

10/88
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

1Ex
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ÉLECTRICITÉ

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHÈQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Etude de la Pollution de L'E.N.E.L
Entreprise Nationale d'Industrie
Électrotechnique
Unité d'Eclairage Réghaia-Rouiba**

Proposé par :

R. KERBACHI

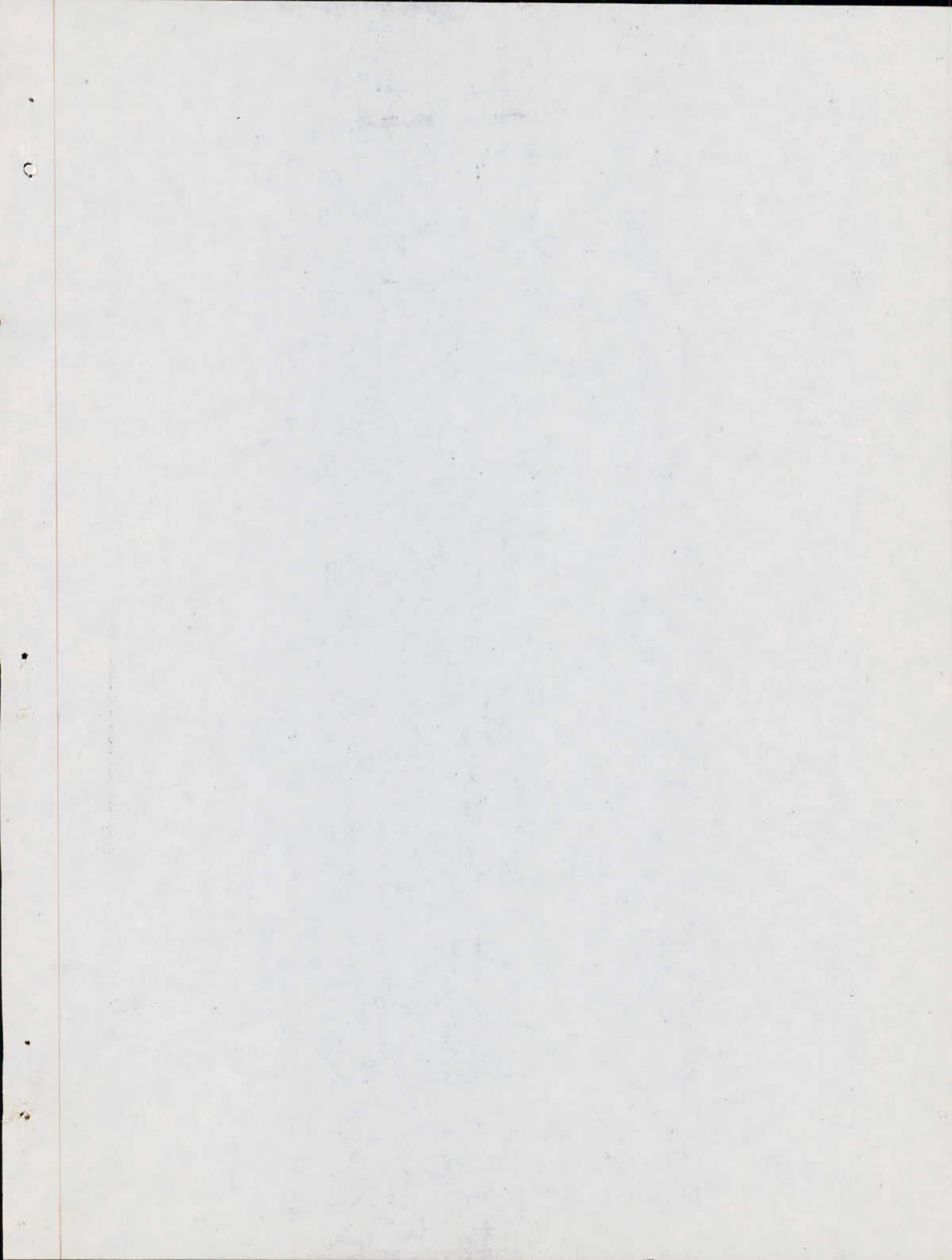
Etudié par :

Ahmed HACHI

Dirigé par :

M. NAKIB

PROMOTION JANVIER 1988



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
—«O»—

وزارة التعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
—«O»—

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**Etude de la Pollution de L'ENEL
Entreprise Nationale d'Industrie
Électrotechnique
Unité d'Eclairage Réghaia-Rouiba**

Proposé par :

R. KERBACHI

Etudié par :

Ahmed HACHI

Dirigé par :

M. NAKIB

MINISTERE DE L'ESEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Departement : Genie de l'environnement

Promoteur : M^r M.NAKIB

Eleve Ingenieur : Ahmed HACHI



الموضوع : دراسة تلوث مؤسسة موصلة .

خلاصة : هذا الموضوع يهدف إلى معاينة وتكميم تلوث

المياه المتبقية ودراسة فعالية محطة إزالته

التسمم الموجودة في مؤسسة موصلة .

SUJET : Etude de pollution de l'ENEL -Reghaia-Rouiba

RESUME: Ce sujet a pour but l'identification et quantification de la nature de la pollution des eaux résiduaires et d'etudier l'efficacité de la station de détoxification existante au sein de l'ENEL .

SUBJECT : Study of pollution of the ENEL .

ABSTRACT : This subject aims at identifying and quantifying the nature of the pollution of waste water and also aims at studying the effective ness of the detoxifying station which exists in the bosom of the ENEL

DEDICACES

=====

Je dedie ce modeste travail

à

-La mémoire de mon père

-Ma mère

-Toute la famille

-Tous mes amis

-Tous mes collègues

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement mon promoteur M^r M.NAKIB pour toute son aide et conseils qu'il m'a prodigué durant tout le semestre .

Je tiens également à remercier :

M^r R.KERBACHI , directeur du département de génie de l'environnement .

M^{elle} F.HAMDI , maître assistante à l'E.N.P .

Tous les enseignants du département de génie de l'environnement .

L'ensemble de personnel de L'E.N.E.L .

En fin que tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé à élaborer ce modeste travail .

S O M M A I R E

CHAPITRE 1 :
 =====

INTRODUCTION

I-Préambule..... 1

II-Position du problème et but de l'étude..... 2

CHAPITRE 2 :

PRESENTATION DE L'UNITE

I-Historique 3

II-Situation 3

III-Définition 3

IV-Procédés de fabrication 3

V-L'eau dans l'industrie.....

V-1) L'eau d'alimentation 5

V-2) L'eau résiduaire 6

CHAPITRE 3 :

PRESENTATION DE LA STATION DE DETOXICATION

CHAPITRE 4 :

ETUDE THÉORIQUE

I-Type de pollution sur l'homme et l'environnement... 13

II-Les procédés généraux de traitement des eaux résiduaires
 industrielles provenant du traitement des surfaces et de
 peinture 17

CHAPITRE 5 :

ANALYSE DES EAUX

I-Prélevement et échantillonnage 24

II-Conservation des échantillons 24

CHAPITRE 6 :

RESULTATS D'ANALYSE

I-Résultats expérimentaux 30

II-Interprétations des résultats 47

III-Recommandations et conclusions générales 52

Annexes et bibliographie

chapitre.1

INTRODUCTION /

I-PREAMBULE

II-POSITION DU PROBLEME ET BUT DE L'ETUDE

I- PREAMBULE :

La pollution est définie comme toute altération du milieu naturel susceptible de nuire aux ressources biologique ,à faune, à la flore , et à la santé de l'homme [7] .

Depuis l'événement de l'ère industrielle , la pollution a pris une ampleur considérable , par son intensification et par son extention géographique .

Plusieurs produits chimiques toxiques et substances nocives d'origines organique ou minérale sont entraînées par les eaux industrielles altérant ainsi la faune et la flore et affectant l'homme soit directement par la consommation des eaux soit indirectement par chaine alimentaire [11] .

La dégradation du milieu naturel n'est qu'un témoin sur la gravité de la présence des ces polluants .

A titre d'exemple la pollution du lac de reghaia provoque la mort des poissons , la disparition de plusieurs espèces d'oiseau aquatiques , le dépérissement des arbres et le ralentissement de l'autoépuration naturelle .

La pollution des eaux ne présente pas seulement un danger sur l'équilibre écologique ou sur les êtres vivants mais elle diminue également le rendement des sols , cette diminution causée principalement par les produits chimiques qui ont un pouvoir inhibiteur sur les bacteries du sol ou sur le métabolisme des plantes même .

Pour préserver l'environnement , il est nécessaire de prendre des mesures de protection contre la pollution et des règles de controle du developpement industriel .

II- POSITION DU PROBLEME ET BUT DE L'ETUDE :

Le lac de reghaia reçoit les eaux provenant soit de la zone industrielle , soit de la zone urbaines , soit provenant de l'agriculture telque les pesticides etles engrais qui accelere-nt le phénomène d'eutrophisation .

L'unité E.N.E.L ,située dans la zone industrielle ROUIBA REGHAIA participe à l'intensification de la pollution .

Cette unité est caractérisé par son mode de fabrication utilisant le procédés de traitement de surface .

On distingue ainsi 3 types de pollutions :

- Les déchets solides
- Les déchets atmosphériques
- Les eaux résiduaires

Dans notre étude nous nous sommes intéressés particulièrement aux eaux résiduaires de cette unité qui ont une grande influence sur le déséquilibre écologique du milieu .

On rencontre les métaux lourd , principalement le chrome hexavalent qui est toxique même à des faibles cocentrations ,les phosphates provoquant l'eutrophisation des lacs et autres pollua-nts de nocivité plus ou moins importante .

Le but de notre projet se résume à l'étude de la nature de l'effluent ainsi que l'efficacité de la station de détoxication.

Des recommandations doivent être prises en compte pour réduire on minimiser la charge polluante .

chapitre.2

PRESENTATION DE L'UNITE /

I-HISTORIQUE

II-SITUATION

III-DEFINITION

IV-PROCEDES DE FABRICATION

V-L'EAU DANS L'INDUSTRIE

V-1) L'EAU D'ALIMENTATION

V-2) L'EAU RESIDUAIRE

I- HISTORIQUE

L'unité d'éclairage-Rouiba a été créée en 1955 par un industriel privé ,comme sous le nom de l'E.T.A.F(éclairage technique African). Cette unité a été nationalisée en 1970 au bénéfice de la SONELEC.

II- SITUATION

L'unité d'éclairage est implantée sur un terrain plat. Elle se situe près de la route nationale N° 5, elle est limitée à l'est par SALCAREV ,à l'ouest par une route reliant la route n° 5 à l'autoroute ,au sud par ENATB et SNS et au nord par ONAMHYD.

III- DEFINITION

L'unité d'éclairage public de Rouiba est une unité spécialisée dans la fabrication des produits d'éclairage.

Elle comprend un atelier pour la fabrication de pièces métalliques d'éclairage et un autre comprenant la chaîne de peinture .

Les matières premières utilisées sont:

Les toles de fer ,les peintures ,les diluants ,et les produits chimiques de traitement de surface (DURIDINE f 306 AT(phosphatant) ,RIDOSOL 521(dégraissant) ,DEOXYLTE 110 (chromatant)).

IV- PROCÉDES DE FABRICATION

Les pièces d'éclairage métalliques sont fabriquées au niveau de l'atelier à partir des toles de fer provenant de la S.N.S sous formes de plaques rectangulaires. Ces toles doivent être découpées en différents éléments

et subissent plusieurs opérations de déformation telles que ponçage , pliage , percage , taraudage , verrouillage et ébarbage puis elles sont soumises à l'assemblage et au soudage et passent enfin dans un atelier de peinture.

La peinture de pièces métalliques s'effectue dans deux lieux, à l'air libre dans le cas de candélabres , à l'aide d'un pistolet alimenté par un compresseur , et dans un autre lieu dans la chaîne de peinture pour les pièces métalliques. Cette chaîne est constituée par des compartiments sous forme de tunnel ; l'étuve de séchage , la cabine de peinture et l'étuve. Ces compartiments sont reliés par une chaîne métallique fermée et mobile destinée à déplacer les pièces métalliques et à traiter et à peindre.

Ces pièces sont soumises à plusieurs opérations de traitement avant l'application de peinture , ces opérations s'appellent "traitement de surface". Elles passent ensuite pour le dégraissage phosphatant en utilisant seulement la DURIDINE F 306 AT. Les deux opérations précédentes se font à une température de 75°c environ , on applique ensuite sur les pièces sortantes de dégraissage phosphatant un rinçage froid à l'eau industrielle , finalement on applique le rinçage chromique qui est effectué par une solution de DEOXYLYTE 110 (à base d'acide chromique).

Etapes	Produits chimiques utilisés	Quantité rejetée	Vidange
Prédegraissage	Duridine F 306 AT +Ridosole 521	2000 l	1 fois/semaine
Dégraissage phosphatant	Duridine F 306 AT	4000 l	1 fois/semaine
Rinçage froid	L'eau industrielle	2000 l	1 fois/semaine
Rinçage chromique	Deoxylyte 110	2000 l	1 fois/semaine

Après le chrommage ,les pièces passent dans l'étuve de séchage puis elles subissent une couche de peinture ; l'opération s'effectue dans une cabine spéciale à l'aide de pistolets arrosant directement les pièces.

L'excès de peinture est entraîné par un rideau d'eau , cette eau chargée de peinture est filtrée à l'aide d'un tamis puis neutralisée.

L'évacuation de l'eau se fait une fois par semaine . Les résidus retenus sur le tamis sont évacués à la décharge .

V- L'eau dans l'industrie :

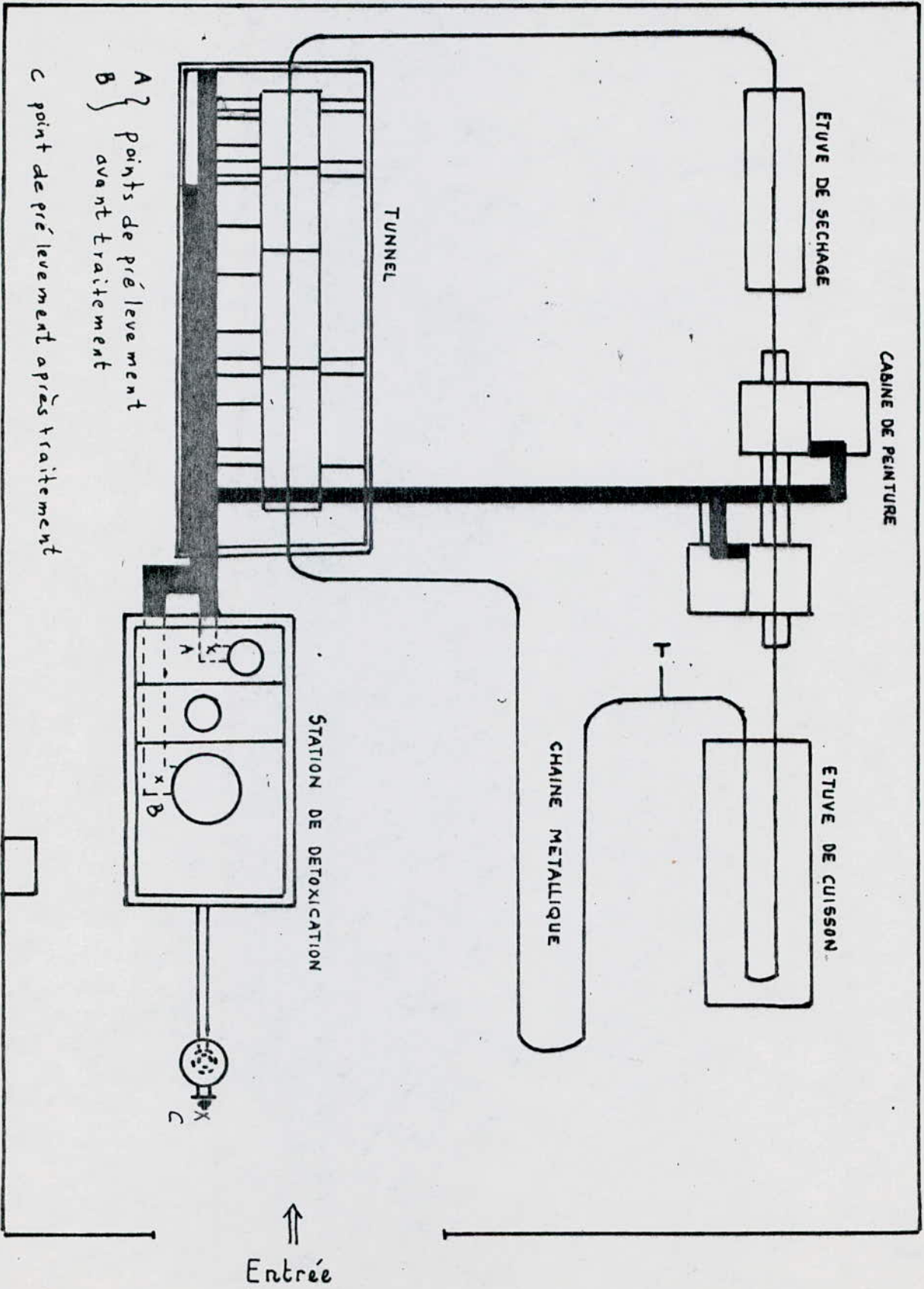
v-1 L'eau d'alimentaion :

L'eau utilisée pour cette industrie est l'eau de ville.

V-2 L'eau résiduaire :

L'eau résiduaire provient du tunnel de traitement de surface et de cabine de peinture, et est estimée à $0,8 \text{ m}^3/\text{semaine}$.

Fig 1 - Ateliers de chaîne de peinture.



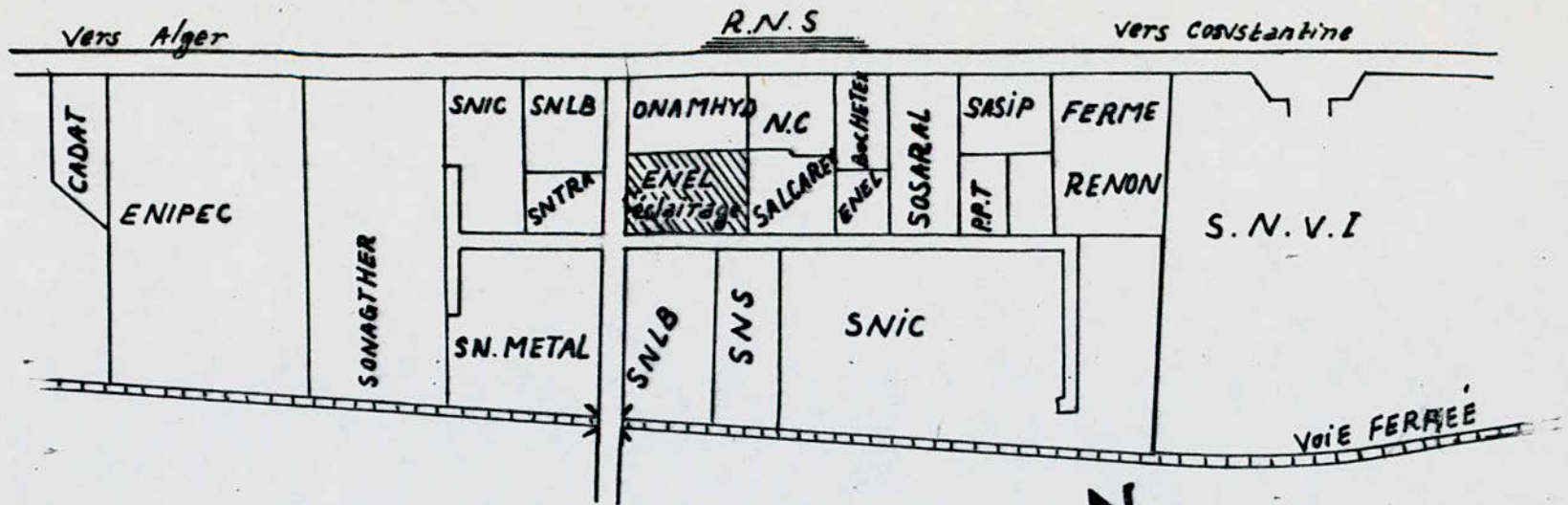


fig 2 - Plan de situation



ECH 1 / 10 000

chapitre.3

PRESENTATION DE LA STATION DE DETOXICATION /

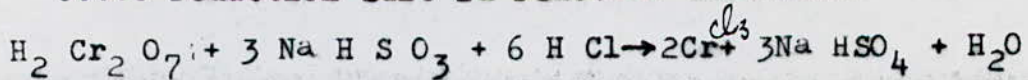
Pour réduire la toxicité des eaux résiduelles provenant du tunnel et de la cabine de peinture ,l'ENEL a installé une station de détoxification ,cette station a pour but:la déchromatation et la neutralisation. (Voir fig 3)

La première cuve ayant une capacité de deux mille litre ,reçoit les effluents en provenance de la partie de chromatation du tunnel ,ces effluents contiennent le chrome hexavalent qui est réduit en chrome trivalent en présence de bisulfite de sodium en milieu fortement acide($\text{pH} < 2,5$).

L'acidification est faite par injection automatique de HCl (35 %) contrôlée par une sonde de pH.

Le bac est doté d'un agitateur qui assure l'homogénéité ,ensuite les effluents de la cuve (1) arrivent dans la cuve (2) par un trop plein ,cette cuve augmente le temps de contact des différents réactifs.

Cette réduction suit la réaction suivante:



Après cette opération les effluents de la cuve (2) passent dans la cuve (3) d'une capacité de six mille litres qui reçoit également les effluents acides et basiques provenant principalement du prédégraissage ,de dégraissage phosphatant ,de rincage froid et cabine de peinture.

L'ensemble subit un ajustement de $\text{pH}=6.6-7.8$ il s'agit donc

d'une neutralisation. Après la neutralisation cet ensemble d'effluents de la cuve (3) passe dans le bassin de décantation ou s'effectue une coagulation à l'aide de sulfate

d'alumine (le passage des effluents de la cuve de neutralisation au décanteur se fait sous un contrôle automatique). [1°] .

Au cours de cette étape il ya précipitation des hydroxydes de métaux formés dans l'étape précédente , et élimination des phosphates par précipitation chimiques. [2°] .

Les boues décantées sont retenues dans la partie ha du décanteur. Ces boues sont purgées périodiquement à l'aide d'une vanne manuelle.

REGLAGES EFFECTUES :

PH-metre -cuve (1) :

-seuil 2

PH-metre -cuve (3) :

-seuil mini 6,8

-seuil continu mini 6,5

-seuil max 7,5

-seuil continu max 7,8

Acide chlorhydrique -cuve (1) et cuve (3) :

-50l d'eau +50l d'acide dans le bac.

-pompe doseuse à 50 % (5l/h), réglage à effectuer : pompe en marche .

Bisulfite de sodium -cuve (1) :

-15 Kg de bisulfite pour 100l de solution dans le bac.

Soude caustique -cuve (3):

-100 l d'eau + 5,5 Kg de soude en poillettes .

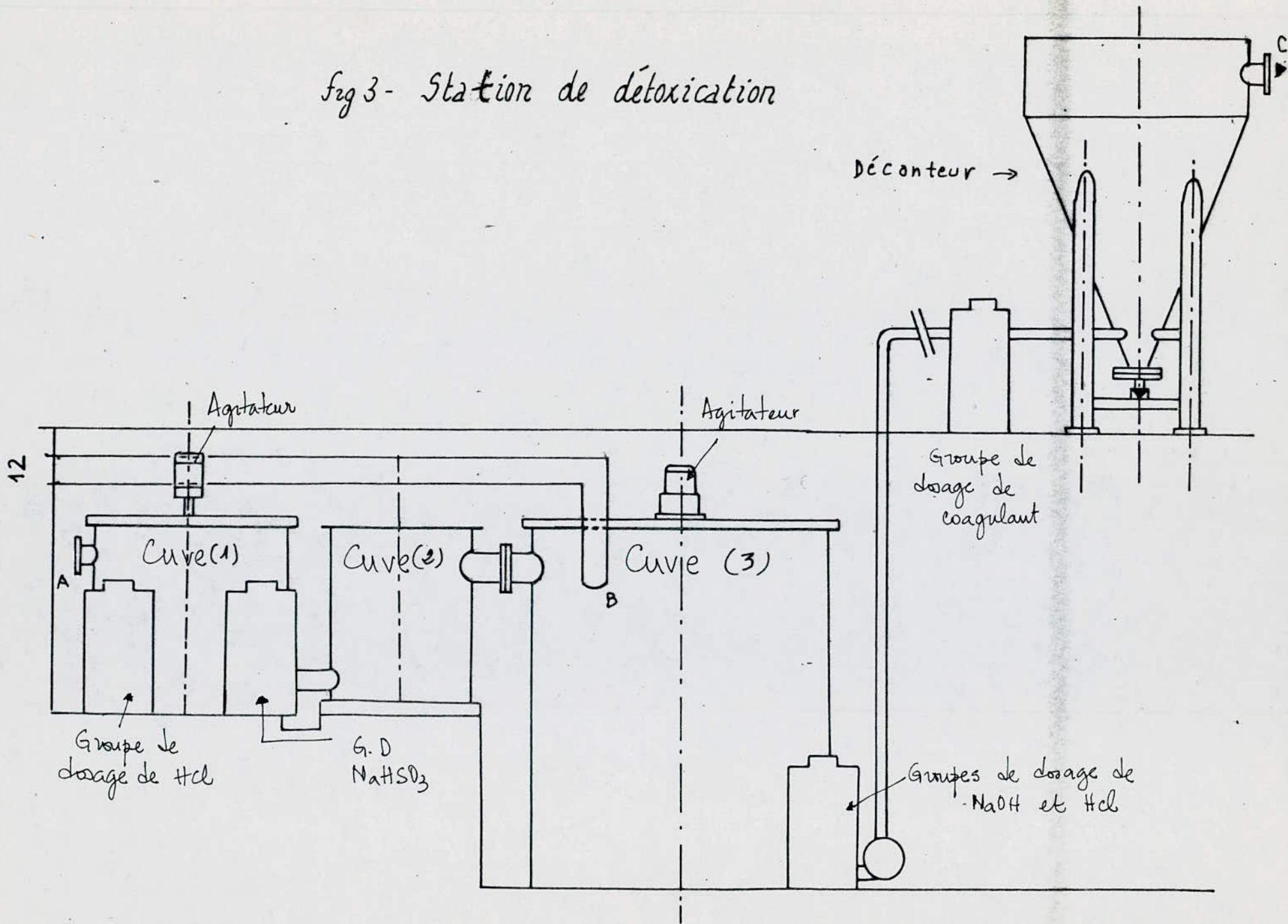
-pompe doseuse à 50 %

Sulfate d'alumine -décanteur 4:

-100 l d'eau + Kg de sulfate d'alumine dans
le bac.

-pompe doseuse à 100 % (10 l/h).

Fig 3 - Station de détoxication



chapitre.4

ETUDE THEORIQUE /

I-TYPE DE POLLUTION SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT

II-LES PROCEDES GENERAUX DE TRAITEMENT DES EAUX RESIDUAIRES

INDUSTRIELLES PROVENANT DU TRAITEMENT DE SURFACE ET DE

PEINTURE :

I-TYPE DE POLLUTION SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT :

Le traitement de surface et les procédés industrielles de peinture causent une pollution chimique qui est due principalement à la présence de chrome hexavalent .

Autres polluants tels que le fer , le zinc , les phosphates sont relativement moins importants mais leur effet nocif sur l'environnement est loin d'être négligeable [9] ..

I- LE CHROME :

I-1 Effet biologique sur l'homme :

Le chrome hexavalent est responsable de dommages aux voies respiratoires (ulcération de la muqueuse nasale, perforation du septum , cancer des voies pulmonaires et à la peau. Le chrome trivalent étant moins dangereux , son effet étant principalement une forme de dermatite [13].

La dose mortelle la plus faible de bichromate de potassium est 0,25 à 0,3 mg/l [18] .

I-2 Effet biologique sur les algues et les plantes aquatiques:

Le chrome hexavalent a un effet inhibiteur sur la photosynthèse des algues. La dose nécessaire pour réduire la photosynthèse de 50 % en quatre jours est estimée à 5mg /l [13] .

I-3 Effet biologique sur les microorganismes :

Les bactéries sont moins sensibles que les algues , dans les cas les plus défavorables de l'ordre de 8 mg /l pour le chrome hexavalent et de 20 mg /l pour le chrome trivalent .

Le chrome peut gêner la bonne marche d'une station d'épuration . une concentration en chrome hexavalent de

5 mg/l peut réduire l'efficacité de l'épuration dans un bassin d'aération de 50 % mais elle n'est réduite que de 20% pour la même concentration en chrome trivalent [13].

II- LE FER :

II-1 Effet biologique sur l'homme :

Le fer intervient au niveau du métabolisme des mammifères particulièrement pour la synthèse de l'hémoglobine [15].

La toxicité du fer pour l'homme est inexistante [15].

II-2 Effet biologique sur les poissons :

L'action du fer dissous réside essentiellement dans le fait que ce métal se dépose à l'état d'hydroxyde sur le mucus alcalin des branchies des poissons, et non seulement colmate mécaniquement les branchies, mais aussi les détériore par érosion. Une quantité de 0,9 mg/l à PH=6,5-7,5 a un effet mortel [17].

II-3 Effet biologique sur les végétaux :

Le sulfate de fer subit dans l'eau et le sol une décomposition par hydrolyse et une oxydation ferrique dans le sol et un lessivage des sels de calcium et de potassium.

Ceci donne lieu à une acidification du sol, provoquant

une disparition graduellement des diverses espèces de trèfle et les herbes douces, qui sont remplacées par des préles des herbes acides et des mousses [18].

III- LE ZINC :

III-1 Effet biologique sur l'homme :

La présence de zinc dans l'eau de boisson ne semble pas présenter d'effets toxiques pour l'homme, même pour des

concentrations particulièrement élevées,, Mais peut donner un goût désagréable [14] .

III-2 Effet sur les microorganismes :

Le zinc présente un effet toxique vis-à-vis des protozoaires et des bactéries , une concentration de zinc de 62,5 mg/l diminue de 50 % la DBO 5 des cours d'eau, et pour une concentration de 1mg/l, le zinc a un effet de stimulation sur les bactéries nitrifiantes . [14] .

III-3 Effet sur les poissons:

Ces derniers sont très sensibles au zinc, la concentration létale se situe entre 0,01 mg/l et 10 mg/l . [14] .

III-4 Effet sur les végétaux :

Les sels de zinc détériorent l'appareil chlorophyllien des végétaux , la concentration qui influe sur la croissance en longueur des végétaux se situe entre 2 à 3 mg/l . [14] .

IV-LES PHOSPHATES :

IV-1 Effet biologique sur les algues :

Le phosphore joue un rôle important dans le développement des algues , mais à fortes concentration le phosphore devient un facteur inhibiteur de développement de certaines espèces d'algues . [11] .

Les phosphates causent le phénomène d'eutrophisation . [11] .

IV-2 Effet biologique sur les poissons :

Les phosphates ont des effets nocifs sur certains poissons, avec une concentration et un temps de contact déterminés ; par exemple une concentration de 750 mg/l avec 96 h de contact est capable de tuer le genre de GAMBASIA . [18] .

V- LES GRAISSES ET LES HUILES :

Les graisses et les huiles ont des effets nocifs sur l'environnement . Elles contaminent les nappes phréatiques, empêchent l'accès de l'oxygène dans l'eau (dans le cas où elles existent sous forme de couche sur les eaux de surface) et elles détruisent le béton des station d'épuration .

A une teneur supérieure à 500 mg/l dans les eaux résiduaires , les acides gras attaquent le béton [3] .

II-LES PROCÉDES GÉNÉRAUX DE TRAITEMENT DES EAUX RÉSIDUAIRES
INDUSTRIELLES PROVENANT DU TRAITEMENT DE SURFACE ET DE
PEINTURE :

Ces eaux sont caractérisées par l'existence de quelques polluants très dangereux tels que les acides , les métaux lourds (chrome hexavalent , zinc , fer...) et d'autres polluants moins dangereux tels que les phosphates , turbidité (organique ou minérale) , les graisses et les huiles .

Il est donc nécessaire de prendre des mesures afin d'éliminer ces polluants .

Par suite de la très forte action toxique exercée par les eaux acidées sur tous les organismes vivants , il est prescrit de neutraliser les eaux résiduaires à un PH d'environ 7,5 -8,5 avant de les rejeter dans l'émissaire [24] ,

Les eaux résiduaires fortement alcalines sont en fait plus rares , mais doivent être neutralisées également .

La neutralisation d'eaux résiduaires , contenant des métaux , provoque toujours la précipitation des métaux sous forme d'hydroxyde , si les métaux ne sont pas présents à l'état d'ions complexes . Dans ce dernier cas , il faut , avant neutralisation , détruire les complexes métalliques tels que le chrome hexavalent [24] .

La détoxification d'eaux résiduaires chargées d'acide chromique peut se faire essentiellement par trois (03) procédés :-précipitation de l'acide chromique par des composés de baryum , sous forme de chromate de baryum très peu soluble;-Réduction de l'acide chromique en milieu acide , par différents réducteurs , en chrome

trivalent , et précipitation de celui-ci , à l'état d'hydroxyde de chrome lors de la neutralisation consécutive , ce qui offre parfois la possibilité de récupérer des sels de chrome ; -Élimination de l'acide chromique des eaux résiduaires au moyen d'échangeurs d'ion , il permet aussi de récupérer l'acide chromique et de réutiliser l'eau déionisée [24] .

Le choix de la méthode de traitement dépendra du volume des rejets et des conditions économiques de récupération de l'eau et des métaux [10] .

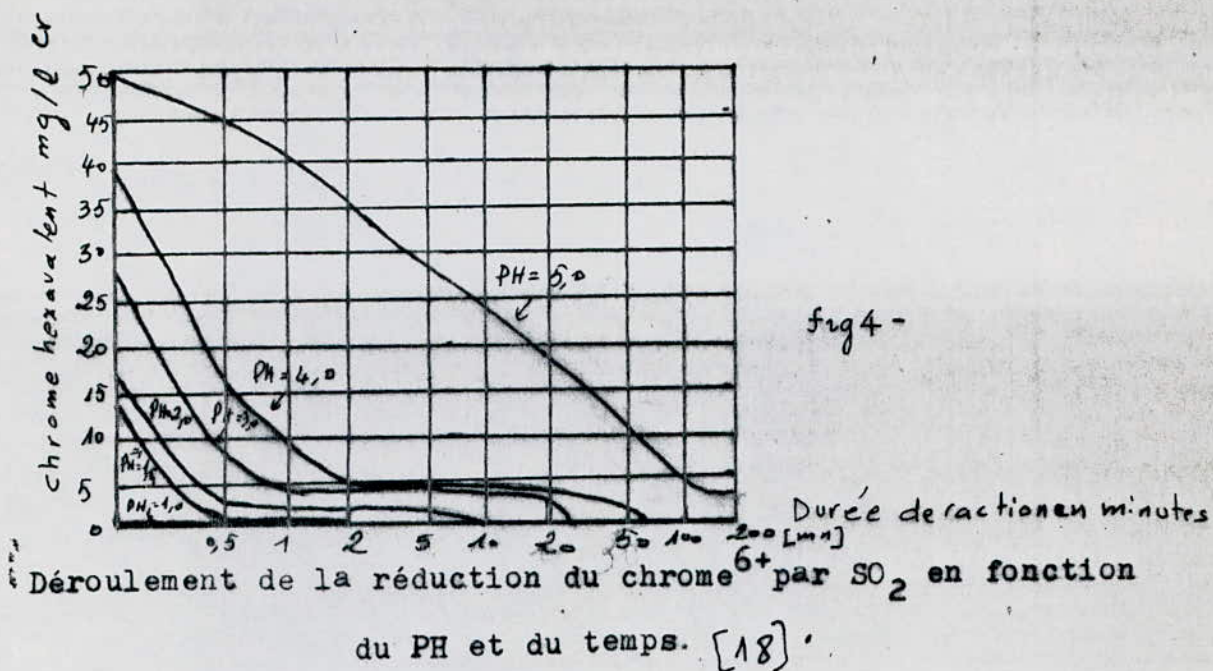
I-Précipitation de l'acide chromique par des composés de baryum, revient le plus souvent trop cher d'autant plus que la conversion du chromate de baryum obtenu en sels de baryum et de chrome utilisables entraîne des frais supplémentaires importants .

II-Réduction de l'acide chromique :

Le procédé de détoxication actuellement le plus employé, pour les eaux résiduaires contenant de l'acide chromique , consiste à réduire le chrome hexavalent en milieu acide ($\text{pH} < 2,5$) en chrome trivalent par l'addition d'un agent réducteur suivie de la précipitation du chrome réduit sous forme d'hydroxyde lors de la neutralisation [24], [8] .

REMARQUE :

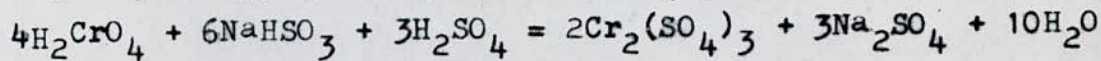
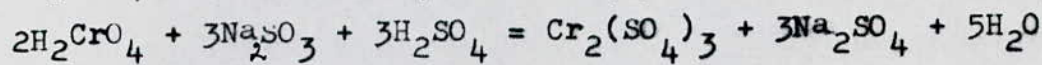
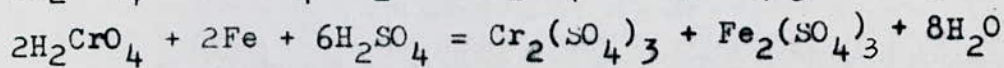
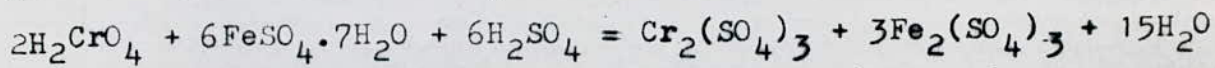
La vitesse de réduction dépend de la valeur du pH et du temps de séjour .



Comme agents réducteurs , on emploie d'acide sulfureux, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium, le sulfite de fer,

La consommation de réactifs chimiques pour la réduction de l'acide chromique et formation de boues :

Nous reproduisons ci-dessous les équation des réactions pour les processus de réduction les plus usités : [24]



D'après ces réactions on remarque que les quantités des réactifs de réduction nécessaire varient en fonction du produit utilisé . Le tableau ci-dessous indique la consommation théorique de réactifs chimiques pour la réduction de 100Kg d'acide chromique [24] :

REDUCTEUR	CONSOMMATION
Sulfate ferreux cristallisé	843KgFeSO ₄ .7H ₂ O + 294KgH ₂ SO ₄
Sulfate ferreux anhydre	456KgFeSO ₄ + 294KgH ₂ SO ₄
Fer métallique	56KgFe + 294KgH ₂ SO ₄
Sulfite de sodium	189KgNa ₂ SO ₃ + 147KgH ₂ SO ₄
Bisulfite de sodium	156KgNaHSO ₃ + 74KgH ₂ SO ₄
Pyrosulfite de sodium	143KgNa ₂ S ₂ O ₅ + 74KgH ₂ SO ₄
Acide sulfureux	96KgSO ₂

Mais en pratique la consommation réelle en réactifs peut être largement supérieur et aller jusqu'à 300% de la consommation théorique , il faut donc tenir compte du fait que la réduction exige toujours un excès en réactifs [24] .

A partir du tableau précédent on peut choisir les réactifs convenables du point de vue économique .

On remarque aussi que les quantités des boues formées varient en fonction des réactifs utilisés , le tableau suivant indique les quantités de boues produites lors de la réduction de 1 Kg d'acide chromique [24] :

REDUCTEUR	REACTIFS NEUTRALISATION	POIDS DE BOUES
FeSO_4	CaO	12,4 Kg
FeSO_4	NaOH	4,2 Kg
NaHSO_3	CaO	4,0 Kg
NaHSO_3	NaOH	1,1 Kg

Lors de la précipitation ultérieure des sels de chrome trivalent formées , tout le fer est précipité en même temps que se forment de très grosses quantité de boues , notamment lorsqu'on effectue la précipitation à l'aide de chaux , auquel cas tout le sulfate précipite également sous forme de sulfate de calcium [24] .

III-Elimination de l'acide chromique des eaux résiduaires au moyen d'échangeur d'ions :

Cette technique est utilisée pour l'élimination ou le remplacement de certains ions contenus dans l'eau , tels que certains ions métalliques (Cr^{6+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ,etc). Le procédé par échange d'ion peut récupérer l'acide chromique et l'eau déminéralisée . [9] .

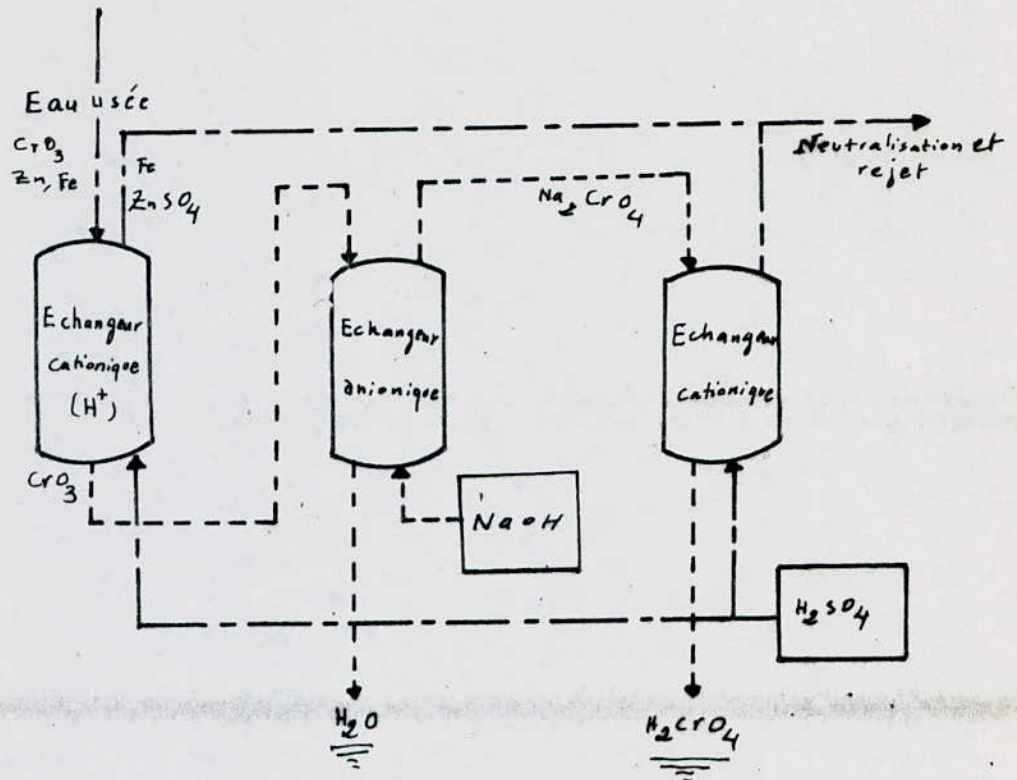


fig 5 - Traitement des eaux chargées en chromates [9]

Les procédés permettant d'éliminer la turbidité et les phosphates sont la coagulation-floculation et la précipitation.

Coagulation - floculation et précipitation :

Les matières colloïdales, tant organiques que minérales que l'on trouve dans les eaux usées ont des dimensions qui varient de 100 \AA - 10μ et sont caractérisées par un potentiel zêta, (qui exprimé à la figure) [9].

La stabilisation colloïdales est due aux forces de répulsions induites par un potentiel zêta élevé, à l'adsorption de colloïdes protecteurs sur des colloïdes (hydrophiles) de plus grande dimension, C'est à dire, les colloïdes sont

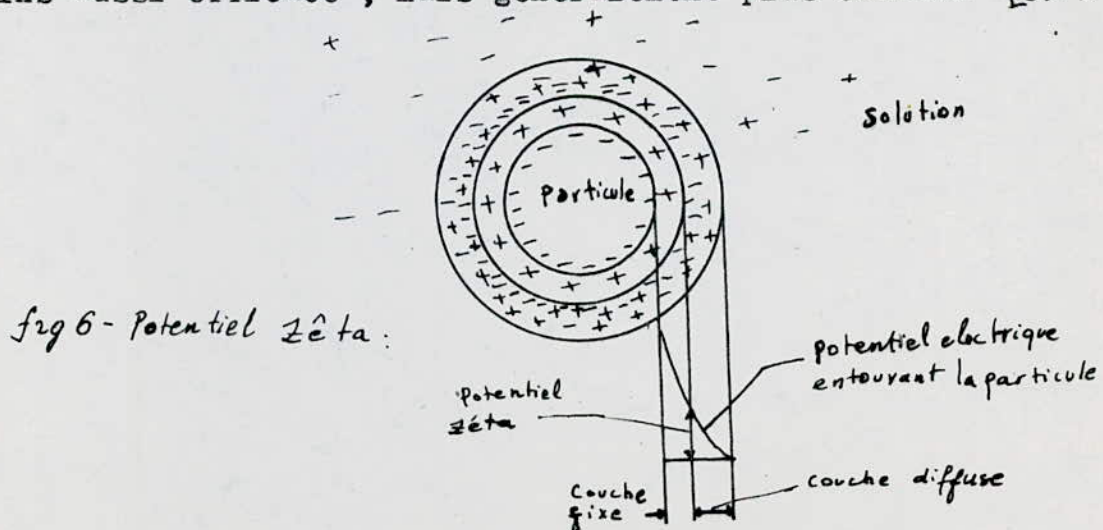
stabilisées par la formation de couches électriques entourant la particule . Elle se repoussent mutuellement et gardent leur individualité [9] .

Le potentiel zêta est donc une mesure de la stabilité du système .

Les matières colloïdales stables présentes dans une eau brute peuvent être éliminées par coagulation . Cela consiste à additionner des agents chimiques (ions) en vue de déstabiliser le système de suspension de colloïdes et de rassembler les particules déstabilisées , cette déstabilisation se fait par réduction de potentiel zêta .

La précipitation consiste à former un composé insoluble du polluant dont on désire l'élimination ,(par exemple les phosphates) [9] .

Le sulfate d'aluminium est le coagulant le plus largement utilisé pour la clarification de l'eau , vue son efficacité et son prix relativement modique ; les sels ferriques sont au moins aussi efficace , mais généralement plus coûteux [25] .



chapitre.5

ANALYSE DES EAUX /

I-PRELEVEMENT ET ECHANTILLONNAGE :

II-CONSERVATION DES ECHANTILLONS

I- PRELEVEMENT ET ECHANTILLONNAGE :

La détermination d'une charge polluante causée par des rejets industriels se fait par des analyses de plusieurs échantillons .

Quelle que soit la qualité d'une analyse ,son resultat n'est valable que dans les conditions suivantes :

-L'échantillon analysé est bien représentatif de la masse d'eau considérée,

-Cet échantillon ne s'est pas altérée entre le moment du prélèvement et celui de l'analyser [23] .

On a effectué des prélèvements à l'amont en deux points, un pour l'analyse du chrome hexavalent, se trouvant à l'entrée de la cuve (1) et l'autre qui se trouve à l'entrée de la cuve 3 pour les autres paramètres, et à l'aval en un point se trouvant à la sortie du décanteur .

II- CONSERVATION DES ECHANTILLONS :

Certaines analyses doivent être effectuées sur le champ ,(c'est le cas de la mesure de la température et du PH.).

Les échantillons sont prélevés ,soit dans des contenants en verre ,soit dans des contenants en matières plastiques ,cela s'explique par l'existence des réactions chimiques ou physiques entre quelques matières dissoutes dans l'eau et la matière qui constitue les parois du récipient, par exemple fixation d'acide chromique et quelques métaux sur le verre, et réactions existant entre les huiles

et le plastique [23] .

Pour stabiliser un échantillon ou, du moins, ralentir les réactions éventuelles, .

On recommande de prendre , pour chaque analyse , des précautions particulières et par fois , d'ajouter des agents chimiques afin d'éviter certaines transformations ou certaines interférences au moment de l'analyse [23] .

Dans presque tous les cas , il est bon de réfrigérer l'échantillon à 4°C et souvent d'abaisser le PH dès le prélèvement par addition d'un acide convenable [23] ,

V : verre ; P : plastique ; V_b : verre borosilicate
V(a) verre rincé ^{fy} / CONSERVATION DES PRELEVEMENTS
à l'acide

Elément analysé	Réceptient	Précautions	Délai maximum
T° C		sur place	immédiatement
PH vb	P, Vb	sur place ou 4° C	immédiatement 6 h
chlorures	P, V		7 jours
DCO	P, V	H ₂ SO ₄ PH 2 + 4° C	7 jours
DBO	P, V	4° C	6 h
huiles, graiss	V	HCl PH 2 + 4° C	24 h
MES	P, V		6 h
phosphates	V(a)	4° C	24 h
chrome, zinc , fer	P	HNO ₃ PH 1,5	2 mois

REMARQUE : Les analyses ont été réalisées au laboratoire du département du génie de l'environnement de l'école nationale polytechnique et au laboratoire de EREM (entreprise nationale de recherche et exploitation minière .) .

En fonction des procédés de fabrication de l'unité et des matières chimiques utilisées , nous avons jugé indispensable d'analyser les paramètres suivants :

- Température (T_a)
- Potentiel d'hydrogène (PH)
- Matières en suspension (MES)
- Conductivité (C)
- Chlorures (Cl⁻)
- Huiles et graisses
- Demande chimique en oxygène (DCO)
- Demande biochimique en oxygène (DBO)
- Phosphates ((orthophosphates))
- Chrome hexavalent (Cr^{VI})
- Fer (Fe)
- Zinc (Zn)

1°) Température : représente un facteur qui favorise quelques phénomènes tels que l'activation des odeurs désagréables, la diminution de la teneur en oxygène dissous dans l'eau, l'augmentation de la solubilité des sels dans les eaux, et influe sur la croissance des microorganismes et des algues.

Pour cela on considère que la température est un paramètre important et doit être effectuée sur place [20].

La mesure se fait à l'aide d'un thermomètre.

2°) Potentiel d'hydrogène : présente l'activité des noyaux d'hydrogène (H^+) qui se trouvent dans l'eau et décrit le caractère agressif ou incrustant de cette eau.

Si le PH est inférieur à 7 il peut provoquer la corrosion des canalisations, et si le PH est supérieurs à 7 il peut conduire à des dépôts incrustants dans les canalisations.

Les mesures de PH s'effectuent à l'aide d'un PH-mètre au laboratoire.

Conductivité: C'est la conductance de l'eau, c'est-à-dire l'aptitude des ions de sels, qui sont dissous dans l'eau, de transporter le courant électrique, il existe donc une relation entre la teneur en sels dissous dans l'eau et sa conductivité. La mesure de la conductivité nous permet d'estimer globalement la minéralisation de cette eau. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un conductimètre. [23].

Matières en suspension: il s'agit de matières qui ne sont ni solubilisées ni colloïdales. Elles comportent des matières organiques et des matières minérales. [12].

Nous avons dosé les matières en suspension par filtration (voir annexe). [20].

Chlorures: Les chlorures engendrent une saveur désagréable dans les eaux. Les chlorures sont susceptibles de provoquer une corrosion dans les canalisations et les réservoirs, en particulier pour les éléments en acier inoxydable si la teneur dépasse 50 mg/l. En ce qui concerne l'usage agricole, les chlorures peuvent limiter la croissance de certaines plantes. Une concentration trop élevée en chlorures peut gêner le dosage de la D.C.O. Le dosage des chlorures se fait par la méthode de MOHR (voir annexe) [23].

Les huiles et les graisses: On peut rencontrer les huiles et les graisses dans les eaux, le plus souvent sous forme d'émulsions ou saponifiées. La méthode utilisée est celle du trichloroéthylène (voir annexe). [2]. [6].

D.C.O (Demande biochimique en oxygène): Elle représente la quantité d'oxygène cédée par voie chimique, par un oxydant puis-

sant pour oxyder les matières réductrices contenues dans l'effluent. L'oxydant que nous avons utilisé est le bichromate de potassium (voir annexe) [20] .

D.B.O (demande biochimique en oxygène): La demande biochimique en oxygène d'une eau usée est la masse d'oxygène consommée pendant un temps déterminé et à une température donnée pour décomposer par oxydation tout ou partie des matières organiques contenues dans l'eau avec l'aide des bactéries.

Il est bien évident que la D.B.O, correspond à des réactions chimiques, et est en rapport direct avec l'importance de la charge de pollution (en matières organiques) de l'eau usée. La mesure de la D.B.O a donc été réalisée pour apprécier celle-ci d'après la consommation d'oxygène qui pourrait en résulter.

Par convention la D.B.O est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation (D.B.O₅). Cette mesure a été faite par la méthode indirecte de CATROUX et MORFAUX (voir annexe) [21] .

Phosphates: Les phosphates peuvent se trouver sous différentes formes oxydées, telles que l'acide méta phosphorique, pyrophosphorique et orthophosphorique, ce dernier étant utilisé dans notre procédé de fabrication. Le dosage se fait par la méthode de Molybdate (voir annexe) [22] .

Métaux : Le fer et le zinc sont dosés par la méthode de spectrométrie d'absorption atomique, le chrome hexavalent est dosé par la méthode du diphénylcarbazide (voir annexe) [20] .

chapitre.6

RESULTATS D'ANALYSES /

I-RESULTATS EXPERIMENTAUX

II-INTERPRETATION DES RESULTATS

III-RECOMMANDATIONS ET CONCLUSIONS GENERALES

Les résultats expérimentaux obtenus figurent dans les tableaux suivants :

Résultats d'analyses. Prélèvement du 03-11-87 à 13h25		
Echantillons	Avant traitement	Après traitement
Température (°C)	23	-
PH	10,6	-
Conductivité (mS/Cm)	1,8	-
MES (mg/l)	270	-
Chlorures (mg/l)	171	-
Huiles et graisses (mg/l)	-	-
DCO (mg/l)	-	-
DBO ₅ (mg/l)	-	-
DCO/DBO ₅	-	-
Chrome hexavalent Cr ⁶⁺ (mg/l)	-	-
fer (mg/l)	-	-
Zinc (mg/l)	-	-
Phosphates en PO ₄ ³⁻ (mg/l)	23,5	-

Tableau 1-

Résultats d'analyses. Prélèvement du 21-11-87 à 14h45		
Echantillons	Avant traitement	Après traitement
Température (°C)	38	24
PH	5,5	6,5
Conductivité (mS/Cm)	1,70	6,00
MES (mg/l)	317	423
Chlorures (mg/l)	150	313
Huiles et graisses (mg/l)	250	170
DCO (mg/l)	3175	2314
DBO ₅ (mg/l)	28	83
DCO/DBO ₅	113,39	27,88
Chrome hexavalent Cr ⁶⁺ (mg/l)	1,75	0,11
Fer (mg/l)	2,50	0,17
Zinc (mg/l)	2,40	0,13
Phosphates en PO ₄ ³⁻ (mg/l)	16,5	0,1

Tableau 2

Résultats d'analyses. Prélèvement du 01-12-87 à 13h30		
Echantillons	Avant traitement	Après traitement
Température (°C)	40	20
PH	6	8
Conductivité (mS/Cm)	1,50	5,80
MES (mg/l)	285	325
Chlorures (mg/l)	110	480
Huiles et graisses (mg/l)	150	230
DCO (mg/l)	3376	2126
DBO ₅ (mg/l)	30	75
DCO/DBO ₅	112,53	28,35
Chrome hexavalent Cr ⁶⁺ (mg/l)	1,9	0,15
Fer (mg/l)	4,00	1,00
Zinc (mg/l)	3,50	0,11
Phosphates en PO ₄ ³⁻ (mg/l)	8,5	2,4

Tableau 3 -

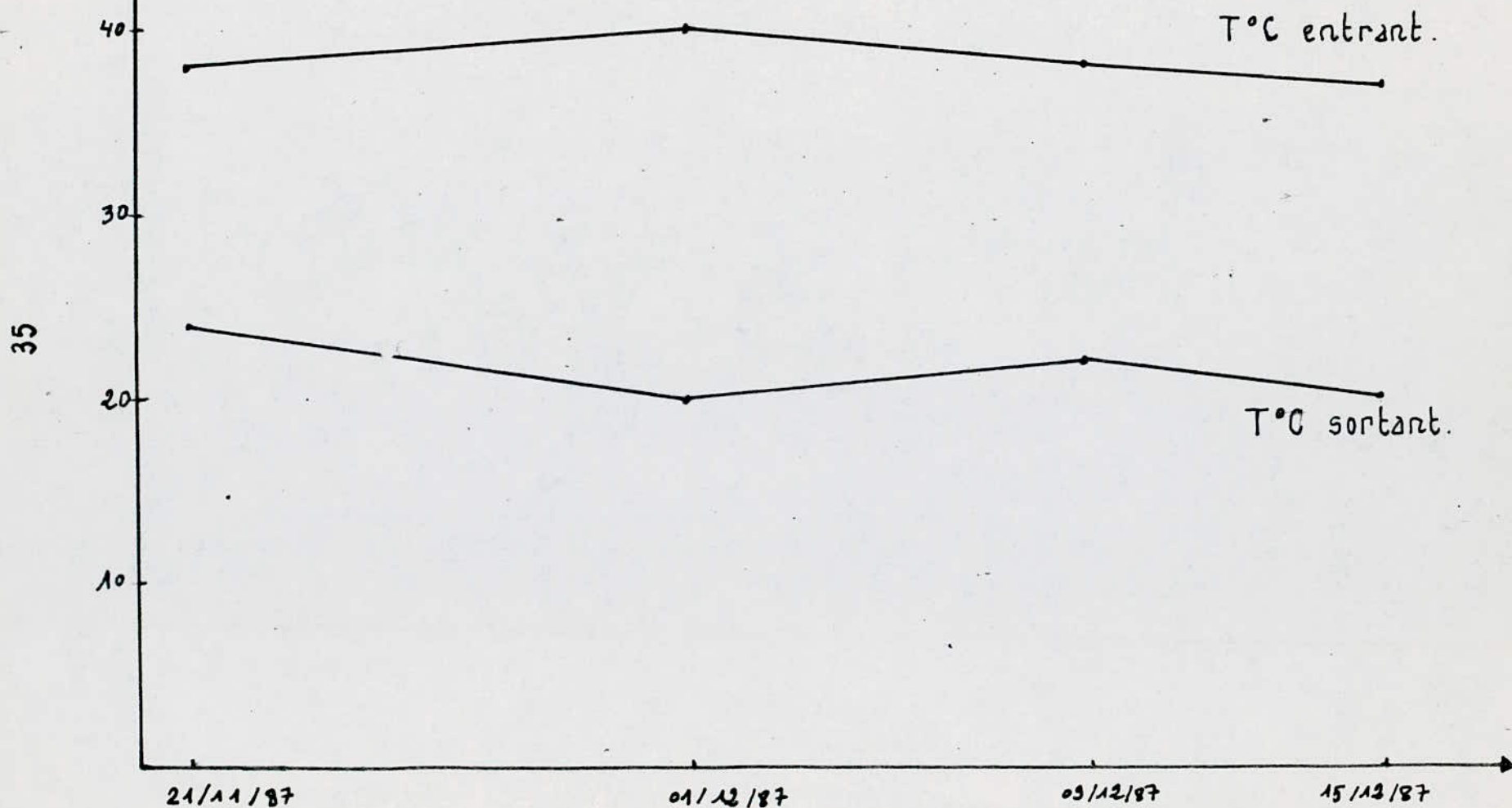
Résultats d'analyses. Prélèvement du 09-12-87 à 14h00		
Echantillons	Avant traitement	Après traitement
Température (°C)	38	22
PH	11	7,5
Conductivité (mS/Cm)	2,50	6,80
MES (mg/l)	370	518
Chlorures (mg/l)	185	572
Huiles et graisses	-	-
DCO (mg/l)	2540	1817
DBO ₅ (mg/l)	17	95
DCO/DBO ₅	149,41	19,13
Chrome hexavalent Cr ⁶⁺ (mg/l)	3,24	0,25
Fer (mg/l)	5,20	1,15
Zinc (mg/l)	3,38	0,15
Phosphates en PO ₄ ³⁻ (mg/l)	7,1	2,00

Tableau 4 -

Résultats d'analyses. Prélèvement du 15-12-87 à 14h30		
Echantillons	Avant traitement	Après traitement
Température (°C)	37	20
PH	10,8	7,4
Conductivité (mS/Cm)	2,15	6,40
MES (mg/l)	311	417
Chlorures (mg/l)	180	550
Huiles et graisses (mg/l)	-	-
DCO (mg/l)	1745	2476
DBO ₅ (mg/l)	37	80
DCO/DBO ₅	47,16	30,95
Chrome hexavalent Cr ⁶⁺ (mg/l)	4,7	0,10
Fer (mg/l)	5,00	0,8
Zinc (mg/l)	4,10	0,19
Phosphates en PO ₄ ³⁻ (mg/l)	16,14	1,75

Tableau 5-

Température (°C) fig 8-Variation de la température en amont et en aval de la station en fonction du temps.



période de prélèvement

fig 9 - Variation du pH en amont et en aval de la station
en fonction du temps

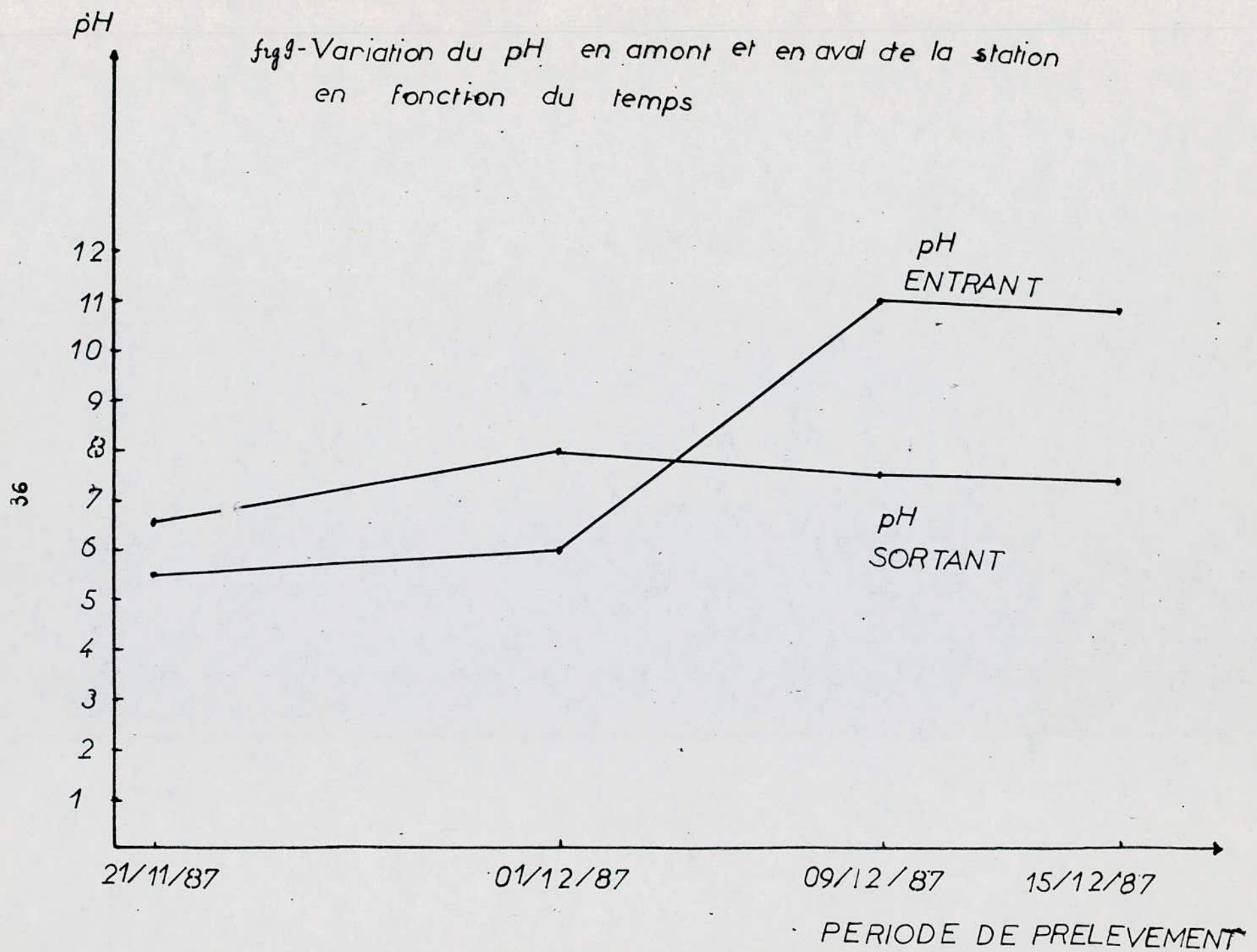


fig 10 - Variation de la conductivité en amont et en aval de la station en fonction du temps

37

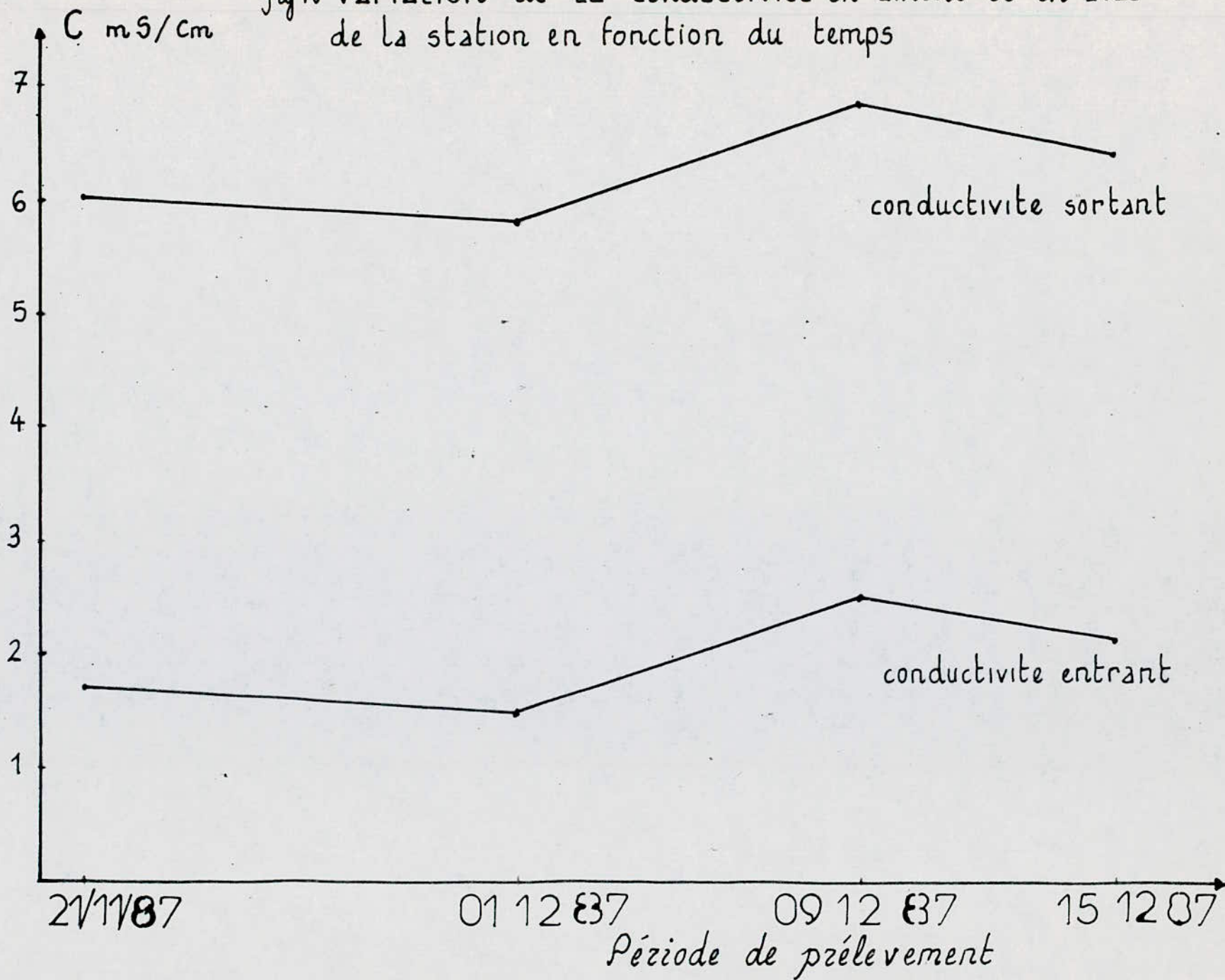
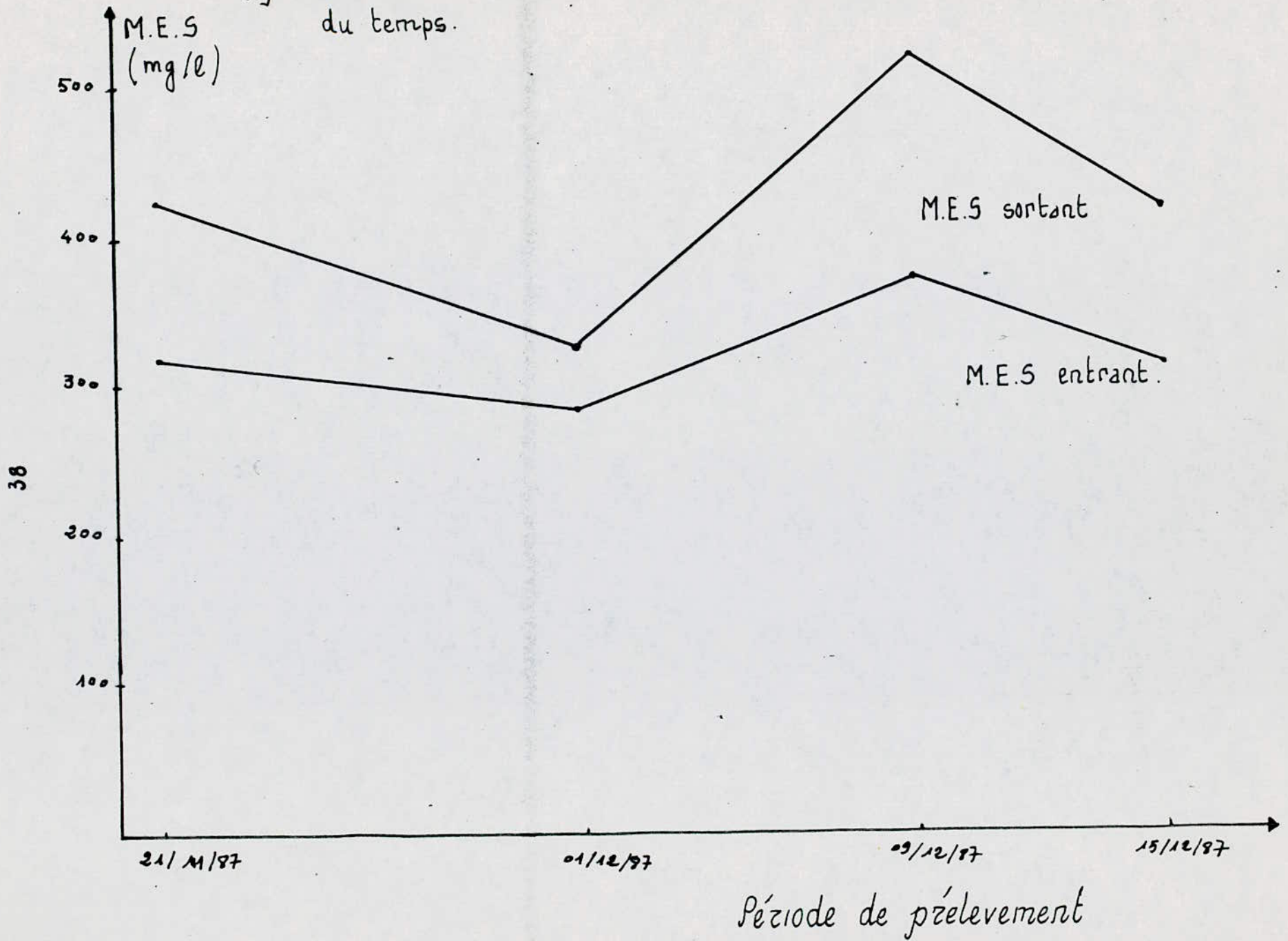


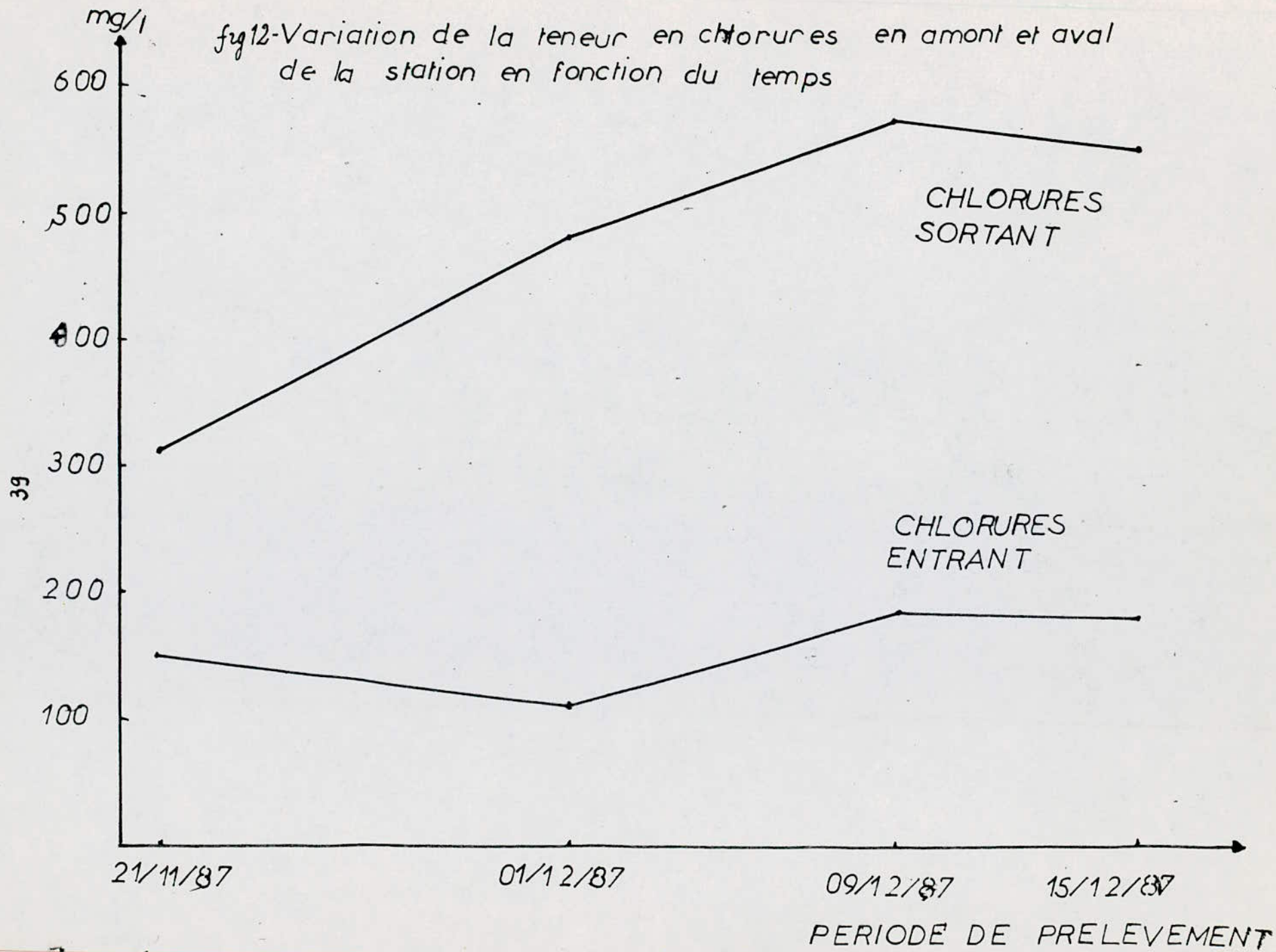
fig 11-Variation des M.E.S en amont et en aval de la station en fonction du temps.



Clorures

mg/l

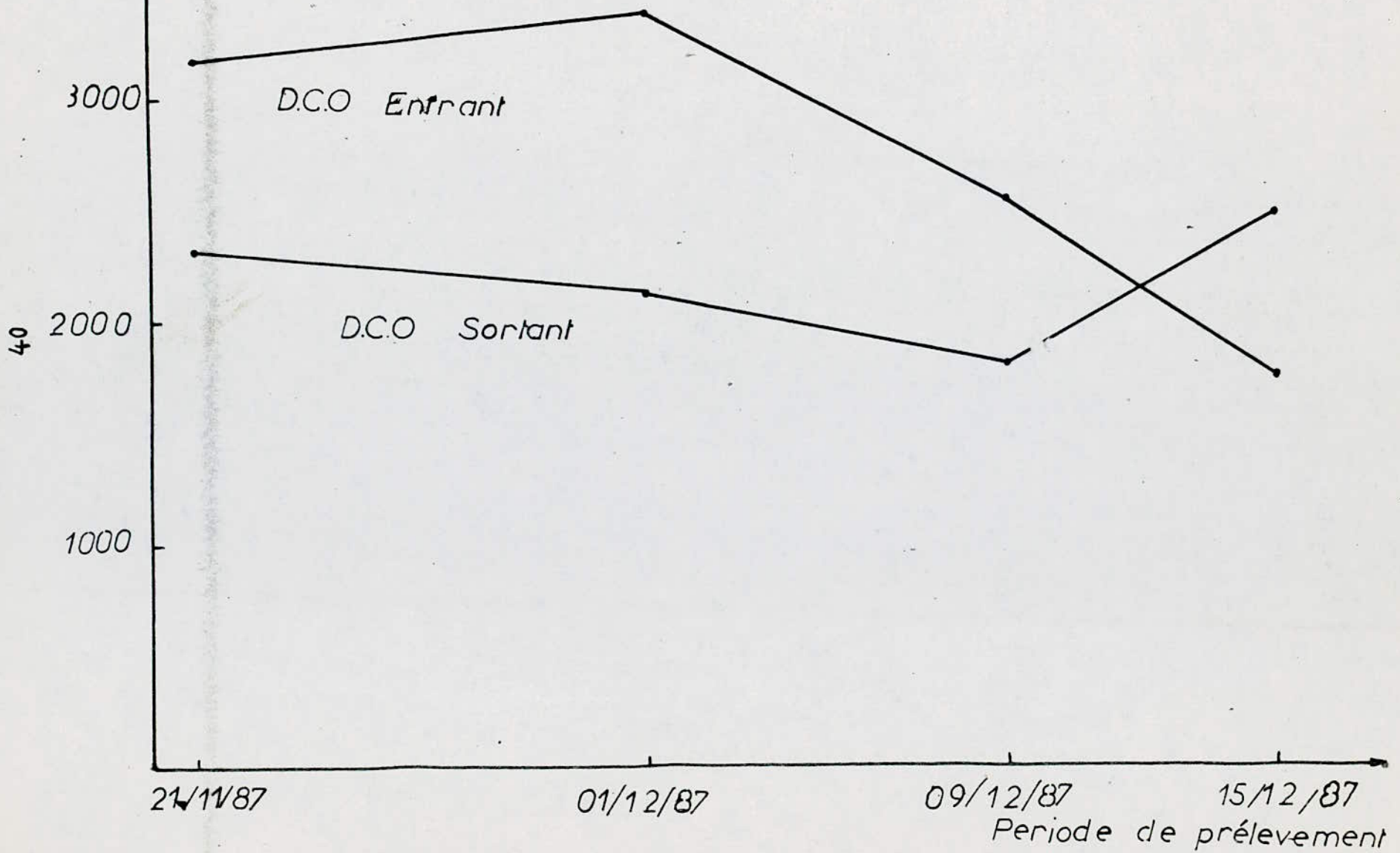
fig 12-Variation de la teneur en chlorures en amont et aval de la station en fonction du temps



DCO

mg/l

fy13-Variation de la D.C.O en amont et en aval de la station en fonction du temps.



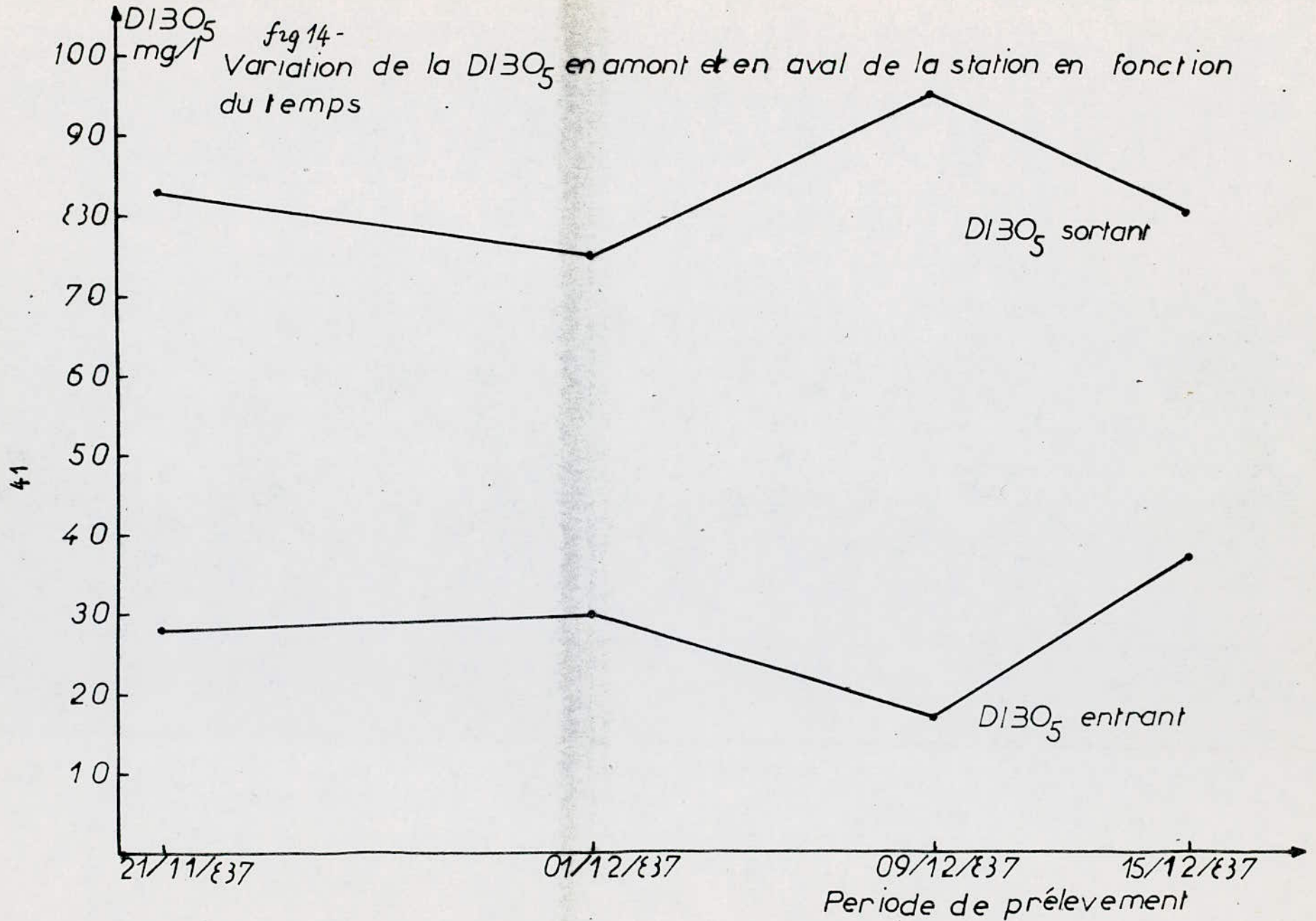
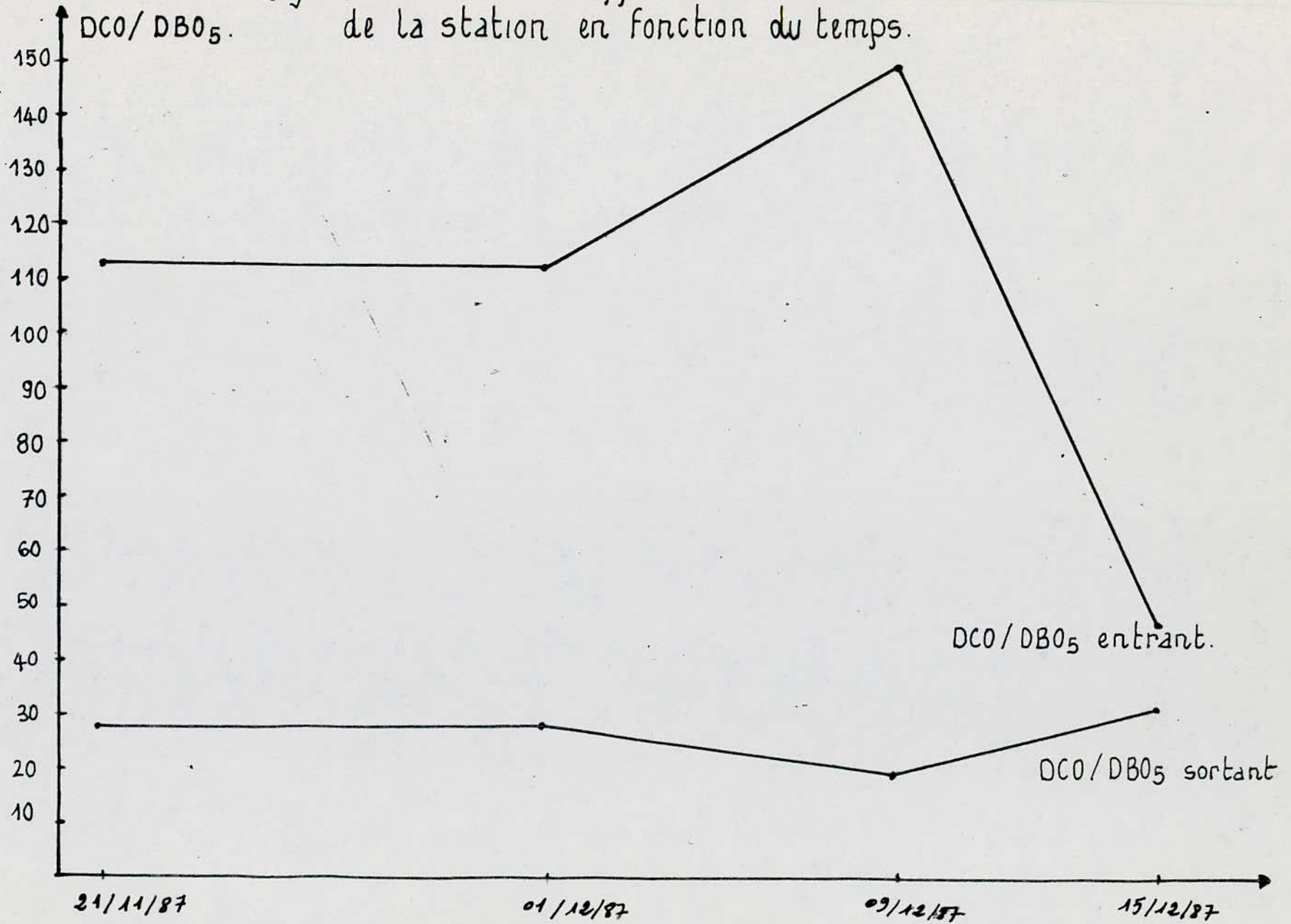


fig 15-Variation du rapport DCO/DBO₅ en amont et en aval de la station en fonction du temps.

42



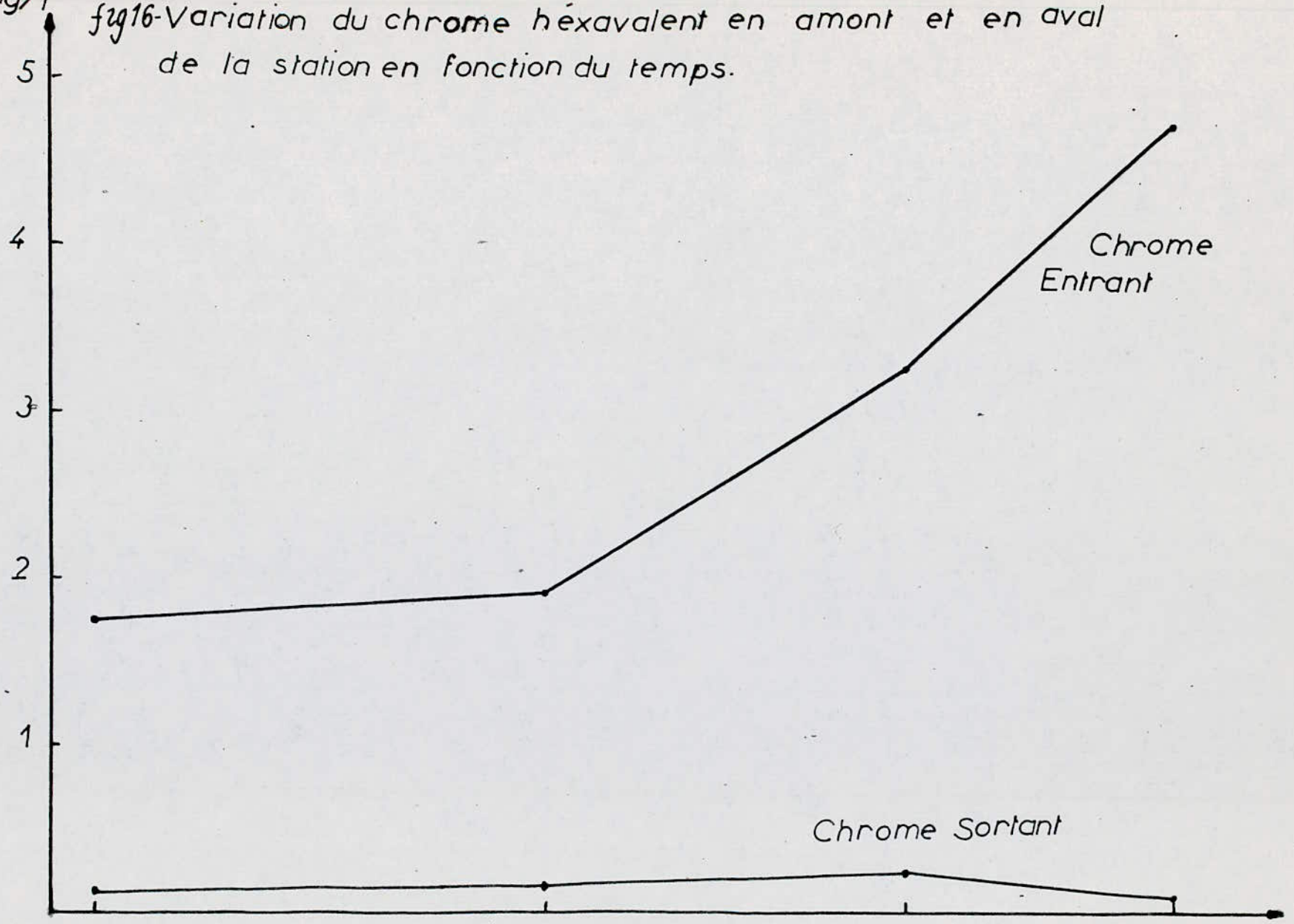
Période de prélèvement

Cr (hexavalent)

mg/l

fig 16-Variation du chrome hexavalent en amont et en aval de la station en fonction du temps.

43



21/11/87

10/12/87

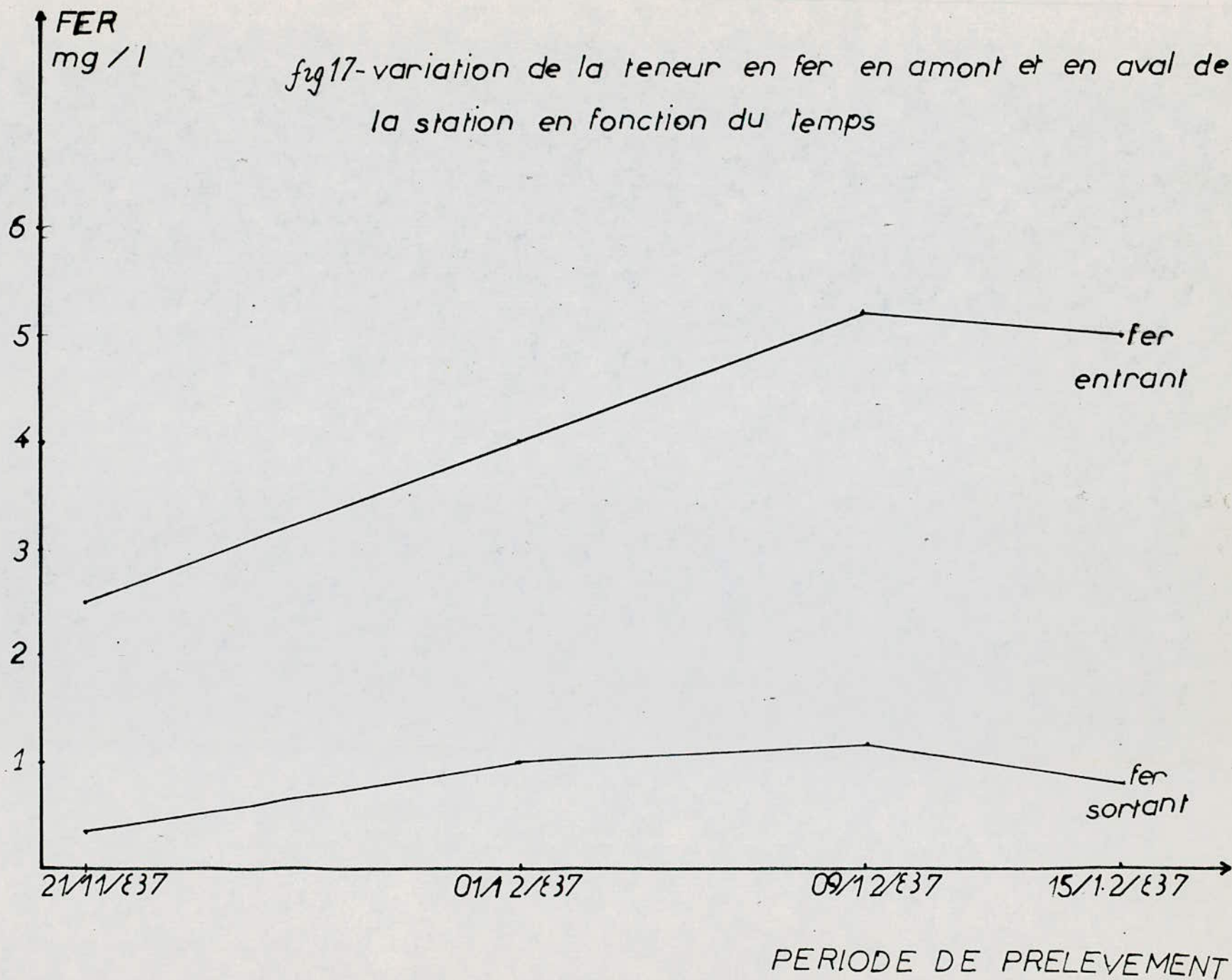
09/12/87

15/12/87

PERIODE DE PRELEVEMENT

fig 17-variation de la teneur en fer en amont et en aval de la station en fonction du temps

44



45

ZINC
mg/l

fig 18 - variation de la teneur en zinc en amont et en aval de la station en fonction du temps

ZINC Entrant

ZINC Sortant

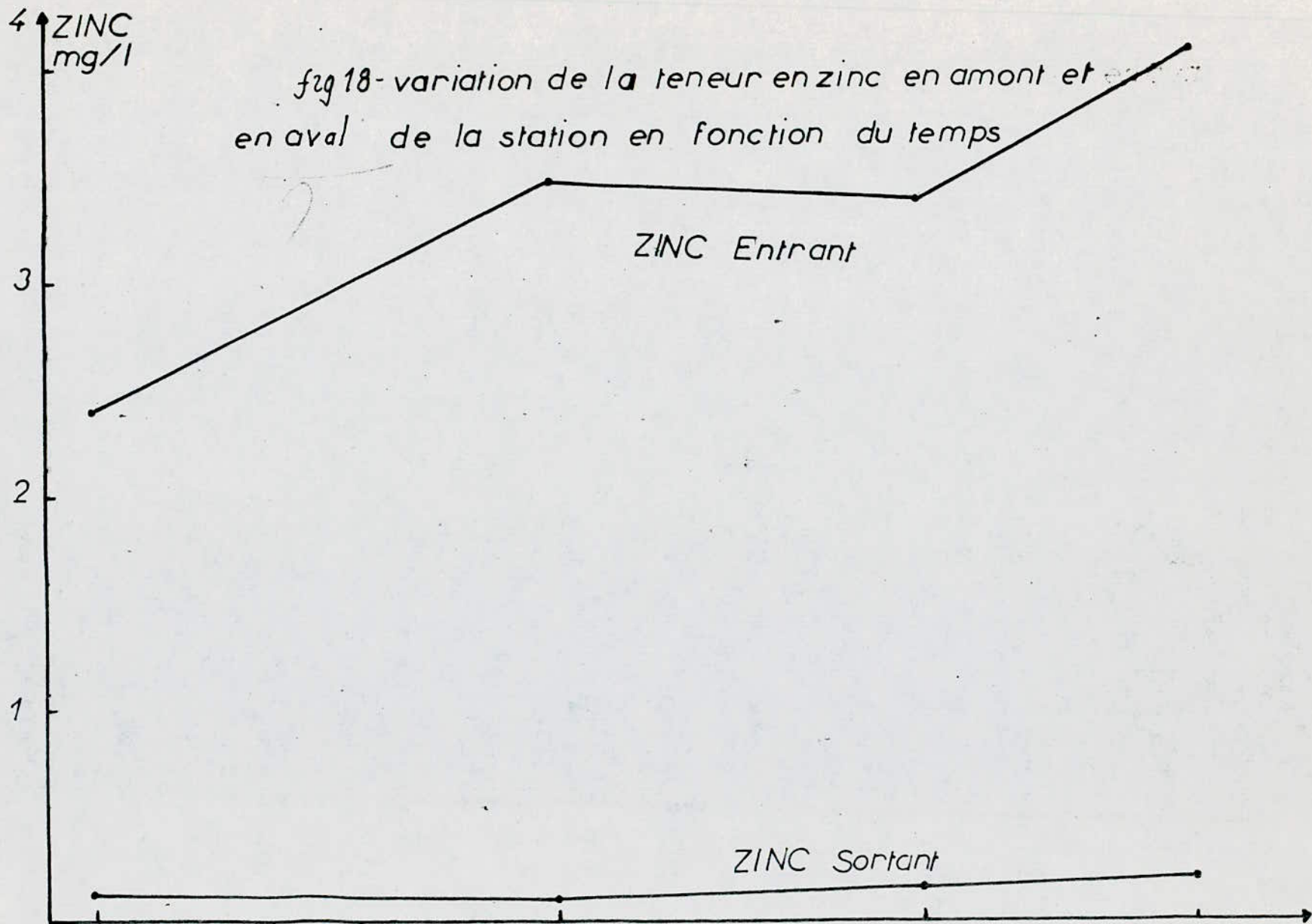
21/11/87

01/12/87

09/12/87

15/12/87

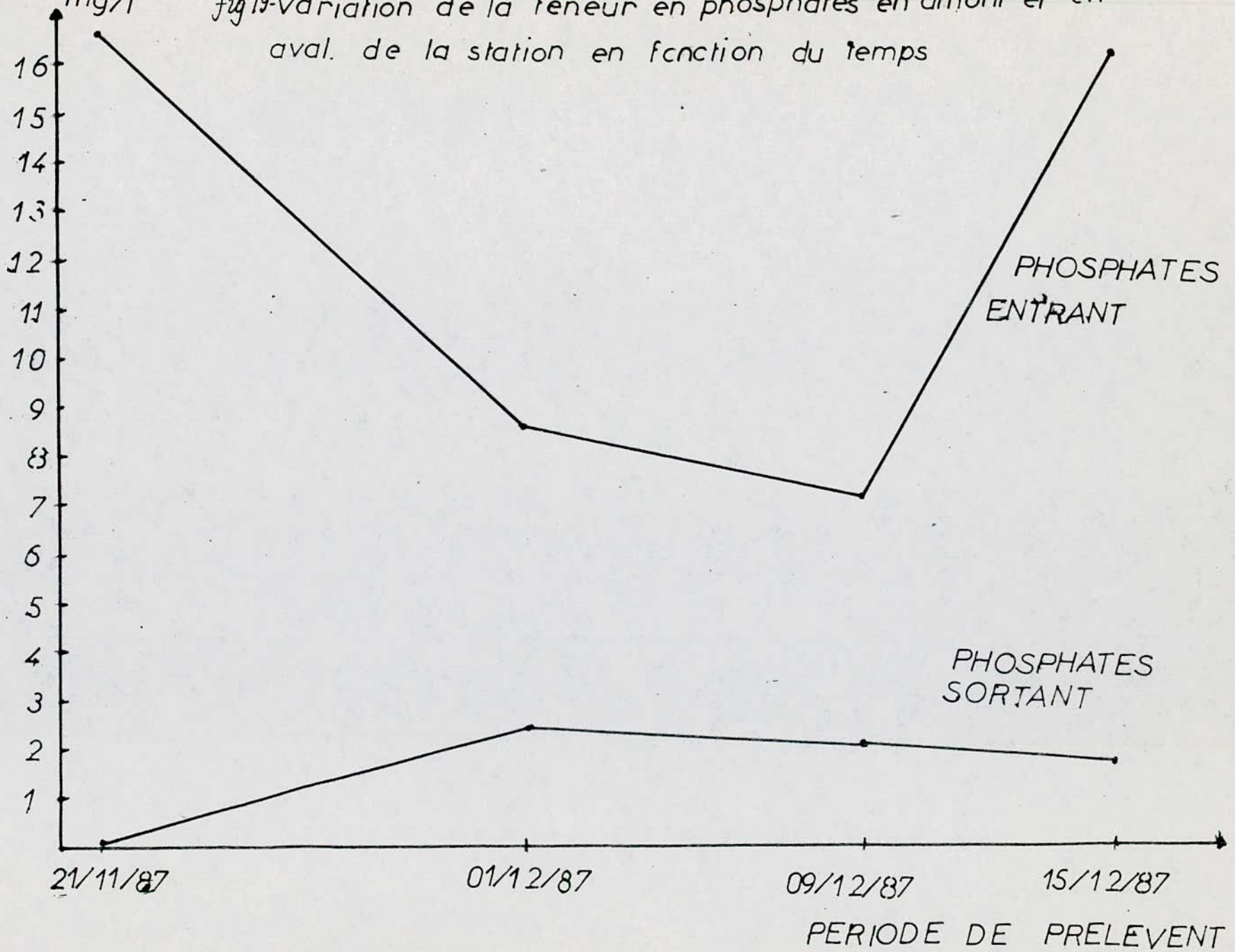
PERIODE DE PRELEVEMENT



Phosphates
mg/l

fig 19-Variation de la teneur en phosphates en amont et en
aval. de la station en fonction du temps

46



II- INTERPRETATION DES RESULTATS :

D'après les analyses faites en amont et en aval de la station de détoxification, nous avons tiré les conclusions suivantes:

1°/TEMPERATURE: On constate que la température à l'entrée de la station est relativement élevée; elle peut atteindre 40 °c, cela est dû aux eaux chaudes provenant de deux opérations de prédégraissage et de dégraissage phosphatant; à la sortie les eaux ont une température plus basse .

2°/ pH: On remarque que le pH varie selon la nature des effluents qui sont parfois acides (peuvent atteindre un pH égal à 5) et parfois basiques (peuvent atteindre un pH égal à 11).

L'acidité provient des acides utilisés dans le traitement de surface (l'acide phosphorique et l'acide chromique) et la basicité est due aux rejets de cabine de peinture ou sont utilisés des produits de nature basique.

Après traitement on remarque une certaine neutralisation.

3 °/ CONDUCTIVITE: A l'entrée la conductivité dépasse les normes, elle est de l'ordre de 2mS/cm, cela peut s'expliquer par la grande teneur des minéraux et métaux présents dans l'effluent.

A la sortie elle est plus élevée, elle est de l'ordre de 6 mS/cm, cela est dû principalement au chlorures et cations de sodium qui sont ajoutés à l'eau lors du traitement. [10] .

4 °/ D.C.O: Les teneurs à l'entrée et à la sortie dépassent les normes.

5 °/ D.B.O: Vue la présence des substances inhibitrices de

l'activité bactérienne dans les eaux résiduaires telles que l'acidité, la présence du chrome hexavalent.

On remarque que la DBO_5 à l'entrée est plus faible qu'à la sortie ; du fait qu'il y a une diminution des facteurs inhibiteurs dans les eaux au cours du traitement. Ceci a été confirmé par les travaux réalisés par (Morgan et Lackey) voir la figure [9] . [10] . [17] .

6 °/ HUILES et GRAISSES : Les teneurs à l'entrée et à la sortie dépassent les normes .

7 °/ M.E.S : Les concentrations en M.E.S sont plus élevées à la sortie de la station qu'à l'entrée, cela est dû à une partie des hydroxydes des métaux non décantée et entraînée avec les effluents de sortie .

8 °/ CHLORURES : Les différentes mesures effectuées sur les chlorures à l'entrée et à la sortie montrent que leurs teneurs dépassent les normes avec une concentration plus élevée à la sortie qu'à l'entrée . Cette augmentation dans les effluents est due à l'utilisation de l'acide chlorhydrique (HCl) lors du traitement .

9 °/ PHOSPHATES : Les effluents sont riches en orthophosphates provenant principalement de la phosphatation . Lors du traitement, sous l'action de sulfates d'aluminium, les phosphates se précipitent sous forme de phosphates d'aluminium sauf une faible partie (conforme aux normes) qui s'échappe .

La précipitation des orthophosphates suit la réaction suivante :

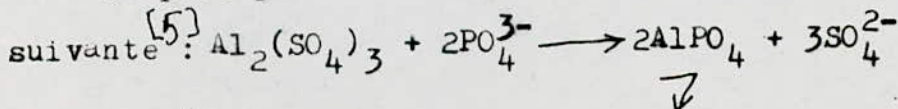
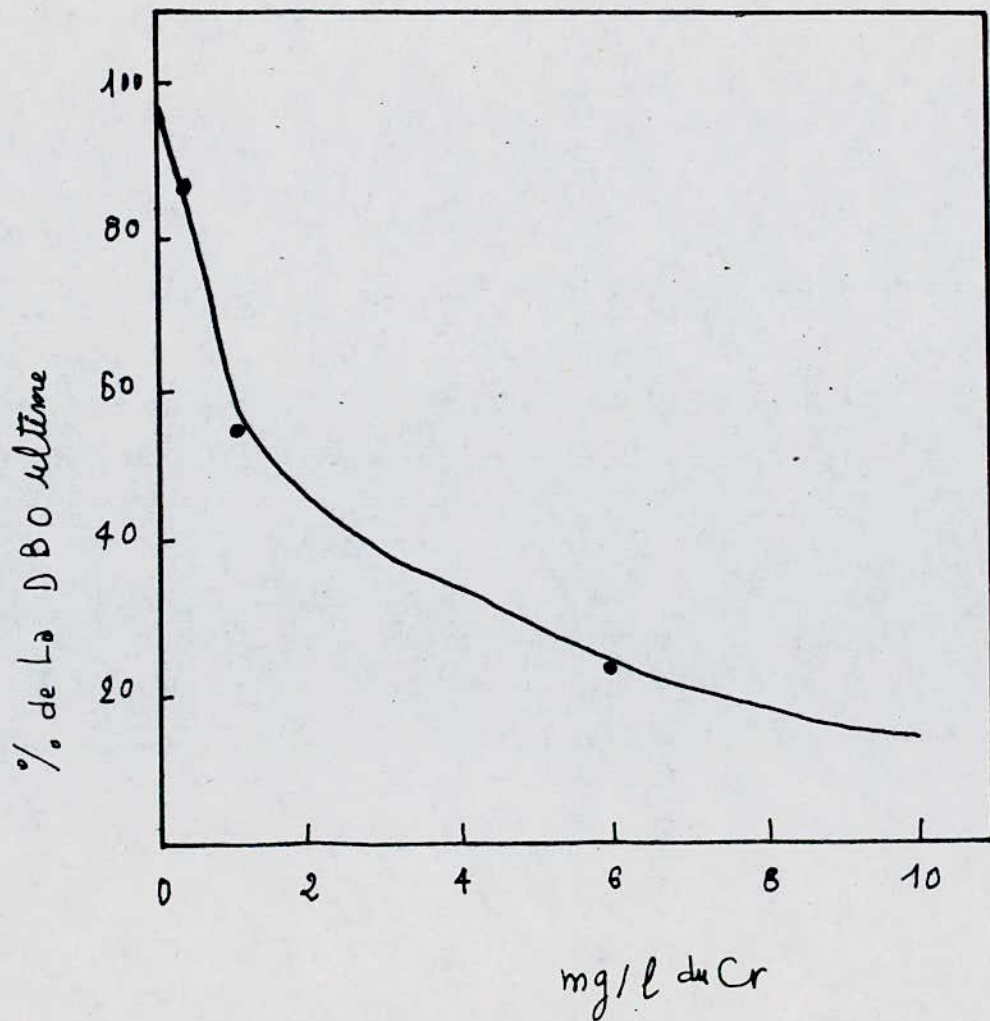


fig 20 - Influence de la concentration en ions métalliques sur la DBO



[D'après Morgan et Lackey]

10 °/ CHROME HEXAVALENT : Généralement la teneur du chrome hexavalent dans les eaux traitée est conforme aux normes. Les normes sont parfois dépassées pendant les pointes de rejets soit à cause d'un sous-dimensionnement du réacteur (bassin de déchromatation) ou à une quantité insuffisante de réactifs nécessaires à la réduction du chrome hexavalent au trivalent .

11 °/ ZINC : Le zinc provient principalement des produits de phosphatation (Duridine) . Cette teneur dans les eaux résiduaires avant traitement est de l'ordre 4,00 mg /l.

Après traitement une grande partie est éliminée par précipitation .

Remarque :

Après la neutralisation des eaux résiduaires, il apparait des hydroxydes des métaux précipitables, tels que $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ [10] . [18] . [24] .

12°/ D.C.O /D.B.O₅ : D'après (G.MARTIN)^[17], si le rapport de D.C.O /D.B.O₅ est :

$D.C.O /D.B.O_5 < 1,6$ l'effluent est traitable biologiquement .

$1,6 < D.C.O /D.B.O_5 < 5$ le mélange est bioépurable à condition d'utiliser des souches sélectionnées .

$D.C.O /D.B.O_5 > 5$ l'effluent est non traitable biologiquement .

On remarque que ce rapport pour les eaux usées de l'unité ENEL est supérieur à 5 , donc l'élimination de la matière organique se fait par voie physico-chimique .

III-RECOMMANDATIONS ET CONCLUSIONS GENERALES

Ce modeste travail nous a permis de donner un aperçu général sur la pollution causée par l'unité E.N.E.L, pour cela , nous avons effectué une représentation détaillée du mode de fabrication utilisé ainsi que les produits chimiques utilisés , et nous avons donné aussi une idée sur le principe de fonctionnement de la station de détoxification , tout ceci nous a permis de connaître les paramètres physiques et chimiques qui représentent la pollution des eaux résiduaires rejetées .

D'après les analyses effectuées , on remarque que les eaux rejetées présentent une pollution due à certains éléments tels que le chrome hexavalent , les matières en suspension , la D.C.O , et les chlorures , qui même après traitement , ne sont pas éliminés et peuvent causer une nuisance pour le milieu récepteur . Cela est dû principalement à deux raisons :

- soit à un sous-dimensionnement (temps de séjour insuffisant)
- soit à une insuffisance des quantités de réactifs nécessaires pour le déroulement des réactions de traitement .

En conclusion nous recommandons :

- Une maintenance de la station surtout en ce qui concerne les quantités des réactifs ajoutées .
- Un contrôle régulier des eaux rejetées (par des analyses sur certains paramètres notamment le chrome hexavalent) .
- Une déshydratation des boues pour faciliter leur décharge .

annexes

Détermination des MES :

La détermination des MES est faite par filtration .

Principe : L'eau est filtrée et le poids de matières (sé-
chées à 105°C)retenues par le filtre est déterminé par pesée
différentielle .

Détermination des chlorures :

Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution
titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium.

La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la
teinte rouge caractéristique du chromate d'argent .

Détermination de la DCO :

Dans des conditions définies ,certaines matières contenues dan
l'eau sont oxydées par un excès de dichromates de potassium, en
milieu acide et en présence de sulfate d'argent et de sulfate de
mercure, l'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulf-
ate de fer et d'ammonium .

$$D.C.O = 8000 \frac{(V_0 - V_1)T}{V}$$

T= titre ,en normalité, de SFA

V₀ = volume, en ml, de solution SFA (essai à blanc)

V₁ = volume, en ml, de solution SFA (nécessaire au dosage)

V = volume, en ml, de la prise d'essai .

Détermination de la D.B.O₅ :

On peut déterminer rapidement par voie chimique, une oxydation
qui a débuté par voie biologique ce qui revient à poser :

II

$$D.B.O_5 = D.C.O_0 - D.C.O_5$$

$D.C.O_0$ = D.C.O de l'effluent au temps zéro

$D.C.O_5$ = D.C.O de l'effluent incubé après 5 jours à 20°C

Dosage des orthophosphates :

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série de fioles jaugées de 50 ml introduire successivement , en agitant après chaque addition :

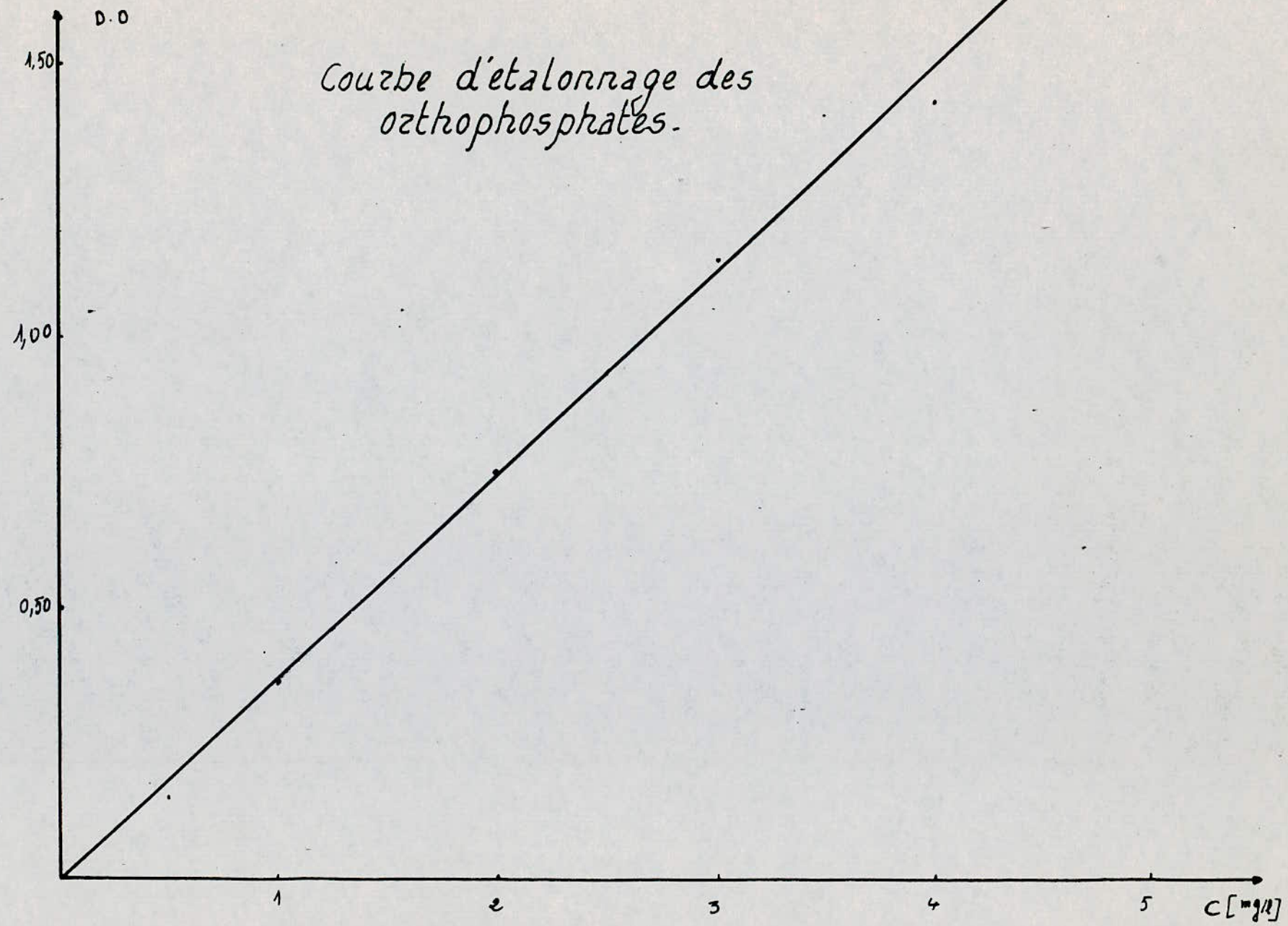
N° des fioles	T	I	II	III	IV	V
solution étalon à 5mg /l de PO_4^{3-} (ml)	0	5	10	20	30	40
Eau distillée (ml)	50	45	40	30	20	10
Réactif molybdate (ml)	2	2	2	2	2	2
Acide ascorbique (ml)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Correspondance en mg /l de PO_4^{3-}	0	0,5	1	2	3	4

Mode d'opérateur :

introduire dans une fiole 50 ml de l'échantillon filtré neutralisé (dilué), ajouter 2 ml de molybdate , agiter, puis ajouter 5 gouttes d'acide ascorbique ; Attendre 10-12 mn et effectuer la mesure l'absorbance à 660 nm .

Courbe d'étalonnage des
orthophosphates.

III



IV

Dosage du chrome hexavalent :

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

dans une série de fioles jaugées de 50 ml ,introduire, en agitant après chaque addition :

N° des fioles	T	I	II	III	IV	V	VI	VII
Solution étalon de chrome à 10 mg /l ((ml)	0	1	2,5	5	6	7	9	10
Eau distillée (ml)	50	49	47,5	45	44	43	41	40
Solution acide diphnyl-carbazide (ml)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Correspondance en mg /l de Cr ⁶⁺	0	0,2	0,5	1	1,2	1,4	1,8	2

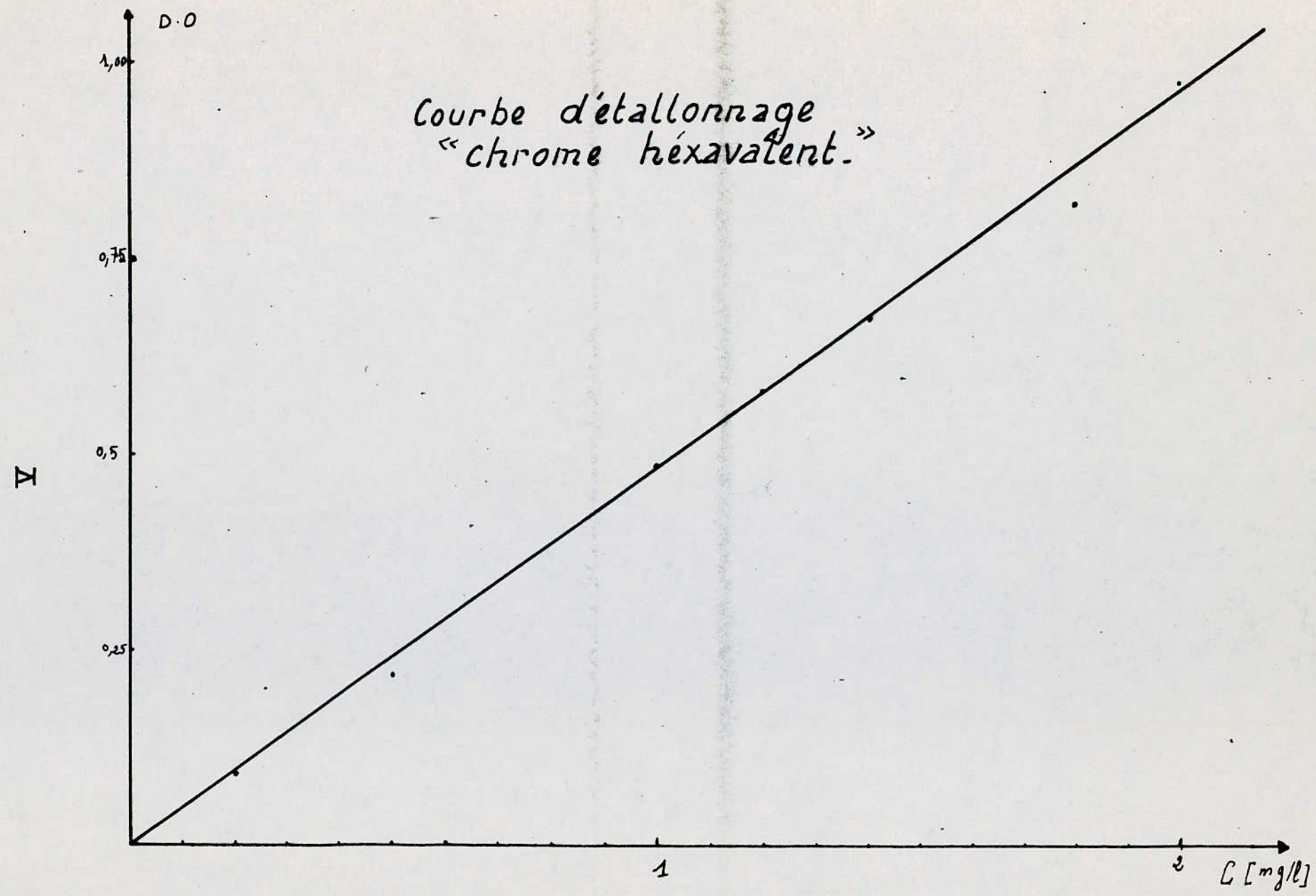
Mode d'opérateur :

Dans une fiole , introduire 50 ml d'eau à analyser et 2,5 ml de la solution acide de diphnylcarbazide. Agiter et laisser au repos 10 mn . Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur 540 nm .

Dosage des huiles et graisses :

Principe : Les graisses sont extraites de l'échantillon acidifié à PH=5 par du trichloréthylène et dosées gravimétriquement après évaporation du solvant .

Courbe d'étalonnage
"chrome hexavalent."



VI

Concentrations limites du rejet après traitement [4]

PH	6,5 à 8,5	
T°	30	°C
M.E.S	20	mg/l
D.C.O	90	mg/l
D.B.O ₅	30	mg/l
HUILES ET GRAISSES	20	mg/l
PHOSPHATES PO ₄ ³⁻	2	mg/l
CHLORURES Cl ⁻	100	mg/l
Cr ⁶⁺	0,1	mg/l
FER	1	mg/l
ZINC	2	mg/l

BIBLIOGRAPHIE

- (1) AFNOR, Recueil des normes (1979)
- (2) BLIGH, E.GDYERW.J.A, "Rapid method of total lipid extraction and purification", (1966)
- (3) CHERGUI.A, " Quantification de la charge polluante des eaux usées d'anabib, unité profil a froid et gros-tube " PFE 87
- (4) DEGREMONT, " Memento technique de l'eau ", Paris (1978)
- (5) DJITLI.H, " Traitement des effluents de l'entreprise nationale d'ameublement et de transformation de bois (UMB 412) " PFE 86 .
- (6) DRĄBIKOWSKI.W, DOMINAS et DĄBROUSKA M, " Lipid pattern of rabbitsce letal muscle, acta biochimie ", POLAND (1966) .
- (7) DUMONT.R, " Encyclopédie de l'écologie ", ed.Larousse(1977) .
- (8) L'eau, l'industrie , les nuisances, Octobre-86 p:83,84,85.
- (9) ECKENFELDER WW, " Gestion des eaux usées urbaine et industrielle ", ed.Lavoisier Tec;Doc Paris (1981)
- (10) ECKENFELDER WW, " L'eau dans l'industrie ", ed.Lavoisier Tec;Doc Paris (1972)
- (11) FRANCOIS Ramade, " éléments d'écologie, écologie appliqué " ed. MC.Graw-hill (1982)
- (12) GAÏD.A, " Epuration biologique des eaux usées urbaines " ed. OPU (1984)
- (13) LEVESQUE.L, " Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales .", chrome, cuivre, nickel, Rapport N°6 , Paris (1979)
- (14) LEVESQUE.L, " Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales .", zinc, cadmium, Rapport N°4 , Paris(1978)

- (15) LEVESQUE.L, "Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales ", fer, Rapport N°5, Paris (1978)
- (16) MAËS Michel, " Les résidus industriels "t2, ed. Lavoisier Tec; Doc , Paris (1977)
- (17) MARTIN.G, " Note de cours sur le traitement de l'eau " Paris (1980)
- (18) MEINCK.F, " Les eaux résiduaires industrielles " ed. Masson (1968)
- (19) PIERRE Valiquette, " Eléments de chimie expérimentale " ed. HRW (1980)
- (20) RODIER.J, " L'analyse de l'eau "ed. Dunod (1984)
- (21) ROQUES Henri, " Fondements théoriques du traitement biologique des eaux .
- (22) STANDARDS methods for the examination of water and wastewater , ed. Public Hoal, NewYork (1971)
- (23) TARDAT-Henry , " Chimie des eaux ", ed. Griffon d'argile (1984)
- (24) WEINER Robert, " Epuration des eaux résiduaires industrielles ", ed. Masson (1968)
- (25) JEAN-PAUL BEAUDRY, " Traitement des eaux ", ed. Griffon d'argile (1984)

