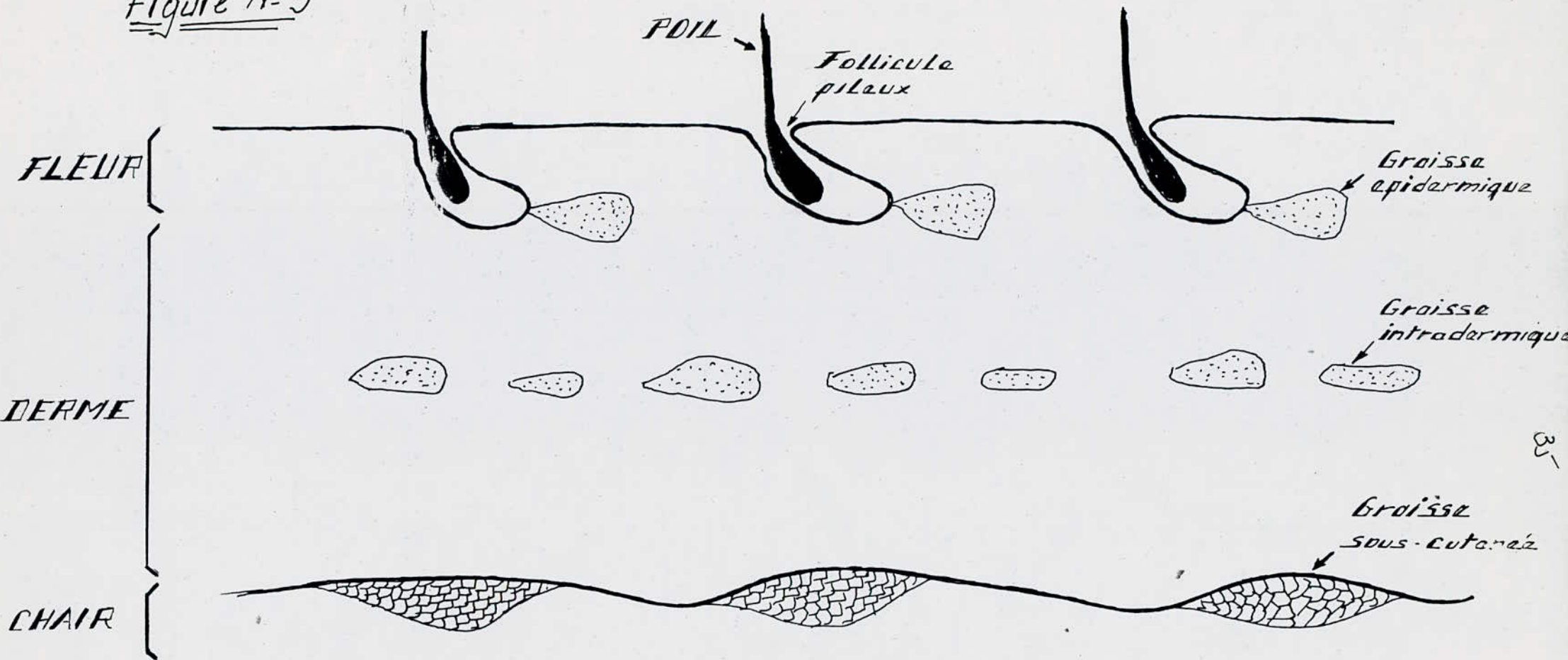
En effet, ces matières grasses sont localisées dans trois régions topographiques différentes des peaux de moutons, comme le montre la figure N° 3. [10].

- Côté fleur: dans les glandes sébacées, à la base des follicules pileux.

- Côté derme: au sein de la couche médiane, à la jonction entre épiderme et le corium.

- Côté chair: dans les tissus sous-cutané.

Figure N°3



REPARTITION SCHEMATIQUE DE MATIERE GRASSE

DANS L'ÉPAISSEUR D'UNE PEAU DE MOUTON

Si les matières grasses des couches externes (côté fleur et côté chair) sont relativement accessibles aux actions chimiques ou mécaniques, il n'en est pas de même pour celles situées dans l'épaisseur des peaux. De plus ces cellules graisseuses sont entourées d'une membrane protoplasmique qui doit être partiellement détruite afin de permettre aux agents de dégraissage d'accéder aux lipides pour les éliminer. [10]. Cette dernière condition est remplie par le déchaulage. L'hydrolyse acide permet de rompre la membrane protoplasmique, une partie des lipides étant alors solubilisée par le pétrole lors d'un dégraissage traditionnel. Tout procédé de dégraissage doit impérativement comprendre cette étape de libération des graisses.

3. Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu naturel.

Une fois déversé, le solvant a immédiatement tendance à s'étaler à la surface de l'eau. Ce processus dépend des caractéristiques physico-chimiques du pétrole (densité, viscosité...) et les qualités physiques du lac au moment et à l'endroit du déversement.

Avec le temps, l'altération modifie les caractéristiques physico-chimiques du pétrole provoquant une augmentation de la résistance à l'étalement. Ce processus se freine de lui-même. [13].

a. Évaporation:

L'évaporation des produits volatils contenus dans le pétrole est immédiate et entraîne une importante modification des propriétés physiques du reste de la nappe. Le phénomène peut provoquer l'élimination de 30 à 50 % des hydrocarbures d'un brut typique et le taux de perte par évaporation décroît de façon exponentielle avec le temps.

b. Dissolution:

Plus le poids moléculaire d'un hydrocarbure est faible plus il est soluble dans l'eau. La solubilité de la plupart des composants du pétrole est faible.

c. Sédimentation.

La sédimentation est le passage du pétrole de la masse d'eau de la surface vers le fond. Le phénomène est provoqué après contacts avec les sédiments. [13].

d. Biodégradation.

La conception, largement répandue naguère que les produits pétroliers sont entièrement biodégradables et que les bactéries marines sont en premier lieu responsables de leur dégradation, a fait l'objet d'un examen critique et semble être erronée. On admet aujourd'hui que presque tous les constituants des pétroles sont biodégradables, mais la vitesse est très variable et peu connue dans les conditions naturelles [13].

Les divers facteurs limitants sont à considérer

- La température: la biodégradabilité est proportionnelle à ce paramètre
- Les éléments nutritifs: notamment l'azote et le phosphate
- La teneur en oxygène: elle est critique dans les zones confinées

Il existe d'autres facteurs qui ont une influence sur la biodégradabilité, comme les prédateurs qui se nourrissent au détriment des bactéries responsables de la dégradation du pétrole.

4. Effet sur les communautés naturelles.

Les conséquences écologiques d'un déversement de pétrole est considérable. Il est généralement admis que les hydrocarbures aromatiques sont responsables des effets les plus toxiques du pétrole.

a. Le Plancton:

Les organismes planctoniques étant solidaires des masses d'eau, sont particulièrement vulnérables aux déversements pétroliers. Les algues unicellulaires du phytoplancton ou plancton végétal, constituent les principaux producteurs primaires dans le milieu aquatique. Le Zooplancton qui s'en nourrit, est également un maillon critique puisqu'il alimente les poissons et les oiseaux. [13]

Toute altération affectant le plancton se répercutera sur les niveaux trophiques plus élevés.

En outre, assimilés par certains organismes, non sensibles, les hydrocarbures pétroliers peuvent par différents mécanismes être concentrés le long des chaînes alimentaires et transmis aux maillons supérieurs.

b. Le Phytoplancton:

Des études récentes ont montrés que 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ de pétrole brut suffisent pour inhiber partiellement l'activité photosynthétique du phytoplancton. [13]
Le pétrole agit en détruisant les processus sélectifs naturels et conduit même, pour de faibles doses à une altération du phytoplancton.

c. Les Poissons:

Des expériences portant sur des expositions de longue durée doivent retenir notre attention. c'est le cas des travaux d'Anderson et Coll qui soumettent pendant huit jours des œufs appartenant à trois espèces de poissons à 10 mg/l de fuel. Les œufs des différentes espèces furent alors détruits. [13].

Les populations des poissons peuvent être touchées de façon très variées:

- Pollution des voies d'accès
- Altération de fécondité
- Destruction des œufs et larves
- Modification et destruction de la nourriture des larves

Une concentration élevée provoque la destruction massive du poisson.

d. Les Communautés d'oiseaux.

La population d'oiseaux souffre spécialement de la pollution pétrolière. Certaines espèces, sont aujourd'hui menacées d'extinction. Différents auteurs indiquent qu'après fertilisation, des œufs incubés naturellement par une femelle contaminée par du pétrole, aucun embryon ne survit [13].

Des études récentes ont montré que certains hydrocarbures pétroliers pénètrent à travers la coquille et affectent le développement embryonnaire par action biologique.

Il a été noté une augmentation significative de la mortalité quand moins de 2% de la surface des œufs de canard est contaminée avec 1 μ l de pétrole. Lorsque des volumes plus importants sont appliqués la mortalité des embryons augmente. Il est donc bien établi que l'ingestion de produits pétroliers affecte la fécondité des oiseaux. [13]

On distingue d'autre part des effets physiques conséquence habituelle de pollution :

- Lorsque les oiseaux marins sont fortement contaminés par les produits pétroliers, l'air emprisonné entre leur plumage est éliminé et la perte de flottabilité qui en résulte provoque leur mort par noyade.

- Dans le cas de contamination peu sévères, le poids du corps de l'oiseau augmente de 7 à 25%, ce qui provoque l'épuisement physique de ce dernier.

VII METHODOLOGIE D'ANALYSE.

1. Prélèvement et échantillonnage.

Les eaux résiduaires d'origine industrielle ont une composition spécifique, directement liée au type d'industrie considérée.

Ces eaux contiennent généralement des matières en suspension d'origine minérale et organique et à des teneurs extrêmement variables. A cette charge s'associent, presque toujours des matières grasses et colloïdales. En plus de leur charge de pollution organique, minérale et biologique et de leur caractère de putrescibilité, ils peuvent avoir des toxicités caractéristiques liées aux produits chimiques transportés. [3]

La localisation du point de prélèvement nécessite une connaissance approfondie de l'installation de l'unité.

Nos échantillons ont été prélevés juste à la sortie du bain de dégraissage au niveau du point "A" voir figure N° 4 : Plan d'Assainissement.

Les substances organiques peuvent commencer à se dégrader lors du transport de l'échantillon, modifiant ainsi les valeurs de la D.B.O.5 et de la D.C.O..

Pour les conserver chimiquement nous avons rajouté 1 ml de chloroforme par litre d'eau résiduaire.

ENIPEC-UP: Plan d'assainissement et points de prélèvement

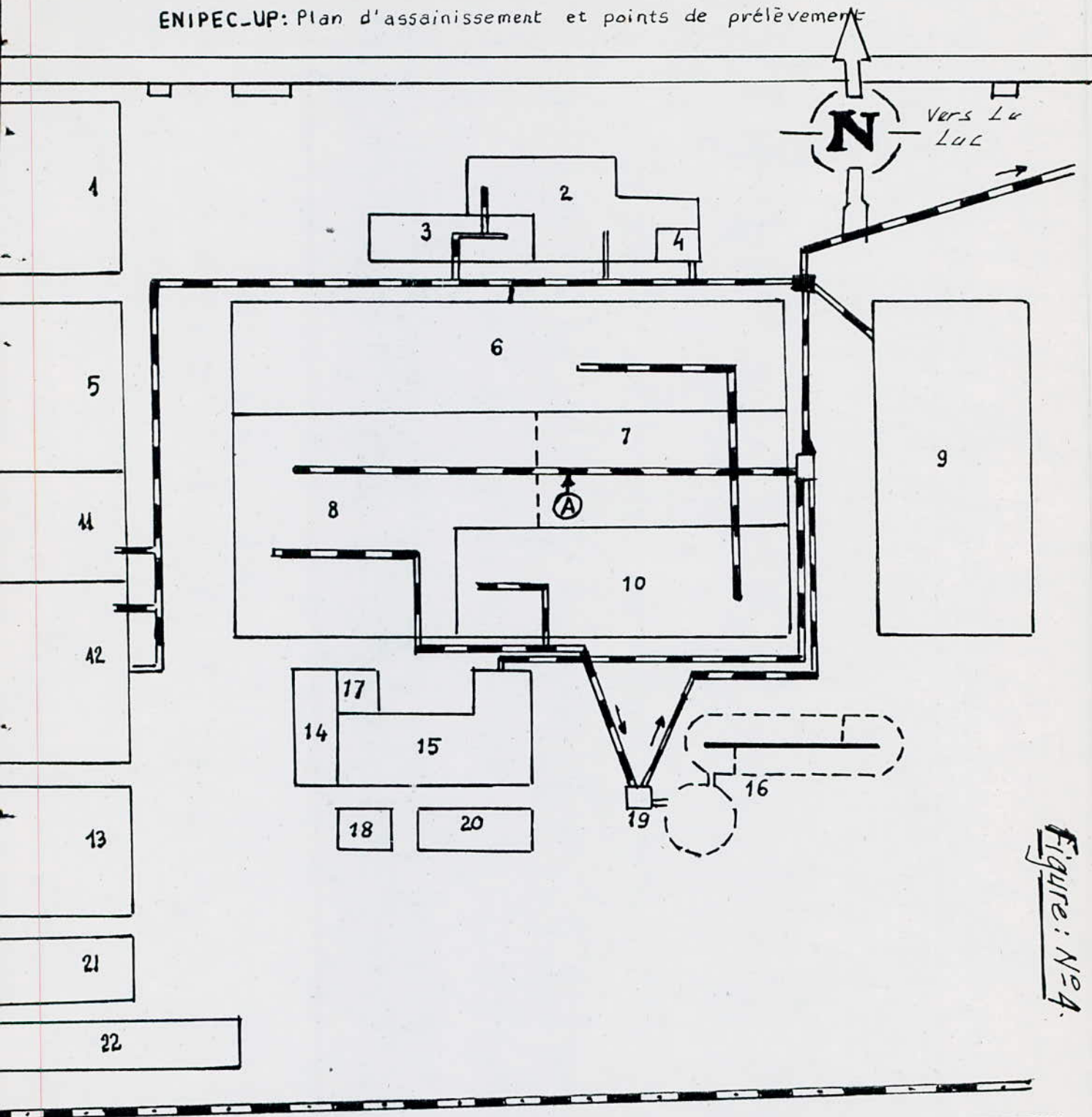


Figure: N°4.

1. MAGAZIN DE VENTE
2. DIRECTION
3. REFECTOIRE
4. LABORATOIRE
5. MAGAZIN DE STOCKAGE
6. ATELIER FINISSAGE
7. ATELIER TANNAGE
8. ATELIER RIVIERE
9. ATELIER FOURRAGE
10. STAIN

Ⓐ pt de Prélèvement.

11. MAGAZIN: PRODUITS CHIMIQUES
12. MAGAZIN: MATIERES PREMIERES
13. CONSERVERIE DES PEAUX
14. VESTIERES TOILETTE
15. ATELIER DE MAINTENANCE
16. STATION DEPURATION
17. CENTRE MEDICAL
18. STATION DE POMPAGE
19. BACHE A EAU
20. HANGAR
21. SECTION
22. BAUX DE LIMITE



VOIE FERREE



RESEAU D'ASSAINISSEMENT

2. Critères ou paramètres à analyser:

Pour déterminer la charge polluante des eaux résiduaires du bain de dégraissage, nous avons suivi le programme d'analyse qui prend en considération les compositions des eaux usées industrielles donné par ECKENFELDER. [18] Les paramètres sont:

- Couleur
- Odeur
- Temperature
- Le PH
- La Conductivité
- DCO
- DBO5
- Les Graisses
- Les Hydrocarbures.
- Matières en suspension.

a. La Couleur:

Elle est variable au cours du temps, elle est généralement foncée lors de l'évacuation des bains de dégraissage et devient claire lors du rinçage.

b. L'odeur:

Les eaux rejetées dans les tanneries ont généralement une odeur très désagréable. Ceci est dû à la présence dans l'eau de substances volatiles (Pétrole).

c. Température

Facteur qui favorise la fermentation et contribue à la diminution de la teneur en oxygène dissous dans l'eau. Il faut que les eaux usées restent à un état de fraîcheur pour que leurs éléments constitutifs ne se décomposent pas.

La mesure a été faite in-situ à l'aide d'un thermomètre.

d. PH.

Il montre le caractère agressif de l'eau usée. Un PH inférieur à 7 peut conduire à la corrosion du béton ou des métaux de canalisations.

Un PH élevé peut conduire à des dépôts incrustants dans les réseaux d'évacuation. La mesure du PH a été faite au laboratoire à l'aide d'un PH-mètre.

e. Matières en Suspension.

Les matières en suspension en teneurs élevées peuvent empêcher la pénétration de la lumière, diminuer l'oxygène dissous et limiter par conséquent le développement de la vie aquatique.

Pour la détermination de la teneur des M.E.P. nous avons utilisé la méthode de filtration. [16].

f. La Conductivité.

La conductivité électrique d'une eau est étroitement liée à la concentration des substances dissoutes et à leur nature. Cette mesure permet d'évaluer la salinité totale pour ce but nous avons utilisé un conductimètre.

g. Demande chimique en oxygène (D.C.O) [18].

La demande chimique en oxygène représente quantité d'oxygène dissous cédée par voie chimique (sans intervention biologique) pour oxyder les substances réductrices présentes dans les eaux polluées. La mesure de la D.C.O s'impose lorsque les eaux polluées contiennent des polluants qui ne peuvent pas être oxydés par voie bactérienne (ex: détergents). La méthode normalisée pour les eaux usées utilisera le dichromate de potassium en milieu sulfurique, oxydant puissant qui conduit à la D.C.O. Sa durée est fixée à 2 heures. (VOIR ANNEXE)

h. Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅)

c'est la quantité d'oxygène nécessaire aux microorganismes vivants pour assurer l'oxydation et la stabilisation des matières organiques présentes dans l'eau usée. Par convention la DBO est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation, exprimée en mg/l. (VOIR ANNEXE)

i. Graisses.

Les graisses extraites des peaux causent des nuisances pour le milieu récepteur. Elles peuvent former un film surnageant empêchant le brassage des eaux et réduisant la photosynthèse.

Dans l'eau on peut les trouver sous forme d'émulsions ou saponifiées sous l'action des produits chimiques, tels que les détergents. Etant donné les altérations d'origine microbienne, il est recommandé de pratiquer le dosage rapidement, une acidification par quelques millilitres d'acide chlorhydrique facilite la conservation.

Les graisses sont extraites de l'échantillon acidifié à un $\text{pH} = 5$ par le trichloréthylène et dosées gravimétriquement après évaporation du solvant. [16]
(VOIR ANNEXE).

j. Hydrocarbures.

Les hydrocarbures constituent l'élément caractéristique des eaux résiduaires du bain de dégraissage, leur dosage peut être déterminé par une des trois méthodes :

- Méthode par absorption infra-rouge.
- Méthode par mesure de fluorescence en ultra-violet
- Méthode par gravimétrie : c'est la méthode utilisée pour notre dosage. (VOIR ANNEXE).

3. Normes de rejet des eaux.

Les normes de qualité de l'eau déchargée sont établies sur la base de concentration en polluant qui peut être déversée. Les normes définissent les valeurs maximales d'ordre général qui, selon les cas particulières peuvent devenir plus contraignantes. Malgré le développement de la politique de la protection de l'environnement en Algérie, il n'existe pas pour le moment de réglementation officielle concernant le rejet des effluents industriels. Cependant la C.A.D.A.T (Caisse Algérienne d'Aménagement du Territoire.) a établi des normes de concentrations limites de rejets des eaux résiduaires après traitement.

Les normes sont regroupées dans le Tableau N°6.

TABLEAU N°6: Normes de rejets pour les effluents industriels.

FACTEUR	VALEUR LIMITE MAXIMALE.
PH	6,5 à 8,5
Température	30°C
M.E.S	30 mg/l
DBO5	30 mg/l
DCO	90 mg/l
Huiles et Graisses	20 mg/l
Hydrocarbures	10 mg/l

VIII . RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS.

1. Résultats Expérimentaux.

Les analyses effectuées sur des échantillons prélevés du bain de dégraissage nous permettent d'estimer la charge polluante que présente les eaux résiduelles. Les résultats obtenus sont notés dans le Tableau N° 7.

TABLEAU N° 7. : Paramètres de Pollution.

PARAMETRE	VALEUR.
Température	20°C
PH	5,4
MES	29,11 g/l
Conductivité	22 ms/cm.
DCO	28093 mg/l
DBO5	n'est pas mesurable
Graisses	74,24 g/l
Hydrocarbures	181 g/l.

2. Interpretation des résultats

a. La couleur:

Lors de l'évacuation du bain de dégraissage la couleur est d'aspect verdâtre due essentiellement.

-aux graisses extraites des peaux.

b. L'odeur:

.Elle est fortement désagréable par la présence de matières organiques et de substances volatiles.

c. Température:

La température est de 20°C , elle ne présente aucune action néfaste sur l'environnement.

d. P.H.

Avec une valeur de 5,4, le PH est légèrement acide, ceci est dû au fait que les peaux arrivent au bain de dégraissage acidifiées lors de l'opération de déchauffage.

e. M.E.S

La valeur des M.E.S de notre échantillon représente environ mille fois la norme maximale, ceci est dû à la forte présence de matières organiques dans le bain.

f. Conductivité.

Elle est de l'ordre de 22 ms/cm . Cette valeur dépasse de loin la limite maximale admise dans les rejets dans les eaux de surface qui est de 1 ms/cm .

g. DCO

Une DCO de l'ordre de 28000 mg/l dénote que les eaux résiduaires du bain de dégraissage sont très polluées par la présence d'une forte charge en graisses et solvant.

h. DBO₅

Elle n'est pas mesurable à cause de la toxicité élevée des solvants présents dans l'effluent.

i. Graisses.

Des eaux résiduaires, si elles sont introduites dans un émissaire doivent en général contenir au maximum 10 mg/l de graisses. La teneur des eaux de dégraissage est beaucoup plus élevée. Elle est de l'ordre de 70 g/l, ce qui ne répond nullement aux normes.

j. Hydrocarbures:

La teneur en hydrocarbures est de 181 g/l. Cette valeur est largement supérieur à celle des normes dont le seuil est fixé à 10 mg/l. Ceci est tout à fait normal puisque les hydrocarbures sont l'élément principal utilisé dans le dégraissage, Le bain est rejeté directement chargé en solvant.

Conclusion.

L'évaluation des résultats d'analyse nous révèle que mis à part la température, tous les autres paramètres présentent des teneurs largement supérieures aux normes de rejets.

La présence de grandes quantités de solvant constitue la principale source de pollution.

Un recyclage des effluents du bain et une récupération permettra de ramener ces teneurs à des valeurs permises.

IV RECUPERATION DU SOLVANT ORGANIQUE

La récupération des solvants rejetés lors de l'évacuation du bain de dégraissage se fera par :

- une séparation de la phase organique de la phase aqueuse en effectuant un relargage et une centrifugation.
- une distillation de la phase organique pour récupérer le solvant pur.

1. Séparation de la phase organique.

a. Relargage :

L'échantillon prélevé, se présente sous une forme de mélange émulsionné. Pour disperser l'émulsion, nous avons utilisé la méthode d'adjonction d'un électrolyte.

on prend un échantillon d'un litre d'émulsion ou de dégraissage auquel on ajoute 100g de NaCl.

Après agitation, on laisse au repos. Au bout

d'un certain temps de décantation apparaissent

deux phases dont les caractéristiques sont portées dans le Tableau N° 8.

TABLEAU N° 8: Résultats du Relargage.

Caractéristiques	Phase Aqueuse	Phase Organique
Couleur	Jaunâtre	Verdâtre
Composants	Eau + Sel	Solvant + Eau + Graisse
Volume	545 ml.	455 ml.

Interprétation

Le relargage effectué est la dispersion de l'émulsion par l'adjonction de l'électrolyte NaCl. Ceci s'explique par le fait que lorsque les deux substances liquides (solvant + eau) sont partiellement miscibles et forment l'émulsion, l'ajout de l'électrolyte provoque la saturation de l'eau, et la séparation.

La séparation des deux phases est favorisée par la différence entre les densités des deux composants qui augmente après l'ajout de l'électrolyte. Mais le relargage ne chasse pas toute l'eau présente dans la phase organique. En effet une partie de l'eau reste dans l'émulsion. Pour améliorer la séparation et libérer toute l'eau, on effectue une centrifugation à la phase émulsionnée.

b. Centrifugation.

Pour améliorer la séparation de la phase organique émulsionnée obtenue par relargage, on effectue une sédimentation par centrifugation. La sédimentation permet une dispersion d'un solide au sein d'un liquide et une dispersion d'un liquide au sein d'un autre liquide de densité différente. Pour cela on passe la phase organique émulsionnée à la centrifugeuse pendant quelques minutes. A la fin, on obtient trois fractions dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau N° 9.

TABLEAU N° 9 : Caractéristiques des fractions récupérées par centrifugation.

	Couleur	Volume ml	Composants.
Fraction organique	Jaune Forcé	187	Solvant, Graisses
Fraction aqueuse	Jaune pâle	200	Eau, sel
Fraction pâteuse	Verte	—	Graisse

On récupère les 187ml de la fraction organique obtenue pour lui effectuer un séchage par rajout

-de sulfate de magnésium anhydre, et ceci afin d'éliminer toute trace d'eau.

La phase organique récupérée en fin de séchage est de 185 ml.

Après la séparation de la phase organique, on termine le traitement en effectuant une distillation de la phase récupérée; on aura alors le solvant et les matières grasses.

2. Caractéristiques du Solvant Pur Utilisé

Les solvants et les white-spirits utilisés pour les dégraissage dans les tanneries sont généralement des produits provenant de la distillation directe du pétrole brut.

Pour déterminer les caractéristiques du solvant pur utilisé dans le dégraissage, nous avons effectué la mesure de l'indice de réfraction et de la densité, ainsi qu'une distillation ASTM.

La distillation est effectuée à l'aide de l'appareil ASTM qui se compose d'un ballon de verre de 100 cm^3 à tubulure latérale, d'un réfrigérant à eau et d'une éprouvette graduée. Pour la récupération des distillats tout est normalisé, matériel et mode opératoire, de façon à pouvoir obtenir des résultats parfaitement reproductibles. C'est ainsi que la vitesse de chauffe doit être comprise dans des limites bien définies.

On note la température à l'apparition de la première goutte P.I. Puis celle de chaque fraction de 10 cm^3 en 10% et celle du point final P.F.

La distillation ASTM du solvant pur effectuée au Laboratoire a donné les résultats notés dans le tableau N°10.

il faut remarquer que la précision de lecture des températures dans cet appareil est $\Delta T = 72^\circ \text{C}$.

TABLEAU N° 10: Résultats de la Distillation.

FRACTION % Volumétrique	TEMPERATURE °C
PI	150
10	170
20	190
30	203
40	206
50	210
60	214
70	218
80	222
PF	228

Les mesures de l'indice de réfraction et de la densité ont donné les valeurs:

- Indice de réfraction: 1,442

- densité: 0,784.

Pour vérifier les résultats obtenus au laboratoire, nous avons procédé à une comparaison de ces résultats avec les caractéristiques du solvant Kérosène effectuées par la raffinerie d'Alger. Le tableau N° 11 donne les résultats de la distillation du Kérosène par NAFTAL.

TABLEAU N° 11 : Résultats de la distillation du
Kérosène donnés par NAFTAL.

FRACTION % Volumétrique	TEMPERATURE °C
PI	145
10	179
30	193
50	200
70	207
90	219
PF	232

On constate que les résultats obtenus au laboratoire se rapprochent de ceux donnés par NAFTAL, ceci nous permet de dire que le solvant ainsi utilisé dans l'opération de dégraissage est bien le Kérosène.

3. Distillation

Une dernière phase pour le recyclage du bain de dégraissage, consiste en une distillation de la phase organique séparée afin de récupérer le solvant remis à neuf. Les résultats de la distillation sont notés dans le tableau N° 12.

TABLEAU N°12: Résultats de la distillation
de la phase organique séparée.

FRACTION %	TEMPERATURE °C.
PI	182
10	196
20	202
30	206
40	210
50	214
60	218
70	222
80	230
PF	248.

-cette opération de distillation a permis
-de récupérer 165,5 ml de solvant purifié
sur les 185 ml de la phase organique séparée
à partir de 182 °C le solvant s'est évaporé,
et dans le ballon on recueille 19,5 ml de matières
grasses.

On vérifie les caractéristiques du solvant purifié
par la mesure de l'indice de réfraction et de
la densité :

indice de réfraction = 1,493

densité : 0,784

Les caractéristiques du solvant récupéré par distillation de la phase organique séparée concorde bien avec celles du solvant pur (Kérosène). On peut donc dire que la fraction entre 182 et 248 degrés celsius représente le Kérosène.

X DETERMINATION DES TAUX D'EFFICACITE ET DE RECLUPERATION.

1. Taux d'efficacité du procédé de recyclage.

Il permet d'évaluer, l'efficacité de la méthode de recyclage préconisée. Le taux est déterminé par le rapport entre le volume du solvant récupéré et celui du solvant se trouvant dans le bain de dégraissage. [14]

$$\text{Efficacité} = \frac{\text{Volume récupéré} \times 100}{\text{Volume rejete}}$$

Données de calcul:

Teneur en hydrocarbures du bain de dégraissage : 181 g/l
 densité du Kerosène : 0,79
 Volume du Kerosé par litre d'échantillon : 226,8 ml
 Volume de solvant récupéré par litre : 165 ml.

$$\text{Efficacité} = \frac{165 \times 100}{226,8} = 72\%$$

2. Taux de Récupération du procédé de recyclage.

Le taux de récupération est le rapport entre la quantité de solvant récupéré lors du recyclage et celle utilisée initialement pour le procédé de dégraissage.

$$\text{Taux de récupération} = \frac{V_{\text{récupère en solvant}}}{V_{\text{initial du solvant}}} \times 100.$$

Données de calcul:

Volume total du solvant utilisé	450 l
Pourcentage du solvant rejeté	50%
Volume de solvant contenu dans 1 l. d'échantillon	226,8 ml.

Application:

Volume du rejet du Bain.

226,8 ml solvant \longrightarrow 1 l d'échantillon.

225 l solvant. (50% . 450 l) \longrightarrow $V_{\text{rejeté}}$

$$V_{\text{rejeté}} = \frac{225 \times 1.}{0.2268} = 992 \text{ l.}$$

Volume total de solvant qu'on aura récupéré par la méthode de recyclage.

$$\frac{V_{\text{rejeté}} \times V_{\text{solvant récupéré}}}{1 \text{ l}} = \frac{992 \times 0,165}{1} = 164 \text{ l.}$$

$$\text{Taux de Récupération} = \frac{164}{450} \times 100 = 36 \%$$

Le taux d'efficacité calculé (72%), nous permet de dire que l'opération de recyclage choisie est satisfaisante. Les pertes enregistrées sont dues essentiellement à la difficulté de récupérer les traces de solvant contenues dans la phase eau après

relargage et dans les graisses et l'eau après centrifugation.

Par contre le taux de récupération trouvé est plutôt faible; ceci est dû au fait que la moitié du solvant utilisé initialement reste dans les peaux. Donc ce n'est pas la totalité du solvant qui est rejeté

1 Conclusion

- Le travail nous a permis - d'étudier les effluents du bain - de l'opération de dégraissage - dans la tannerie - de Rouiba (E.N.I.P.E.C) selon le plan suivant.

1. D'une manière générale on a cité dans les généralités sur les tanneries, les différentes - caractéristiques - des eaux résiduaires.
2. Nous avons - donné une présentation de l'ENIPEC de Rouiba (situation, procédé de fabrication...)
3. En quelques points nous avons présenté le rôle du pétrole dans le dégraissage et les conséquences - de son rejet dans le milieu naturel.
4. Nous avons - désigné les facteurs déterminants en précisant leur impact sur l'environnement.
5. Les résultats expérimentaux - de quelques analyses sont donnés dans tableau suivi d'interpré- tations - des résultats.
6. En tenant - compte de la forte charge polluante - des effluents, nous avons choisi un traitement - de récupération du bain - de dégraissage par une séparation des phases et une distillation pour récupérer le solvant.

7. En-dernier lieu nous avons-calculé le taux d'efficacité du traitement proposé et le taux de récupération du solvant.

2. Recommandation.

Afin d'atteindre le but recherché, c.à.d la récupération aussi totale que possible -du solvant résiduaire, il est nécessaire d'intervenir au niveau suivant:

1. chercher à rendre efficace l'élimination -du solvant des peaux. car lors -du rejet des bains -de dégraissage, il n'est pas extrait totalement, 50% de la quantité utilisée initialement reste dans la peau. Il est recommandé -d'effectuer un essorage des peaux avant le rinçage pour récupérer la presque totalité du bain.

2. Il convient d'améliorer la décantation pour la séparation des phases sans passer par la centrifugation -car celle-ci n'est pas applicable à l'échelle Industrielle (problème de coût et de -corrosion). L'utilisation de certains polyélectrolytes peut substituer la centrifugation

3. Réutiliser la phase organique séparée, comme solvant dans le bain de dégraissage afin d'économiser les matières premières

4. L'évacuation séparée -du bain de -dégraissage afin -d'avoir un meilleur rendement -de solvant récupéré.

XI ANNEXES.

1. Détermination des matières en suspension (M.E.S) :

Principe: Le principe de détermination des M.E.S repose sur une filtration de l'échantillon. Le poids des matières retenues par le filtre est déterminé par pesée différentielle après séchage du filtre à 105 °C jusqu'à l'obtention d'une masse constante. [1]

$$M.E.S = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 100 \quad (mg/l).$$

m_2 : masse du filtre + M.E.S (mg)

m_1 : masse du filtre (mg)

V : volume de la prise d'essai (ml).

2. Détermination de La demande chimique en oxygène (D.C.O).

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommée par les matières existantes dans l'eau et oxydables dans les conditions opératoires définies. [17]

Principe: Dans les conditions définies certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées par un excès de dichromate de potassium en milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium. [17]

- Reactifs

- Eau distillée
- Sulfate de mercure cristallisé
- Solution de sulfate d'argent (dissoudre 6,6 g de Ag_2SO_4 dans 1000 ml d' H_2SO_4 concentré).
- Solution de dichromate de potassium (0,025 N)
- Solution de ferroïne (dissoudre 1,485 g de phénanthroline et 0,695 g de sulfate de fer dans 100 ml d'eau distillée).

Mode opératoire:

Introduire 50 ml à analyser dans un ballon de 500 ml, ou éventuellement une même quantité d'eau de dilution.

Ajouter 1 g de sulfate de mercure et 5 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent chauffée, si nécessaire, jusqu'à parfaite dissolution. Ajouter 25 ml de solution de dichromate de potassium 0,025 N, puis 70 ml de solution sulfurique de sulfate d'argent. Porter à ébullition pendant deux heures sous réfrigérant à reflux adapté au ballon. Laisser refroidir. Diluer à 350 ml avec de l'eau distillée. Ajouter quelques gouttes de solution de ferroïne.

Déterminer la quantité nécessaire de solution de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage en rouge violacé. Procéder aux mêmes opérations sur 50 ml d'eau distillée. [17]

La demande chimique en oxygène exprimée en mg d'O₂/l est donnée par la formule.

$$D.C.O = \frac{(V_0 - V_1)}{V} 800 . T.$$

V₀: volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc (ml).

V₁: volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage. (ml).

V: volume de la prise d'essai (ml).

3. Détermination de la demande Biochimique en oxygène (D.B.O.5)

La demande biochimique en oxygène est définie comme la quantité d'oxygène consommée dans les conditions d'essai. c.à.d après incubation durant cinq jours à 20°C dans l'obscurité par certaines matières présentes dans l'eau principalement pour assurer leur dégradation par voie biologique. [16].

Principe:

Les échantillons à analyser sont mis dans des bouteilles, et soumis à une agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. On introduit 2-3 gouttes de KOH dans le bouchon, en caoutchouc, de chaque bouteille, ce dernier va absorber le CO₂ par les microorganismes. La consommation d'oxygène par les microorganismes se traduit

par une hauteur de mercure au niveau du manomètre incorporé à la bouteille contenant l'échantillon d'eau à analyser. [16]

La DBU₅ est donnée par la relation :

$$DBU_5 = \text{Hauteur de mercure} \times \text{Facteur de Correction.}$$

4. Détermination des huiles et Graisses.

Principe:

Les graisses sont extraites de l'échantillon acidifié à $\text{pH} = 5$ par du trichloréthylène et dosé gravimétriquement après évaporation du solvant. [16].

Reactifs et Matériel:

- Ampoules à décanter.
- Trichloréthylène chimiquement pur.
- Acide chlorhydrique chimiquement pur.

Mode Opératoire:

Placer dans une ampoule à décanter un litre d'eau à analyser, acidifier à l'acide chlorhydrique jusqu'au $\text{pH} = 5$ pour hydrolyser les savons et casser les émulsions éventuelles.

Ajouter 100 ml de Trichloréthylène y compris la quantité de rinçage du récipient qui contenait l'échantillon (25 ml).

Agiter pendant 30 minutes.

Laisser reposer jusqu'à séparation des phases.

Recupérer la phase organique.

Ajouter 100ml de trichloréthylène à la phase aqueuse et refaire l'expérience.

Pour une troisième fois ajouter 50ml du solvant et refaire l'expérience.

Recupérer les trois phases organiques dans un becher : c'est une bitumeuse qui contient les graisses. On met le tout dans un ballon pesé préalablement.

Distiller jusqu'à évaporation complète du solvant ($t = 70^{\circ}\text{C}$).

Refroidir le ballon contenant les graisses.

Les Résultats:

Par différenciation, on obtient le nombre de mg de graisses par litre d'eau analysés.

5. les Hydrocarbures:

Principe de la méthode gravimétrique: [16].

Soit un corps A. (hydrocarbure) soluble dans deux solvants non miscible qui sont : l'eau et un solvant organique convenable (Ether). Étant donné la présence de deux phases, on peut effectuer des séparations par exemple retirer de la phase aqueuse les corps qui sont solubles dans le solvant organique, ensuite

par gravimétrie, on détermine la dose d'hydrocarbure présente dans l'essai.

On laisse la phase étherée dans une capsule à 25 °C jusqu'à évaporation de tout l'éther. La différence de poids donne la teneur en hydrocarbures

$$\text{Teneur en hydrocarbure} = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000. \text{ (mg/l)}$$

m_1 : masse de la capsule vide (mg)

m_2 : masse de la capsule + Ether (mg)

V : Volume de l'échantillon.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Aloy, A. Folachier et B. Vulliermet; Les eaux résiduaires de tannerie - mégisserie; Ed. Technique de l'eau et de l'assainissement; N° 380-381, France (1978)
- [2] J. Bernoud et J. Cobillard; Cuir et peaux, Ed. presse universitaire de France
- [3] Alloni; Contribution au traitement des eaux usées de tannerie - mégisserie de Rouiba récupération et recyclage du sel de chrome, projet de fin d'étude, promotion juin (1987)
- [4] Lebcir et M. Bekouche; Etude de la toxicité des effluents de L'ENIPEC de Rouiba, projet de fin d'étude promotion juin (1988)
- [5] Uranus; Les tanneries au début du ~~XX~~ ^{XIX} Siècle; Ed. technique de l'eau et d'assainissement, France (1982)
- [6] Quillet; Dictionnaire encyclopedique, Vol. II Paris (1983)
- [7] Documentation de L'ENIPEC de Rouiba (U. Boumerdes)
- [8] Pierre Cotulan; Extrait de thèse, Caractéristiques des peaux dans les tanneries - Mégisseries; traitement des eaux résiduaires; Ed. technique de l'eau et d'assainissement, France (1982)
- [9] A. Vulliermet et M. C. Corré; Ecotoxicité en milieu aquatique type eau douce des produits utilisés en tanneries; Ed. technique de l'eau et d'assainissement, France (1983)

- [10] Jean. Foré; quelques considerations sur les peaux picklées Ed. technique de l'eau et d'assainissement France (1982)
- [11] A. Vulliermet, M.C. Carrié, J. Samé Jovant et C. Julliant; Le dégraissage enzymatique des peaux de Mouton, France (1982)
- [12] X. Normand, A. Reil; Industrie du raffinage du pétrole, Ed. Technique (1985)
- [13] J.C. Lacaze; Pollution pétrolière en milieu marin Ed. Masson (1980)
- [14] M. Aloy, P. Bouchard, G. Gouend, A. Folachier et A. Vulliermet; adaptation des procédés de fabrication en mégisserie; Économie des produits et d'énergie Ed. Technique Cuir France (1979)
- [15] Asedid, Mabrouk; Analyse et traitement des eaux résiduaires de l'ENAL (Algérie) projet de fin d'étude de promotion juin (1988).
- [16] Rodier (J.); L'analyse de l'eau; eaux résiduaires, eaux naturelles, eau de mer, 7^{ème} Ed. Dunod Technique (1984)
- [17] H. Loumici et A. Maziighi; Quantification de la pollution engendrée par le complexe C.O.TITEX de Braou Ben-Khadde ENA, projet de fin d'étude, Alger (1988)
- [18] Eckenfelder W. W; Gestion des eaux usées urbaine et industrielle; Ed. Lavoisier Technique et doc. Paris (1981)

