REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique Département de Génie de l'Environnement

Thèse de Magister en Génie de l'Environnement

Présentée par

Boushaki Mohamed

Sujet:

المدرسة الوطنية الشددة التفنيات RIBLIUTHEQUE

DESHUILAGE DES PLANS D'EAU PAR UN DISPOSITIF A TAMBOUR OLEOPHILE HYDROPHOBE-CAS DE LA RAFFINERIE D'ALGER

Soutenue publiquement le / / 1998 devant le jury :

M^r C.E. Chitour Président Professeur, ENP
 M^{me} F. Bentahar Examinatrice Maître de conférences, USTHB
 M^{me} N. Belhaneche Examinatrice Maître de conférences, ENP
 M^{me} K. Moussaoui Examinatrice Maître de conférences, ENP
 M^r R. Kerbachi Rapporteur Professeur, ENP
 M^{me} S. Tiliouine Invitée CERHYD

Ecole Nationale Polytechnique 10, Avenue Hassan Badi, El-Harrach, Alger.



Avant-propos

Ce travail a été réalisé à l'ENP d'Alger sous la direction du Professeur R. Kerbachi, Qu'il me soit permis de lui adresser l'expression de ma gratitude et mon estime pour toute l'aide prodiguée.

Que M' le Professeur C.E.Chitour trouve ici l'expression de ma haute considération pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury.

Que Mesdames F. Bentahar, N. Belhaneche, K.. Moussaoui et S. Tiliouine soient infiniment remerciées pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont à tout le personnel du département de Génie de l'Environnement, en particulier M^{lle} J. Arrar, M^l M. Benhamou, M^l A.Chergui, et M^l. F. Hallat.

A tout le personnel du département Hydraulique, j'adresse mes remerciements.

A M'Y. Aurelle va ma profonde gratitude ainsi qu'à tout le personnel de l'INSA de Toulouse, en particulier M^{ne} E. Badorc et M'L. Lopez.

Mes remerciements s'adressent à tout le personnel du CRD de Boumerdes, en particulier M' Rezig et Mr R. Boudjelab.

Mes remerciements s'adressent également à M B. Bariou de l'université de Rennes.

A M A.Boulahouache, M L. Messaoudene, Mr D. El-Hadi et M M. Kars de l'université de Blida, je dis merci pour l'aide et les encouragements prodigués.

Un grand merci est à adresser également à M['] N. Monlay-Mostefai du C. U. de Médéa

J'adresse également mes remerciements à M' Amara et à toute l'équipe de l'EPEAL, Kouha.

المدرسة الرطنية المتعددة التقنيبات المحكستان BIBLIOTMEQUE | المحكستان المحكستان المحكسة المحك

ملخص

عنوان: تخليم المسطحات المائية من الزيوت بواسطة جهاز اسطواني شغوف للزيت وغير محب لاماء - حالة مؤسسة التكرير بالعاصمة. هذه الدراسة تتضمن تخليص المسطحات المائية من الزيوت النفطية الطائفة على السطح الماى بواسطة جهاز اسطواني الشكل خاص بازالة الزيوت.

نظرا للمردود المرتفع للزيوت و النسبة المنحفضة للركيز المتيقى للملوث يرجي استعماله للوصول الى تخليص المياه من المؤثرات الناتجة عن وجود هذه الزيوت النفطية على مستوى الحوض ٨٢١ لمركب التكرير لسيدي ارسين. الكلمات المفتاح : ملوث، هيدر كربون، استخلاصالزيوت، تبليل، انتقائية، اسطوانة، الملوث المتبقى.

Résumé :

Titre : Déshullage des plans d'eau par un dispositif à tambour oléophile hydrophobe- cas de la raffinerie d'Alger

L'étude porte sur l'élimination de films d'hydrocarbures flottant sur l'eau à l'aide d'un dispositif à tambour déshuileur.

Au vu de ses performances dans la remontée d'huile et des faibles taux de pollution résiduelle mesurés, son utilisation est recommandée afin d'atténuer les nuisances engendrées par la présence de films d'huile au niveau du décanteur API de la raffinerie de Sidi-Arcine.

Mots-clés: polluant, hydrocarbures, déshuilage, mouillabilité, sélectivité, tambour, polluant résiduel.

Abstract :

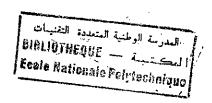
Title: Water deoiling using an oléophilic and hydrophobic skimmer drum-Application to Algiers refinery

This study concerns the removal of oil-floating on water, by using a rotating drum skimmer.

Considering its efficiency with a low rate of residual pollutant, its use is recommended to decrease the negative effects caused by the oil films at the API decanter of Sidi-Arcine refinery

Key-words: pollutant, hydrocarbons, deoiling, wetting, selectivity, drum, residual pollutant

Sommaire



Chapitre I : Généralités sur la pollution des caux par les hydrocarbures et les moyens de lutte	3
1.1 Généralités sur la pollution des eaux par les hydrocarbures	3
I .1.1 Structure des molécules d'hydrocarbures	3
I.1.2 Le pétrole brut	4
I.1.3 Les produits raffinés	4
1.1.4 Hydrocarbures d'origine biologique	4
I.1.5 Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu naturel I.1.6 Concentration dans l'environnement	5 5
I.1.7 Eaux résiduaires de raffinerie et qualité des effluents	6
1.1.7 Eaux residuaries de l'attinierle et qualité des efficients	O
1.2 Moyens de lutte : différents traitements utilisés	
pour la résolution des problèmes	_
de pollution des eaux par les hydrocarbures	. 8
I.2.1 Confinement, barrages	8
I.2.1.1 Barrières physiques ou barrages	
1.2.1.2 Conditions ambiantes auxquelles sont soumises les barrières	
I.2 .1.3 Barrage à bulles	
1.2.2 Produits de traitement par absorption	11
I.2.2.1 Absorbants flottants	
I.2.2.2 Critères d'évaluation des produits absorbants	
1.2.3 Agents coulants : précipitation des nappes	13
1.2.4 Dispersants	13
1.2.5 Gélifiants et solidifiants	14
I.2.6 Agents biodégradants	14
1.2.7 Combustion des nappes	15
I.2.8 Récupération	16
I.2.8.1 Les récupérateurs mécaniques	17
a/ Récupérateurs à aspiration directe	
b/ Récupérateurs à déversoir	
c/ Récupérateurs à bande transporteuse	
d/ Récupérateur par submersion	
e/ Récupérateurs à vortex	22
1.2.8.2 Les récupérateurs oléophiles	22
a/ Les récupérateurs oléophiles à courroie	
b/ Récupérateurs oléophiles à corde c/ Disques déshuileurs	
1.2.9 Traitement des pollutions émulsionnées par les hydrocarbures	24
1.2.9 1 Procédés classiques basés sur la décantation	25
I.2.9.2 Procédés basés sur une séparation accélérée	26

المدرسة الوطنية الشددة التقنيات المكتبية — DIDLIOTHEQUE Ecolo Nationale Polytechnique

Chapitre II : Physico-chimie des interfaces appliquée au traitement des eaux	31
II.1.Les interfaces	31
II . 2 Champs de forces s'exerçant sur une molécule située au sein d'un liquide ou sur une molécule située en surface	31
II.3 Caractérisation des différents types d'interfaces. Notion de tension superficielle, interfaciale et tension critique de mouillage	32
 II.3.1 Caractérisation d'une interface liquide -gaz : Notion de tension superficielle II.3.2 Caractérisation des interfaces liquide-liquide: 	. 32
Notion de tension interfaciale II.3.3 Caractérisation des surfaces solide-gaz:	32
Notion de tension critique de mouillage II.3.3.1 Comportement d'une goutte sur une surface solide II.3.3.2 Notion de tension critique de mouillage.	34
11.4 Physico -chimie des surfaces solides : Relations de base et mouillage d'un solide par un ou deux liquides non miscibles	38
 II. 5. Pollution des eaux par les hydrocarbures en surface sous forme de films ou de nappes aspect physico-chimique 	41
Chapitre III : Phénomènes physico-chimiques liés au fonctionnement du tambour oléophile hydrophobe	43
III .1 Energies de surface des revêtements du tambour et choix du matériau	43
III. 2- Phénomènes interfaciaux intervenant fors de la rotation du tambour	44
III.2.1 Comportement du tambour au niveau de l'interface hydrocarbure-air	45
III. 2.2 Comportement du tambour au niveau de l'interface H C -eau III.2 .3 Comportement du tambour au niveau de l'interface eau-air	46 47

	مه الوطنية المتعددة التقنيبات تسبية BIBLIOTHEQUE Ecolo Nationals Polytoc	أالمك
Chapitre IV : La raffinerie de Sidi-Arcine	ECOID HARIOUSIST	48
IV.1 Présentation de la raffinerie de Sidi-Arcine		48
IV.1.1 Les eaux résiduaires IV.1.2 Traitements utilisés à la raffinerie		48 49
IV.2 Etude de l'effluent de la raffinerie		52
IV.2.1 Introduction IV.2.2 Analyse de l'effluent de la raffinerie IV.2.2.1 Méthodologie IV.2.2 Résultats et interprétations		52 52 52 53
Chapitre V : Dispositif expérimental et moyens a	nalytiques	60
V. 1 Description du dispositif expérimental		60
V. 2 Principe de fonctionnement du tambour		60
V. 3 Variables conditionnant la productivité du tamb	oour	60
V.4 Moyens analytiques		62
Chapitre VI : Utilisation du tambour déshuileur et influence des différents paramètres	3	64
VI. 1 Ecrémages des purges		64
VI. 1 . 1 Introduction VI. 1. 2 caractérisation des purges		
/I . 2 . Influence de divers paramètres sur le comport	ement du tambour	69
VI . 2 . 1 . Influence de la nature du revêtement du VI.2.2 Influence de la vitesse VI. 2.2.1 Essais avec les purges VI.2.2.2 Essai avec du kérosène VI.2.2.3 Choix de la vitesse de rotation :	tambour	69 71
VI.2.3 Influence de la profondeur d'immersion VI.2.3.1 Essai avec la purge de raffinerie VI.2.3.2 Essai avec du kérosène		75
VI.2.4 Influence de l'épaisseur de la nappe VI.2.5 Influence de la viscosité sur l'efficacité du t VI.2.6 Influence de la tension superficielle de l'eau	ambour	77 78
et tension interfaciale huile-eau		79

المدرسة الرطنية المتعددة التقنيسات المكسسسة -- BIBLIOTHEQUE المكسسسة -- Ecolo Hationale Polytechnique

Chapitre VII: Comportement du tambour au cours de plusieurs séquences de pollution 88 VII .1 But de l'étude 88 VII.2. Récupération de la purge 88 VII.2. 1. Etude des séquences de pollution avec le tambour à revêtement en PVC 88 VII.2.2. Etude des séquences de pollution avec le tambour à revêtement en PTFE 91 VIL3 Récupèration de la phase kérosène 94 VII. 3. 1 Essais sur le comportement du tambour en PVC 94 VII.3.2 Essais sur le comportement du tambour en PTFE avec le kérosène 95 VII. 3. 3. Analyse des phénomènes observés 97 Chapitre VIII: Estimation de la pollution résiduelle 101 VIII.1 Pollution résiduelle 101 VHI.2 Bilan de l'écrémage 104 Chapitre IX: Observations et perspectives 108 IX.1 Phénomènes observés lors de la récupération d'un film d'huile 108 IX.2 Recommandations 111 IX.3 Insertion du dispositif à tambour oléophile dans le process de déshuilage au niveau du bassin de décantation de la raffinerie 114 Conclusion 116 Bibliographie 117

Annexes

Introduction

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيسات المحكستيسة — BIBLIOTHEQUE المحكستيسة — Ecolo Nationale Polytochnique

Parmi les diverses formes de pollution des eaux par les hydrocarbures, c'est la pollution en surface, sous forme de films qui est la plus courante et également la plus connue. Ce type de pollution est caractéristique des pollutions accidentelles, mais en fait la récupération des hydrocarbures à la surface de l'eau est un problème général qui se pose quotidiennement dans de nombreux types d'industries : pétrolières, pétrochimiques, agroalimentaires, mécaniques, chimiques ...

Quand les eaux résiduaires industrielles ne sont pas épurées avant rejet dans le milieu naturel, l'altération de ce dernier et les déséquilibres qui s'y produisent ont non seulement des effets immédiats sur les utilisations de l'eau mais aussi des effets à long terme, parfois irréversibles dans le domaine de la vie humaine. Le dernier incident mortel survenu cet été au niveau de la station de relevage d'El-Harrach est là pour témoigner des nuisances des rejets industriels non traités.

Si ces eaux résiduaires contiennent des huiles ou des graisses, la formation de films peut s'opposer à l'accès de l'oxygène et provoquer des effets d'intoxication sur les microorganismes et les poissons [1].

Les eaux résiduaires de raffinerie, quant à elles, étaient dans les années 80 à l'origine de déversement dans le milieu marin d'une quantité annuelle de 1,9 millions de tonnes d'hydrocarbures, ce qui représentait un pourcentage de 31,1 % de l'ensemble des sources de ce type de pollution [2].

Dans les raffineries de pétrole, les eaux résiduaires huileuses sont traitées, en général, au niveau de la station d'épuration dans des décanteurs gravitaires de type API [3,4,5] et les hydrocarbures séparés à la surface de ces bassins constituent des films ou nappes qu'il est indispensable de récupérer rapidement après décantation afin d'éviter d'une part des pertes par évaporation des fractions les plus légères et d'autre part de limiter la pollution atmosphérique dans laquelle les hydrocarbures constituent avec les NO_x des précurseurs de l'ozone photochimique [6].

La contrainte souvent exigée par l'exploitant est, dans ce cas, de récupérer en continu les hydrocarbures en évitant tout entraînement parasite d'eau afin de pouvoir les recycler directement dans les unités de distillation de la raffinerie [3].

Le but du présent travail est d'examiner la pollution de surface engendrée par les purges d'huiles qui se déversent dans les bassins de décantation de la raffinerie de Sidi-Arcine. Au niveau de cette raffinerie, il existe depuis l'époque coloniale un système d'épuration qui nous semble en partie inefficace.

En effet, des analyses physico-chimiques effectuées sur les eaux évacuées vers l'oued Adda ont montré la présence d'hydrocarbures à un taux appréciable. Aussi et afin de réduire ces niveaux de pollution, nous avons envisagé l'étude et l'utilisation d'un autre mode de dépollution.

La littérature décrit plusieurs types de systèmes de dépollution basés sur des principes physico-chimiques divers (disques, vortex, coalescence..) et présentant tous des performances plus ou moins élevées [3,4,5,7].

Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'un dispositif capable d'écrémer les hydrocarbures au niveau du bassin de décantation. Celui-ci consiste en un écrémeur sélectif qui, en raison de son revêtement, serait le moyen le plus adapté pour ce genre de problème et ce sous le double aspect environnemental et économique[7].

L'objectif de ce travail est donc de :

- Construire, à l'échelle de laboratoire, un dispositif de la catégorie des écrémeurs où le caractère oléophile du revêtement joue un rôle essentiel dans la récupération du film d'hydrocarbures flottant sur l'eau.
- Examiner les différents paramètres qui peuvent influer sur son efficacité de relevage.
- Utiliser et tester ce dispositif pour la récupération des purges collectées à la raffinerie de Sidi -Arcine.

Chapitre I : Généralités sur la pollution des eaux par les hydrocarbures et les moyens de lutte.

L'activité humaine est à l'origine du déversement de millions de tonnes d'hydrocarbures dans le milieu océanique [8,9]. A ces hydrocarbures anthropogéniques, il faut ajouter ceux qui sont produits par les organismes marins, ainsi que ceux qui proviennent de suintements naturels à partir de fissures du plateau continental. La figure n°1 donne une illustration des différents apports pour l'année 1975 [2].

Depuis la catastrophe du Torrey-Canyon survenue en 1967 à 15 kilomètres des cornouailles britanniques, le monde a pris conscience, et les chercheurs en premier lieu, sur la nécessité de mettre au point les moyens de lutte contre la présence de produits pétroliers sur les plans d'eau.

I.1 Généralités sur la pollution des eaux par les hydrocarbures

1.1.1 Structure des molécules d'hydrocarbures

Selon la manière dont les atomes de carbone sont liés les uns aux autres, on distingue les hydrocarbures saturés, insaturés et les aromatiques. Pour les deux premiers types d'hydrocarbures on distingue ceux dont la molécule est linéaire, ramifiée ou cyclique. Les différentes familles d'hydrocarbures sont présentées dans le tableau n°1.

On utilise parfois la distinction entre hydrocarbures aliphatiques-alicycliques et aromatiques. Les hydrocarbures aliphatiques sont des composés à chaîne ouverte (linéaire ou ramifiée); ils comportent les paraffines, les oléfines et les acétyléniques. Les hydrocarbures alicycliques sont des hydrocarbures cycliques; Il s'agit essentiellement des cyclanes (ou naphtènes), des cyclo-oléfines et des cyclodioléfines. Les hydrocarbures cycliques présentant les caractères particuliers du benzène sont les hydrocarbures benzéniques ou aromatiques[10].

Tableau 1 : Les différentes familles d'hydrocarbures [10]

Nonvicinité :		Nomenclature	Formule générale	Présence dans le petrole brut
rates Parafines	Saturés	Alcanes	$C_n H_{2n+2}$	Entra Agenta and Tanta and Andrews
Naphtenes	Satures	Cyclanes	$C_n H_{2n}$	Commence of the commence of th
		では、日本の大学の大学の大学を表現していませんできた。 できないないないない では、「本学の大学の大学を表現していませんから、 これできまれるできる。 「本学の大学を表現していませんだった。」 これできまれるでき		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Olefines	Insaturés	Alcenes Treperatural	$C_n H_{2n}$	
Acétylénique many		PROPERTY Alcynes Trees	$C_n H_{2n-2}$	Factor and anticology of the angle of the an
	A	大學之前在 540 (新教育) 14 (14) (15) (14) (15) (15) (15) (15) (15) (15) (15) (15		 Sasahandan dan salahan salahan salahan dan salahan salaha
Aromatiques	Aromatiques	क्षण कृष्णपुद्धान सम्बद्धानाः हत् । ४ सम् १७ सम् । 	/	articles of the statement of the stateme

I.1.2 Le pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures liquides ou gazeux. Il renferme aussi en petites quantités des composes organiques oxygénés, azotés et soufrés ainsi que des métaux chimiquement liés à des molécules organiques.

La composition élémentaire des pétroles bruts se situe dans les limites suivantes :

carbone: 84 à 87 %

azote: 0 à 1 %

hydrogène: 11 à 14 %

oxygène: 0 à 1 %

soufre: 0 à 5 %

On peut admettre qu'un pétrole brut contient quelques centaines de milliers de molécules différentes; c'est la raison pour laquelle l'isolement et l'identification de celles-ci n'ont pu être faits que pour quelques centaines d'entre elles, les fractions les plus légères étant les mieux connues.

Mis à part les acétyléniques absents et les oléfines dont la présence n'a pu être mise en évidence qu'en très petite quantité dans certains bruts, tous les types d'hydrocarbures existent dans le pétrole [10].

1.1.3 Les produits raffinés

La distillation des pétroles bruts conduit à une dizaine de produits raffinés:

- Les coupes pétrolières dont le point d'ébullition est inférieur à 200 °C et qui contiennent des composés de 4 à 12 atomes de carbone. Ce groupe comprend les carburants pour automobiles.
- Les coupes de distillation intermédiaire, avec des composés ayant de 12 à 25 atomes de carbone. Les points d'ébullition sont compris entre 125 et 345°C. Ce groupe comprend les carburants pour moteurs Diesel rapides, des combustibles pour chauffage domestique et installations industrielles de faible puissance.
- Les coupes groupant des composés possédant de 25 à 36 atomes de carbone et ayant des points d'ébullition situés entre 345 et 560 °C. Ce groupe comprend les cires, les huiles de lubrification et produits de base pour la production d'essence par craquage catalytique. Il contient également les combustibles pour bateau du type Bunker C ou fuel n°6 (norme américaine).
- Les résidus pétroliers de distillation, généralement de nature asphaltique [8].

I.1.4 Hydrocarbures d'origine biologique

Les hydrocarbures sont présents dans les organismes marins et terrestres. Ils peuvent être synthétisés par les organismes ou ingérés puis métabolisés, le cas échéant, par ces derniers. Les alcanes normaux, principalement ceux possédant des chaînes à nombre impair d'atomes de carbone, sont biosynthetisés. On trouve aussi des alcanes ramifiés dont le plus important est le pristane. Les oléfines y sont également présentes (absentes dans les pétroles bruts) [8].

1.1.5 Comportement et devenir des hydrocarbures dans le milieu naturel

Il existe différents processus qui régissent le comportement du pétrole en mer : son déplacement à la surface de l'eau, sa dispersion par dissolution au sein de la masse d'eau, sa précipitation vers les fonds marins, son évaporation dans l'atmosphère et sa dégradation[2,8].

Ces différents processus sont étroitement liés aux caractéristiques physico-chimiques du polluant et aux conditions locales de l'environnement (situation géographique), conditions météorologiques (vents, tempêtes) et océanographiques (état de la mer, courants, importance des marées).

Ces facteurs seront des données essentielles pour connaître l'évolution des hydrocarbures et pour évaluer l'extension prévisible de la pollution en mer et à la côte. Parmi ces facteurs, le vent semble être avec les courants l'élément principal dans la prévision du déplacement des nappes en mer. Il va faciliter l'étalement du pétrole et ainsi favoriser à la fois les phénomènes évaporation des fractions légères et de dispersion des hydrocarbures dans la masse d'eau due à l'agitation de la mer.

Avant l'arrivée des nappes à la côte, les deux processus les plus importants à considérer dans le comportement du pétrole en mer sont : l'évaporation et la dissolution.

- Evaporation: celle-ci entraîne la disparition des fractions les plus légères du pétrole.
 Dans le cas de certains pétroles, il a été noté que les hydrocarbures inférieurs à 15 atomes de carbone (température d'ébullition inférieure à 250 °C) peuvent être totalement volatilisés de la surface de l'eau en 10 jours. Ce processus est plus limité pour les fractions plus lourdes et devient négligeable au dessus de C25 (Te>400 °C).
- Dissolution: la dissolution dans la masse d'eau intervient comme un processus compétitif à celui de l'évaporation. L'importance du phénomène dépend de la composition du pétrole, de sa viscosité et des conditions locales d'environnement. Une mer fortement agitée favorise le brassage des hydrocarbures dans la masse d'eau, ce qui provoque la formation d'émulsions (mousses de chocolat) et la dissolution des fractions les plus solubles. Celles-ci concernent surtout les hydrocarbures aromatiques légers du type benzène, toluène et xylène qui présentent la propriété d'être à la fois les hydrocarbures les plus solubles dans l'eau et les plus volatils. Il est à préciser, par ailleurs, que ces hydrocarbures représentent la fraction la plus toxique d'un pétrole (à l'exception des carbures aromatiques polycondensés cancérigènes du type benzo-3,4 pyrène) et peuvent se trouver dans l'eau à des concentrations létales pour certains organismes [2].

I.1.6 Concentration dans l'environnement

Eau de mer

Dans les eaux des océans, les produits pétroliers doivent être déterminés à 3 niveaux :

- •La colonne d'eau (phase dissoute et phase particulaire)
- •La microcouche de surface
- •Les eaux de surface.

Sédiments

Les concentrations en hydrocarbures dans les sédiments marins présentent, selon le caractère pollué ou non de l'endroit, d'importantes variations.

Animaux et végétaux marins

Aucune région de l'océan n'étant à l'abri de la pollution pétrolière, tous les organismes sont susceptibles de contenir des hydrocarbures fossiles [8].

1.1.7 Eaux résiduaires de raffinerie et qualité des effluents

Parmi les sources de pollution des océans, se trouvent les raffineries de pétrole. Ainsi les opérations normales de raffinage ont abouti à déverser 300.000 tonnes d'hydrocarbures dans l'océan, en 1965, sur une production mondiale de 1.820.000.000 tonnes (soit 0,016 %)[9]. Le chiffre relatif à cette source de pollution s'élève, pour l'année 1975, à 800 000 tonnes (figure n°1) [2].

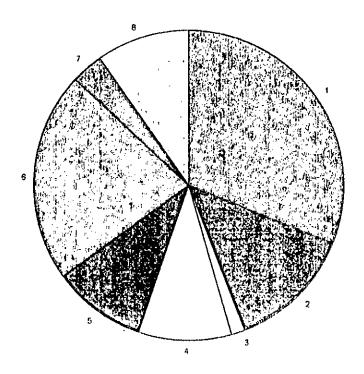
Le volume et la composition des eaux rejetées dépendent de la qualité du brut, de son mode de traitement et de l'emploi envisagé pour ses produits. Le volume peut varier entre 30 et 70 fois la quantité de pétrole traîté. Le volume des eaux de refroidissement pures est d'ordinaire de 80 à 95%, le reste est constitué par des eaux de nettoyage et des eaux résiduaires diverses de fabrication et notamment des condensats, des lessives résiduaires et des eaux de lavage [11].

Généralement, les eaux buileuses de toutes origines ainsi que les eaux de fabrication qui ont été mises en contact avec les hydrocarbures dans les unités sont épurées dans des séparateurs [12].

Par ailleurs, pour minimiser les nuisances dues à la composition des effluents de raffinerie, il est mis à la disposition des opérateurs, depuis 1988, un indicateur simple d'utilisation appelé indicateur qualité des effluents IQE [13]. Le but de son utilisation est de représenter par un seul chiffre la qualité du rejet et d'avoir aussi un repère simple pour mesurer les progrès. En liant l'intéressement de la raffinerie à ces progrès, on souhaitait disposer d'un moyen de motiver toutes les personnes contribuant de près ou de loin à la qualité des rejets. Il est calculé en tenant compte de paramètres tels que la demande chimique en oxygène (DCO), les matières en suspension (MES), les hydrocarbures (HC) et les phénols:

IQE =DCO (mg/l) + MES (mg/l) + [HC] (mg/l) +
$$100 \times [phénols]$$
 (mg/l) (1)

Si l'indicateur, calculé tous les jours, dépasse la valeur de 150, on parle alors d'incident.



- 1- Apports des rivières côtières 1.9 MT (31,1 %)
- 2- Rejets de raffinerie 0,8 MT (13,1 %)
- 3- Déversements liés au forage en mor 0.1 MT (1.3 %)
- 4- Retombées atmosphèriques 0,6 MT (9,8%)
- 5- Suintements naturels 0.6 MT (9.8%)
- 6- Déballastages 1.3 MT (21,8 %)
- 7-Accidents pétroliers 0,2 MT (3,3 %)
- 8- Autres activités de transport 0.6 MT (9.8 %)

Total = 6.11 MT d'après « National Academy of Sciences » Petroleum in the Marine Environment Washington D.C. 1975

Fig. 1: Répartition des apports annuels d'hydrocarbures dans le milieu marin mondial (en millions de tonnes) [2]

7

1.2 Moyens de lutte : différents traitements utilisés pour la résolution des problèmes de pollution des eaux par les hydrocarbures .

L'existence de nappes d'huile sur les plans d'eau (mer, rivière, lacs, effluents industriels, bassins de décantation de raffineries etc..) entraîne des problèmes de nuisances diverses. La résolution de ces problèmes n'est guère aisée et nécessite le choix parmi toute la « panoplie » de techniques existantes, du moyen de lutte le plus adéquat.

Il s'agit dans ce chapitre, de présenter quelques moyens utilisés dans la lutte contre cette forme de pollution, certaines de ces techniques peuvent trouver utilisation aussi bien en milieu naturel (mer, rivière...) qu'au niveau des rejets des effluents huileux des industries pétrolières.

En plus des techniques de traitements des eaux contaminées, la lutte contre la pollution par les hydrocarbures comprend les moyens préventifs et réglementaires et les moyens de contrôle.

Les moyens préventifs ont pour objectif d'une part de diminuer la pollution délibérée due au transport et à l'usage des hydrocarbures et, d'autre part de réduire au minimum les déversements accidentels, notamment à partir des navires.

Les moyens de contrôle consistent à détecter, identifier et surveiller les polluants et à suivre leur devenir et évolution.

En ce qui concerne les types de traitement des surfaces polluées par les déversements des hydrocarbures en milieu aqueux, il existe de nombreuses techniques mises au point à partir des années soixante et qui reposent, surtout, soit sur un principe mécanique ou un principe physico-chimique. Il s'agit principalement des techniques suivantes :

- Confinement (barrages)
- Utilisation de produits de traitement par absorption
- Précipitation par utilisation d'agents coulants
- Dispersion
- Gélification
- Biodégradation
- Combustion
- Récupération
- Coalescence

J.2.1 Confinement, barrages[14,15].

Placé sur un plan d'eau, le barrage est un dispositif destiné à limiter l'étalement des nappes. Ce confinement contribue à épaissir la nappe ou à la dévier vers des zones plus calmes afin d'en faciliter la récupération.

Les barrières destinées à circonscrire les nappes sont, en général, de 2 types:

- Barrières physiques ou barrages
- Barrières pneumatiques à bulles d'air

I.2.1.1 Barrières physiques ou barrages [14,15]

Les barrages flottants commercialisés se distinguent par leur type, leur taille et la technologie de construction qui leur donne une plus ou moins grande souplesse.

Un barrage se compose en général (figure nº 2) d'éléments de flottaison, d'une jupe insensible à l'action des hydrocarbures, d'un lest, d'un ou plusieurs éléments de tension et de pièces de raccordement

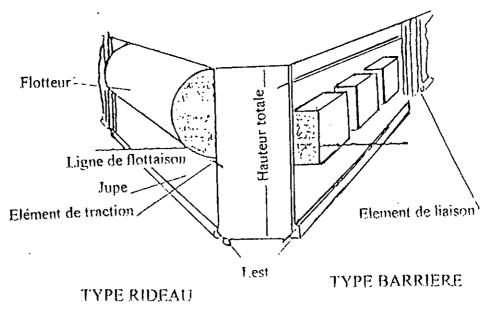


Fig. 2 : Schéma d'un barrage

On utilise souvent:

- Les barrages de type barrière sous forme d'un écran vertical semi rigide ou rigide, maintenu à la surface de l'eau par des flotteurs.
- Les barrages du type « rideau » sont formés de cylindres compartimentés (gonflables ou remplis de mousse expansée) sous lesquels pend une jupe lestée.

Pour être efficace et opérationnel, un barrage doit .

- Suivre les mouvements de la surface de la mer
- Eviter les fuites par dessus et par dessous.
- Résister aux efforts de tension.
- Résister à l'action des hydrocarbures, des intempéries et des débris flottants.
- Etre de manipulation facile et sûre.

Parmi les autres barrages commercialisés, on distingue les :

- Barrages absorbants
- Barrages anti-feu
- Barrages rigides en béton allégé

1.2.1.2 Conditions ambiantes auxquelles sont soumises les barrières

Les dispositifs de rétention sont soumis à l'action des vents, des vagues et des courants. En général, le vent engendre des vagues qui confèrent au pétrole un mouvement de dérive qui s'ajoute à l'effet du vent. En outre, les courants de marée viennent encore

renforcer la tendance à la dérive de la nappe. C'est à la composante de ces forces de dérive que les barrières doivent s'opposer.

Ces barrières doivent également border les nappes suivant leur dimension verticale. En effet, les taches de pétrole ont une élévation moyenne supérieure à celle de l'eau qui les entoure. Cette émergence par rapport à l'eau est donnée par :

$$E=|\mathbf{1}-(\rho_0/\rho_E)|\varepsilon \tag{2}$$

ε : épaisseur de la nappe Ε : émergence de la nappe ρ₀ : densité du pétrole ρ_E: densité de l'eau

De même l'interface eau-pétrole est déprimée par rapport au niveau moyen de l'eau d'une distance T (tirant d'eau) donnée par :

$$T = (\rho_{\sigma}/\rho_{E}) \varepsilon \tag{3}$$

Exemple:

Si
$$\rho_E = 1.035$$
 et $\rho_o = 08.55$

on aura alors:

$$E = [1 - (0.855/1.035)] \epsilon = 0.17 \epsilon$$
 et $T = 0.83\epsilon$

Ceci signifie qu'une barrière doit présenter au minimum une surélévation de 20 % et un tirant d'eau de 80 % de l'épaisseur totale de la nappe, pour retenir le pétrole dans des conditions parfaitement calmes. Ce calcul montre également l'importance de la jupe des barrages physiques qui doit présenter une hauteur 4 fois plus grande que la hauteur émergée.

I.2 .1.3 Barrage à bulles

Ce procédé (figure n°3) consiste à créer en surface de l'eau un courant qui s'oppose à l'avancement de la nappe. Une tuyauterie placée sur le fond libère un rideau de bulles d'air dont le volume augmente en remontant en surface. L'agitation ainsi formée crée un obstacle qui peut limiter l'étalement d'une nappe[14].

L'inconvenient de ce type de barrages réside dans la puissance prohibitive exigée (pour stopper un courant de marée de 1 noeud, il faut une énergie de 74 Kw par mètre). Par ailleurs, les tubes placés au fond de l'eau ont tendance à se boucher et nécessitent un air comprimé parfaitement filtré et déshuilé.

Leur avantage majeur est celui d'être d'une grande souplesse d'emploi [15].

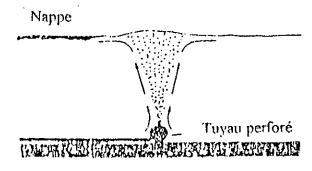


Fig. 3: Barrage à bulles

Comme autre technique de confinement, il existe la technique de jet d'eau. Cette technique d'apport consiste à créer à l'aide de lances ou de rampes d'épandage un vecteur formé par de l'eau sous pression qui dirige le produit vers un point de récupération. Elle ne peut pas s'appliquer sur des produits dont la densité les rend proches du coulage ou quand une mise en émulsion contrarie la récupération [14]

1.2.2 Produits de traitement par absorption

I.2.2.1 Absorbants flottants

L'utilisation d'absorbants, pour fixer et agglomérer le pétrole, est une technique couramment employée. De nombreux matériaux, généralement inoffensifs, sont proposés pour agglomérer les hydrocarbures, épaissir ainsi les nappes et permettre enfin leur récupération par des moyens mécaniques. On a recours, pour cela, à des produits peu onéreux et disponibles rapidement tels que la sciure de bois, les déchets de coton, la paille etc...[14,16]

Dans le cas de pollution sur l'eau, il est nécessaire d'utiliser des produits absorbants qui soient :

- Flottants, pour pouvoir être récupérés ultérieurement à la surface de l'eau.
- Suffisamment sélectifs, c'est-à-dire des produits oléophiles et hydrophobes afin d'éviter la fixation et la récupération de l'eau[14].

a) Les produits en vrac [14]

Ces produits sont composés de particules sans lien entre elles et qui n'ont pas de forme propre. Il s'agit de poudres, de fines particules ou de fibres-courtes minérales ou organiques qui proviennent souvent de déchets industriels à l'état brut ou traités et conditionnés en vue de cette application particulière.

Ils sont souvent répartis en 3 classes :

- Les minéraux traités perlite-expansée, vermiculite ..
- Les végétaux traités : la tourbe ...
- Les polymères : polyuréthanne, polypropylène, polystyrène ..

Une fois mis au contact du polluant, ces particules s'en imprégnent et on a un processus d'absorption qui peut être rapide (quelques minutes) dans le cas de polluant fluide (quelques dizaines de cSt) ou lent (parfois plus d'une heure) dans le cas de polluant

visqueux (10000 cSt et plus). Dans le même temps les particules imprégnées de polluant ont tendance à s'agglutiner : c'est l'agglomération.

En ce qui concerne l'épandage de l'absorbant il peut s'effectuer manuellement, à l'eau (à l'aide d'hydroejecteurs) ou à l'air (système constitué d'un canon absorbant alimenté par un ventilateur).

b) Les produits conditionnés [14]

Ce sont des produits dont le matériau absorbant est contenu dans un sac très perméable aux hydrocarbures. Selon la forme, on distingue les coussins de petite dimension (<1m) et les barrages, longs cylindres (sans jupe) de plusieurs mètres de long.

c) les feuilles et rouleaux [14]

Ce sont des produits de faible épaisseur (quelques mm à quelques cm) et qui sont suffisamment résistants pour être manipulés tels quels. Alors que les feuilles sont généralement carrées, de dimension inférieure au mètre, les rouleaux peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres.

En plus de leur manipulation aisée, ces produits ont des possibilités d'imprégnation nettement supérieures aux barrages et aux coussins grâce à leur grande surface extérieure qui leur offre un bon contact avec le polluant.

d) Les filasses et écheveaux [14,16]

Il s'agit d'assemblages filiformes souples formant une structure légère et très ouverte propre à piéger les HC visqueux. Ces produits sont utilisés manuellement comme des serpillières principalement pour récupérer du polluant épais déposé sur des surfaces ou dans des anfractuosités.

Le mode de fixation n'est plus l'absorption du polluant dans les fibres mais plutôt un piégeage grossier entre les fibres. Ils peuvent être utilisés plusieurs fois de suite en les essorant après utilisation.

1.2.2.2 Critères d'évaluation des produits absorbants [14]

Pour évaluer correctement un produit absorbant, il faut préciser les performances du matériau et répertorier les caractéristiques qui peuvent influer sur sa mise en oeuvre, sa récupération et son élimination.

Les paramètres les plus importants sont :

- 1-Capacités de rétention des hydrocarbures par l'absorbant : Celles ci sont, bien évidemment, essentielles. Il convient, en effet, de vérifier quelle quantité d'hydrocarbures peut fixer l'absorbant [14,17].
- 2-Caractéristiques géométriques et dimensionnelles qui sont importantes pour déterminer les modes de mise en oeuvre appropriés.
- 3-Caractéristiques physiques : :il faut déterminer la densité apparente du produit pour vérifier s'il flotte et déterminer son domaine d'utilisation.
- 4-Caractéristiques mécaniques : la résistance mécanique du produit ou celle des emballages est également une information utile.
- 5-Caractéristiques chimiques : un minimum d'information est à acquérir en ce domaine pour pouvoir prévoir les possibilités d'incinération du produit après usage (ex : type de fumée

résultant de la combustion du produit ..) ou estimer en cas d'utilisation sur pollution chimique, la compatibilité entre le produit et le polluant [14].

1.2.3 Agents coulants : précipitation des nappes[14,15]

Les agents coulants sont des produits neutres qui, s'agglomérant avec le polluant, accroissent sa masse volumique apparente et le font couler. De nombreux matériaux ont été proposés pour amener le pétrole à précipiter : le sable, la brique pulvérisée, les cendres, le ciment, le kaolin, les cendres volcaniques, les mélanges de silicone, le sable carbonisé, la vermiculite, la pierre pilée, la chaux éteinte, la craie etc....

Des études sur le Nautex hydrophobe - sorte de craie formée de microcoquillages fossiles - font part d'excellents résultats dans les lacs et les étangs où existent des milieux fermentescibles propices à la dégradation des HC. En revanche il serait imprudent de fonder des espoirs sur son emploi en mer.

On ne connaît pas, en effet, de dégradation anaérobie. Dans ces conditions, l'emploi de produits comme le Nautex risque de masquer la pollution et ne fait que déplacer celle-ci par transport au fond de l'eau; le polluant, ainsi coulé, a tendance à former des agglomérats pâteux difficilement biodégradables.

1.2.4 Dispersants

Les dispersants sont des produits chimiques qui accélèrent la dispersion du pétrole dans l'eau. Les ingrédients actifs sont des agents tensioactifs qui réduisent la tension à l'interface petrole-eau. Quand de l'énergie est fournie, le pétrole se fragmente en fines gouttelettes et forme une dispersion d'huile dans la colonne d'eau. Par la suite, les gouttelettes sont transportées loin du point de déversement et sont dégradées par les processus naturels. Les dispersants peuvent être employés quand :

- Leur emploi supprime ou diminue les risques pour la santé
- Leur emploi minimise l'impact global d'un déversement sur la faune ou les habitats aquatiques.

Il ne faut, généralement pas employer les dispersants :

- Dans les eaux constituant des aires stratégiques de reproduction, d'alimentation ou de migration de la faune aquatique et qui peuvent être endommagées ou perdre de leur valeur commerciale par suite d'une exposition aux dispersants et/ou au pétrole dispersé.
- Dans les endroits où leur emploi pourrait nuire à l'utilisation de l'eau superficielle (eau potable, usage industriel...)
- Sur les rivages naturels.
- Lorsque les conditions de leur emploi leur enlèvent toute efficacité.

La dispersion du pétrole dans l'eau comporte certains avantages, notamment :

- La suppression des nappes de pétrole peut réduire les dommages infligés à la vie aquatique, aux installations côtières et au matériel de pêche.
- La vitesse de la biodégradation du pétrole peut être accrue.
- Le nettoyage des surfaces mazoutées peut être facilité par l'application de dispersants accompagnée d'un rinçage à grande eau.

Ces avantages s'accompagnent souvent d'inconvénients qu'il est utile de noter :

- Le passage accéléré de pétrole dans la colonne d'eau peut conduire à des concentrations locales de mélange pétrole/dispersant qui sont parfois toxiques pour la vie aquatique.
- Il se peut que le dispersant lui-même ou que le mélange dispersant/pétrole soit toxique pour certains organismes précis en des endroits précis quand le dispersant ou l'huile viennent en contact avec ces organismes à une concentration assez élevée.

L'utilisation des dispersants n'est à conseiller que si les avantages l'emportent sur les inconvénients. Beaucoup de choix sont à considérer avant d'opter pour les dispersants. Les considérations qui interviennent se rapportent d'une part à des paramètres tels que la viscosité du pétrole, la turbulence du milieu, le taux d'application, la salinité de l'eau et d'autre part à la sécurité, la santé et l'environnement[18].

La mise en oeuvre des dispersants est, par rapport aux autres procédés de lutte contre les nappes de pétrole, relativement facile. Les dispersants peuvent être pulvérisés à partir de petits ou de gros bateaux, d'avions, d'hélicoptères avec un équipement classique peu coûteux [15].

Parmi les dispersants disponibles, on distingue :

- Les dispersants conventionnels dits de 2^{ème} génération avec solvant hydrocarboné [15] et saible teneur en tensioactifs et qui s'utilisent à des doses variant entre 30 et 100 % par rapport au polluant. Ces produits s'emploient toujours purs [14].
- Les dispersants dits de 3^{ème} génération qui s'utilisent à des doses de l'ordre de 10 % par rapport au polluant. Ces produits ont par le passé été utilisés prédilués dans l'eau mais l'utilisation sous forme pure est vivement recommandée [14]
- Variante dite auto-dispersible car nécessitant, en principe, moins d'énergie pour effectuer la dispersion des hydrocarbures [17].

1.2.5 Gélifiants et solidifiants

Une des méthodes envisagées pour éviter l'étalement de la nappe consiste à gélifier sur place le pétrole susceptible de se répandre [15].

Pour cela, il existe des produits gélifiants qui se présentent soit sous la forme de deux liquides à épandre simultanément soit sous celle de poudre. Le dosage appliqué varie de 15 à 50 %.

Le temps de prise augmente avec la viscosité : il varie de quelques minutes pour un produit raffiné léger à plus d'une heure pour un polluant épais. Ces produits s'adressent, en effet de préférence à des polluants de type raffiné léger tel que le gaz -oil.

L'application de cette technique reste limitée à de petites nappes, compte tenu, surtout, du coût de ces produits [14].

I.2.6 Agents biodegradants

Les premiers travaux concernant la capacité des micro-organismes à dégrader les hydrocarbures datent de la fin du 19^{ème} siècle. Cette capacité n'est pas restreinte à quelques espèces microbiennes puisque des bactéries, aussi bien que des levures et des moisissures, peuvent oxyder ou utiliser certains hydrocarbures comme seule source de carbone et d'énergie pour leur croissance [19]. Parmi ces hydrocarbures on citera, en premier les alcanes mais des composés à structures naphtèniques ou aromatiques peuvent être

métabolisés par les micro-organismes [20]. D'une manière générale, il est admis que la vitesse de dégradation décroît ainsi [8]:

n alcane>iso alcane>cycloalcane>aromatique

En ce qui concerne les rejets de raffinerie, des études effectuées sur la biodégradation des hydrocarbures contenus dans les effluents de la raffinerie de Moustorod (Egypte) ont montré que Ps aeruginosa a un rôle significatif dans la dégradation des hydrocarbures [21].

En mer, la lenteur qui caractérise la biodégradation des produits pétroliers est due, d'une part à des facteurs tels que la température ou les taux très faibles en azote et phosphore qui limitent la prolifération bactérienne et d'autre part, à la période de latence correspondant à la phase d'adaptation des communautés bactériennes autochtones à l'oxydation des hydrocarbures, les systèmes enzymatiques permettant cette oxydation étant généralement de type inductible.

Le traitement d'une nappe de pétrole par l'apport massif de bactéries d'origine marine sélectionnées pour leur aptitude à dégrader les hydrocarbures n'a pas permis d'accroître de façon sensible le potentiel de biodégradation de ces eaux. Toutes les espèces allochtones ont disparu de la microflore dominante sept jours après le traitement alors que les bactéries autochtones démontrent un pouvoir d'adaptation aux produits pétroliers qui se manifeste après environ 4 jours de contact avec le pétrole. Lors des marées noires, il paraît donc nécessaire de favoriser la prolifération rapide des bactéries autochtones capables de développer les équipements enzymatiques permettant la dégradation des hydrocarbures[22].

Les progrès de la biotechnologie offrent actuellement des bactéries oléophiles et des techniques de biodégradation accélérée par incorporation dans le milieu naturel d'un mélange de nutriments dans un substrat oléophile, susceptibles d'accroître l'activité des populations bactériennes naturelles [23]. Cependant, la proposition d'ensemencer le Golfe arabo-persique lors des derniers événements n'a pas été retenu car cette technologie n'a pas fait ses preuves, d'autant plus que le Golfe abrite déjà une population florissante de bactéries métabolisant les hydrocarbures. Depuis toujours, du pétrole s'infiltre dans le Golfe et les marées provoquées par les hommes ont stimulé la formation d'une telle microflore[24].

La proposition de pulvériser des fertilisants à base d'azote ou d'autres nutriments qui pourraient augmenter la capacité naturelle des bactéries à se reproduire et à dégrader le pétrole a également été refusée car il y a risque de voir les fertilisants entraîner une prolifération d'algues ou une concentration toxique en ammoniaque [24].

1.2.7 Combustion des nappes [15]

Il s'agit d'une solution, pour résoudre un problème de pollution, notamment massive, par les hydrocarbures qui vient immédiatement à l'esprit.

En fait, le procédé de combustion est difficile à résoudre. Le pétrole brut répandu à la surface de l'eau évolue très rapidement. Les parassines, les naphtènes, et les aromatiques à moins de 10 carbones et à point d'ébullition insérieurs à 150°C s'évaporent très

rapidement. Ce sont, justement, ces composés volatils qui assurent le démarrage et l'entretien de la combustion.

Par ailleurs, la formation d'émulsions eau dans l'huile, qui se produit progressivement par suite d'agents hydrophiles dans le brut rend encore plus difficile l'inflammation.

Enfin, l'étalement du brut en couche mince à la surface de l'eau amène le pétrole en contact intime avec une surface de refroidissement qui empêche toute inflammation du combustible, et amène son extinction s'il s'est enflammé en ramenant la température des hydrocarbures au-dessous du point éclair.

Par conséquent, pour pouvoir enflammer le pétrole, il faudrait le faire avant l'évaporation des volatils et avant étalement. Il est possible, alors, de répandre sur la nappe à détruire, des substances absorbantes, qui permettront de jouer le rôle de « mèches » et de concentrer le pétrole. On peut même y ajouter des agents oxydants de type perchlorate qui permettront de faciliter l'inflammation, ou encore les produits fortement inflammables envoyés lors de l'accident du Torrey -canyon avec plus ou moins de résultats[15]: 80 t. d'explosifs, 40 m³ d'essence aviation, 12 m³ de napalm, roquettes etc...

Parmi les produits conçus et proposés pour la combustion des nappes, nous citerons:

- Sea Beads de Pittsburg Corning : nodules de verre poreux aspirant les hydrocarbures par capillarité, et facilitant par accumulation dans le verre de la chaleur de combustion, la vaporisation de l'hydrocarbure pour son inflammation.
- Cab-o-Sil st-2-o de Cabot Corp : particules extrêmement fines de silice grillée rendues hydrophobes par traitement aux silicones, agissant par action capillaire et isolant ainsi le pétrole en combustion de la surface refroidissante de l'eau.

1.2.8 Récupération

. Ce mode de traîtement consiste à récupérer par différents procédés la phases huile flottante.

En fonction du principe de collecte utilisé, on distingue 2 grandes catégories d'appareils conçus pour leur sélectivité dans les mélanges eau-huile :

- Les récupérateurs mécaniques qui font appel à des propriétés d'écoulement ou de densité du pétrole.
- Les récupérateurs oléophiles qui font appel aux propriétés d'adhérence du pétrole sur les surfaces amenées au contact de l'eau et du polluant.

Le choix du type de récupérateur sera guidé, d'une manière générale, par :

- La nature du polluant dont la première caractéristique est la viscosité
- Le volume à récupérer qui tient compte de l'épaisseur de la nappe et du débit
- Les contraintes locales d'utilisation comme l'accès, l'écoulement, le tirant d'eau et les débris transportés..
- La simplicité de fonctionnement et d'entretien qui est gage de rapidité et d'efficacité

Lors de la mise en oeuvre de cette technique il est souhaitable qu'un confinement préalable des produits polluants puisse être opéré.

Par ailleurs l'utilisation de produits de traitement des hydrocarbures comme les gélifiants peut faciliter la récupération en améliorant la sélectivité des matériels disponibles [14].

1.2.8.1 Les récupérateurs mécaniques.

a/ Récupérateurs à aspiration directe [14]

Ils consistent en une buse reliée à un système d'aspiration qui prélève la couche superficielle de l'eau. Bien que peu sélectif, c'est le système le plus utilisé, notamment sur les petites pollutions.

D'une mise en ocuvre très simple, ces systèmes sont très pratiqués pour travailler dans de très faibles hauteurs d'eau et en bordure de berges associés à un pompage à dépression.

b/ Récupérateurs à déversoir [12,14,15]

Ces appareils sont plus élaborés et sélectifs que les précédents et sont bien adaptés à des interventions sur plans d'eau abrités. Le réglage d'un seuil sous la surface permet, en principe, de ne prélever que la couche de polluant qui se déverse dans une cuvette avant reprise par une pompe quelconque (figure n° 4).

Parmi les inconvénients, on peut citer :

- L'efficacité moindre en cas de surface polluée agitée
- Le fonctionnement incorrect quand l'épaisseur d'hydrocarbures est faible. Pour pallier à cela, il faut réaliser un confinement de la nappe au moyen de barrages flottants
- L'entraînement d'eau.

c/ Récupérateurs à bande transporteuse [12,14,15]

Comme illustré en figure n°5, il s'agit ici d'une bande équipée de palettes qui remonte le polluant dans une goulotte vers une aire de stockage - décantation. Particulièrement adaptés à la récupération de polluant très visqueux, ces appareils voient leur efficacité accrue par la possibilité de décanter dans leur cuve.

Ce sont des appareils autonomes à utiliser lors de pollutions majeures.

d/ Récupérateur par submersion [14]

Dans ce mode de collecte, le polluant est entraîné sous l'eau par un plan incliné sur une courroie jusqu'à un puits de récupération où il remonte à la surface avant une reprise par une pompe (figure n°6).

Plus efficaces sur des produits légers et d'une bonne sélectivité, ces appareils nécessitent pour bien fonctionner un léger courant, éventuellement généré par l'appareil luimême.

e/ Récupérateurs à vortex [25,26,27].

Ces récupérateurs utilisent le principe connu du vortex. En mettant en rotation par un moyen quelconque, par exemple une hélice, un certain volume de liquide, la surface initialement plane, se creuse sous l'effet d'un tourbillon vertical appelé vortex. Elle prend au centre une forme proche d'un paraboloïde et, sur les bords, une forme qui s'évase progressivement jusqu'à la surface (figure n°7). La profondeur du vortex est proportionnelle à la vitesse de rotation du liquide qui dépend elle-même de la puissance fournie pour produire le phénomène [26,27].

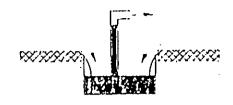


Fig. 4 : Récupérateur mécanique à déversoir [14]

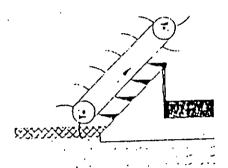


Fig. 5 : Récupérateur à bande transporteuse [14]

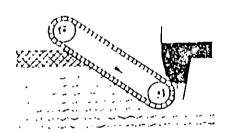


Fig 6: Récupérateur mécanique par submersion [14]

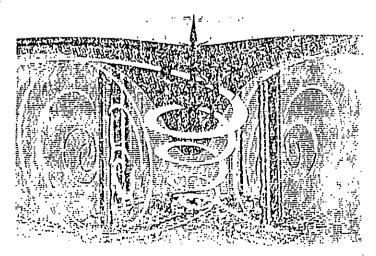


Fig. 7: Formation d'un vortex par rotation d'une hélice[16]

Lors de la mise en oeuvre du vortex le paramètre prépondérant est la densité du liquide flottant. En effet, la profondeur du volume occupé par le liquide le plus léger s'accroît en raison inverse de l'écart des densités des 2 liquides.

Si on prend comme référence la profondeur h_1 du creux crée par le tourbillon dans un liquide de densité d_1 , la profondeur h_2 du volume occupé par un liquide plus léger de densité d_2 sera égale à :

$$h_2=h_1\times (d_1/(d_1-d_2))$$
 (4)

Par exemple, si on crée dans de l'eau un vortex de 10 cm de profondeur et si on répand à la surface un liquide de densité 0,8, celui-ci se rassemblera dans un creux de profondeur :

$$h_2 = 10 \times (1/(1-0.8)) = 50 \text{cm}$$

le rôle de l'appareil de récupération est donc de réunir en un volume accessible au pompage, le liquide flottant initialement réparti en couche mince difficile à pomper, et ce, avec un rendement HC/eau convenable.

l'énergie nécessaire à la création et à l'entretien du vortex peut être soit électrique, soit pneumatique ou hydraulique [26].

Il faut veiller à ne pas mettre en contact la phase hydrocarbure avec les pales de l'hélice. Si la profondeur de la poche augmentait au point de descendre et effleurer les pales, les hydrocarbures seraient brassés et dispersés en émulsion eau dans l'huile [28].

Dans le procédé ELF-BERTIN (figure n°8), la détection des niveaux utilise des électrodes immergées reliées à des galvanomètres, et repose sur le simple fait que l'eau ionisée est un liquide bon conducteur de l'électricité tandis que les hydrocarbures ne le sont pas. On pourra asservir la vitesse de rotation de hélice au fonctionnement de la pompe de sorte que l'interface eau-huile se maintienne entre 2 électrodes placées à des niveaux déterminés après essais[28].

En pratique, l'appareil de NAT(figure n°9) se présente sous la forme d'une plate forme flottante (4 flotteurs) comprenant :

- Une virole fixe de 2 m de diamètre
- Une hélice à pas nul et à axe vertical
- Un moteur d'entraînement de l'hélice
- Un groupe de pompage avec crépine d'aspiration

La plate-forme est reliée au dispositif accompagnateur, en mer ou sur la terre ferme, par une tuyauterie flottante de pompage et par les câbles ou les tuyauteries d'amenée de l'énergie.

Les vortex de ce type sont essentiellement des récupérateurs statiques, ne pouvant travailler qu'en zones maritimes abritées.

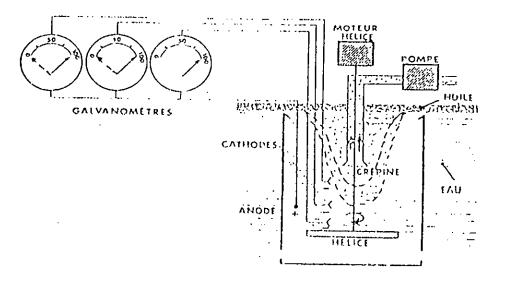


Fig. 8: Dépollueur à effet vortex -procédé ELF-BERTIN de NAT[28]

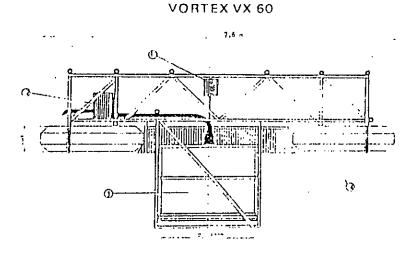


Fig. 9: Vortex de NAT [27]

- 1- Moteur electrique d'hélice
- 2- Groupe de pompage
- 3- Virole
- 4- Flottcur

Il existe, par ailleurs sur le marché un autre appareil utilisant le principe du vortex : le cyclonet d'Alsthom

Il s'agit d'un récupérateur dynamique qui pour fonctionner doit se déplacer à la surface de l'eau. Du fait de la seule vitesse d'avancement du flotteur support, les hydrocarbures flottant à la surface de l'eau et une certaine quantité d'eau, pénètrent dans le corps du récupérateur par une fente tangentielle située en dessous de la surface.

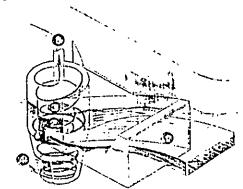
La forme évolutive du convergent et la disposition de cette fente d'entrée, provoquent la rotation du fluide à l'intérieur du récupérateur, et entraînent une séparation naturelle de l'eau et du polluant par hydrocyclonage : les parties les plus légères (les hydrocarbures), se rassemblent au centre de l'appareil, et sont aspirées par un orifice situé à la partie supérieure du récupérateur. L'eau épurée s'élimine naturellement par une fente tangentielle située dans sa partie basse (figure n°10).

Le fonctionnement du récupérateur est donc lié à la vitesse du porteur, ou à la vitesse relative entre le liquide environnant et le récupérateur [27]

Les performances théoriques s'étagent entre 10 et 700 m³/h dans les meilleures conditions possibles. Les cyclonets de grand modèle peuvent travailler en mer dans des creux de 1.50 m au maximum.

Il existe aussi des cyclonets classiques tel que le cyclonet S. On les obtient en créant un hydrocyclone, par pompage du fluide pollué, au lieu de l'obtenir par le déplacement du récupérateur à la surface de celui-ci (figure n°11).

Destiné aux plans d'eau calmes, ce dispositif à des performances de 10 à 30 m³/h suivant la taille de l'appareil [27].



- 1. Dégrillage
- 2. Entrée d'eau + polluant
- Séparation par cyclonage
 Eau propre
- 5. Polluant

Fig. 10: Schéma de principe des cyclonet dynamiques[27]

- 1. Pompage polluant
- 2. Déversoir
- Flotteur
- Hydrocarbures
- 5. Fentes d'entrées tangentielles
- 6. Séparation naturelle par cyclonage.
- 7. Pompage tangentiel eau épurée

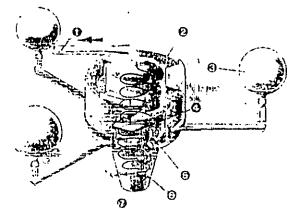


Fig. 11 : Schema de principe des cyclonet statiques[27]

1.2.8.2 Les récupérateurs oléophiles

Ce type de récupérateurs, dont fait partie le tambour qui fait l'objet de notre étude, comprend plusieurs variantes.

a/Les récupérateurs oléophiles à courroie [14]

Ils consistent en une courroie perméable fonctionnant comme une bande transporteuse et qui permet d'éliminer l'eau avant prélèvement du polluant par essorage (figure n°12). Très sélectifs, ces appareils ont également une efficacité accrue sur les produits visqueux.

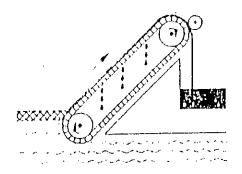


Fig. 12: Récupérateur à courroie [14]

b/ Récupérateurs oléophiles à corde [14]

Dans ce système une corde tourne en continu entre une poulie motrice et une poulie de renvoi. A la poulie motrice sont associés des rouleaux essoreurs qui extirpent le polluant avant reprise par une pompe (figure n° 13).

Très sélectifs, ces appareils sont certainement-les moins gênés par-le clapot. Leur emploi est limité par leur faible mobilité, mais ils se prêtent bien à une utilisation en eaux intérieures.

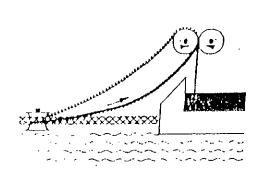


Fig. 13: Récupérateurs à corde [14]

c/ Disques déshuileurs

Ces récupérateurs sont constitués par un flotteur supportant des disques verticaux en métal ou en matières plastiques qui tournent autour d'un axe situé à la surface de l'eau. Les hydrocarbures adhèrent à la surface des disques, ils sont ensuite essuyés en surface par des balais et récupérés par pompage.

Les dispositifs schématisés en figures n°14 et n°15 utilisent des disques à axe horizontal immergés dans l'eau et auxquels se fixent par adhésion les hydrocarbures flottants; des racleurs fixes assurent la collecte des hydrocarbures dans une goulotte centrale équipée ou non d'une « vis d'archimède » d'extraction [29]

Par ailleurs, dans une étude consacrée à ce type d'écremeur, Christodoulou et Coll. [30] ont observé sur des essais sur un seul disque que, lors de la récupération d'un film d'hydrocarbures, une partie de l'huile remontée est rejetée à l'arrière sous forme de « traînée ». Le pourcentage de cette perte augmente avec la vitesse de rotation.

Pour réduire cette quantité d'huile et améliorer les performances du disque, on a installé une goulotte (figure n°16) à l'arrière du disque servant à la collecte de cette huile de traînée [30].

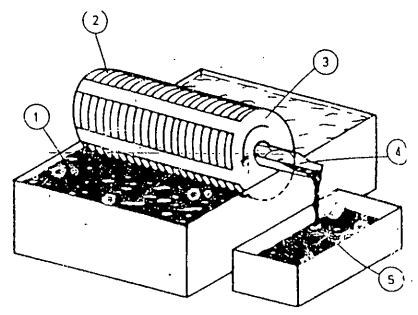


Fig. 14: Représentation schématique d'un déshuileur à disques[16,29]

- 1-nappe d'huile
- 2-disques
- 3-structure du déshuileur
- 4-goulotte de collecte
- 5- bac de récupération

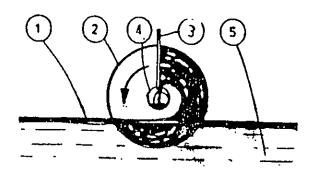


Fig. 15: Schéma du fonctionnement d'un disque déshuileur[29].

- 1-nappe d'huile
- 2-disque
- 3-racleur
- 4-goulotte de collecte
- 5-eau

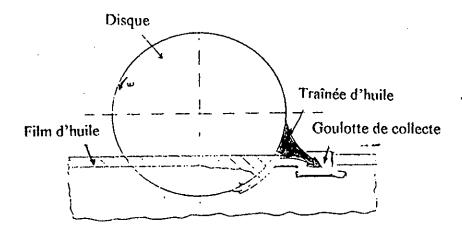


Fig. 16 : Schéma du dispositif de collecte de la traînée[30]

1.2.9 Traitement des pollutions émulsionnées par les hydrocarbures [31]

La pollution des eaux de procédés par des hydrocarbures à l'état émulsionné est un cas de pollution classique dans de nombreux types d'industries, notamment dans l'industrie pétrolière. Il suffit souvent d'une fuite dans un circuit d'eau pour qu'une simple pompe centrifuge ou organe déprimogène (vanne, diaphragme, coude...) transforme cette fuite en une pollution de volume émulsionné d'autant plus stable que la tension interfaciale huile - eau ést faible.

Il se pose, alors, le problème de la séparation des 2 phases. Il est alors important au niveau du traitement de distinguer, en fait 2 types d'émulsions de stabilités très différentes :

- a) Les émulsions primaires pour lesquelles le diamètre des gouttelettes d'hydrocarbures est supérieure à 100 microns
- b) Les émulsions secondaires d'aspect laiteux caractéristiques qui présentent des diamètres inférieures à une vingtaine de microns.

La sélection d'une technique de séparation dépend avant tout du système émulsionnel et notamment de paramètres tels que.

- Le diamètre des microgouttes d'hydrocarbures à séparer (de)
- La dissérence de densité (Δρ)
- La tension interfaciale hydrocarbures -eau (γ_{ow}) qui permet de mettre en évidence, le cas échéant la présence d'agent tensioactifs.

Nous distinguerons dans ce qui suit 2 types différents de classe de procédés, les procédés basés sur une décantation simple ou lamellaire et les procédés de séparation dits accélérés

I.2.9.1 Procédés classiques basés sur la décantation

Ils mettent à profit une séparation gravitaire basée sur la loi de Stockes selon laquelle la vitesse de décantation d'une microgoutte d'hydrocarbure de diamètre (d_E) dans une phase aqueuse continue de viscosité μ_C , soumise à l'accélération de la pesanteur g, est exprimée par :

$$w = \Delta \rho. g. d_g^2 / 18 \mu_C \tag{5}$$

Si ces séparateurs par décantation simple de type API sont parfaitement adaptés à la séparation des émulsions primaires, par contre ils sont inefficaces pour les émulsions secondaires comme le caractérise la figure n°17. En effet au dessous de 20 microns de diamètre de coupure on constate que les surfaces de décantation augmentent considérablement.

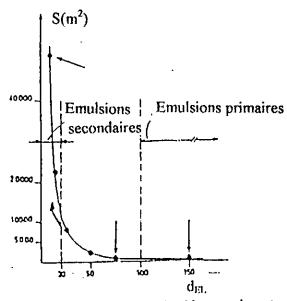


Fig.17: Evolution de la surface de décantation S en fonction du diamètre de coupure(dE_L)
Emulsion HC-eau: débit: 10000 m³/h; Δρ: 0.1 g/cm³ [31]

Pour réaliser des séparations plus difficiles de ce type, on devra recourir à des séparations plus élaborées faisant appel à une séparation de type accéléré.

1.2.9.2 Procédés basés sur une séparation accélérée

La formule de Stockes (5) permet de retrouver l'ensemble des techniques de séparation accélérées envisageables pour séparer plus rapidement que par décantation les émulsions hydrocarbure -eau. En effet ces procédés agissent sur les 4 paramètres clés qui conditionnent la vitesse de décantation à savoir : μ_C, Δρ, g, d_E.

- Traitement thermique: il agit sur la viscosité de la phase continue en la diminuant par élévation de la température.
- Flottation : on agit dans ce cas d'une manière indirecte sur la différence de densité entre phases. Les microgouttes d'HC se fixent à la surface des bulles qui jouent le rôle de parachutes ascensionnels accélérant ainsi leur séparation.
- Hydrocyclone -centrifugation : il s'agit dans ce cas d'une substitution centrifuge plus importante à l'accélération de la pesanteur g.
- Coalescence : cette technique est en fait la plus séduisante car elle agit sur le diamètre de la goutte qui est le paramètre le plus sensible de l'équation de Stockes puisqu'il est le seul qui intervient à la puissance deux.

a/ Coalesceurs granulaires à résines oléophiles

Le principe de fonctionnement de ces coalesceurs est schématisé sur la figure n°18, et la photo de la figure n°19 caractérise la phase de relargage d'un lit coalesceur labo à résines oléophiles. Celles-ci sont obtenues par greffage d'agents tensioactifs cationiques (exemple : chlorure de Cetyl Pyridinium) sur des résines échangeuses d'ions classiques de type cationique (RSO₃-H¹). La figure n°20 est une représentation d'un grain de résine faisant apparaître les sites oleophiles greffés.

L'emulsion hydrocarbure -eau à traiter, de type secondaire est injectée au moyen d'une pompe à la partie inférieure du lit coalesceur granulaire constitué de résines oléophiles.

Si ce lit coalesceur est correctement optimisé vis-à-vis de l'émulsion à séparer, on récupère au niveau de la surface de relargage de celui-ci de très grosses gouttes d'hydrocarbure de l'ordre de plusieurs mm de diamètre qui, après relargage se séparent très facilement par décantation de la phase aqueuse traitée [31].

Afin d'imager l'intérêt de ce type de séparation par coalescence, considérons un cas spécifique d'une émulsion de type secondaire kérosène-eau (figure n°19) présentant une tension interfaciale de 42 dynes/cm et de différence de densité hydrocarbure-eau de 0,2 g/cm³ dont le diamètre moyen des microgouttelettes de kérosène est de l'ordre de 10 microns. Si l'on considère le diamètre moyen des gouttes de kérosène relarguées à partir de la photo de la figure n°19, on trouve que ce diamètre est de l'ordre de 4 mm. En fait dans cet exemple on constate que les gouttes de kérosène, après coalescence à la surface des grains de résines oléophiles présentent un diamètre 400 fois plus important que celui des microgouttes à l'entrée du lit. Ainsi une goutte relarguée représente la coalescence de 60 millions de microgouttes de 10 µ.

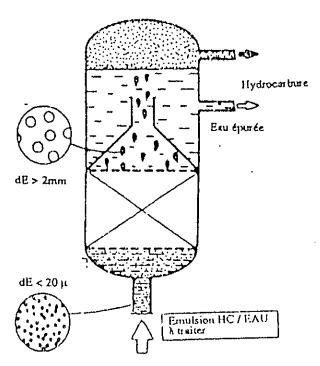


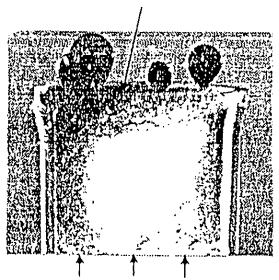
Fig.18: Schéma de principe d'un coalesceur à résine oleophile [31]

Ce simple nombre est déjà révélateur de l'intérêt de ces séparations par coalescence. En outre, si on compare la vitesse ascensionnelle d'une goutte relarguée de 4 mm à celle de la microgoutte initiale de 10 microns, ce rapport est de l'ordre de 10000, ce qui signifie que le décanteur placé en aval du lit coalesceur pourra présenter une surface de décantation 10000 fois plus faible qu'un décanteur utilisé seul pour réaliser la séparation de l'émulsion kérosène -eau considérée[31].

Des études fondamentales ont montré que l'effet global de coalescence est en fait la résultante de trois étapes consécutives élémentaires qui doivent impérativement être optimisées séparément afin d'obtenir l'effet de séparation recherché :

- L'étape d'interception des microgouttelettes d'hydrocarbures lors du passage de l'émulsion à travers le lit granulaire.
- L'étape d'adhésion des microgouttelettes à la surface du solide coalesceur entraînant un effet d'agglomération donc d'interactions gouttes-gouttes provoquant les coalescences intergouttes responsables de la formation d'un film d'hydrocarbures « serpentant » à l'intérieur du lit sous forme de cheminements préférentiels jusqu'au niveau de la surface de relargage.
- L'étape de relargage des gouttes d'hydrocarbures du lit coalesceur [31].

Surface de relargage hydrophile



Emulsion Kérosène-Eau

Fig. 19: Photo caractérisant le fonctionnement d'un coalesceur à résines oleophiles traitant une émulsion secondaire kérosène -eau (Co=1g/l). Surface de relargage de nature hydrophile.[31]

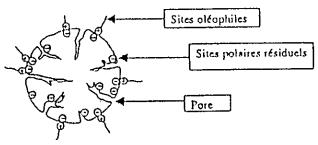


Fig. 20: Schématisation d'un grain [31,32]

Procédés de conlescence

Trois procédés (figure n°21) découlent de l'utilisation de résines oleophiles :

- Le UP-FLOW qui est réservé au traitement d'effluent ne contenant pas de matières en suspension (MES), par exemple au déshuilage des condensats de chaudières. Le procédé UP-FLOW ne nécessite aucune régénération, c'est un traitement continu.
- Le DOWN-FLOW pour le traitement d'eaux contenant des MES. Ce procédé discontinu (lavage air-eau) permet d'obtenir des essuents ou rejets de teneurs en hydrocarbures (HC) inférieures ou égales à 10mg/l, ceci pour des essluents contenant jusqu'à 2g/l d'HC.

Ce procédé peut être mis en oeuvre pour les traitements des eaux de ballast, eaux de raffinerie et de champ ou bien les caux de gisement.

 Le procédé mixte qui met en oeuvre un filtre coalesceur DOWN-FLOW suivi d'un coalesceur UP-FLOW, est plus particulièrement destiné aux caux de gisement. Il combine les avantages des deux procédés précédents : basse teneur en hydrocarbure et cycle long (48 heures environ)

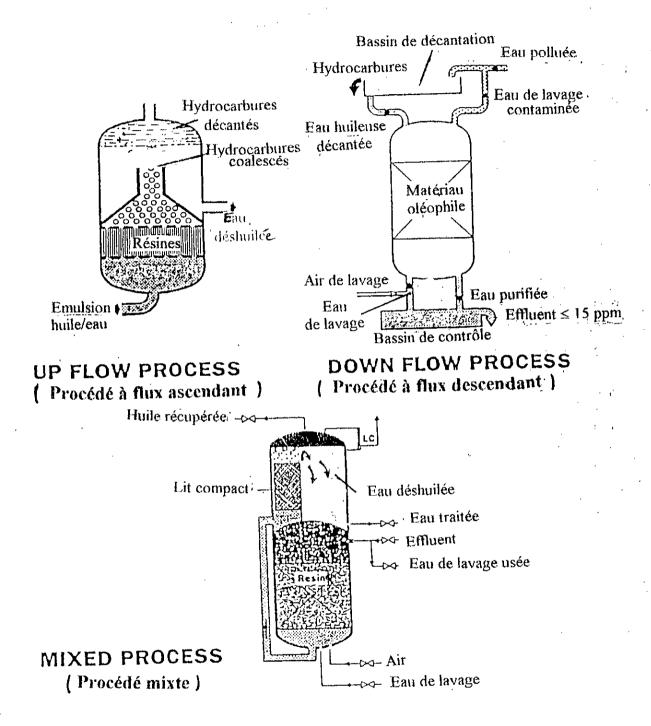


Fig. 21 : Procédés utilisant les résines oléophiles [5]

b/Autre appareil de coalescence: le spiraloil [5,32]

Il s'agit d'un appareil à garnissage mixte composé de deux feuilles de matériaux différents, dont l'une est oléophile, enroulées ensemble (figure n°22). Le matériau oléophile intercepte les gouttelettes d'HC qui, par coalescence, forment un film continu qui migrera sous l'effet du flux passant, vers un petit décanteur en aval. Cet appareil est un déshuileur primaire compact. Il est destiné à traiter des effluents d'émulsion moyenne (>30 microns) à une vitesse de passage de 30 à 50 m/h.

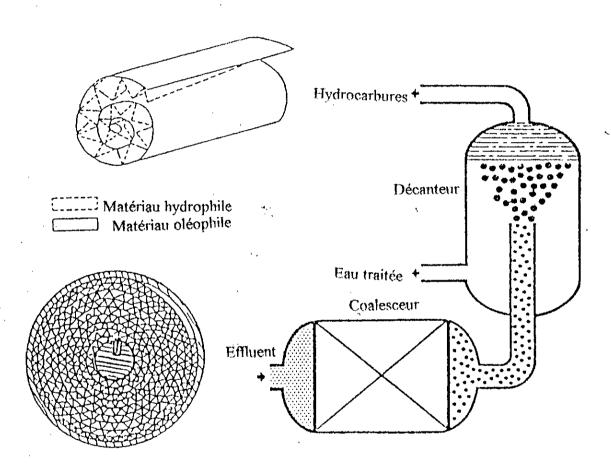


Fig. 22 : Spiraloil [5]

Chapitre II : Physico-chimie des interfaces appliquée au traitement des eaux .

Comme la plupart des traitements physico-chimiques des eaux tels que la coalescence, la coagulation-floculation, l'écrémage (tambours, disques ...) font intervenir les études d'interface, nous présentons dans ce chapitre quelques aspects physico-chimiques qui régissent les phénomènes interfaciaux.

II. 1. Les interfaces : [33]

Une surface ou une interface constitue la limite de séparation de 2 phases distinctes (liquide /gaz, liquide / liquide, solide / liquide ...). Dans tout système hétérogène, ces films de séparation présentent une importance fondamentale dans la compréhension du comportement du système (sa stabilité ou son instabilité) considéré globalement.

La transition d'une phase à l'autre constitue un fait très net. Cela signifie que les 2 phases en contact ont des constituants physico-chimiques très différents qui expliquent leur non miscibilité entraînant l'existence d'une interface.

Les gaz et les liquides se différencient des solides par leur mobilité et leur fluidité. Dans un liquide et dans un gaz, les molécules peuvent se déplacer plus librement que dans le solide.

On conçoit l'existence dans chaque phase :

- 1- De forces attractives entre molécules identiques constituant la phase, qui favorisent sa « cohésion »
- 2- De forces anti-attractives ou forces d'agitation thermique qui favorisent la « décohésion » de le la phase donc sa fluidité.

·11 . 2 . Champs de forces s'exerçant sur une molécule située au sein d'un liquide ou sur une molécule située en surface [33].

1/ Au sein d'un liquide

Une molécule particulière au sein d'un liquide se trouve à chaque instant dans un champ de forces attractives créé par les molécules voisines. Ce champ de forces aura une symétrie sphérique ce qui implique que la résultante des forces de Van Der Walls ou polaires est nulle.

2/ A la surface d'un liquide

Il existe alors un champ de forces dissymétriques avec une résultante qui essaie d'entraîner la molécule du liquide vers l'intérieur du liquide. Pour résumer cela, on peut dire que les molécules se trouvant à la surface du liquide présentent une coordinence moins complète que celles situées au cocur du système.

II.3 Caractérisation des différents types d'interfaces. Notion de tension superficielle, interfaciale et tension critique de mouillage.

11.3.1. Caractérisation d'une interface liquide -gaz : Notion de tension superficielle[33,34,35]

Accroître la surface libre d'un liquide pur, c'est obligatoirement, appeler à la surface du liquide des molécules qui se trouvaient auparavant en son sein. Retenons qu'il faut fournir un travail pour accroître la surface libre S d'un liquide; pour un liquide donné, à une température constante donnée, le travail correspondant à un accroissement d'aire de 1 cm² est toujours le même. Sachant que G est l'enthalpie libre du système, ce travail, désigné par y, s'écrit:

$$\gamma = dG/dS \tag{6}$$

y s'exprime en erg/cm² ou en dyn/cm

II. 3. 2. Caractérisation des interfaces liquide-liquide: Notion de tension interfaciale.

a/ Notion de travail d'adhésion entre 2 liquides :

Envisageons le cas de 2 liquides non miscibles (figure n°23), par exemple une huile minérale 1 et l'eau 2. Ces deux liquides adhèrent entre eux. Si l'on peut accoler ces deux liquides (ou les séparer) d'une façon isotherme et réversible, le travail recueilli (ou fourni) sera, par définition, l'enthalpie libre d'adhésion $W_{adh(1-2)}$

Ce travail d'adhésion entre 2 liquides pourra être calculé à l'aide des tensions superficielle et interfaciale, en utilisant la relation de DUPRE citée dans [36].

$$W_{adh (1 2)} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1-2}$$
 (7)

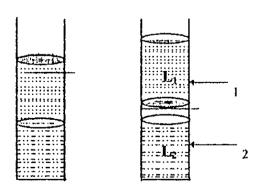


Fig. 23: Travail d'adhésion liquide - liquide [34]

Le travail d'adhésion ne peut être mesuré directement mais doit être déduit de l'équation ci-dessus.

La condition de miscibilité complète de 2 liquides est simplement que la tension interfaciale entre eux soit égale à zéro ou négative [37].

S'il en est ainsi, en effet, les forces moléculaires ne sont plus opérantes pour maintenir séparés les deux liquides, car chaque liquide attire les molécules de l'autre, autant ou plus que par leur propre liquide. W_{1-2} devient égal ou plus grand que $\gamma_1 + \gamma_2$ et, par conséquent, les molécules passent d'un liquide à l'autre tout à fait librement [37].

De la même façon, on définit une énergie de cohésion d'un liquide L par le travail nécessaire pour séparer en 2 une colonne de liquide dont la coupe transversale est de 1 cm² (figure n°24). Le travail de cohésion est donné par :

 $W_c = 2 \gamma$

(8)

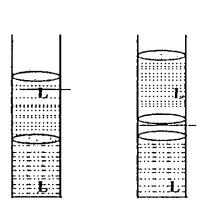


Fig. 24: Travail de cohésion [38]

b/ Notion de tension interfaciale entre deux liquides [33,35]

La figure n°25 représente une expérience fictive permettant d'accroître l'aire de l'interface entre deux liquides sans modifier les aires des surfaces libres de ces liquides. L'opération, à l'échelle de l'unité d'aire, peut se décomposer comme suit :

a/ On crée une aire unité de surface libre du liquide 1 et une aire unité de surface libre du liquide 2.

b/ On accole les deux surfaces libres qu'on a créées.

Au total on aura fourni, par définition un travail égal à la tension interfaciale γ₁₋₂ et l'on pourra écrire :

$$\gamma_{1.2} = \gamma_1 + \gamma_2 - W_{\text{adh}(1.2)}$$
 (9)

On ne peut accroître de cette façon l'interface entre deux liquides sans appeler à cette interface des molécules profondes de l'un et de l'autre des liquides.

Aussi est -il impossible de transposer l'opération aux systèmes constitués par un liquide et un solide indéformable, puisqu'on ne saurait appeler en surface des molécules profondes du solide. La tension interfaciale entre un liquide et un solide est dépourvue de sens physique si le solide est indéformable.

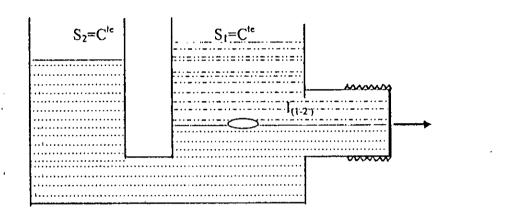


Fig. 25: Tension interfaciale entre 2 liquides [35]

II . 3. 3 Caractérisation des surfaces solide-gaz : Notion de tension critique de mouillage

11.3.3.1 Comportement d'une goutte sur une surface solide

Lorsqu'on dépose une goutte de liquide sur la surface polie et horizontale d'un solide, elle s'étale complètement ou bien se déforme jusqu'à atteindre une configuration d'équilibre; d'une manière globale, on dit respectivement que le liquide mouille ou ne mouille pas le solide [39], la figure n°26 montre les différents comportements d'une goutte sur un solide.

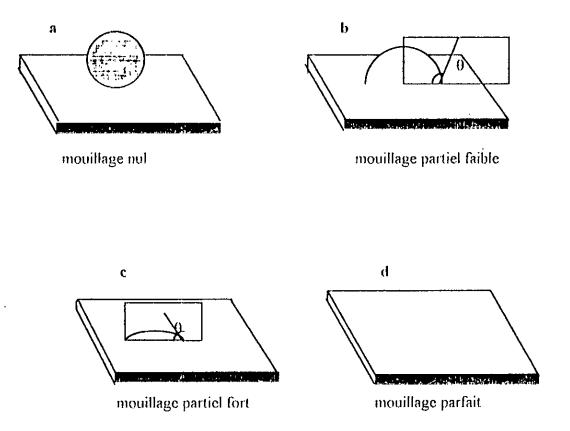


Fig. 26 : Les différents comportements d'une goutte de liquide sur une surface solide [34]

En présence d'un solide, la forme statique prise par une goutte de liquide dépend au surplus de l'attirance des molécules de liquide pour le solide. Quand la goutte ne mouille pas le verre elle a la forme d'une sphère complète (a). Quand le liquide mouille partiellement le verre, la goutte garde une forme de calotte sphérique mais l'angle 0 entre la surface du liquide et le verre sur le pourtour du contact dépend de l'appétence du liquide pour le solide (b,c). Si le liquide mouille totalement le verre, il s'étend sans limite et la structure en goutte disparaît pour constituer un film mince (d) [34].

Dans le cas ou le liquide ne mouille pas le solide, le plan tangent à la goutte, le long de la ligne de séparation des 3 phases -solide, liquide et vapeur- définit avec le plan de la surface, un angle θ non nul appelé angle de contact [39,40,41]. Ce qui est le cas des figures b et c.

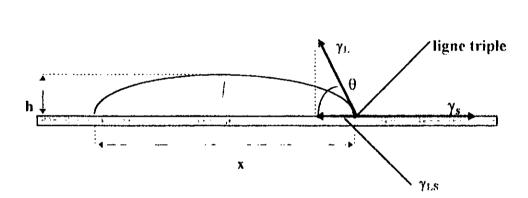
Il y a trois interfaces différentes: l'interface liquide-air, l'interface liquide-solide et l'interface solide-air. Donc on doit faire intervenir 3 tensions interfaciales que nous appelons respectivement γ_L, γ_{LS}, γ_S. L'angle 0 résulte d'un équilibre entre les trois tensions interfaciales. Chaque tension représente une force dirigée dans le plan de l'interface correspondante, comme le montre la figure n°27.

La ligne triple ou se rencontrent les trois phases peut glisser dans le plan horizontal : il faut donc que les composantes horizontales des forces s'équilibrent, ce qui donne la « condition de YOUNG »:

$$\gamma_{1}, \cos \theta = \gamma_{S} - \gamma_{1,S} \tag{10}$$

Quand la tension interfaciale air -solide est inférieure à la tension interfaciale eau-solide l'équation donne un cosinus négatif, c'est-à-dire un angle supérieur à 90 ° : la goutte mouille peu le solide.

Quand la tension γ_S est supérieure à la tension γ_{LS} la même équation implique un cosinus positif, un angle inférieur à 90 ° et un mouillage plus fort. Enfin le mouillage parfait correspond à un angle θ égal à zéro.



liquide

Fig. 27 : Goutte de liquide sur une surface plane-mise en évidence de la ligne triple et des trois tensions interfaciales.

Sur une ligne triple, les trois phases liquide, solide et gazeuse se rencontrent. Trois forces s'exercent sur cette ligne. La tension superficielle γ_S (solide -air) tend à diminuer l'interface solide-air et tire la goutte vers la droite. A l'opposé, la tension superficielle γ_{LS} (solide-liquide) tire la goutte de façon à diminuer la surface de contact entre le solide et le liquide. La troisième force, la tension superficielle du liquide γ_L (ou plus exactement la tension air-liquide) a tendance à réduire la surface du liquide. La ligne triple ne peut se déplacer que sur le plan solide : donc, pour qu'elle soit en équilibre, il faut que la somme des trois tensions, projetée sur ce plan soit nulle.

II.3.3.2 Notion de tension critique de mouillage.

1-Notion d'angle de contact :

En déposant sur une même surface d'énergie libre superficielle faible (matières plastiques, par exemple) des liquides organiques appartenant à une même série homologue.

ZISMAN a observé, qu'à température constante, le cosinus de l'angle de contact varie lineairement avec la tension superficielle.

L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe expérimentale jusqu'à cos $\theta=1$ définit une grandeur γ_c que Zisman [40] dénomme «tension critique de mouillage de la surface » : c'est la tension superficielle d'un liquide hypothétique qui s'étale sur le solide (puisque son angle de contact est nul), mais également une propriété descriptive, très précieuse, de la surface, pour prédire le comportement des liquides. En effet, l'expérience montre, en général, que, sur une surface donnée, seuls les liquides dont la tension superficielle vérifie $\gamma \leq \gamma_c$ s'étalent; les autres présentant un angle de contact non nul [39,42,43]

Le tableau ci-dessous donne des valeurs de tensions critiques de mouillage de quelques solides [33].

Tableau 2 : Tensions critiques de quelques solides [33]

Nature dil solide (dyn/cm) Tension critique de mouillage γ _c (dyn/cm)
Polyhexafluoropropylene (PHFP) ~ 16,2
Polytetrafluoroethylene (PIFE) 18,5
Polytetrantioroethylene (PTFE) 18,5 Polytrifluoroethylene (PTFE) 22
Polyethylene manuser type- (PE) -ver. 31
Glicones 11 137 - The second of the second o
PS(VS)OFE)
Polymethylmethacrylate (PMMA) 39
Polychtomreide vingler: (PVC) 111 4 39
Cellulose 45
Polyamides (PA) 42

2- Méthodes de mesure du mouillage des surfaces planes.

Parmi les méthodes utilisées, une des plus fréquentes est la mesure de l'angle de contact à l'aide d'un goniomètre [36,44].

Le dispositif de mesure comprend :

- Une cellule (figure n°28) : récipient muni d'une jaquette dans laquelle circule un fluide transparent d'un thermostat. l'échantillon à tester est placé sur un plot central. Sur l'échantillon, on place une goutte à l'aide d'une seringue. La goutte formée est, alors, visualisée à l'aide d'un goniomètre [39].
- Un microscope équipé d'un objectif à grande distance frontale et d'un oculaire goniométrique.

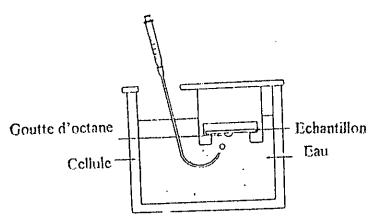


Fig. 28: Cellule utilisée par HAMILTON [43]

II.4 Physico -chimie des surfaces solides : relations de base et mouillage d'un solide par un ou deux liquides non miscibles .

H.4.1. mouillage d'un solide par un liquide

La configuration d'équilibre prise par une goutte de liquide déposée sur une surface plane de solide est atteinte lorsque l'énergie du système est minimale

Les volumes des phases en présence étant constants, la diminution de cette énergie ne peut résulter que de la variation de l'aire des interfaces liquide-vapeur, solide-vapeur et solide-liquide, dont les tensions superficielles sont γ_{L} , γ_{S} , et γ_{LS} .

L'equilibre entre les trois énergies interfaciales (figure n°27) est régi par l'équation de Young (equation n°10)

11.4.2. Configuration d'équilibre prise par une goutte à la surface d'un solide en présence d'un deuxième liquide non miscible.

Une telle configuration est illustrée en figure n°29 avec les deux liquides L1 et L2.

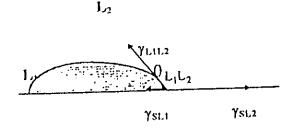


Fig. 29: Configuration d'une goutte d'un liquide L₁ en présence d'un deuxième liquide L₂

la relation de Young s'écrit alors:

$$\gamma_{SL_2} = \gamma_{L_1L_2} \cdot \cos\theta_{L_1L_2} + \gamma_{SL_1} \tag{11}$$

$$\cos\theta_{L_1L_2} = \frac{\gamma_{SL_2} - \gamma_{SL_1}}{\gamma_{L_1L_2}} \tag{12}$$

 $\theta_{L_1L_2}$ et $\gamma_{L_1L_2}$ sont les deux seules quantités mesurables expérimentalement.

- γ_{L₁L₂} (tension interfaciale entre les deux liquides L₁ et L₂) est déterminée à l'aide du tensiomètre.
- $\cos\theta_{L_1L_2}$ (ou $\theta_{L_1L_2}$) est déterminée à l'aide du dispositif cellule et microscope.

On peut alors estimer la différence γ_{SL_2} - γ_{SL_1} :

Si la différence est positive le solide a plus d'affinité pour L_1 que pour L_2 (le solide est plus mouillable par L_1) [33,43].

Il existe, par ailleurs diverses équations, déduites de travaux concernant la tension interfaciale entre deux liquides, qui ont été proposées pour calculer γ_{SI} [39].

a / Règle d'Antonoff [33]

Cette règle dont la validité a été critiquée par Deray et Prigorine, indique que la tension interfaciale entre 2 solutions régulières, mutuellement saturées, est égale à la différence des tensions superficielles des 2 phases.

$$\gamma_{L_1L_2} \sim \gamma_{L_1} - \gamma_{L_2}$$
 (ou l'inverse) (13)

Elle a été étendue par Gray aux interfaces solide -liquide [33,39] sous la forme :

$$\gamma_{\rm SL} = \gamma_{\rm L} - \gamma_{\rm S} \tag{14}$$

b - Relation de Fowkes[33]

La relation $\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - W_{adh\ SL}$ étant difficile à évaluer, il existe des relations empiriques telles que la relation de Fowkes.

L'analyse de Fowkes fait intervenir, non seulement les énergies libres superficielles du solide et du liquide, mais encore les contributions dispersives du solide et du liquide résultant des seules forces de dispersion ou forces de Van Der Walls [33,39,43]. Dans ce cas le travail d'adhésion solide-liquide est lié uniquement à des interactions du type forces de Van Der Walls

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}$$
 (15)

c- Relation de Good et Girifalco

Cette relation s'écrit :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\phi \cdot \sqrt{\gamma_S \cdot \gamma_L}$$
 (16)

Dans cette relation φ est un nombre dont l'expression fait intervenir la polarisabilité, le moment dipolaire et l'énergie d'ionisation des 2 phases; sa valeur généralement comprise entre 0,8 et 1,1 tend vers l'unité lorsque les forces d'interaction sont du même type de part et d'autre de l'interface [33,39].

d - Relation de Tamai

Tamai et al. ont inclu, en étendant la relation de Fowkes, la contribution due aux forces polaires I_{SL} [43].

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot \sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} - I_{SL}$$
 (17)

e - Relation de Wu

L'équation de Fowkes-Tamai vue précédemment est non applicable au système polaire - polaire car elle introduit des erreurs importantes de 50 à 100 %. On lui prefère, dans ce cas, la relation de Wu:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 4 \cdot \frac{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - 4 \cdot \frac{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p}$$
 (18)

II. 5. Pollution des eaux par les hydrocarbures en surface sous forme de films ou de nappes - aspect physico-chimique [29].

Ce type de pollution est lié au fait qu'en général, les hydrocarbures ont une densité inférieure à celle de l'eau. Aussi, après décautation, ils se rassemblent à la surface de l'eau et leur facilité d'étalement est liée à leur faible énergie de surface qui est, en général, comprise entre 20 et 30 ergs/cm². La figure n°30 schématise le phénomène d'étalement spontané d'une phase hydrocarbure à la surface de l'eau.

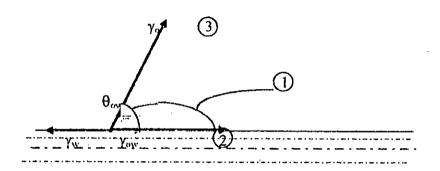


Fig. 30 : Equilibre d'une goutte d'huile 1, à la surface de l'eau 2 en présence d'air 3 [29].

Considérons une goutte d'huile déposée à la surface de l'eau. Au point de contact des trois phases eau, air et huile, trois interfaces coexistent :

- 1. Une interface eau-air caractérisée par la tension superficielle de l'eau, yw= 72 dyne/cm
- 2. Une interface eau-huile caractérisée par la tension interfaciale eau-huile de valeur comprise entre 20 et 40 dyn/cm selon le type d'huile (γ_{orr}), et pouvant atteindre des valeurs très faibles én présence d'agents tensioactifs [29].
- Une interface huile-air caractérisée par la tension superficielle de l'huile (γ₀)de valeur el comprise entre 20 et 30 dyn/cm [29].

La configuration d'équilibre prise par la goutte d'huile à la surface de l'eau dépend de l'énergie interfaciale des trois interfaces précédemment considérées et est caractérisée par l'angle de contact θ_{on} de la goutte à la surface de l'eau.

Si l'on prend en compte les valeurs les plus défavorables à un étalement des tensions interfaciales précédemment considérées on obtient pour la relation reliant l'énergie des trois interfaces à l'angle de contact $\theta_{\rm OW}$:

 $72=40+30\cos\theta_{\rm m}$

On constate que dans ces conditions, la relation de Young ne peut être vérifiée. Le système considéré est donc hors d'équilibre, ce qui se traduit par l'étalement spontané de l'huile à la surface de l'eau.

Dans les phénomènes d'étalement, on définit aussi le coefficient d'étalement qui, selon Harkins, correspond à la différence d'énergie interfaciale entre le système correspondant au non étalement et le système après étalement.

on a:
$$\phi = \gamma_w - (\gamma_o + \gamma_{ow})$$
 (19)

avec γw : énergie du système avant étalement

et ($\gamma_o + \gamma_{ow}$) : énergie du système après étalement

si φ≥0 Un i un film plus ou moins épais.

Chapitre III: Phénomènes physico-chimiques liés au fonctionnement du tambour oléophile hydrophobe

Parmi les procédés de déshuilage existants, figure le tambour déshuileur qui fait intervenir dans son activité d'écrémage, son revêtement. Celui-ci est lisse contrairement au tambour constitué de mailles (Annexe I) et dont l'utilisation a été abandonnée en raison de divers inconvénients [45].

Au cours de sa rotation, la surface du tambour sera, successivement, en contact avec l'air, l'huile et, enfin l'eau, d'où l'intérêt d'examiner les phénomènes interfaciaux qui ont lieu au cours de sa rotation.

HI. I Energies de surface des revêtements du tambour et choix du matériau

On classe, généralement, les matériaux en 2 groupes :

a / Les matériaux à haute énergie de surface qui recouvrent l'ensemble des métaux et alliages métalliques et dont les énergies de surface varient de quelques centaines à plusieurs milliers d'ergs/cm² [46].

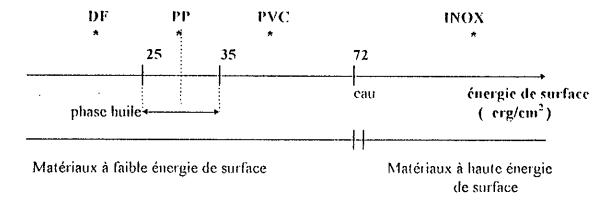
b / Les matériaux à faible énergie de surface qui englobent l'ensemble des matières plastiques dont les énergies de surface varient de 18 ergs/cm² pour le PTFE à une centaine d'ergs/cm² pour la cellulose [46].

Les matériaux utilisés dans notre étude (le PVC et le PTFE) font partie de cette seconde catégorie. Plusieurs études [29,46] ont montré que le revêtement d'un solide joue un rôle important dans son comportement vis-à-vis des différents liquides. Seuls les liquides ayant une tension superficielle égale ou inférieure à la tension critique du matériau peuvent s'étaler spontanément à sa surface sous forme de film.

Comme les tensions superficielles des hydrocarbures sont, en général, comprises entre 25 et 35 dyn/cm et que celle de l'eau est de 72 dyn/cm, la mouillabilité du tambour vis-à-vis de ces deux phases (H C et eau) dépendra de la tension critique de mouillage du revêtement du tambour.

Dans ce contexte et comme indiqué en figure n°31, on constate que :

- L'acier inoxydable entre dans la classe des matériaux à haute énergie de surface et présente une tension critique (γ_e) supérieure à celle des deux phases HC et eau; c'est donc un matériau mouillable par tous les liquides, en particulier par l'eau. Son hydrophilie avérée, n'encourage pas son choix en tant que revêtement d'un tambour déshuileur, dont l'ambition est d'être, au contraire, hydrophobe et oléophile.
- Par contre les matières plastiques ont toutes des valeurs de γ_c éloignées et très inférieures (surtout pour les dérivés fluorocarbonés DF) à la tension superficielle de l'eau. Ces matériaux sont donc hydrophobes [46].



DF: Dérivés fluorocarbonés

PP: Polypropylène

Fig. 31 : Comparaison des énergies de surface de quelques matériaux par rapport aux tensions superficielles des phases eau et huile.

III. 2- Phénomènes interfaciaux intervenant lors de la rotation du tambour

L'approche théorique pour l'analyse du fonctionnement d'un tambour prend en compte l'étude des séquences d'interactions interfaciales.

The Comme le schématise la figure n°32, la surface du tambour va traverser, lors de sa rotation, 4 interfaces différentes :

- 1. Une interface air- hydrocarbures.
- 2. Une interface hydrocarbures- eau.
- 3. Une interface eau- hydrocarbures.
- 4. Une interface hydrocarbures- air.

On conçoit donc, que le comportement d'un tambour déshuileur va dépendre des interactions successives de sa surface vis-à-vis de ces 4 interfaces lors de la phase de récupération des huiles.

Cependant, après élimination de la pollution, le comportement du tambour ne dépendra plus que des interactions au niveau des deux interfaces air- eau et eau- air.

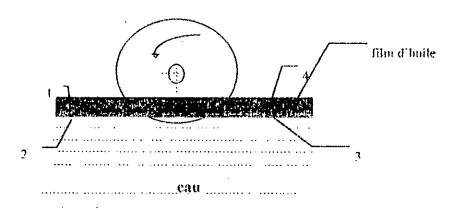


Fig. 32 : Représentation schématique des divers interfaces traversées successivement par la surface du tambour

Ces séquences d'interactions interfaciales sont caractérisées par des relations liées aux grandeurs suivantes :

- L'angle de contact θ, caractéristique de l'équilibre aux 3 tensions qui est déterminé par la relation de Young [34,36,39]
- Le coefficient d'étalement de Harkins φ (relation 19) qui décrit le phénomène de filmage à la surface du solide [29,46].
- 3. Le travail d'adhésion W d'un liquide en présence d'une autre phase et qui permet de caractériser la stabilité du film de liquide formé [29.46]

III. 2.1 -Comportement du tambour au niveau de l'interface hydrocarbure-air

Ce comportement de la surface du tambour d'énergie de surface γ_8 est représenté par la construction de Young [36], schématisée en figure n°33 :

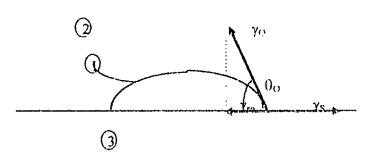


Fig. 33: Comportement de la phase linile (1) an contact de la surface du tâmbour (3) en présence d'air (interface air -huile) (2)

avec les paramètres :

 γ_0 : Tension superficielle de la phase hydrocarbure.

γso: Tension interfaciale surface du tambour- phase hydrocarbure

 γ_8 : Energie de surface du tambour (sensiblement égale à la tension critique de mouillage de la surface).

on obtient
$$\gamma_S = \gamma_{SO} + \gamma_0 \cos \theta_0 \qquad (20)$$
$$\cos \theta_0 = (\gamma_{S} - \gamma_{SO}) / \gamma_0 \qquad (21)$$

Au niveau de cet interface, on recherche un bon filmage de l'huile à la surface du tambour. Le coefficient d'étalement de Harkins s'écrit :

$$\phi = \gamma_S - (\gamma_{SO} + \gamma_O) \qquad (22)$$

De même, le travail d'adhésion de l'huile, en présence d'air, à la surface du tambour $(W_{ad(SO)})$ est d'après la relation de Dupré [46].

$$W_{adh (SO)} = \gamma_O (1 + \cos \theta_o) \quad (23)$$

11 2 . 2 -Comportement du tambour au niveau de l'interface H C -cau

La configuration d'équilibre prise par une goutte d'hydrocarbure, en présence d'eau, à la surface du tambour (figure n°34)est caractérisée par l'angle de contact θ_{nn} ; on a :

$$\gamma_{SW} = \gamma_{SO} + \gamma_{OW} \cos \theta_{OW}$$
 (24)

$$\cos \theta_{OW} = (\gamma_{SW} - \gamma_{SO}) / \gamma_{OW}$$
 (25)

avec :

 γ_{sw} : Tension interfaciale solide -eau γ_{so} : Tension interfaciale solide -huile γ_{ow} : Tension interfaciale huile -eau

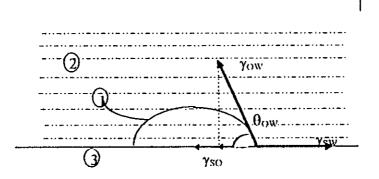


Fig. 34: Comportement de la phase huile (1) au contact de la surface du tambour (3) en présence d'eau (2) (interface huile-eau)

Le coefficient d'étalement de la phase hydrocarbure en présence d'eau à la surface du tambour est dans ce cas égal à :

$$\varphi = \gamma_{SW} - (\gamma_{SC} + \gamma_{OW}) \tag{26}$$

et le travail d'adhésion du film d'huile à la surface du tambour au sein de la phase aqueuse s'écrit :

$$W_{adh(SO)W} = \gamma_{OW} (1 + \cos \theta_{OW}) \qquad (27)$$

111.2.3 Comportement du tambour au niveau de l'interface cau-air

Comme précédemment, on pourra caractériser les interactions (figure n°35) entre une phase aqueuse et la surface du tambour par les relations [29,46]:

Tension interfaciale solide -air:
$$\gamma_S = \gamma_{SW} + \gamma_W \cos \theta_W$$
 (28)

Coefficient étalement :
$$\varphi = \gamma_{S^-} (\gamma_{SW} + \gamma_{W})$$
 (29)

Travail d'adhésion de l'eau à la surface du tambour

$$\mathbf{W}_{\text{adh}(SW)} = \gamma_W \left(1 + \cos \theta_W \right) \tag{30}$$

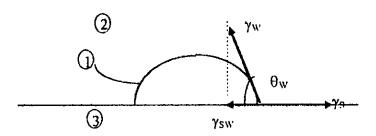


Fig. 35: Comportement de la phase cau (1) au contact de la surface du tambour (3) en présence d'air (2) (interface cau -air)

La description de ces divers phénomènes interfaciaux et les équations s'y rapportant sont susceptibles d'expliquer le comportement du tambour testé experimentalement.

Partie expérimentale

Chapitre IV: La raffinerie de Sidi-Arcine

IV.1 Présentation de la raffinerie de Sidi-Arcine.

La raffinerie de pétrole d'Alger se trouve à Sidi-Arcine à environ 15 km du littoral. Les éffluents qui en émanent se jettent dans l'oued Adda, puis passent dans l'oued El Harrach pour finalement se retrouver dans la mer Méditerranée.

Les procédés de raffinage utilisés sont regroupés en 3 principales unités :

- Unité de distillation atmosphérique.
- Unité de reforming catalytique.
- Unité de gaz plant.

Cette raffinerie qui traite environ 2 900 000 tonnes de brut par an utilise 3 forages d'eau avec un débit global de 300 m³/h [47]. Etant donné la diversité des activités au sein de la raffinerie, les eaux sont destinées au refroidissement des équipements, à l'alimentation des chaudières, à la lutte contre les incendies et aux activités annexes (cuisines, hygiène etc....)

Sachant que pour les raffineries de ce type (raffineries intérieures), chaque tonne de brut induit 0,2 à 0,8 m³ d'eau huileuse [4,5], le flux d'eaux usées à traiter à Sidi-Arcine serait alors situé dans la fourchette 66 à 268 m³/h. Nous n'avons pas pu obtenir auprès de la raffinerie le volume exact évacué.

IV. 1.1 Les eaux résiduaires 47]

Elles sont classées en 3 catégories

- Les eaux huileuses.
- Les eaux non huileuses.
- Les eaux usées domestiques.

Les eaux huilenses: Ce sont les eaux qui ont été en contact avec les hydrocarbures; on y distingue:

- Les eaux résiduaires de fabrication.
- Les eaux de pluie contaminées lors du missellement sur le dallage.

Les éaux non huileuses: Ces effluents regroupent les eaux de pluie des surfaces qui n'entrent pas en contact avec les hydrocarbures et les eaux provenant des lavages de filtres et des installations de traitement des eaux de forages.

Les eaux usées domestiques: Ces eaux proviennent des cantines et des installations sanitaires.

Caractéristiques des eaux résiduaires [47]

La raffinerie de Sidi-Arcine génère divers effluents dont la nature et la composition sont étroitement liées aux opérations et activités menées sur site.

Eaux des bacs de stockage

La raffinerie dispose de 32 bacs de stockage, dont 3 sont destinées au stockage du pétrole brut. Apres stockage, il se produit une décantation. Le volume d'eau issue de celle-ci dépend de la teneur en eau du pétrole. Cette teneur se situe en général entre 0,1 et 0,5 %. On effectue régulièrement des purges de ces bacs de stockage et les eaux résiduaires issues de la décantation sont riches en huiles et en sels dissous.

Eaux de dessalage

Le dessalage du brut est effectué par lavage à l'eau qui est rejetée après usage vers le collecteur d'eaux huileuses. Cette cau est chargée en sels et huiles emulsifiées.

Les condensats de vapeur

Le pétrole brut est séparé par distillation avec injection de vapeur d'eau et un agent anti - corrosif. Cette opération fournit une eau résiduaire contenant du sulfure d'hydrogène, des sels et du fer.

Reforming catalytique

Une séparation complémentaire est effectuée dans une installation spéciale. Dans toutes ces opérations, on consomme d'importants volumes d'eau de refroidissement avec production de condensats de vapeur contenant du sulfure d'hydrogène, des phénols et des eaux chaudes.

Traitements des eaux de forages

L'eau de forage étant d'une dureté certaine, il faut y appliquer un traitement en fonction de l'usage à laquelle elle est destinée :

- Pour le refroidissement, on injecte un agent anti-corrosif.
- Pour les eaux de chaudières, le traitement à appliquer à l'eau de forage consiste en l'élimination des composés et éléments tels que SiO₂, Mg, HCO₃ et Ca.

Le desilicage se fait par injection de MgO à température élevée, la decarbonatation se fait par utilisation de chaux (Ca(OH)₂), alors que l'élimination de Mg et Ca a lieu à l'aide d'ádoucisseurs (échange d'ions).

Les deux premières opérations conduisent à la formation de boues et la dernière à la formation de saumures .

IV.1.2 Traitements utilisés à la raffinerie

Les caux usées de la raffincrie de Sidi-Arcine sont traitées dans une station d'épuration comportant un réseau des eaux non huileuses et un réseau des eaux huileuses. Les étapes du traitement sont illustrées en figure n°36.

Lors du démarrage de la raffinerie, il existait également un traitement par lit bactérien, pour les eaux domestiques. Actuellement, les eaux provenant des installations sanitaires sont récupérées dans des fosses sceptiques, alors que les eaux de cantines sont expédiées vers le bassin des eaux non huileuses.

a/ Réseau des eaux non huiteuses

Ces caux sont acheminées vers un bassin d'accumulation (figure n°36). En principe, ces caux ne doivent pas contenir des huiles. Mais dans la pratique, on constate toujours une épaisse couche d'huile à la surface, qui est due au mélange avec l'effluent huileux causé par la défectuosité du réseau d'évacuation.

b/ Réseau des eaux huileuses

Le traitement des effluents huileux, consiste en un prédéshuilage dans deux bassins du type API, montés en parallèle, suivi d'un écrémage et d'une filtration à travers des filtres à foin.

Prédéshuilage

On fait séjourner l'effluent dans un séparateur API où a lieu une séparation par gravité. On y obtient non sculement une séparation eau-huile, mais également la séparation des matières décantables.

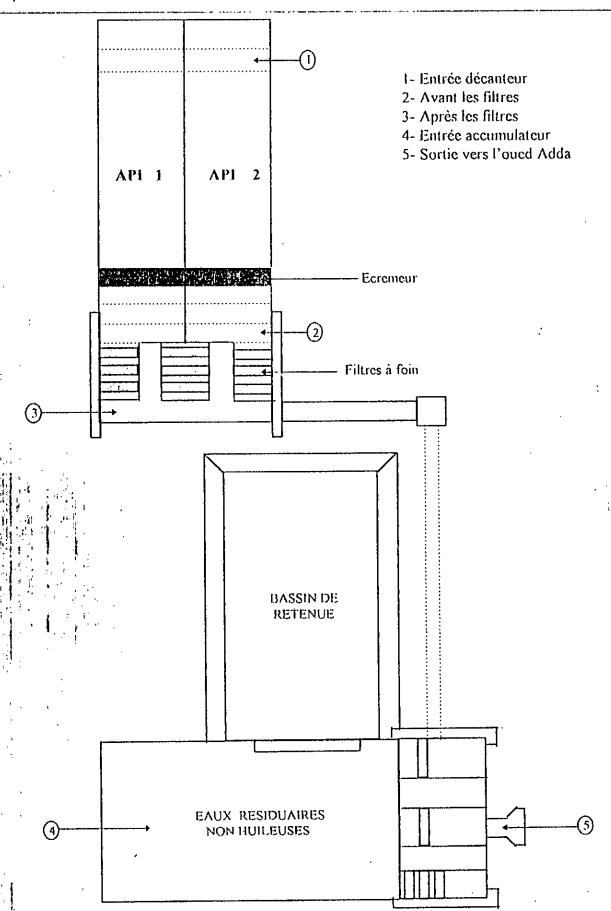
Écrémage

A l'aval du bassin, se trouve un écrémeur qui permet de recueillir les huiles qui sont ensuite acheminées vers un ballon enterré. Un groupe d'éléctropompes les évacue, alors, vers un réservoir des huiles récupérées

Filtration

A la sortie du décanteur sont disposés un certain nombre de filtres à foin. Ces filtres peuvent être utiles pour éliminer les huiles qui ont échappé à l'écrémage. Cependant, ils ont une durée de vie limitée au-delà de laquelle leur pouvoir de rétention devient faible. Au niveau de la raffinerie et, en raison d'un fonctionnement prolongé, ces filtres sont souvent altérés, ce qui induit un traitement peu efficace des rejets.

Après la filtration, les effluents sont collectés dans un même évacuateur puis évacués vers l'oued Adda.



IV.2 Etude de l'effluent de la raffinerie.

IV.2.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux relatifs à l'étude menée sur la pollution véhiculée par les rejets de la raffinerie de Sidi-Arcine. L'intérêt d'une telle étude est d'avoir un aperçu de la pollution et des nuisances que peut engendrer ce type d'effluents et par là de proposer un traitement adéquat en vue de réduire, voire éliminer ces nuisances.

Le paramètre qui a le plus attiré notre attention est, bien entendu, celui des hydrocarbures totaux et ce en raison de la nature de l'industrie polluante.

IV.2.2 Analyse de l'effluent de la raffinerie

IV.2.2.1 Méthodologie

Après prélèvement des échantillons au niveau de l'évacuateur des rejets de la raffinerie (figure n°36) et conservation des prélèvements selon les techniques usuelles, nous avons étudié divers paramètres selon les méthodes décrites ci-dessous.

a/ Dosage des hydrocarbures

La détermination des teneurs en hydrocarbures a été effectuée par spectrométrie IR [48,49,50]. Dans cette méthode, on détermine les hydrocarbures totaux extraits au CCl₄ en milieu acide. Après passage dans une colonne chromatographique sur l'agent adsorbant florisil (100-200 mesh), on mesure les maxima d'absorption de la fréquence 2925 cm⁻¹.

La courbe d'étalonnage (Annexe II) est effectuée à partir d'un mélange constitué d'isocotane, de n-hexadécane et de toluène. L'appareil utilisé est un PERKIN -ELMER à transformée de fourrier PU 9800 FTIR.

i b/ Dosage des phénols [49,51,52]

Les phénois contenus dans les effluents de raffinerie sont dosés par la méthode à l'amino-4-antipyrine. Les phénois donnent avec ce réactif organique, en présence de ferricyanure à pH \approx 10, un complexe de coloration rouge susceptible d'un dosage colorimétrique à λ =460 nm. Le spectrophotomètre utilisé est du type IIACII.

c/ Dosage des métaux lourds

Les métaux lourds étudiés ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAA), l'appareil étant un PERKIN -ELMER 370.

d/ Détermination des autres paramètres

Les paramètres classiques de pollution tels que la DCO, la DBO₅, les nitrates, les nitrites et les phosphates ont été dosés d'après les méthodes standardisées.

IV.2.2 Résultats et interprétations

Les résultats d'analyses effectuées en été 1994 sont résumés dans les tableaux n°3 et n°4, tandis que les tableaux n°5 et n°6 résument les fourchettes de variation des teneurs mesurées et la teneur moyenne pour chaque paramètre étudié.

Signalons dans ce contexte que quelques mesures effectuées en 1989 par le laboratoire de la raffinerie donnent pour les hydrocarbures (dosage par gravimétrie) des teneurs allant de 4 à 11 mg/l, pour les phénols une moyenne de 0,4 mg/l et 25 à 286 mg/l pour les MES (matières en suspension).

Dans le tableau n°7, nous présentons, à titre de comparaison les normes algériennes régissant le déversement des rejets industriels [53].

L'exploitation de cette étude analytique montre que les effluents industriels de la raffinerie se caractérisent principalement par :

- Des températures élevées qui donnent lieu à une pollution thermique qui favorise la volatilisation des hydrocarbures légers dans l'atmosphère libre.
- Une pollution oxydable assez importante. Les teneurs en DBO et DCO dépassent souvent les double des valeurs limites tolérées pour les rejets dans un milieu naturel.
- La pollution par les métaux lourds est négligeable. La plupart des éléments étudiés se trouvent à des teneurs inférieures ou égales au seuil détectable par la SAA.
- Les phénols qui sont souvent abondants dans de tels effluents industriels ne sont décelés ici qu'à des niveaux inférieurs à la norme qui s'élève à 0,5 mg/l.
- Enfin pour les hydrocarbures dont la présence est spécifique à ce type de rejets, on constate, comme illustré en figure n°37, qu'ils sont souvent supérieurs au seuil limite. Ainsi, sur les 9 échantillons analysés, 8 dépassent la norme de rejet fixée à 20 mg/l.

Tableau 3 : Résultats des paramètres de pollution de l'effluent de la raffinerie

Paramètres	$\mathbf{E}_{\mathbf{I}}$	\mathbb{E}_2	\mathbf{E}_3	\mathbf{E}_4	\mathbb{E}_5	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	\mathbf{E}_{10}	\mathbf{E}_{11}
T(C)	. -	42	44	42	37	40 ₁	46	41	41	41.	40
effluent T(°C) in∸situ	. –	31	32	33	33	30	38	35	34	·34	
pH)	8,07	8,29	8,21	8,19	7,94	8,15	8,29	8,28	8,03	8,23	8,20
Conductivité (inS/cm)	1,690	3,950	1,850	1,830	1,814	758زا ن	2,170	1,865	1,941	1,960	_
DBO ₅		31,0	125,0	125,0	132,5	150,0	160,0	143,0	-	110,0	-
(mg/l) DCO (mg/l)	207	440.	147		217	166	_		161	161	-
Niţiates	L	دسته که منسم کارگر <u>ک</u>	n.d	0,70	n.d	0,90	1,00	1,20	0,10	1,96	-14 (44 -
(mg/l) Nitrites	- -		n.d	4,00	n.d	0,10	2,00	33,00	0,10). -	
Phosphates			2,55	0,14	0,11	0,29	0,55	.2,80	0,70	الشاهدة المسائلة المسائلة ال المسائلة المسائلة ا	-
(mg/l) Sulfates	339,1	171,2	249,4	173,7	210,7	266,7	267,2		218,1	330,0	
(mg/l) Chlorures (mg/l)	270,7	1147,0	290,2	293,1	338,8	265,2	442,3	337,9	309,0	309,4	·
Bicathonate	284,5	274,5	276,5	301,5	293,7	317,3	305,1	335,2	322,5		
(mg/l) Calcium (mg/l)	117,8	229,8	113,4	111,4	111,1	075,6	096,4	132,9	135,5	126,3	• · · • · · · · · · · · · · · · · · · ·
Magnésium (mg/l)	106,1	185,3	101,4	102,6	102,9	106,4	109,1	105,3	111,7	112,4	_

Tableau 4 : Pollution par les H C, les phénols et les métaux lourds

Parametres E ₁	1 E 5	1 7 . 711	E ₅	\mathbf{E}_{6}	E ₇	E ₈	E9	[Eio]	E11
Hydrocarbures –	23	3,39 22,37	20,40	20,43	17,48	25,79	38,94	20,92	36,83
Phenols 1			₩	0,13	0,20	0,19	0,23	0,34	-
(mg/l) 1 0,74	1,32. 0	,76 1,13	0,64	[7, 3] (2) (1	0,97	1,23	0,38	0,40	_
(mg/l) —				17		0,07			_
Chrome 1 n.d	Radia Lendik 1	n.d i n.d	n.d	1		0,01	n.d	n.d	
T(mg/i) L'All n.d	P. J.	n.d in.d			n.đ	0,01		n.d	•
1 (mi/)		1.34				120.1	•	1	
Zinc 0,12	0.18 0	,21 0,22			0,27	的行子			_
(Nickel n.d	Vn.d. 1	n.d n.d	n.d	$\{ 1^h, 1 \}$	0,03	0,01		0,02	-
Plomb 0,03	0,06; 0	,06 ,0,06				0,08		0,08	-
Gadmium I n.d	3 ,01, 0	0,01 n.d	n.d		0,02	0,02	0,02	0,02	-

n.d : Teneur non décelable

Tableau 5 : Valeurs moyennes des paramètres de pollution des eaux résiduaires de la raffinerie de Sidi-Arcine.

Rainmetre	Fourchette de variation 37-46	valeur moyenne
S pHs	7,94-8,29	8,17
Conductivité (mS/cm)	1,690–3,950	2,081
DBO;	31–160	122
DCO (Hg/l)	147–440	214,14
Nitrates (mg/l)	0,1-1,96	0,98
(fing/l)	0,1-33,00	7,84
Phosphates (ing/)	0,11–2,80	1,02
(Sulfates	171,2-339,1	247,3
A Chlorifies (A	265,2-1147,0	400,4
Bicarbonates (mg/)	274,5–335,3	301,2
Calcium (75,6–229,9	125,02
Magnesium . (mg/l)	101,4–185,3	114,3

Tableau 6: Pollution par les hydrocarbures, phénols et métaux lourds (valeurs moyennes)

Paramètre	Fourchette de variation	- valeur moyenne
Hydrocarbutes	17,48-38,94	25,15
(mg/l);		
Phénols	0,13-0,34	0,22
(mg/l) !		
Fer W	0,38-1,32	0,84
[/wg/] Y		
- Manganese.	0,04-0,12	0,07
(ing/) :/ []	د محمد در جهانده و در	بالجنسفيلية ويحتهجها
Chrome N.	0,01	0,01
$\mathcal{L}_{\mathcal{A}}$ (mg/l) $\{\cdot,\cdot\}$	0.01	ente de la companya d
Cuivre 15	0,01	45 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7
(mg/)	, in	11. 11. 11. 11.
IF ANSWER	0,12-0,27	The same of the sa
HELL (US) CAR	0.01.0.03	Harrison Charles and the
Tylckell 1	0,01-0,03	建筑电影的 。
The state of the s	0,03-0,08	0.057
	0,03-0,00	(1) (1) (1) (1)
WALESAMOM SES	0,01-0,02	0017
The Maria Page	, 0,01 0,02	
- 利利···································		14

Tableau 7 : Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversements industrielles (normes algeriennes) [53]

Parametres 7	Unité	Vâleur maximale",
Température 4	°C	30
PART PHARMA		i'' 5,5-8,5''
MES.	mg/l	30
DBO,	mg/l	40
MAN DCO	mg/l	120
Azote Kjeldahi	mg/l	, 40
Phosphate 1	mg/l	02
Cyanufes !	mg/l	0,1
Aluminiumi-	mg/l	5
Cadmium 1	mg/l	0,2
Ghrome III	mg/l	3
E. Glirome VI	mg/l	0,1
Her Man wil	mg/l	5
Magnesium	mg/l	
Mercure Was	mg/l	0,01
T. L. Nickell Val.	mg/l	5
Ploinb miles	mg/l	$1 - \frac{1}{2}$
Cuivre	mg/l	3
Zinct disc	mg/l	5
Huiles et graisses	mg/l	20
Hydrocarbures 1	mg/l	20
J. J.Phenols	mg/l	0,5
Solvants	mg/l	20
A organiques ! 1		
Chlore actif.	mg/ <u> </u>	المستعمل الم
P. LE PCB	mg/l	0,001
Détergents.	mg/l	1 2
Tensioactils !!	mg/l	' 10

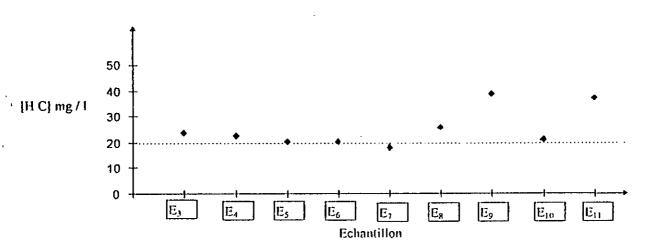


Fig. 37 : Teneurs en hydrocarbures des eaux résiduaires de la raffinerie de Sidi-Arcine.

Globalement, on constate que la pollution engendrée par la raffinerie de Sidi-Arcine est spécifique à ce type d'installation industrielle. Ses eaux résiduaires sont riches en hydrocarbures qui, déversées dans le milieu naturel ou tout autre récepteur peuvent être à l'origine de multiples nuisances.

Il s'avère, ainsi, que l'actuel procédé de traitement basé sur la décantation, l'écrémage et la filtration ne satisfait pas pleinement aux normes de rejet. Une amélioration sensible du traitement peut être atteinte par l'utilisation d'un tambour déshuileur qui fait l'objet de ce travail.

Chapitre V: Dispositif expérimental et moyens analytiques

V. 1 Description du dispositif expérimental

Pour tester l'efficacité de récupération des nappes d'huile, nous avons construit un système d'écrémage à tambour que nous illustrons en figure n°38. La réalisation de ce dispositif expérimental s'est inspirée des travaux réalisés au niveau de l'INSA de Toulouse [3,29,46,54].

Dans ce dispositif le tambour déshuileur (1) est mis en rotation par un moteur à vitesse variable (4). Afin de disposer d'une large gamme de vitesses de rotation nous avons fixé sur le moteur un réducteur à deux poulies (7). La vitesse de rotation est contrôlée à l'aide d'un tachymètre (6). Lors du fonctionnement du moteur, le racleur (2), constitué d'une lame de Plexiglas bien aiguisée, arrache le film d'huile du tambour. Ce film se dirige alors, par gravité vers la goulotte de réception (8). Des éprouvettes de collecte (9), graduées, permettent la récupération et la détermination des volumes de phases aqueuse et huile. Un chronomètre (5) relève les durées de collecte. Le dispositif comprend, en outre, un bassin en Plexiglas (100 cm x 40 cm x 15 cm) (3), dans lequel on simule la nappe polluante.

Le tambour de forme cylindrique a une longueur de 30 cm et un diamètre de 20 cm. Sa surface est lisse.

V. 2 - Principe de fonctionnement du tambour

Pour chaque essai, le bassin est rempli d'eau sans mouiller le tambour. On y ajoute le volume d'huile correspondant à une épaisseur H₀ dans le bassin, qu'il s'agira d'écrémer lors de l'essai. Le tambour sera alors conditionné dans la phase huile, par sa rotation uniquement dans le film d'huile d'épaisseur H₀ (figure n°39) et ce durant quelques dizaines de minutes.

On ajoute ensuite de l'eau jusqu'à ce que la base inférieure du tambour traverse l'interface huile/eau d'une épaisseur H_w. La profondeur d'immersion du tambour est alors égale à H=H_o+H_w (figure n°40).

Le dispositif pourra alors fonctionner pour récupérer la nappe d'huile dans des conditions opératoires bien définies. La mesure des volumes d'huile et d'eau recueillis (dans le cas de remontée d'eau) se fait au niveau des éprouvettes qui jouent le rôle de décanteurs, où a lieu la séparation des phases huile et eau.

V. 3 - Variables conditionnant la productivité du tambour

Les grandeurs physico-chimiques qui peuvent conditionner le fonctionnement du tambour sont :

a/ Les variables concernant les propriétés des phases IIC et eau

Parmi ces variables, on distingue la densité, la viscosité, et la tension superficielle de la phase hydrocarbure ainsi que la tension superficielle de l'eau. On tiendra compte également de la tension interfaciale huile/eau.

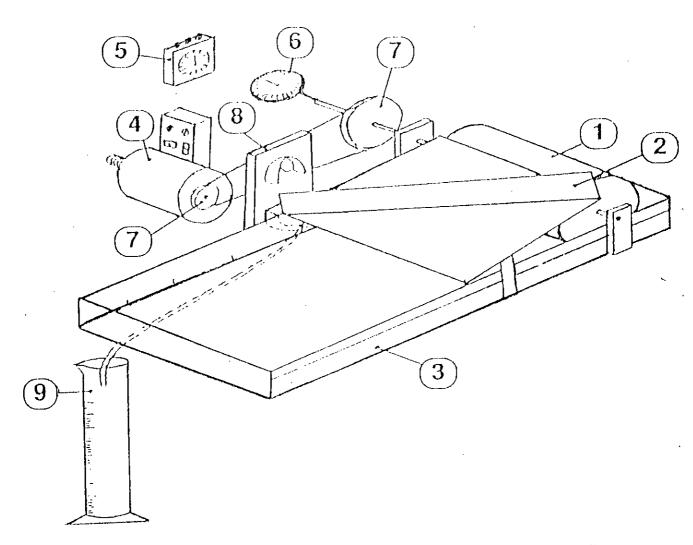


Fig. 38 : Représentation schématique du dispositif à tambour déshuileur

- 1- Tambour
- 2- Dispositif de raclage
- 3- Bassin
- 4- Moteur
- 5- Chronomètre
- 6- Tachymètre
- 7- Dispositif de réduction à 2 poulies
- 8- Goulotte de réception du film raclé
- 9- Eprouvette

b/ Les variables concernant le tambour

Il s'agit de la vitesse de rotation du tambour, de la tension critique de mouillage du revêtement (y_e) et de la profondeur d'immersion du tambour.

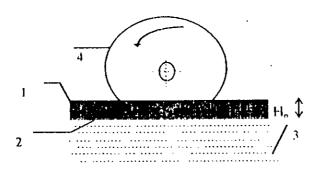


Fig. 39 : Tambour déshuiteur conditionné dans la phase hydrocarbure

- 1- Nappe d'huile
- 2- Interface huile-eau
- 3- Eau
- 4-tambour déshuileur

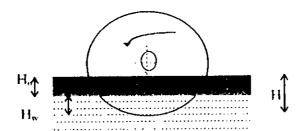


Fig. 40: Tambour en fonctionnement.

V.4. Moyens analytiques

les principales caractéristiques du tambour et des phases huile et eau ont été déterminées comme suit :

a/ Détermination des tensions superficielles et interfaciales

Les différentes mesures de tensions superficielles et interfaciales ont été effectuées en utilisant la méthode d'arrachement d'une lame de platine au moyen d'un tensiomètre à équilibrage automatique du type Dognon Abribat.

b/ Détermination de la tension critique de mouillage du revêtement du tambour

La détermination de la tension critique s'effectue par la mesure des angles de contact. Ceux-ci sont mesurés en utilisant une cellule de mouillabilité schématisée sur la figure nº 41

La cellule est constituée d'une enceinte en verre a faces planes. L'echantillon plan représentatif du revêtement du tambour est placé sur le plot central de la cellule. Une fibre optique positionnée au niveau de la face latérale de la cellule permet un éclairement optimal de la goutte formée. La mesure de l'angle de contact s'effectue, ensuite par l'intermédiaire d'un microscope stéréoscopique WILD M3 équipé d'un oculaire goniométrique.

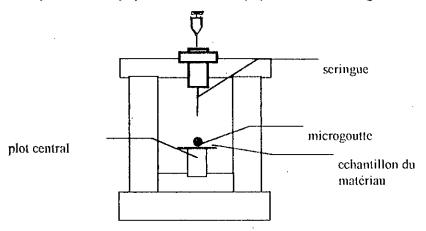


Fig. 41: Représentation schématique de la cellule de mouillabilité

c/ Détermination de la viscosité

La détermination de la viscosité, selon la norme ASTM D445, a été réalisée à l'aide du viscosimètre CANNON-FENSKE.

d/ Détermination des densités

Les densités des huiles (à 20°C) ont été déterminées à l'aide d'un densimètre électronique du type DMA 48 PAAR. La norme utilisée est ASTM 4052.

e/ Détermination des couleurs

Les couleurs ont été déterminées à l'aide d'un colorimètre. Il s'agit de astm color scale Normalab. La norme utilisée est ASTM 1500.

f/ Détermination du point de congélation

Les points de congélation ont été détermines à l'aide de Cloud and Pour Test Cabinet. La norme utilisée est ASTM D 97.

Chapitre VI: Utilisation du tambour déshuileur et influence des différents paramètres

Dans cette partie, après la présentation des purges prélevées au niveau du bassin de décantation de la raffinerie de Sidi-Arcine, nous nous attellerons à l'étude de l'influence d'un certain nombre de paramètres sur l'efficacité de notre dispositif.

VI. 1 Ecrémages des purges :

VI. 1.1 Introduction:

Lors de l'étude exposée ci-après, nous nous intéresserons souvent au comportement de notre tambour dans un cas typique de pollution des eaux par les hydrocarbures, les eaux résiduaires de raffinerie, ou plutôt ce qui est à l'origine de celles-ci : les purges d'huiles au niveau du bassin de décantation.

Pour cela, nous avons utilisé ce dispositif pour la récupération de diverses purges prélevées à différents moments (intervalles de plusieurs mois) à la surface d'un des deux bassins de décantation de la raffinerie de Sidi-Arcine. Les échantillons prélevés (5 litres par échantillon), étalés sur l'eau du bassin (figure n°42) vont être récupérés par le tambour (figure n°43), dont chaque point traverse l'interface HC-eau. La lame de Plexiglas du racleur va arracher le film d'huile du tambour et l'acheminer vers les éprouvettes de stockage (figure n°44).

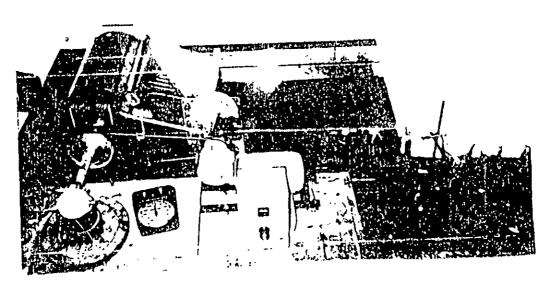


Fig. 42 : Photographic d'ensemble du dispositif pilote à tambour déshuileur en PVC (surface lisse) avec nappe de purge flottante sur l'eau du bassin .

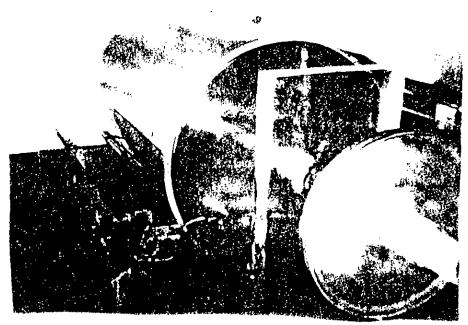


Fig. 43: Photographie de détail du dispositif pilote. ici: tambour en PVC.

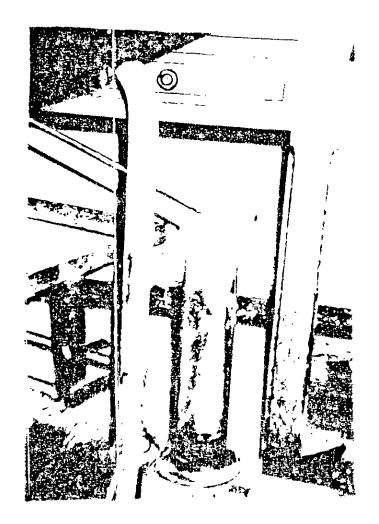


Fig. 44 : Photographie de détail : huile récupérée dans l'éprouvette de stockage.

VI. 1. 2 caractérisation des purges

Le tableau n°8 résume les caractéristiques physico-chimiques de deux échantillons de purges prélevées à des dates différentes au niveau du bassin de décantation de la raffinerie.

Dans le but d'identifier la composition de la phase buile flottante sur le bassin API, nous avons procédé à l'établissement de la courbe de distillation d'une des deux purges (purge n° 2).

courbe de distillation :

L'essai utilisé est généralement connu sous le nom de distillation A.S.T. M. ou encore « 10 % (A.S.T.M.) distillation » et fait l'objet des normes A.S.T.M. suivantes : D86-46, D216-40, D158-41 [55]

Le point initial (P.J.) de distillation (initial boiling point : J.B.P.) a été observé à la température de 183 °C. Quant au point final (P.F.) de distillation (End Point E.P.), il a eu lieu à 341 °C. Le résidu dans le ballon est estimé à 2 % tandis que les pertes (loss) sont nulles.

Le résultat de cet essai est traduit par le tableau n°9 et par la courbe de distillation (figure n°45), comportant les pertes au début et le résidu à la fin.

Le résultat de l'essai ASTM ainsi réalisé sur la purge n°2 indique que le mélange d'hydrocarbures correspond à du gas-oil.

Tableau 8 : caractéristiques physico-chimiques des huiles récupérées (purges) au niveau du bassin de décantation de la raffinerie de Sidi-Arcine.

Thille viscosité cS	t densite conteur	lension température de superficielle, congélation
ALI PRO REMEMBER TO PROP	later målmatum, så firling	(dyn/cm) - 西ヶ(°C)
क्रियोद्धिक विकास स्थापन विकास स्थापन स्	±0,8173 °€ °*4 >8 энгличин - такий	*27 हेरा पात कर किस्सुक्ता <-49
raffinerië i men materie i mitere pui gemminde, 3,92	10,8259 4,5	.26,5 cr. come majoris -40
eraffinerie:2 ^{wet}	त्रम् सार्ग कृष्णम्	- 100 E 中国技术

Tableau 9 : Pourcentage distillé -température

00 %	
00 %	183 °Ć
05 %	223 °C
10 %	229 °C
20 %	234 °C
30 %	237 °C
40 %	241 °C
50 %	246 °C
60 %	252 °C ⋅
70 %	259 ℃
80 %	270 °C
90 %	285 °C
95 %	310 °C
98 %	341 °C
02 %	
	00 % 05 % 10 % 20 % 30 % 40 % 50 % 60 % 70 % 80 % 90 %

Dans le but de mieux cerner le comportement de notre tambour, nous nous sommes également intéressés à d'autres coupes pétrolières, dont les principales caractéristiques sont résumées en tableau n°10; alors que la tension superficielle de l'eau utilisée au cours des essais est égale à 72,5 dyn/cm.

Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques des phases hydrocarbures utilisées cours de l'étude

Nature de la phase	viscosité (cSt) (40°C)	densité(20 °C)	tension superficielle (dyn/cm)
gas-oil	5,03	0,8343	35
kerosène	1,79	0,7938	25,5
pétrole brut	4,17	0.80	29

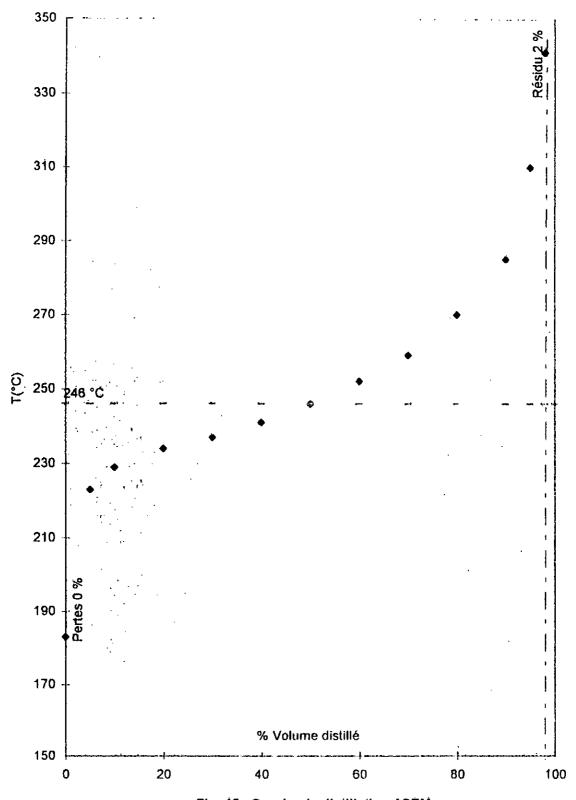


Fig. 45: Courbe de distillation ASTM

VI. 2. Influence de divers paramètres sur le comportement du tambour

Nous considérons dans ce qui suit l'impact de certains paramètres sur le comportement de notre tambour dans la récupération du polluant qui nous intéresse : les hydrocarbures et en particulier les purges de raffinerie.

Les paramètres étudiés portent sur la nature du revêtement, la vitesse de rotation du tambour, la profondeur d'immersion, l'épaisseur de la nappe et la viscosité (en comparant l'efficacité de relevage du tambour sur la purge et sur des coupes pétrolières de viscosités situées de part et d'autre de celle de la purge). Enfin, nous nous intéresserons à l'influence de la présence de détergent dans l'eau.

VI. 2. 1. Influence de la nature du revêtement du tambour

Pour étudier cette influence, nous avons choisi deux matériaux d'énergies de surface assez distinctes : le PVC et le PTFE, qui sont des revêtements qui appartiennent à la catégorie des matériaux dits à faible énergie de surface.

Cette notion d'énergie de surface γ_s est importante pour prévoir le comportement du tambour , du point de vue mouillabilité , vis-à-vis de liquides ,en particulier des deux phases eau et huile .

a/ Détermination de la tension critique de mouillage du matériau PTFE.

La tension critique de mouillage a été déterminée expérimentalement en déposant sur le solide considéré une série de gouttes de liquides différents présentant des tensions superficielles spécifiques. Pour cet usage, et comme l'indiquent de nombreux auteurs [29], nous avons utilisé des mélanges ethanol-eau pour lesquels il est facile de faire varier la tension superficielle en fonction du pourcentage d'alcool (figure n°46). Il s'agit ensuite de déposer à la surface du matériau, maintenu sur le plot central de la cellule de mouillabilité précédemment décrite, des microgouttes de mélanges eau-alcool de tensions superficielles bien déterminées. On détermine alors, à l'aide du goniomètre, les angles de contact de ces microgouttes avec le solide.

En reportant la valeur du cosinus de chacun de ces angles de contact en fonction de la tension superficielle des mélanges eau-alcool considérés, on obtient une droite qui, par extrapolation jusqu'à un cosinus égal à un (ou un angle de contact nul donne la valeur de la tension critique de mouillage γ_c du solide .

La détermination, par la méthode de ZISMAN, de la mouillabilité du PTFE donne, ainsi par extrapolation de la droite (figure n°47) une tension critique de mouillage γ_c =17,4 dyn/cm.

Pour le revêtement en PVC, et comme nous n'avons pas pu l'étudier expérimentalement, nous avons considéré la valeur théorique de 39 dyn/cm de la tension critique de mouillage [46]

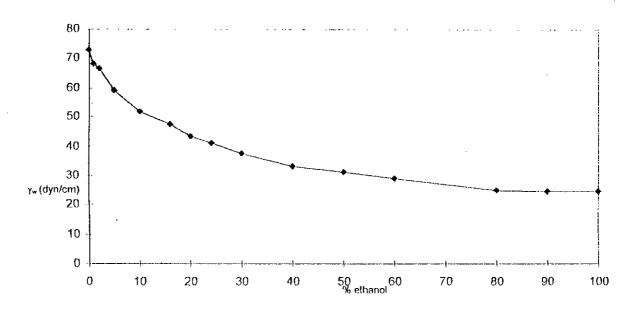


Fig. 46: Evolution de la tension superficielle en fonction du % d'éthanol

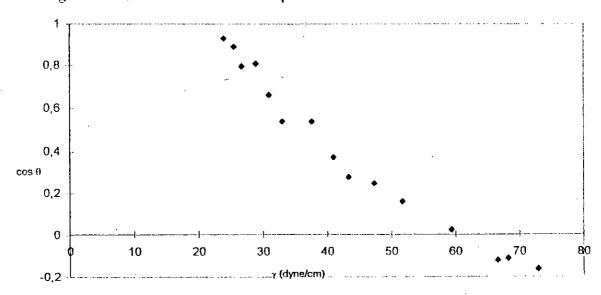


Fig. 47 : Evolution de l'angle de contact en fonction de la tension superficielle pour le PTFE

b/ Influence du revêtement

Conditions opératoires de l'essai :

Revêtements: tambour 1 : PVC, tambour 2 : PTFE

Huile: purge de raffinerie n°1 Volume versé: 4900 ml Epaisseur du film: 1,2 cm

Durée du conditionnement dans l'huile : 30 mn

Profondeur d'immersion: 2,5 cm

Vitesse de rotation pendant la récupération : 40 tr/mn

Les résultats obtenus sont illustrés en figure n°48. On y présente le volume d'huile récupéré en fonction du temps.

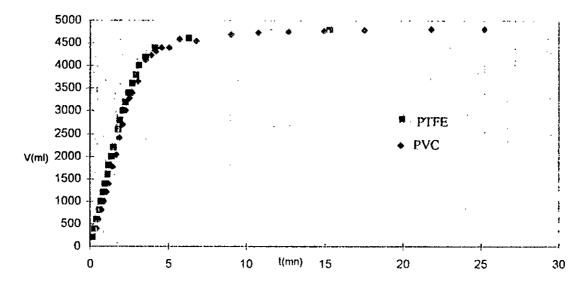


Fig. 48 : Influence du revêtement du tambour sur son efficacité de relevage.

Cet essai nous permet d'affirmer que la productivité en huile est quasiment la même pour les deux revêtements.

Le taux de récupération en huile s'élève à 98 % aussi bien pour le tambour PVC que le tambour PTFE. Le volume récupéré varie lineairement avec le temps dans les premières minutes après la mise en rotation du tambour, ce qui donne un flux constant de récupération. Durant cette période, les deux tambours présentent un flux de récupération de l'ordre de 1,2 l/mn. On constate que la majeure partie de l'huile (environ 90 %) est récupérée en moins de 5 minutes.

Un tel comportement a été déjà observé par différents auteurs [29,46], selon lesquels des revêtements comme l'acier inox (AI), le polypropylène (PP),le PVC et les dérivés fluorés (DF), récupèrent après avoir été conditionnés dans la phase hydrocarbure, la même quantité d'huile, dans les mêmes conditions opératoires.

On verra, par la suite, ce qu'il advient de ce comportement lors de l'arrivée de plusieurs pollutions qui se succèdent à différents intervalles de temps (utilisation du tambour lors de plusieurs séquences de pollution).

VI.2.2 Influence de la vitesse

La vitesse est un paramètre important, car c'est lors de sa rotation, que le tambour accomplit sa tache d'écrémage. Les différents essais effectués portent sur l'écrémage des purges et coupes pétrolières, avec les deux types de tambours.

VI. 2.2.1 Essais avec les purges :

a/ Essais avec revêtement PVC

- Essai 1:

Conditions opératoires de l'essai :

Revêtement: PVC

Huile : purge de raffinerie 2 Volume versé: 5000 ml

Durée du conditionnement dans l'huile : 20 mn

Profondeur d'immersion: 3 cm

Vitesses de rotation considérées : 22; 40; 48 tr/mn.

Les résultats de l'essai sont présentés en figure n° 49

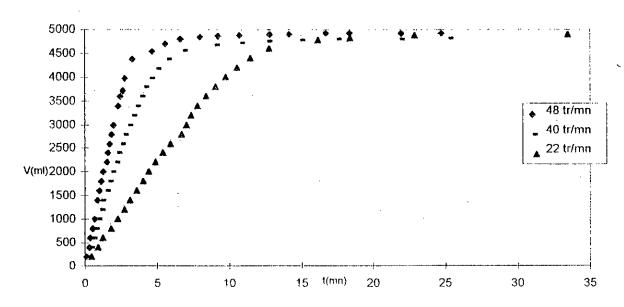


Fig. 49 : Influence de la vitesse de rotation du tambour en PVC sur la productivité en huile (purge)

Essai 2 : Ce deuxième essai se caractérise par rapport à l'essai précèdent par l'utilisation de l'eau de mer comme plan d'eau.

Conditions opératoires

Revêtement: PVC

Huile : purge de raffinerie n°2

Volume verse :5000 ml

Durée du conditionnement dans l'huile : 20 mn Type d'eau : eau de mer (γ_L=61,6 dynes/cm) Vitesses de rotation : 11, 30, 48 tr/mn

Les résultats de l'essai sont représentés en figure n°50.

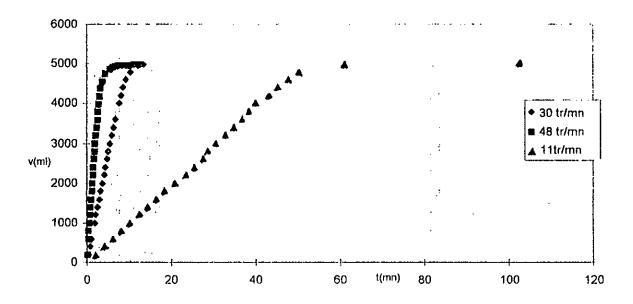


Fig. 50 : Influence de la vitesse de rotation du tambour en PVC sur la productivité en huile (purge) sur plan d'eau de mer. -

b/ Essai avec revêtement PTFE

Conditions opératoires :

Revêtement du tambour : PTFE Huile: purge de raffinerie n°1

Volume verse dans le bassin : 4800 ml

Durée du conditionnement dans l'huile : 30 mn Vitesses de rotation : 10; 25; 35; 60 tr/mn.

Les résultats de l'essai sont représentés en figure n°51.

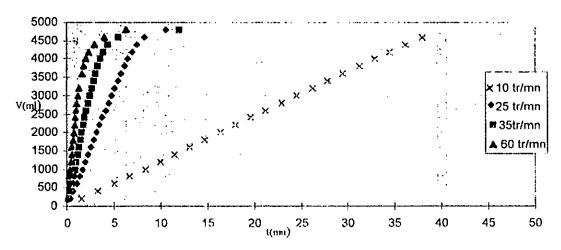


Fig. 51 : Influence de la vitesse sur le comportement du tambour en PTFE lors de la remontée de la purge n°1

VI.2.2.2 Essai avec du kérosène

Conditions opératoires:

Revêtement : PTFE Huile : kérosène Volume versé: 8000 ml

Durée du conditionnement dans l'huile : 30 mn Vitesses de rotation : 15; 25; 35; 45 tr/mn

Les résultats de l'essai sont représentés en figure n°52.

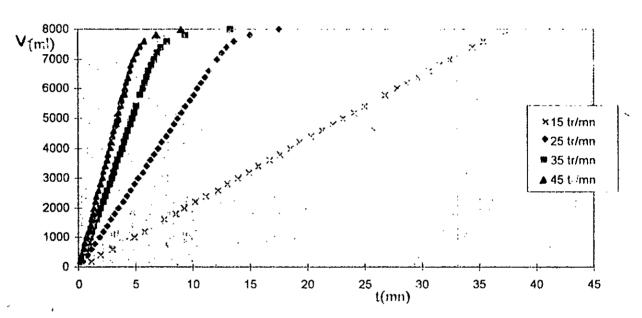


Fig. 52 : Influence de la vitesse de rotation du tambour en PTFE sur la productivité en kérosène

Les résultats trouvés confirment l'importance de la vitesse de rotation du tambour dans l'efficacité de relevage. Ainsi quelle que soit le revêtement PVC ou PTFE, et quelle que soit la phase hydrocarbure utilisée, la vitesse de remontée d'huile augmente avec la vitesse de rotation appliquée au tambour.

On constate ainsi dans tous les essais qu'au minimum 92 % de la phase organique est récupérée en moins de cinq minutes pour les vitesses de rotation du tambour supérieures ou égales à 45 tr/mn. A des vitesses de 10 à 15 tr/mn, la récupération du même volume nécessite une durée sept à neuf fois plus longue.

VI.2.2.3 Choix de la vitesse de rotation :

Il s'avère, certes, d'après les résultats ci-dessus, que la vitesse est liée à une productivité en huile croissante, cependant, cela ne doit pas nous amener à conclure que la plus grande vitesse doit être conseillée. En effet, il existe un autre paramètre à considérer et qui est lié à la sélectivité du revêtement : la remontée d'eau.

L'essai suivant montre clairement, qu'au delà d'une certaine vitesse, autour de 20 tr/mn la remontée d'eau devient de plus en plus substantielle.

Conditions opératoires :

Revêtement: PVC

Huile : purge de raffinerie Volume versé : 5000ml

Durée du conditionnement dans l'huile : 20 mn

Profondeur d'immersion: 3 cm

Vitesse de rotation : 18; 25; 30; 40; 48 tr/mn.

Les résultats de l'essai sont représentés en figure n°53.

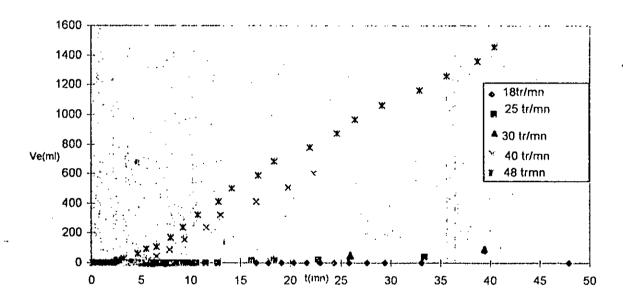


Fig. 53 : Influence de la vitesse du tambour sur la remontée d'eau lors de la récupération de la purge (tambour PVC).

VI.2.3 Influence de la profondeur d'immersion

La profondeur d'immersion H consiste en la distance entre la surface et la tangente à la base du tambour. Elle est égale à l'épaisseur du film (H_0) à laquelle on ajoute la profondeur d'immersion dans la phase aqueuse (H_w) .

Au cours des essais suivants, nous maintiendrons constante l'épaisseur du film $H_{\rm O}$ alors que $H_{\rm w}$ variera, ce qui entraı̂ne une variation de la profondeur d'immersion du tambour.

VI .2.3.1 Essai avec la purge de raffinerie

Essai 1:

conditions opératoires

Revêtement: PVC

Huile : purge de raffinerie n°2 Volume verse : 4000ml

Durée du conditionnement dans l'huile : 20 mn

Vitesse de rotation : 22 tr/mn

Profondeur d'immersion H=H_o+H_w: 2; 5; 3; 5 cm

Les résultats de l'essai sont représentés en figure n°54

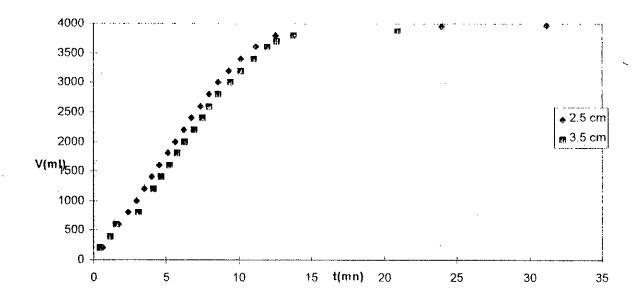


Fig. 54 : Influence de la profondeur sur le comportement du tambour en PVC lors de la remontée de la purge

VI.2 3.2 Essai avec du kérosène

Conditions opératoires :

Revêtement : PVC Huile : kérosène

Volume versé: 4000ml

Durée du conditionnement dans l'huile : 30 mn

Vitesse de rotation : 41 tr/mn

Profondeur d'immersion : H=3cm; H=4cm

Les résultats de l'essai sont représentés en figure n°55.

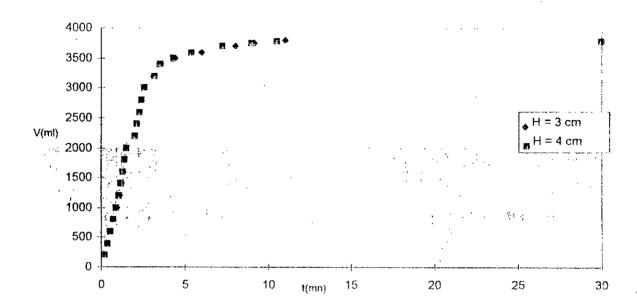


Fig. 55 : Influence de la profondeur d'immersion sur le comportement du tambour en PVC lors de la remontée de la phase kérosène.

On constate que, dans les conditions expérimentales indiquées, la profondeur d'immersion est sans influence notable sur la productivité du tambour.

Comme conséquence directe de ceci , l'opérateur chargé éventuellement du dispositif, ne serait pas tenu d'accorder toute la précision et la rigueur à ce paramètre. Il devrait seulement s'assurer que la base inférieure du tambour traverse bien l'interface HC/eau.

VI.2.4 Influence de l'épaisseur de la nappe :

Au cours de l'essai suivant, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur de la nappe à remonter, sur l'efficacité de relevage. Pour cela, nous avons considéré 3 épaisseurs : e₁, e₂ et e₃

Conditions opératoires :

Revêtement : PVC Huile : gaz-oil

Durée du conditionnement dans l'huile : 20 mn

Vitesse de rotation : 34 tr/mn

Epaisseurs: $e_1=1$ cm (volume versé $V_0=41$)

 $e_2=0.75$ cm ($V_0=3$ l) $e_3=0.5$ cm ($V_0=2$ l)

Les résultats de l'essai sont représentés en figure n°56.

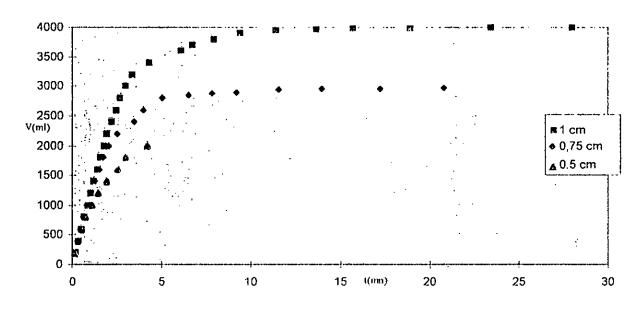


Fig. 56 : Influence de l'épaisseur de la nappe

On remarque que, en ce qui concerne les épaisseurs e₁ et e₂, la productivité est la même jusqu'à la remontée d'un volume de 1700 ml environ. Au delà, se produit une baisse de productivité concernant la courbe e₂, due au cassage du film flottant.

Ce phénomène a lieu plus tôt pour la 3^{ème} courbe, relative à la plus faible épaisseur (0,5cm).

Il en résulte qu'avant cassage ou rupture du film, l'épaisseur de la nappe n'a pas d'influence sur la productivité du tambour.

VI .2.5 Influence de la viscosité sur l'efficacité du tambour :

Cet essai a pour objectif d'étudier l'influence de la viscosité sur la récupération de films d'huiles. Pour cela, nous avons considéré trois types d'huiles de viscosité différentes. Il s'agit de la purge de raffinerie 2 (viscosité 3,92 cSt) du gas-oil (5,03) et du kérosène (1,79).

Les résultats de relevage des 3 types d'huiles sont illustrés en figure n°57.

Conditions opératoires de l'essai :

Revêtement: PVC

Huiles : purge de raffinerie 2, gas-oil, kérosène Conditionnement dans la phase huile : pendant 15 mn

Volume versé : 4000 ml Epaisseur du film : 2 cm

Profondeur d'immersion ; 3 cm

Vitesse de rotation pendant le prélèvement : 22 tr/mn

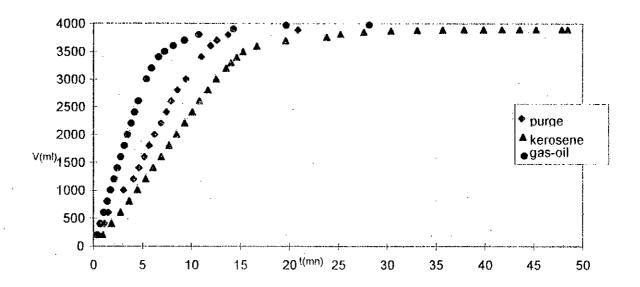


Fig. 57 : Influence de la viscosité sur la productivité en huile .

Il en ressort que la purge est remontée moins rapidement que le gas-oil (qui a une plus grande viscosité) et plus rapidement que le kérosène (de moindre viscosité). Ainsi, après 10 mn de rotation, on note un taux de prélèvement de 76 % pour la purge, 52 % pour le kérosène, alors que pour le gas-oil ce taux est estimé à 93 %.

En conclusion de cet essai, la viscosité s'avère être un paramètre d'importance dans les performances de ce déshuileur. La productivité en huile est d'autant plus importante que la valeur de la viscosité en question, est grande.

VI.2.6 Influence de la tension superficielle de l'eau et tension interfaciale huile-eau

Dans certains cas, les eaux huileuses traitées par tambour peuvent contenir en plus de la phase hydrocarbure d'autres polluants qui, même à l'état de traces peuvent modifier sensiblement la tension superficielle de l'eau γ_w et la tension interfaciale γ_{ow} et par là le comportement du tambour. C'est notamment le cas des détergents des eaux de lavage qu'on retrouve souvent dans les effluents aqueux

Les tensioactifs ou détergents sont des molécules qui s'adsorbent préférentiellement à l'interface et qui abaissent l'énergie interfaciale. La plupart des agents tensioactifs doivent cette propriété à leur structure amphipolaire [56]. Ces substances sont classées en deux groupes : ioniques (anioniques, cationiques et amphotères) et non ioniques.

L'influence de ces tensioactifs a été étudiée en introduisant des quantités croissantes de détergent dans la phase aqueuse.

Dans un premier temps, nous avons étudié sur tambour en PVC l'influence du détergent anionique ISIS qui est largement utilisé dans notre pays ainsi que sa matière active le dodécylbenzène sulfonate de sodium.

Dans un deuxième temps, nous avons mené l'étude sur tambour PTFE avec un détergent cationique, le chlorure de N-Cetyl pyridinium -monohydraté C₂₁H₃₈ NCl H₂O.

VI.2.6.1 Determination des concentrations micellaires critiques (CMC) pour les trois détergents utilisés

La CMC a été déduite, pour les trois détergents, à partir des mesures d'abaissement de la tension superficielle

a/ ISIS

C'est une poudre de l'Entreprise Nationale Algerienne de Détergents (ENAD) de composition : Tensioactif anionique, phosphates, parfum...

Nous avons relevé l'evolution de γ_wen fonction de de la concentration de détergent ajoutée (figure n°58). On voit qu'avec ce détergent, la CMC est de l'ordre de 200 mg/l.

b/ Dodécylbenzène sulfonate de sodium DBS

C'est un tensio-actif anionique sulfoné de formule générale R-SO₃ Na' et qui constitue la matière première de détergent industriels. Le composé est un liquide visqueux de la firme ALDRICH (USA). Sa masse molaire est de 348,4751 et sa pureté de 98 %.

La courbe d'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en détergent est donnée par la figure n°59. La CMC s'élève à 9.10⁻⁴ mole/l soit 313,6 mg/l.

c/ Chlorure de N-Cétyl pyridinium-monohydraté.

Il s'agit d'une poudre de couleur blanche de la firme Merck.

L'évolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration de détergent ajouté est illustrée en figure n°60. On constate que la concentation micellaire critique (CMC) s'élève à 80 ppm.

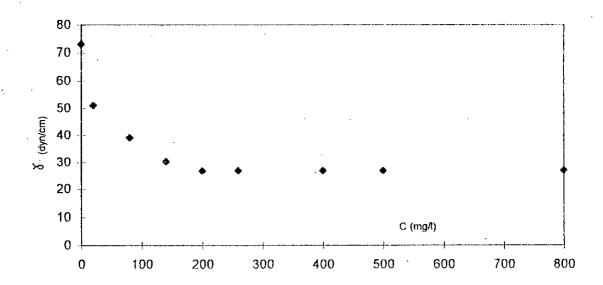


Fig. 58 : Evolution de la tension superficielle γ_w de l'eau en fonction de la concentration en detergent commercial de type « ISIS »

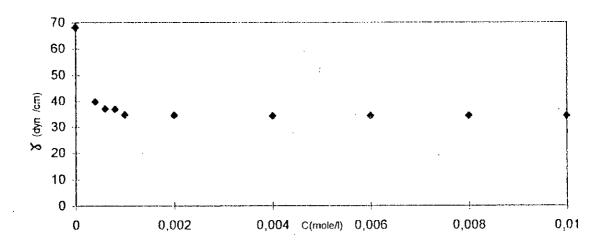


Fig. 59 : Evolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration en DBS .

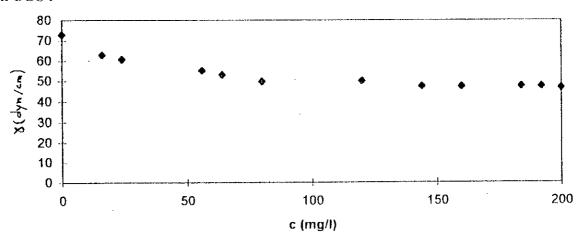


Fig. 60 : Evolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration en détergent cationique du type N-Cetyl pydidinium -monohydraté

VI.2.6.2 Essais relatifs au Comportement des 2 tambours en présence de détergent dans l'eau du bassin

Dans le but de voir l'effet de la tension interfaciale sur l'efficacité de la récupération, nous avons introduit des molécules de tensio actifs dans le bassin à diverses concentrations.

a/ Tambour à revêtement en PVC

Essai 1 : détergent ISIS

Dans cet essai, nous avons introduit dans la phase aqueuse une quantité d'un détergent du commerce (ISIS en poudre) en opérant dans les conditions suivantes.

Conditions opératoires:

Huile : purge de raffinerie n°2 Volume versé : 4000 ml Epaisseur du film : 1 cm

Profondeur d'immersion: 2,5 cm

Vitesse de rotation pendant la récuperation : 22tr/mn

Concentrations de detergent : C₁=0 mg/l

 $C_2=33,37 \text{ mg/l} = 16,69 \% \text{ CMC}$.

Les résultats de l'essai sont illustrés en figure nº61.

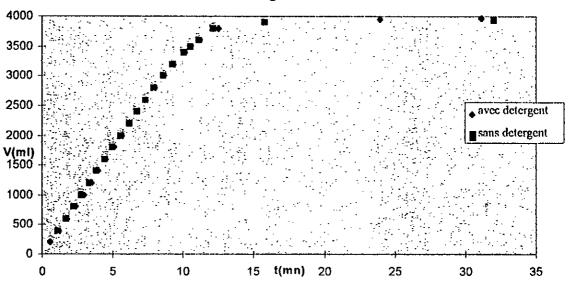


Fig. 61 : Influence de la présence d'un détergent sur l'épaisseur du film de purge entraîné par un tambour en PVC en fonction du temps .

On constate que le fonctionnement du tambour n'est pas modifié (pour la concentration choisie) par la présence de détergent et ce en considérant uniquement l'aspect productivité en huile. L'essai suivant concerne non seulement cet aspect mais également la sélectivité du tambour vis-à-vis des deux phases.

Essai 2: détergent DBS

Conditions opératoires:

Revêtement: PVC

Huile: purge de raffinerie Volume versé: 3000ml Epaisseur du film: 0,75 cm Profondeur d'immersion: 2,5 cm

Vitesse de rotation pendant la récupération: 25tr/mn

Concentration de détergent: C₀=0

 $C_1=5,75 \text{mg/l} = 1,83 \% \text{ CMC}$. $C_2==60,125 \text{mg/l} = 19,17 \% \text{ CMC}$ Les résultats obtenus sont illustrés en figure n°62.

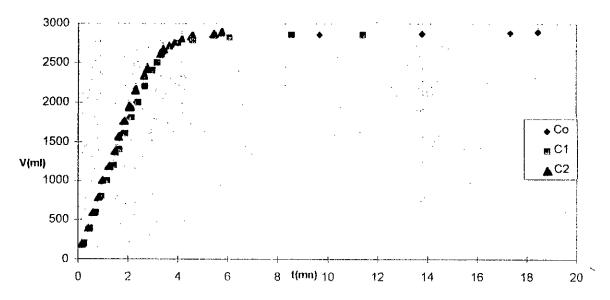


Fig. 62 : Comportement du tambour lors de la remontée de la nappe de détergent pour 3 concentrations différentes en détergent .

Il en résulte qu'aux concentrations étudiées, la présence de détergent n'a aucune influence sur le comportement du tambour. Bien qu'il soit clair que la productivité en huile est la même, il n'en est pas de même en ce qui concerne la sélectivité. En effet, alors que pour la concentration nulle en détergent les 3000 ml de purge versés dans le bassin sont remontées sans eau, les deux autres essais sont caractérisés par la présence d'eau dans les éprouvettes à partir de 2750 ml pour l'essai C_1 et encore plus tôt (à 1190 ml) pour l'essai C_2 (figure n°63).

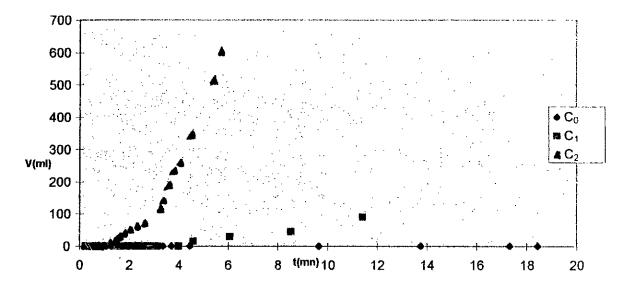


Fig. 63 : Remontée d'eau observée lors de la récupération de la nappe de purge pour les 3 concentrations en détergent .

b/ tambour à revôtement en PTFE

Détergent : Chlorure de N-Cetyl pyridinium-monohydraté.

Pour cet essai, les concentrations de détergent ajoutées à l'eau du bassin sont toutes en -deça de la valeur de la CMC trouvée.

Conditions opératoires :

Revêtement: PTFE

Huile: purge de raffinerie 1 Volume versé : 4500ml Epaisseur du film : 1,1cm Profondeur d'immersion : 2cm

Vitesse de rotation pendant le prélèvement : 15 tr/mn

Concentrations en détergent : $C_1 = 0$ mg/l

 $C_2 = 27 \text{mg/l} = 33,75 \% \text{ CMC}$ $C_3 = 54 \text{mg/l} = 67,5 \% \text{ CMC}$

Les résultats obtenus sont illustrés en figures n°64 et n°65.

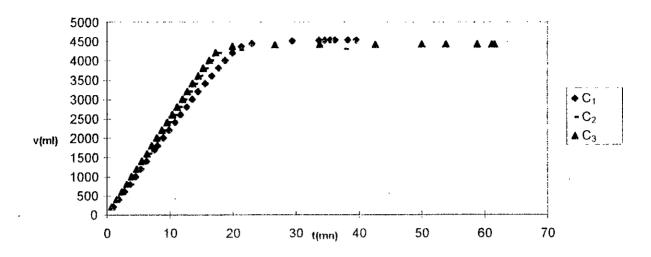


Fig. 64 : Influence de la présence de détergent sur l'efficacité de relevage du tambour.

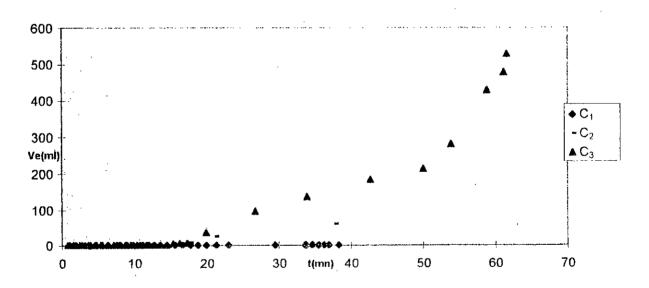


Fig. 65: Influence de la présence de détergent dans la remontée d'eau Ve : volume d'eau

En ce qui concerne la productivité en huile, la présence de détergent, aux concentrations utilisées, n'a montre aucune influence notable sur l'efficacité de relevage du tambour à revêtement en PTFE (figure n°64).

Pour l'essai sans détergent, la récupération de l'huile n'est pas accompagnée par une remontée d'eau. Cependant ce phénomène devient de plus en plus perceptible quand la concentration en détergent croit (figure n°65).

discussion:

La présence de détergent dans l'eau du bassin, en ce qui concerne le comportement des deux revêtements, du point de vue productivité en huile et en eau entraîne les effets suivants :

productivité en huile:

Le comportement du tambour n'est pas modifié par la présence de détergent. En effet, pour les concentrations de détergents étudiées, le tambour remonte la même quantité d'huile avec ou sans détergent et ce pour les deux types de revêtements.

productivité en eau :

La présence de détergent même pour les concentrations les plus faibles, 1,83 % par exemple (PVC, DBS) entraîne une remontée d'eau de plus en plus substantielle au fur et à mesure qu'augmente la concentration en détergent.

L'explication de ce phénomène réside dans le fait que les agents tensioactifs présents dans la solution s'adsorbent à l'interface en provoquant une diminution substantielle de la tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Comme conséquence de cet abaissement de la tension interfaciale, une solubilisation d'une partie de l'huile dans l'eau ou vice-versa a lieu à l'interface.

VI.2.6.3 Influence de la vitesse sur la remontée d'eau pour une concentration donnée en détergent :

L'essai suivant concerne l'étude de la remontée d'eau observée lors de la variation de la vitesse de rotation du tambour.

Conditions opératoires :

Revêtement: PVC

Huile : purge de raffinerie Volume versé : 3000ml

Profondeur d'immersion: 2,5 cm

Vitesses de rotation pendant le prélèvement : 20; 26 tr/mn.

Concentration en détergent (DBS): C₃= 240mg/l

Les résultats obtenus sont illustrés en figure n°66

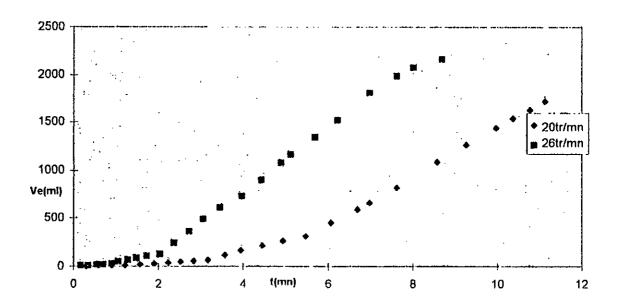


Fig. 66 : influence de la vitesse sur la remontée d'eau en présence de détergent (DBS)

Il s'avère d'après la figure n°66 que, pour la même concentration de détergent la vitesse a une importance certaine dans la remontée d'eau, comme cela était le cas pour la remontée en huile.

Ainsi la présence de détergent liée à une augmentation de la vitesse ne confère plus à ce dispositif la qualité de sélectivité entre les phases eau et huile et qu'à ce moment là il ne pourrait avoir qu'une fonction de pompage.

Chapitre VII : Comportement du tambour au cours de plusieurs séquences de pollution

VII. L. Buf de l'étude

Auparavant nous considerions uniquement le cas d'une seule séquence de pollution correspondant, par exemple, à un rejet de purge dans le bassin API de la raffinerie. La question qu'on pourrait se poser est quel serait le comportement de ce dispositif s'il est appelé à récupérer en continu une succession de nappes déversées à des temps différents?

Nous avons alors testé le dispositif lorsqu'il est appelé à fonctionner dans des conditions telles que l'arrivée des H C est épisodique et probablement imprévue.

Les essais consistent à étudier le comportement des deux tambours lors de deux séquences de pollution après conditionnement préalable, pendant 30 minutes dans la phase hydrocarbure. Chaque séquence de pollution est caractérisée par 2 étapes. Dans la première étape on récupère le film d'hydrocarbure d'épaisseur bien définie, puis durant la deuxième étape et après épuisement du film d'huile, on laisse le tambour en rotation, dans la phase aqueuse uniquement, pendant quelques heures.

Au bout de ce laps de temps, on traite une deuxième pollution de même nature (même coupe pétrolière et même volume) dans les mêmes conditions opératoires que lors de la séquence de pollution qui la précédait.

Nous présentons dans ce qui suit les comportements des deux revêtements lors de la récupération de la purge de raffinerie et ensuite avec du kérosène.

VII.2. Récupération de la purge

VII.2. 1. Etude des séquences de pollution avec le tambour à revêtement en PVC.

Conditions opératoires de l'essai:

Huile: purge de raffinerie n°2

Conditionnement dans la phase HC: 30 mn

Volume versé : 3000 ml Profondeur d'immersion : 2cm Vitesse de rotation : 25 tr/mn

Séquence de pollution 1

Au cours de cette première séquence de pollution le tambour a remonté la quasitotalité de la nappe sans présence notable d'eau (figure n°67).

Apres la récupération de cette première pollution de surface, on laisse tourner le tambour dans la phase aqueuse (en maintenant le racleur) durant un certain temps (6heures).

Ainsi, au bout de six heures de rotation dans la seule phase aqueuse, on observe une remontée régulière d'eau (figure n°68).

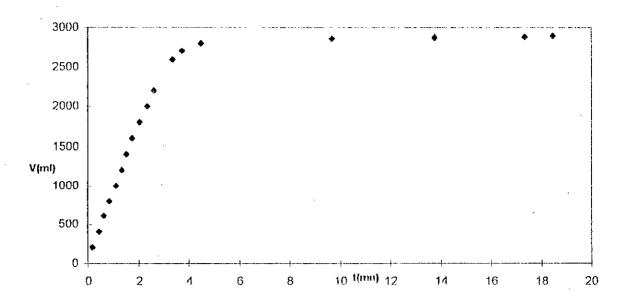


Fig. 67 : Comportement du tambour en PVC lors de la première séquence de pollution

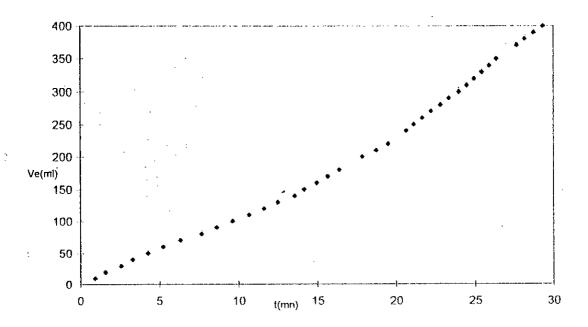


Fig. 68 : Remontée d'eau qui suit la récupération de la nappe de purge correspondant , à la première séquence de pollution

Séquence de pollution 2

De la même manière, on verse la même quantité d'hydrocarbure qu'il s'agira de récupérer à l'aide du tambour dans les conditions opératoires précédemment décrites. La phase hydrocarbure est remontée avec la même efficacité que lors de l'essai 1 (figure n° 69).

Et lors de la rotation, avec maintien du racleur, pendant 6 heures, le même phénomène de remontée d'eau est observé (figure n°70).

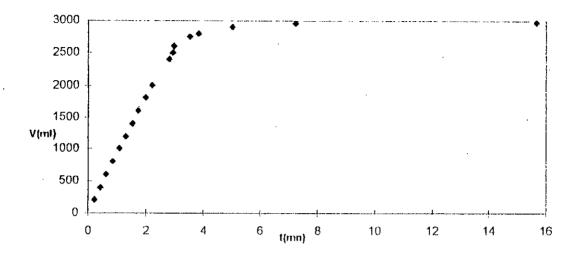


Fig. 69 : Remontée de la nappe correspondant à la séquence de pollution 2

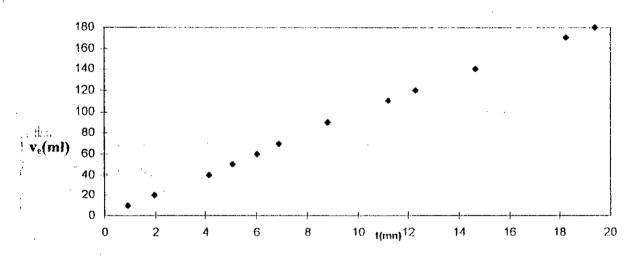


Fig. 70 : Remontée d'eau par le tambour après récupération de la nappe correspondant à la séquence de pollution 2

Le comportement du tambour lors des différentes phases étudiées peut être résumé par la figure n°71.

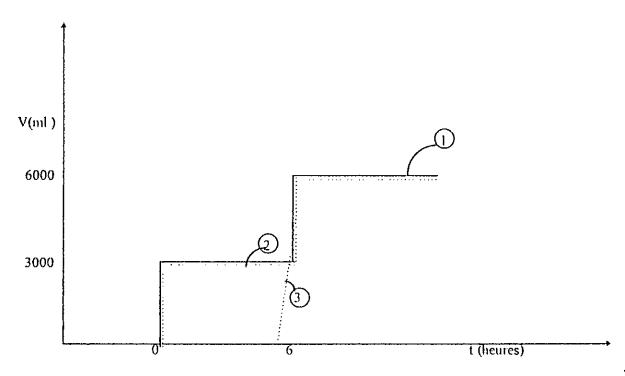


Fig. 71 : Comportement du tambour en PVC en fonction du temps lors de deux séquences de pollution

- 1- Volume de purge introduit sous forme de pollution de surface
- 2- Volume de purge récupéré
- 3- Début d'entraînement d'eau par le tambour

VII.2.2. Etude des séquences de pollution avec le tambour à revêtement en PTFE:

Conditions opératoires:

Huile : purge de raffinerie 1 Volume versé : 4400ml Epaisseur du film : 1,1cm Profondeur d'immersion : 2 cm

Vitesse de rotation pendant la récupération : 15 tr/mn

Les résultats obtenus montrent que, comme pour le revêtement en PVC, la première pollution est récupérée entièrement sans aucune remontée d'eau (figure n°72). La phase intermédiaire qui précède la deuxième pollution (rotation dans l'eau) d'une durée de 6 heures est caractérisée par une absence totale (contrairement au revêtement en PVC) de remontée d'eau, la deuxième nappe polluante (deuxième séquence de pollution) prélevée dans les mêmes conditions opératoires, est caractérisée par la même productivité en huile et une absence d'eau remontée (figure n°73). Il s'ensuit une autre phase de rotation dans l'eau pendant 6 heures, exempte également de remontée notable d'eau.

Un tel comportement est illustré en figure n°74.

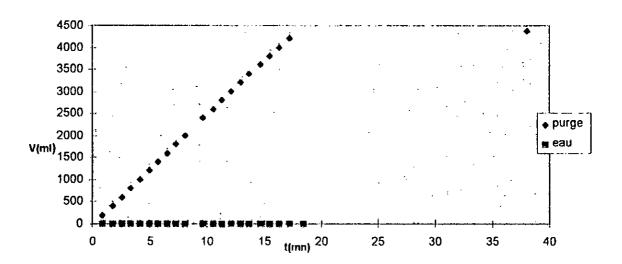


Fig. 72 : Comportement du tambour en PTFE lors de la récupération de la première nappe polluante

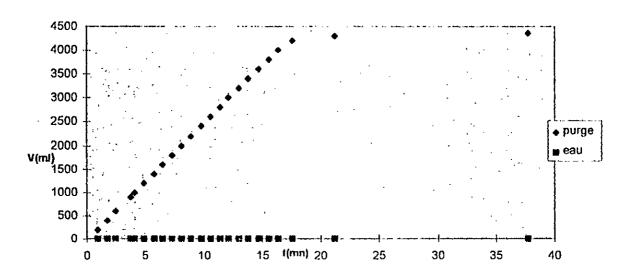


Fig. 73 : Comportement du tambour en PTFE lors de la récupération de la deuxième nappe polluante

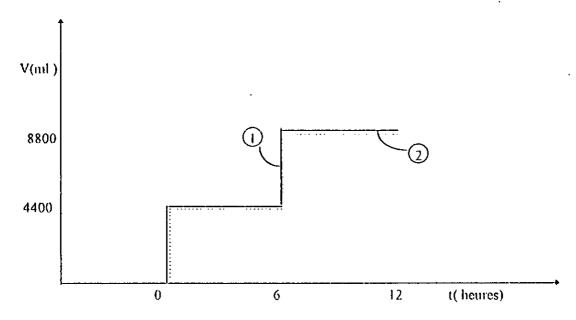


Fig. 74 : Comportement du tambour déshuileur PTFE en fonction du temps .

- 1- volume d'hydrocarbure (purge) introduit sous forme de pollution de surface
- 2- volume d'hydrocarbure récupéré

Ainsi les résultats obtenus sur la pollution à deux séquences et résumés en figures n°71 et n°74 montrent que :

- 1- Les deux tambours testés, en PVC et PTFE permettent de récupérer dans d'excellentes conditions la phase huile correspondant à la première pollution. Aucune différence de comportement n'est obtenue entre les deux matériaux.
- 2- En fin de récupération de cette première pollution, lorsque l'apport d'huile au niveau du setambour devient limitant du fait du cassage du film d'HC résiduel en nappes, les deux tambours qui voient leur fraction surfacique utile qui remonte l'HC diminuer rapidement lors de cette phase d'épuisement de la nappe, n'entraînent, par contre, aucune remontée d'eau. La fraction surfacique complémentaire est exempte d'eau.
 - 3-Lorsque toute l'huile a été récupérée, les tambours tournant, alors, dans une phase aqueuse, on peut distinguer deux types de comportement :
 - a) Le tambour en PVC ne remonte pas d'eau, immédiatement après la disparition de la phase polluante. Cependant, après quelques heures de fonctionnement, on constate une légère remontée de film d'eau en des zones préférentielles du tambour. Ce phénomène s'accentue au cours du temps et, après 6 heures de fonctionnement, l'ensemble de la surface du tambour remonte un film d'eau homogène, les volumes d'eau récupérés sont assez importants. En fait, après 6 heures de conditionnement à l'eau, le tambour en PVC est totalement mouillé par la phase aqueuse.
 - b) Le tambour en PTFE, après avoir récupéré totalement la phase HC, ne remonte pas d'eau, même après 6 heures de fonctionnement au sein de la phase aqueuse. Il s'avère, donc, très intéressant du point de vue industriel car il est très sélectif vis-à-vis des phases HC.

4- Après cette phase de conditionnement à l'eau durant 6 heures, la récupération de la deuxième pollution d'huile par les deux tambours se fait normalement. Les conditions de récupération de l'huile sont identiques à celles de la première pollution réalisée 6 heures avant. Durant cette phase de remontée de l'huile, aucune trace d'eau n'est remarquée.

VII.3 Récupération de la phase kérosène

Des essais de pollution par le kérosène sur plusieurs séquences de pollution ont été aussi menés sur les deux types de tambour.

VII. 3. 1 . Essais sur le comportement du tambour en PVC

Avant de procéder aux deux séquences de pollution, le tambour a été conditionné dans la phase kérosène pendant 30 minutes.

Conditions opératoires :

Coupe pétrolière utilisée : kérosène

Volume versée : 4000ml Profondeur d'immersion : 2cm

Vitesse de rotation pendant la récupération : 20 tr/mn.

Les essais relatifs aux deux séquences de pollution nous ont permis de vérifier que le tambour a un comportement identique, en ce qui concerne la productivité en huile (figure n°75)

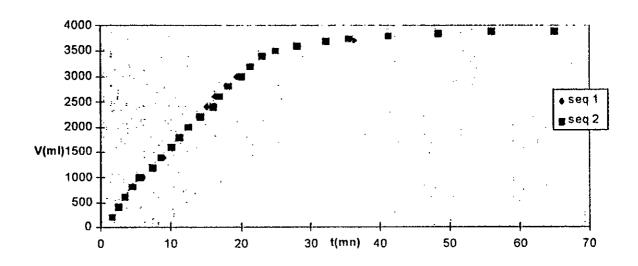


Fig. 75 : Volume d'huile récupérée en fonction du temps pour les 2 essais

De même que pour l'essai avec la purge, la rotation dans la phase aqueuse qui suit l'épuisement de la pollution de surface est accompagnée de remontées d'eau de plus en plus importantes.

Les différentes séquences de pollution sont schématisées en figure n°76.

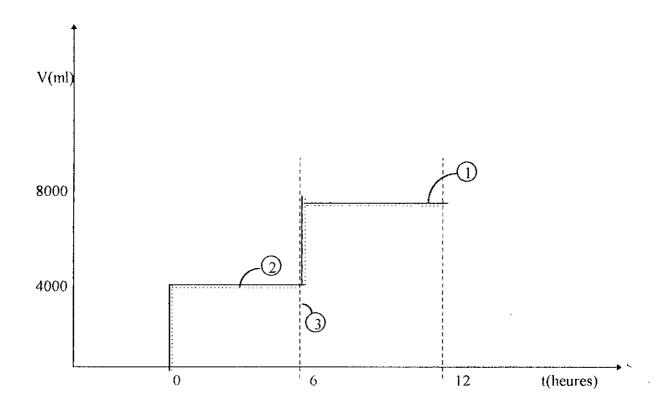


Fig. 76 : Comportement du tambour en PVC lors des 2 séquences de pollution

- 1- Volume de kérosène introduit sous forme de pollution de surface
- 2- Volume de kérosène récupéré
- 3- Volume d'eau entraîné

VII.3.2 Essais sur le comportement du tambour en PTFE avec le kérosène :

Apres conditionnement dans la phase kérosène pendant 30 minutes :

Conditions opératoires :

Huile: kérosène + rouge de cerol

Volume versé : 8000ml Epaisseur du film : 2 cm Profondeur d'immersion : 3cm

Vitesse de rotation pendant le prelevement : 20tr/mn

On constate que dans le cas de la phase kérosène, le tambour PTFE présente la même sélectivité et le même comportement (figures n°76 et n°77) que ceux observés avec la purge de raffinerie. Le tambour PTFE est non mouillable par l'eau.

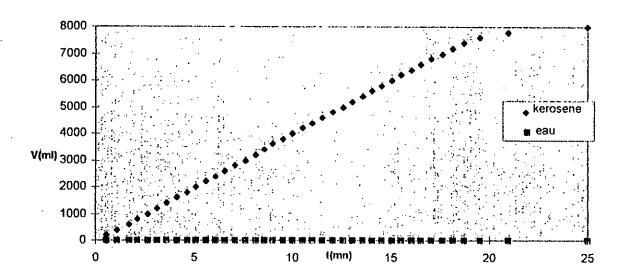


Fig. 77: Volume d'eau et d'huile remontés pour la première pollution en fonction du temps .

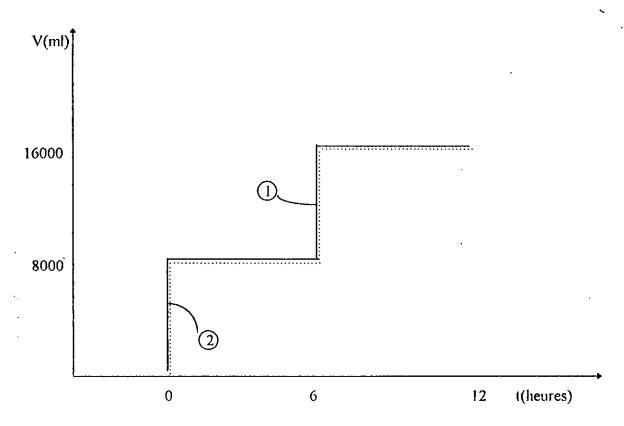


Fig. 78 : Comportement du tambour déshuileur en PTFE en fonction du temps

1-volume de kérosène introduit sous forme de pollution de surface

2-volume de kérosène récupéré

VII. 3. 3 Analyse des phénomènes observés.

VII.3.3.1 Analyse du comportement du tambour en PVC

Avec l'exemple du kérosène, nous essayerons d'expliquer les phénomenes observés par l'étude et la comparaison des travaux d'adhésion mis en jeu tel que precisé dans le chapitre V. Le tambour est d'abord conditionné dans la phase hydrocarbure, puis traverse l'interface huile/eau avant de tourner uniquement dans la phase eau et ce, après épuisement de la nappe d'huile. C'est cette succession d'étapes qui sera considérée dans cette étude.

a/ tambour « vierge » conditionné, avant immersion dans l'eau, dans la phase H.C.

Le tambour en PVC a une tension critique de mouillage de 39 dyn/cm, supérieure à celle du kérosène (γ_L=25,5 dyn/cm). On observe, expérimentalement, un étalement total du kérosène à la surface du tambour.

Conformément à la relation de Young, on a dans ce cas un système hors équilibre et le travail d'adhésion du kérosène est supérieur à 2 fois sa tension superficielle [29,46]. En effet, un liquide L placé à la surface d'un substrat S ne s'étale à la surface de ce substrat que si l'attraction entre les molécules L-S est superieure à l'attraction L-L, c'est-à-dire que l'adhesion du liquide au substrat est plus grande que sa cohesion [38]:

$$W_{adhso} > 2 \times 25,5 = 51 \text{ erg/cm}^2$$

b/ tambour en fonctionnement

Lorsque le tambour est ensuite immergé dans l'eau, on ne constate expérimentalement aucune modification dans son comportement, il remonte toujours une quantité égale de kérosène. Le film de kérosène formé, au niveau de l'interface kérosène-air, reste fixé à la surface du tambour au sein de la phase aqueuse. Aucune modification de comportement n'apparaît donc au niveau de l'interface HC-eau ($\gamma_{\rm OW}$ =34,5 dyn/cm). Ce comportement du tambour est dans ce cas normal d'un point de vue thermodynamique. En effet, l'angle de contact d'une goutte de kérosène observée à l'équilibre vis-à-vis du PVC en présence d'eau est $\theta_{\rm ow}$ =26° (figure n°79) [29,46]. On peut, donc, tirer les valeurs respectives des travaux d'adhésion du kérosène et de l'eau à la surface du PVC.

$$W_{adh(so)n} = 34.5 (1+\cos 26^{\circ}) = 65.51 \text{ erg/cm}^2$$

$$W_{\text{ndh(sw)o}}=34.5 (1+\cos 154^{\circ})=3.49 \text{ erg/cm}^2$$

On constate, dans ce cas, que le travail d'adhésion de l'eau est très faible. Il ne peut ,donc, y avoir déplacement du film de kérosène par l'eau.

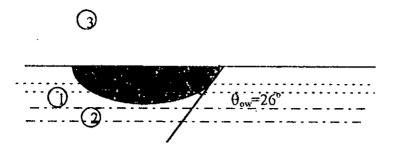


Fig. 79 : Configuration équilibre d'une goutte de kérosène 1 au contact d'une surface de chlorure de polyvinyle 3 en présence d'eau 2 [46].

c/ tambour conditionné dans l'eau avant récupération d'une phase HC.

Le tambour commence à être conditionné dans l'eau, juste après la récupération totale du film de kérosène correspondant à la première pollution.

Comme on l'a précédemment décrit, le tambour en PVC n'est pas mouillé par l'eau immédiatement après la récupération de la première pollution.

Ce phénomène de non mouillabilité s'explique par l'existence d'un film résiduel de kérosène très fin fortement fixé qui évite toute remontée d'eau.

Cependant, après un temps de fonctionnement dans l'eau (quelques heures), ce film résiduel tend à disparaître graduellement et la mouillabilité à l'eau du tambour en PVC tend à s'accentuer. En effet, le travail des forces polaires déterminé selon la méthode de Hamilton [46] donne pour le PVC une valeur de 62,6 erg/cm².

Ces valeurs non négligeables des interactions polaires expliquent sans doute les remontées d'eau qui commencent à apparaître après disparition du film résiduel de kérosène et expliquent le fait qu'après quelques heures de conditionnement à l'eau, le tambour est totalement mouillé et remonte des quantités très élevées d'eau.

Lors de la deuxième séquence de pollution par le kérosène, on observe, aussitôt, l'arrêt de la remontée d'eau par le tambour en PVC et la formation d'un film de kérosène.

Ce déplacement est normal d'un point de vue thermodynamique si l'on compare les travaux d'adhésion de l'eau et de la phase kérosène à la surface du tambour. Il existe, en effet, un rapport de 19 entre ces travaux d'adhésion.

VII.3.3.2 Analyse du comportement du tambour en PTFE

a/ Tambour « vierge » conditionné, avant immersion dans l'eau, dans la phase hydrocarbure.

Le tambour en dérivé fluorocarboné a une tension critique de mouillage très faible de 17,4 dyn/cm, donc plus faible que la tension superficielle du kérosène. Une goutte de kérosène posée sur la surface de ce matériau donne un angle de contact non nul égal à θ_o = 34 ° (figure n° 80) [46]. Le travail d'adhésion, dans ce cas, est donc égal à :

$$W_{adh (so)} = 25.5 (1 + \cos 34^{\circ}) = 46.64 \text{ erg/cm}^2$$

Ce travail d'adhésion relativement élevé permet au film de kérosène de bien adhérer à la surface du tambour.

b/ Tambour en fonctionnement.

Lorsque le tambour est ensuite inimergé dans l'eau, aucune modification sensible du film de kérosène n'est observée au niveau de l'interface HC-Eau. Ce comportement, au niveau de l'interface HC-Eau, est dans ce cas normal, d'un point de vue thermodynamique. En effet, l'angle de contact d'une goutte de kérosène observée à la surface du dérivé fluorocarboné en présence d'eau est de 0_{ov} = 47° (figure n°81) [46].

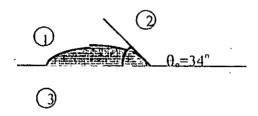


Fig. 80 : Configuration équilibre d'une goutte de kérosène 1 au contact d'une surface de dérivé fluorocarboné 3 en présence d'air 2 [46]

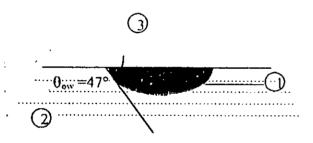


Fig. 81 : Configuration équilibre d'une goutte de kérosène 1 au contact d'une surface de dérivé fluorocarboné 3 en présence d'eau 2 [46]

On peut en tirer les valeurs de travaux d'adhésion du kérosène et de l'eau à la surface du tambour :

$$W_{adh(so)w} = 34.5(1+\cos 47^{\circ}) = 58.03 \text{ erg/cm}^2$$

 $W_{adh(sw)o} = 34.5(1+\cos 133^{\circ}) = 10.97 \text{ erg/cm}^2$

On constate, dans ce cas, que le travail d'adhésion du kérosène est 5,3 fois plus important que celui de l'eau. Il ne peut donc y avoir déplacement du kérosène par l'eau.

c/ Tambour conditionné dans l'eau avant récupération d'une phase II C.

Le tambour commence à être conditionné avec l'eau, juste après récupération totale du film de kérosène correspondant à la première pollution.

Comme on l'a précédemment décrit, malgré une rotation du tambour dans l'eau durant 6 heures, ce dernier ne remonte pratiquement pas d'eau.

Ce phénomène de non mouillabilité peut être expliqué par le fait que le travail d'adhésion dû aux forces polaires déterminé selon la méthode de Hamilton [46] est très faible. La valeur de 0,82 erg/cm² est 72 fois plus faible que celle du PVC. Cette valeur négligeable du travail d'adhésion due aux forces polaires explique la non mouillabilité du tambour en PTFE.

Lors de la deuxième séquence de pollution par le kérosène, on observe, aussitôt, une remontée parfaite de kérosène. Comme le tambour n'est pas mouillé par l'eau durant la phase de conditionnement dans la phase aqueuse, son comportement vis-à-vis de la deuxième pollution est donc identique à celui observé lors de la première pollution.

En conclusion, ces essais montrent 2 types de comportements limites relatifs aux matières plastiques; celles-ci peuvent être classées en 2 groupes :

- Les matières plastiques courantes, d'énergie de surface correspondant à des tensions critiques de mouillage supérieures à 30 dyn/cm, qui permettent de récupérer correctement une phase huile à la surface de l'eau, même lors de pollutions séquentielles. Cependant, après un contact prolongé avec une phase aqueuse, ces tambours remontent des quantités d'eau importantes. Ces tambours ne seront, en fait, adaptés qu'à des utilisations spécifiques où les remontées d'eau, inévitables, lors d'un fonctionnement en continu, ne sont pas gênantes pour l'industriel concerné. Ils seront, par exemple, adaptés à des fonctionnements séquentiels contrôlés par un opérateur.
- Par contre, les matériaux plastiques de très faible énergie de surface, pour lesquels la tension critique de mouillage est inférieure à 20 dyne/cm, s'avèrent très sélectifs des phases H C et ne remontent pas d'eau.

Ils constituent, donc, des matériaux de choix pour la réalisation de tambours déshuileurs, indépendamment de leurs conditions d'utilisation (continus ou discontinus). Ils se prêtent, donc, à des fonctionnements entièrement autonomes.

Chapitre VIII: Estimation de la pollution résiduelle

L'estimation de la pollution résiduelle est intéressante sous deux aspects: l'aspect environnemental et le bilan d'écrémage. En effet, la détermination des taux d'HC restant dans la masse d'eau, après prélèvement de la nappe polluante par le tambour, nous renseigne d'abord sur la quantité de polluant susceptible d'être rejetée dans le milieu extérieur et dans un deuxième temps, nous permet de dresser un bilan de l'activité de notre dispositif d'écrémage.

Au cours des essais suivants, nous effectuons des échantillonnages dans toute la masse d'eau, immédiatement après la récupération de la nappe polluante par le tambour déshuileur. L'étude porte sur une pollution par deux types d'IIC, le gas-oil et le pétrole brut. La détermination des teneurs en HC est effectuée par la méthode IR [49,50].

VIII.1 Pollution résiduelle

a/ polluant étudié : Gas-oil

Avec cette coupe pétrolière, nous avons procède à deux essais A et B de récupération de la nappe polluante représentés en figures n°82 et n°83. Pour la mesure de la pollution résiduelle, dans l'essai A, un échantillon E₁ de 500 ml a été prélevé, tandis que pour l'essai B, nous avons effectué un prélèvement E₂ de 800ml. A chaque échantillon d'eau polluée, on ajoute, après acidification à pH=5 avec HCl, un volume de 50 ml de CCl₄ (PANREAC). Après agitation durant 15 mn et décantation de même période, suivies de passage sur papier filtre avec Na₂SO₄, on élue un volume de 20 ml sur colonne garni d'agent adsorbant (Florisil). L'élution est poursuivi jusqu'à obtention d'un volume de 50 ml. La lecture de l'absorbance en IR s'est faite à la fréquence de 2925 cm⁻¹, à l'aide de l'appareil IR à transformée de Fourier Nicolet Magna Ir 560 spectrometer.

La courbe d'étalonnage représentant la variation de l'absorbance en fonction des concentrations de gas-oil dans le CCl₄ est donnée en AnnexeHI

Conditions opératoires des essais A et B :

Revêtement:PVC

Huile: Gas-oil (d=0,834) Volume versé: 3000 ml

Conditionnement dans phase hydrocarbure: 15 mn

Epaisseur: 1,5 cm

Profondeur d'immersion: 2,5

Vitesse de rotation pendant la récupération : 22 tr / mn

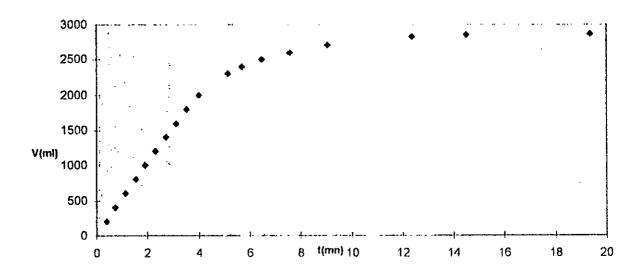


Fig. 82 : Récupération de la nappe de gas-oil pour l'essai A

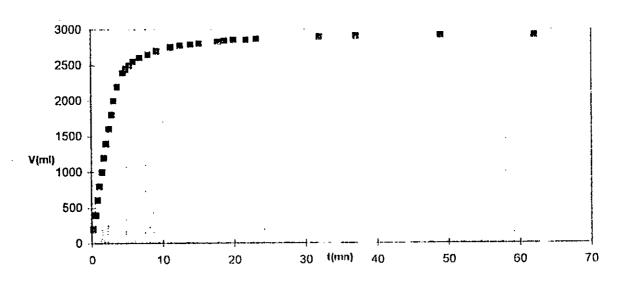


Fig. 83: Récupèration de la nappe de gas-oil pour l'essai B

Les teneurs résiduelles en gas-oil ainsi déterminées sur les deux prélèvements E_1 et E_2 s'élèvent respectivement à 13,6 et 45 mg/l d'eau.

b / Polluant étudié: le pétrole brut

La détermination de la pollution résiduelle au cours de l'essai suivant a lieu sur du brut. Apres la récupération de la nappe de brut (figure n°84), nous avons procédé de la même manière que pour le gas-oil.

La courbe d'étalonnage est donnée en Annexe IV.

Les conditions opératoires de l'essai sont :

Revêtement : PVC Volume versé : 2000 ml Epaisseur du film : 0,5 cm Profondeur d'immersion : 1 cm

Vitesse de rotation pendant le prélèvement : 21 tr/mn

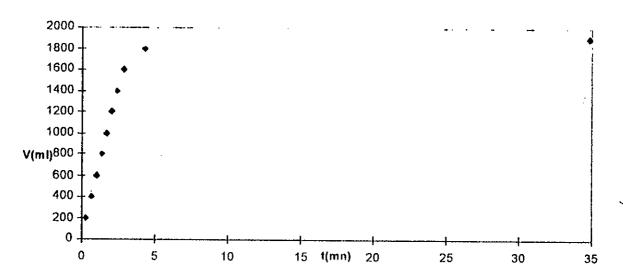


Fig. 84 : Récupération de la nappe de brut

La teneur résiduelle en pétrole brut déterminée au terme de cet essai est égale à 150 mg/l

L'ensemble des résultats obtenus sur l'étude de la pollution résiduelle sont résumés en tableau n°11.

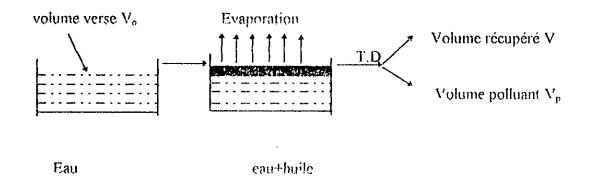
Tableau 11 : Hydrocarbures totaux estimés dans la masse d'eau après récupération de la nappe d'huile par le dispositif à tambour en PVC.

polluant	teneurs en hydrocarbures (mg/l)			
gas of the Asia	13,6	. ,	 4 (4,114	
	45			
britis in the same	150			

Il en ressort que les pollutions résiduelles sont très faibles et qu'elles confèrent au dispositif une vocation d'épuration intéressante. En effet, dans l'optique d'une utilisation en raffinerie, ces concentrations seraient abaissées de manière substantielle, dés la sortie du bassin de décantation, tout d'abord par élimination de la pollution émulsionnée à l'aide des filtres à foin (ou coalesceurs) et ensuite par dilution avec les eaux non huileuses.

VIII.2 Bilan de l'écrémage

Le bilan de l'écrémage résultant de l'activité du tambour s'énonce :



Vo=V+Vp+Vr

T.D : Tambour déshuileur.

Vo : Volume d'huile versé, introduit sous forme de pollution de surface.

Volume d'huile récupéré par le tambour déshuileur.

Vp: Volume de polluant (pollution résiduelle mesurée)

Vr : Volume restant; c'est la quantité d'huile correspondant à différents paramètres tels que la volatilité des fractions les plus légères, aux erreurs de manipulation et surtout à une fraction de la nappe qui reste adhérée le long du pourtour du bassin.

a/ bilan de l'écrémage pour le gas-oil

Essni A:

Pour un volume V_0 verse dans le bassin de 3000 ml, le volume V récupéré par écrémage est 2870 ml, tandis que la pollution résiduelle s'élève à 13,6 mg/l d'eau du bassin (tableau n°11). Cette concentration correspond à une quantité d'huile restante dans l'eau du bassin (volume d'eau total ± 321) égale à 0,435 g correspondant à un volume de gasoil (d = 0,834) résiduel égal à 0,5 ml (V_0). On a donc :

$$\begin{split} &V_0\text{=}3000 \text{ ml} \\ &V\text{=}2870 \text{ ml}\text{=}95,67 \% \text{ } V_0 \\ &V_P\text{=}0.5\text{ml}\text{=}0.017 \% V_0 \\ &V_R\text{=}3000\text{-}2870\text{-}0.5\text{-}129,5 \text{ ml}\text{=}4,32 \% V_0 \end{split}$$

Essai B:

La pollution résiduelle (tableau n°11) s'élève à 45 mg/l, on trouve alors V_p=1,73 ml. Le volume V écrémé par le tambour vaut 2924 ml. On a donc :

b/ bilan de écrémage pour le pétrole brut

Pour un volume V_0 versé dans le bassin de 2000 ml, le volume V récupéré par écrémage est 1900 ml, tandis que la pollution résiduelle s'élève à 150 mg/l d'eau du bassin (tableau n°11). Cette concentration correspond à un volume de brut (d =0,8) résiduel égal à 6 ml (V_P). On a donc :

$$V_0$$
=2000 ml
 V =1900 ml =95 % V_0
 V_P = 6 ml = 0.3 % V_0
 V_R =94 ml = 4.7 % V_0

Au terme de cette étude sur le bilan, les figures n°85, 86 et n°87 illustrent en pourcentage du volume versé dans le bassin V_n les différents volumes trouvés, tandis que le tableau n°12 résume les valeurs pour chaque pollution de surface étudiée.

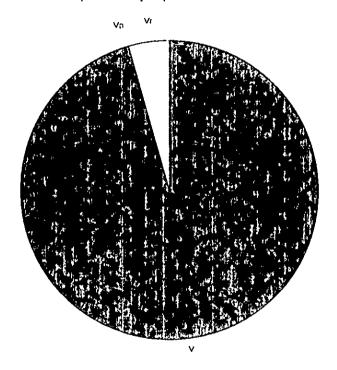


Fig. 85: Répartition des différents volumes après récupèration de la phase gas-oil, essai A

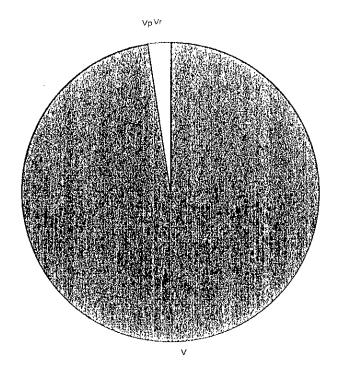


Fig. 86 : Répartition des différents volumes après récupèration de la phase gas-oil, essai B

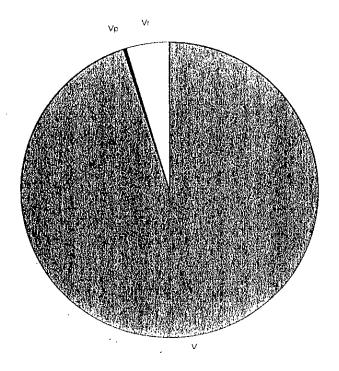


Fig. 87 : Répartition des différents volumes après récupèration de la phase pétrole brut

Tableau 12 : Teneurs résiduelles de gas-oil et de pétrole brut après récupération du film d'huile par tambour PVC.

huile	volume initial du film d'huile V_0 (mł)	pollution résiduelle (mg/l)		taux de pollution résiduelle (%)		
Essai A	3000	13,6	bassin V_P (ml) 0,5	0,02		
gas-oil g		7	, i			
		*		1∰ ¶) 7g		
, Essai B	3000	45 ,	1,73	0,061		
petrole brut	2000	150	6	0,3		

On conclut de ces essais que pour les cas étudiés le volume de polluant résiduel constitue au maximum 0,3 % du volume global de la nappe d'huile.

En ce qui concerne l'aspect économique découlant de l'activité d'écrémage, il est bien mis en évidence par les volumes récupérés V, donc valorisables, qui sont au minimum égaux à 95 % de la charge polluante.

Chapitre IX: Observations et perspectives

1X.1 Phénomènes observés lors de la récupération d'un film d'huile

Les différents essais réalisés sur les deux types de tambour, PVC et PTFE, et avec les diverses coupes pétrolières, notamment les purges de la raffinerie de Sidi-Arcine, nous ont permis de faire certaines constatations sur le comportement du tambour en présence d'un film d'huile flottante.

En effet, la récupération du film d'huile par le tambour provoque la mise en mouvement de ce film et il en résulte une série de courants qui s'installent dans le film d'huile et que l'on peut décomposer en (figure n°88):

a/ Un entraînement de la nappe vers la face avant du tambour. Loin du tambour, la nappe d'huile est entraînée vers la face avant de ce dernier pour remplacer l'huile recupérée au niveau du tambour.

b/ Un rejet de la nappe d'huile par la face arrière du tambour. Une partie de l'huile remontée par la surface du tambour retombe et est entraînée loin du tambour.

Ces diverses circulations sont schématisées en figure n°89.

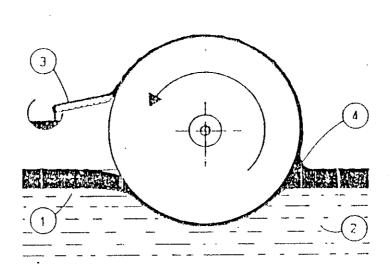


Fig. 88 : Entraînement du film d'huile au niveau de la face avant du tambour et rejet de la nappe au niveau de la face arriere.

1- Nappe d'huile ; 2-Eau; 3- Dispositif de raclage, 4- Zone de retombée du film d'huile entrainé.

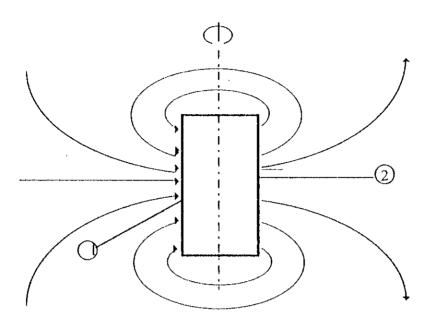


Fig. 89 : Schématisation de la circulation de l'huile à proximité du tambour

- 1. Face avant du tambour
- 2. Face arrière du tambour

Ce mouvement d'huile vers le tambour est dû essentiellement aux forces de tension superficielle de l'huile et dans une moindre mesure aux forces de gravité [29,46].

L'apport en HC vers le tambour est limité par trois types de phénomènes :

a/ Une faible épaisseur du film provoque des ruptures du film d'huile

b/ La présence des parois du bassin, qui freinent la circulation de l'huile, à la surface de l'eau et contraint le bon approvisionnement en huile du tambour.

c/ Une viscosité importante de l'huile qui ralentit l'écoulement de l'huile vers le tambour.

Au moment où l'apport en hydrocarbures ne peut compenser la quantité d'huile relevée par le tambour, des ruptures du film d'huile à la surface de l'eau sont constatées et des zones sans huile se forment à la surface du bassin, ce qui perturbe le fonctionnement du tambour par apparition de zones non productives à sa surface (figure n°90). La productivité du tambour est ainsi d'autant plus diminuée que ce phénomène tend à s'accentuer en fonction du temps (figure n°91).

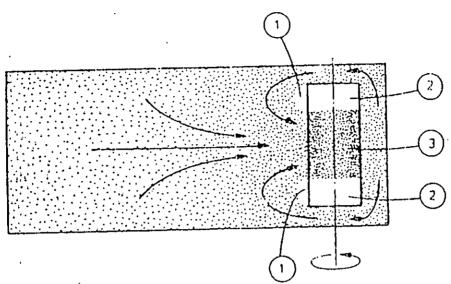


Fig. 90 : Schematisation de la phase preliminaire de formation de zones sans huile à proximité de la face avant d'un tambour.

- 1/i Zones sans huile
- 2, Surfaces du tambour non productives.
- 3. Surface du tambour productive.

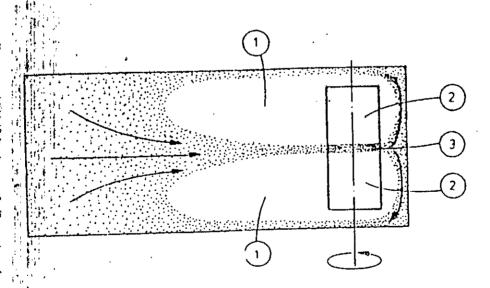


Fig. 91: Schematisation de la phase d'accentuation de la formation de zones sans huile

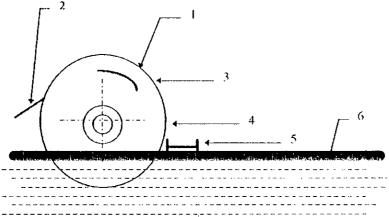
- L. Zones sans huile.
- 2. Surfaces du tambour non productives.
- 3. Surface du tambour productive.

IX.2 Recommandations

De toute évidence, le tambour oléophile à surface lisse et revêtement en matières plastiques (PVC et PTFE) s'avère être un écrémeur performant dans le prélèvement de nappes d'huile. Il nécessite néanmoins quelques perfectionnements; on peut citer :

- L'installation, au niveau du racleur d'une vis d'archimede qui aurait son utilité lors de la récupération de phases HC très visqueuses. Cette difficulté a été observée lors d'un essai de récupération d'une huile pour moteur automobile.
- L'installation d'une goulotte de collecte de la « traînée » à l'arrière du tambour (figure n°92). Une étude comparative, du point de vue rendement, avec notre tambour serait instructive quant à la détermination de la quantité d'huile qui échappe au raclage.

Il est à rappeler que Christodoulou et coll, ont étudié le cas de cette « traînée » à l'arrière du disque déshuileur [30] et il serait utile d'étudier ce phénomène dans le cas d'un tambour déshuileur.



- 1-Tambour
- 2-Racleur
- 3-Film d'huile récupéré par le racleur
- 4-Trainée (tail)
- 5-Goulotte de récupération de la traînée
- 6-Nappe d'huile flottante sur le bassin (à récupérer)

Fig. 92 : Schéma proposé pour tambour avec dispositif de collecte de la traînée qui échappe au raclage.

• par ailleurs, il serait intéressant d'étudier, toujours à l'aide d'un tambour, le cas d'un autre type de surface : tambour recouvert de mousse. Une étude entamée au departement Genie des Procédés Industriels (INSA Toulouse) nous a donné des résultats encourageants quant à l'efficacité de relevage de l'huile.

Le tambour, en acier, est entouré d'une plaque de mousse dont les pores ont été recouverts, par pulvérisation, de PTFE (figure n°93).

Coupe transversale Légende : 1-Tambour 2-mousse 3-tige de compression de la mousse 4-Ressort 5-Goulotte de réception 6-Film d'huile 7-Fixation du ressort 8-Bassin (6) <u>(7)</u> (3) $(\dot{7})$: 4) ()ထထက္ထထထ

Vue de haut

Fig. 93 : Schéma du tambour à mousse proposé

 ∞

Conditions opératoires

Huile : kérosène coloré par du rouge de cerol

Volume versé : 6100 ml Epaisseur du film : 1,5 cm

Durée de rotation dans la phase HC: 30 mn

Profondeur d'immersion : 2,5 cm

Vitesse de rotation pendant le prélèvement : 10 tr/mn

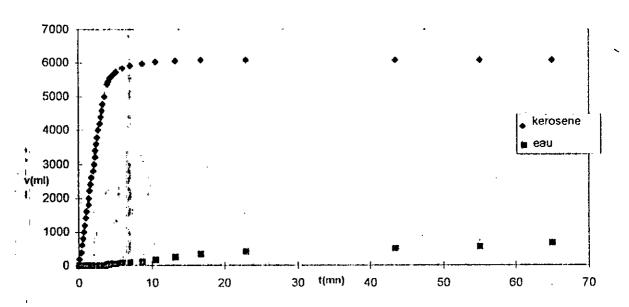


Fig. 94 : Comportement du tambour recouvert de mousse lors de la récupération de la phase kérosène

Ainsi que le montre la figure n°94, la productivité en huile, avec 5000 ml remontés en 3 mn 30 s, est très intéressante. A titre de comparaison, un tambour PTFE a, dans les mêmes conditions operatoires, récupéré la même quantité d'huile en 49 mn. Cependant, la remontée en eau est assez importante (pour la récupération du volume d'huile versé il y'a eu la remontée, fort gênante, de 654 ml d'eau).

Aussi des études plus approfondies sur ce type de tambour méritent d'être entreprises.

IX.3 Insertion du dispositif à tambour oléophile dans le process de déshuilage au niveau du bassin de décantation de la raffinerie.

La principale application de ce dispositif en raffinerie consiste en la récupération des hydrocarbures décantés à la surface des bassins de séparation. API, dans lesquels il remplace plus efficacement les écrémeurs manuels. Ceux-ci sont assez efficaces mais peu spécifiques car en moyenne le mélange récupéré (slop) contient plus de 90 % d'eau. Ceci est important du point de vue énergétique car les bacs de slops sont chauffés à 50°C pour une meilleure séparation de la phase huile.

De plus, grâce à la marche continue du tambour, le temps de séjour moyen des hydrocarbures devient moindre, ce qui diminue les pertes, par évaporation, des hydrocarbures les plus volatils et, de fait, les nuisances qu'ils engendrent.

Pour améliorer l'efficacité du traitement des caux résiduaires et la récupération des purges de la raffinerie de Sidi-Arcine, nous proposons la chaîne de traitement illustrée en figure n°95.

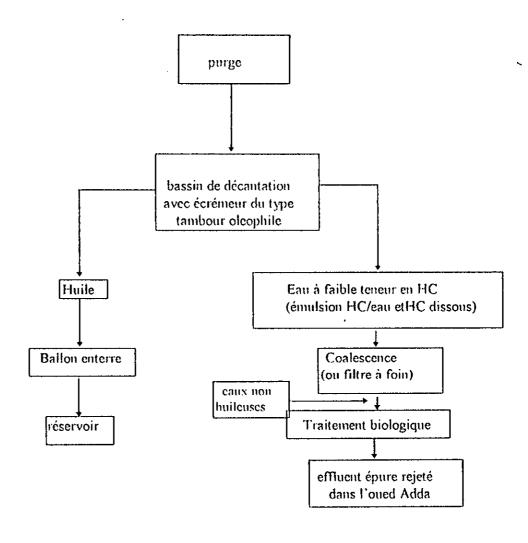


Fig. 95 : Chaîne de traitement proposée

Le schéma du process proposé est présenté en figure 96 :

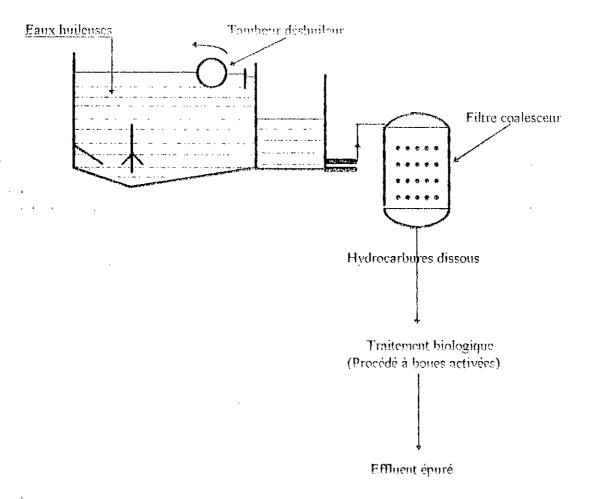


Fig. 96 : Process proposé

Ce process de déshuilage qui permet la séparation HC/eau et l'élimination des HC dissous comprend les étapes suivantes :

- 1. Décanteur : Ce décanteur, dimensionné selon la norme American Petrolium Institute (API) permet au minimum, la rétention des gouttelettes d'huile d'un diamètre supérieur : ou égal à 150 microns [5,57]
- 2. Tambour : Cette opération d'écrémage permet de fixer sélectivement les HC qui sont ensuite récupérés par un racleur fixe. Les huiles sont dirigées, par la suite, vers un ballon enterre et enfin stockées dans un réservoir.
- 3. Coalescence L'énulsion restante traverse un lit de résines oléophiles. Cette étape permet la coalescence des gouttelettes d'HC J 5.57 J. Lorsque le lit est saturé par les HC, il est lavé à l'air et à l'eau. Les eaux de lavage sont recyclées en tête du décanteur API.
- 4. Enfin les HC dissous sont éliminés par un procédé d'épuration biologique tel que le procédé à houes activées 15.57].

conclusion

L'analyse des eaux residuaires de la raffinerie de Sidi-Arcine a montré que l'effluent rejeté est riche en hydrocarbures et que la norme de rejet est souvent dépassée. Le traitement des eaux huileuses mis en place à la raffinerie n'est pas suffisammant performant. A partir de ce constat, nous avons developpé en laboratoire un écrémeur du type tambour oléophile susceptible de donner un meilleur rendement de dépollution.

L'étude sur la dépollution, par tambour déshuileur, des nappes d'huiles flottant sur les plans d'eau est abordée sous plusieurs aspects. Les principaux points étudiés sont le comportement du tambour et son efficacité de récupération sur diverses coupes pétrolières, en particulier les huiles du bassin de décantation de la raffinerie de Sidi-Arcine, ainsi que l'influence de paramètres tels que la nature du revêtement du tambour, sa vitesse de rotation, sa profondeur d'immersion et la viscosité de l'huile.

Les résultats obtenus montrent que les tambours en PVC ou en PTFE présentent une réelle efficacité dans la récupération des HC. Le taux de rendement est en général supérieur à 95 %. La remontée d'eau ne devient significative que si la vitesse de rotation du tambour est élevée (plus de 30 tr/mn). On note par ailleurs que la profondeur d'immersion ne joue pas un rôle notable.

L'influence de la viscosité a pu être mise en évidence par des essais sur trois huiles. La productivité croit avec la viscosité.

La présence de tensioactif exerce un effet négatif sur l'épuration, en ce sens que des teneurs assez élevées en tensioactifs favorisent fortement les remontées d'eau. Ce qui confère au tambour un caractère de pompage avec absence de sélectivité entre les phases huile et eau.

Dans le cas de pollutions séquentielles, on constate que le tambour PVC exerce une certaine remontée d'eau lorsqu'il tourne à vide pendant quelques heures entre deux séquences de pollution. Cette remontée d'eau est inexistante dans le cas du tambour PTFE.

L'efficacité du tambour du point de vue environnemental est mise en évidence par les faibles taux de pollution résiduelle, surtout dans l'optique d'une élimination de la pollution émulsionnée par filtre (ou coalesceur) et, ensuite, de leur dilution par les différentes eaux non huileuses émanant des diverses activités de la raffinerie. Toujours de ce point de vue, la rapidité d'écrémage des purges (contrairement au procédé actuel) par le dispositif étudié réduirait la volatilisation des fractions les plus légères qui induit, en plus d'une perte de matière, une pollution atmosphérique du site.

Enfin et au vu des performances du tambour déshuileur nous avons recommandé un schéma de traitement des eaux huileuses de la raffinerie de Sidi-Arcine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1-J.R.Vaillant « Perfectionnements et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires » Eyrolles, Paris, 1974.
- 2-G. Bodennec « La pollution et l'environnement : évaluation de l'impact d'une pollution par les hydrocarbures » Rapport CNEXO, Brest, 1981.
- 3-Y. Aurelle, H. Roques, S. Thangtongtawi « Nouveaux écrémeurs de surface hydrocarbure-cau : tambours, disques et bandes déshuileuses » Récents Progrès Génie des Procédés, vol 6, n°20, pp 239-256, 1992.
- 4- IFP Publications de l'Institut Français du Pétrole « Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière » Collection Colloques et séminaires ; Editions Technip, Paris, 1972.
- **5-C. Baudelet, A. Secq** « Applications des matériaux oléophiles aux séparations hydrocarbure-eau » Récents Progrès Génies des Procédés, vol 6, n°20, pp 261-271, 1992.
- 6-J.D. Butler « Air Pollution Chemistry » Ed. Academic press, London, 1979.
- 7- L. Delons « Le déshuilage des plans d'eau par tambour oléophile » l'Eau, l'Industrie, les Nuisances n°93, pp. 61-65, 1985.
- 8-J.C. Lacaze « La pollution pétrolière en milieu marin » Edition Masson, Paris, 1980.
- 9-P. Nounou « La pollution pétrolière des océans » La Recherche n°97, Vol 10, p 147, 1979.
- 10-Lefebvre G. « Chimie des hydrocarbures » Publications de l'Institut Français du Pétrole, Société des Editions Technip, Paris, 1978.
- 11-F. Meinck, H. Stooff, H. Kohlschutter « les eaux résiduaires industrielles » Masson Paris, 1970.
- 12-Rapport du Groupe Interministériel des Problèmes de Pollution des Mers « pour une politique de lutte contre la pollution des mers » la Documentation Française, Paris, 1973.
- 13-M. Durand-Pinchard « Indicateur qualité des effluents aqueux » Pétrole et techniques n°381, 1993.
- 14 Collectif « Hydrocarbures » Rapport du Centre National du Machinisme Agricole, du Génie Rural, des Eaux et des Forets, France, 1991.

- 15 A.R.V. Bertrand et All « Prévention et lutte contre la pollution au cours des opérations de forage et de production en mer » Edition. Technip Revue de l'Institut Français du pétrole septembre, 1971
- 16-P.L. Bishop « Marine pollution and its control » Mc Graw-Hill, New-York, 1983.
- 17-Service de la Protection de l'Environnement « Critères de sélection et évaluation en laboratoire de sorbants utilisables en cas de déversements pétroliers » Rapport SPE 3/SP/ 1 Environnement Canada, Juin, 1985.
- 18-Service de la Protection de l'Environnement « Lignes directrices concernant l'homologation des dispersants et leur utilisation pour traiter les nappes de pétrole » Deuxième Edition, Environnement Canada, Mars, 1984.
- 19- R. Maachi, M. Abouscoud « biodégradation des fractions pétrolières par les Pseudomonas sp » Premier Congres Algérien de Génie des Procédés, Alger, le 24-26 Dec, 1996.
- 20-D.Ballerini, J. Riviere et J. P. Vandecasteele « Simulation en laboratoire de la dégradation microbienne du pétrole en milieu marin » Colloque : Amoco-Cadiz, Conséquences d'une pollution accidentelle par les hydrocarbures, pp 279-290 CNEXO, 1981.
- 21- S.A. Moursy et M. M. El- Abagy « Microbial degradation of hydrocarbons in ismailia canal water » Environment International, Vol. 7, pp. 423-427, 1982.
- 22-L. Laubier « Les marées noires : conséquences à long terme » La Recherche n° 233, vol.22, pp 814-823, Juin 1991
- 23-S.Tagger, A. Bianchi, M. Julliard, J. Le Petit et B. Roux « Traitement biologique de nappes d'hydrocarbures en mer et influence de facteurs abiotiques » Deuxième Colloque de Microbiologie Marine, Marseille, 24-25 juin 1981 Publ. CNEXO (Actes Colloq.) n° 13, pp 143-150, 1982.
- 24-M. Holloway, J. Horgan « Les marées noires » Pour la Science, n°170, pp 78 -86, 1991.
- 25-C. Webb « Separating oil from water » The Chemical Enginer, n°19/21, vol.494, pp 19-24, Avril 1991
- 26-J.C. Amande, F. Leandri « Application de l'effet vortex à la récupération des hydrocarbures flottant sur l'eau » Rev.Ass.Fr.Techniciens Pétrole, n°219, pp 17-23,1973
- 27- G.H. Mennge « Récupération mécanique des hydrocarbures répandus à la surface de l'eau » pétrole et techniques n° 261, pp 11-27, 1979.
- 28- M. Maes « Les moyens de la lutte anti-marée noire » Revue de la Sécurité, n°168, Mai , 1980 .

- 29- S. Thangtongtawi « Contribution à l'étude et au dimensionnement de récupérateurs de surface du type tambours et disques déshuileurs » th. doct. INSA Toulouse, 1988
- 30-M.S. Christodoulou And john T. Turner « Experimental study and improvement of the rotating disc skimmer » Oil Spill Conference Clean up Operations, pp 101-108, 1987.
- 31- Y. Aurelle, E. Badore, L. Lopez, H. Roques « Nouveaux procédés de séparation diphasique hydrocarbure-eau par coalescence » Récents Progrès Génie des Procédés, Vol 6, n°20, pp. 225-237, 1992.
- 32-H. Roques, Y. Aurelle «Oil-water separations oil recovery and oily wastewater treatment» NATO ASI Ser., Vol 191, pp 155-174, 1991
- 33-Y. Aurelle Cours INSA Toulouse, 1994
- 34- P.G. De Genes « Comment s'étale une goutte ? » Pour la Science, n°79, pp 88-96, 1984.
- 35-J. Guastalla « Adhésion liquide-solide et mouillage » Bulletin de la Société Chimique de France, numéro spécial, Coll. adhésion oct. 1969. Mulhouse, 1970.
- 36-C.E. Chitour « Physico-Chimie des surfaces » volume 1, OPU, 1992.
- 37-P. Riboud « Phénomènes superficiels : Applications à l'élaboration de la fonte et de l'acier » cours de thermochimie, Institut National Polytechnique de Nancy, 2^{eme} année, 1970
- 38- C.E. Chitour « Chimie des surfaces : Introduction à la Catalyse » OPU, Alger, 1981.
- 39- F. Vergara., B. Lespinasse « Détermination de la tension critique de mouillage du polytétrafluoroéthylène à l'aide de mélanges binaires : Influence de la température » Bulletin de la Société Chimique de France, pp 3227-3235, 1970.
- **40-** N.L. Jarvis, W.A. Zisman « wetting and adhesion in glass fiber reinforced plastics » Bulletin de la Société Chimique de France, numéro spécial 1970. Coll. adhésion oct.1969 Mulhouse.
- 41- J. Lucassen-Reynders et E. H. Lucassen « Thin films, contact angles, wetting » J. NATO ASI Ser. E 75 (Sci. Basis Flotation), pp 79-109, 1984.
- 42-K. Ogino, H. Ohki, M. Abe, J. Hirano and T. Funada « in effect of the wettability of the injection nozzle on the size of oil droplets in water » Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, pp. 2937-2942, 1988.
- 43- W.C. Hamilton « A technique for the caracterization of hydrophilic solid surfaces » Journal of Colloid and interface science. Vol. 40, n° 2, 1972

- 44-G. Mozzo « Méthodes de mesure du mouillage des surfaces solides » Bulletin de la Sociéte Chimique de France, numéro spécial, 1970
- 45-Y. Aurelle, H. Roques, G. Leygue, M. Angles et M. Moro « Dispositif de récupération de films d'hydrocarbures à la surface de l'eau : essais d'un tambour à grille hydrophobe » La technique de l'eau et de l'assainissement, n° 389, 17-28, 1979.
- 46- Y. Aurelle, H. Roques, S. Thangtongtawi « Influence de l'énergie de surface d'un tambour déshuileur sur son efficacité de relevage » Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol 45, n°5, pp 645-662, 1990.
- 47- Raffinerie de Sidi-Arcine (documentation interne), Alger, 1994.
- 48- J. Ranchet, P. Clement « Dosage des hydrocarbures dans les eaux » TSM-l'Eau, pp 23-27, 1977.
- 49- J. Rodier « Analyse de l'eau » Editions Dunod, Paris, 1986.
- 50- AFNOR NF T 90-203 « Effluents aqueux des raffineries de pétrole, dosage des hydrocarbures totaux » Février 1979.

51-Documentation HACH

- 52-AFNOR NF T 90-204 « Effluents aqueux des raffineries de pétrole Dosage des phénols », Féyrier 1979.
- 53-¡Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire Décret Executif n°93-161 du 10 Juillet, 1993.
- 544 Y. Aurelle, H. Roques et S. Thangtongtawi « Etude de la modélisation de l'efficacité de relevage d'un tambour déshuileur » Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol 45, n°6, pp 741-758, 1990.
- 55-J. Perret et P. Wuithier « Pétrole brut et fractions pétrolières » Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris, 1972.
- **56-D.N. Rubing** « Solution chemistry of surfactants » Mittal, K.L., Ed.; Plenum Press NY, 337, 1979.
- 57-La Fondation de l'Enu « Inauguration de l'unité pilote de traitements d'effluents contenant des hydrocarbures » TSM-L'Eau, Mai 1987.

Annexe 1:

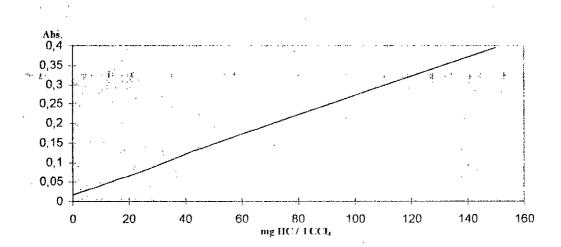
Le tambour à grille [45]

Ce tambour développé à l'INSA de Toulouse, du même type que ceux de Verner de la Standard Oil présentait l'avantage d'être, du fait des dérivés fluorocarbonés utilisés, trés selectif des hydrocarbures.

Son developpement a été ensuite abandonné, car il nécessitait l'utilisation d'air comprimé pour la phase d'extraction des hydrocarbures piégés par phénomène capillaire à l'interieur des mailles. Ce type d'extraction s'averait, en fait industriellement coûteux et polluant, les fractions légères étant vaporisées lors de la phase de récupération.

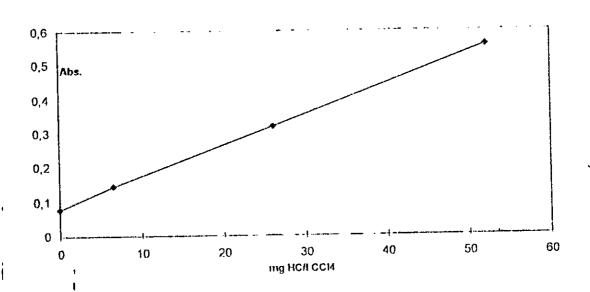
Annexe II:

Courbe d'étalonnage IR (dosage des HC totaux dans l'effluent de la raffinerie)



Annexe III:

Courbe d'étalonnage IR (dosage des HC (gas-oil) dans l'eau du bassin)



Annexe IV:

Courbe d'étalonnage IR (dosage des HC (pétrole brut) dans l'eau du bassin)

