

3/83

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المكتبة
.....
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHEQUE

1Ex

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

Département de Génie - Sanitaire

PROJET DE FIN D'ETUDES

*Traitement de l'effluent aqueux
de la raffinerie d'Alger par Adsorption*

Proposée par :
Mme NEZZAL
et **Mr GAID**

Etudié par :
F.Z. MEDEDJEL
S. MESSAOUDI

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENNE
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER
BIBLIOTHEQUE

Département de Génie - Sanitaire

PROJET DE FIN D'ETUDES

*Traitement de l'effluent aqueux
de la raffinerie d'Alger par Adsorption*

Proposée par :
Mme NEZZAL
et Mr GAID

Etudié par :
F.Z. MEDEDJEL
S. MESSAOUDI

A NOS PARENTS

A TOUS NOS AMIS (E S)

// nous tenons à exprimer nos remerciements
à Madame Nezzal et à Monsieur Gafid qui
ont bien voulu diriger ce travail.

// Nos vives reconnaissances vont aussi
aux techniciens du laboratoire du
département Génie Sanitaire qui nous
ont aidé et encouragé durant cette
étude.

INTRODUCTION

I - GENERALITES SUR LA RAFFINERIE D'ALGER

- I.1 - Présentation de la raffinerie.
- I.2 - Activités de la raffinerie.
- I.3 - Etude des circuits d'eau.
- I.4 - Utilisation de l'eau au niveau de la raffinerie.
- I.5 - Etude des eaux résiduaires.
 - I.5.1 - Origine des eaux résiduaires.
 - I.5.2 - Caractéristiques des eaux résiduaires.
 - I.5.3 - Collecte et évacuation des eaux résiduaires.

II - PARTIE ANALYTIQUE

- II.1 - Méthodologie expérimentale.
 - II.1.1 - Mesure du débit de l'effluent.
 - II.1.2 - Qualité de l'effluent.
- II.2 - Paramètres exprimant la charge polluante.
- II.3 - Principes et méthodologies de mesure.
- II.4 - Evaluation des résultats d'analyse.
- II.5 - Conclusion

III - COAGULATION FLOCCULATION

Introduction

- III.1 - La coagulation
- III.2 - Flocculation
- III.3 - Processus de la coagulation
- III.4 - Théorie de Stokes

- III.5 - Théorie de la double couche électrique.
- III.5.1 - Théorie de Helmholtz.
- III.5.2 - Théorie de Stern et Gouy-Chapman.
- III.6 - Principaux coagulants et floculants.
- III.7 - Paramètres de l'eau influençant la coag. floc.
- III.8 - Mise en oeuvre de la coagulation - floculation.
- III.9 - Partie expérimentale.

IV - ADSORPTION

- IV.1 - Généralités sur l'adsorption.
 - IV.1.1 - Définition.
 - IV.1.2 - Types d'adsorption.
 - IV.1.3 - Isothermes d'adsorption.
 - IV.1.3.1 - Relations mathématiques des différents isothermes.
- IV.2 - Adsorption en phase liquide.
 - IV.2.1 - Isotherme apparente.
 - IV.2.2 - Isotherme individuelle.
 - IV.2.3 - Cas des solutions diluées.
- IV.3 - Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.
- IV.4 - Application de l'adsorption.
- IV.5 - Les adsorbants.
 - IV.5.1 - Facteurs généraux de caractérisation.
 - IV.5.1.1 - Surface spécifique.
 - IV.5.1.2 - Distribution de tailles des grains.
 - IV.5.1.3 - Facteurs de forme.
 - IV.5.1.4 - Distribution de taille des pores.
- IV.6 - Principaux types d'adsorbants.

- IV.7 - Le charbon actif.
- IV.7.1 - Définition.
- IV.7.2 - Fabrication de charbon actif.
- IV.7.2.1 - Activation à la vapeur.
- IV.7.2.2 - Activation chimique.
- IV.7.3 - Structure.
- IV.7.4 - Porosité.
- IV.7.4.1 - Les Macropores.
- IV.7.4.2 - Les Mesopores.
- IV.7.4.3 - Les micropores.
- IV.7.5 - Application dans le domaine de la purification de l'eau.
- IV.7.6 - Mise en oeuvre des charbons actifs.
- IV.7.7 - Charbon actif en poudre.
- IV.7.7.1 - Avantages du C.A.P.
- IV.7.7.2 - Inconvénients du C.A.P.
- IV.7.8 - Charbon actif en grains.
- IV.7.8.1 - Caractéristiques des C.A.G.
- IV.7.8.2 - C.A.G et front d'adsorption.
- IV.7.8.3 - Différents modes de fonctionnement.
- IV.7.8.4 - Avantages du C A G.
- IV.7.8.5 - Inconvénients du C A G.
- IV.7.8.6 - Mécanismes d'adsorption.
- IV.7.8.7 - Capacité utile du C.A
- IV.7.9 - Régénération du C.A.
- IV.7.10 - Mesure de l'adsorption.
- IV.8 - La Bentonite.
- IV.8.1 - Notions fondamentales sur les adsorbants naturels.

- IV.8.2 - Propriétés physique des Argiles Montmorillonitiques.
- IV.8.3 - Activation des Bentonites Algériennes.
 - IV.8.3.1 - Activation thermique.
 - IV.8.3.2 - Activation chimique.
 - IV.8.3.3 - Conclusion sur l'activation.
- IV.8.4 - Activation des Bentonites à l'usine de Maghnia.
 - IV.8.4.1 - Description du procédé.
- IV.8.5 - Principales utilisations des Bentonites.

V - CINETIQUE D'ADSORPTION

- V.1 - Cinétique d'adsorption sur eau brute.
 - V.1.1 - Cinétique d'adsorption en statique du C.A.
 - V.1.2 - Cinétique d'adsorption de l'argile.
- Interpretation des résultats de l'essai d'adsorption sur eau brute.
- V.2 - Cinétique d'adsorption sur eau synthétique.
 - V.2.1 - Choix des teneurs en polluants.
- Interpretation des cinétiques sur eau synthétique.
- V.3 - Determination des vitesses d'adsorption.

VI - TRAITEMENT DES BOUES

Introduction

- VI.1 - Caractéristiques de cette boue.
- VI.2 - Epaissement avec elutriation.
- VI.3 - Deshydratation naturelle ou lit de séchage.
 - VI.3.1 - Description d'un lit de séchage.
 - VI.3.2 - Principe de fonctionnement.
- VI.4 - Incinération.

Conclusion.

I N T R O D U C T I O N

Pollution, progrès, technologie, urbanisation semblent aller de pair , et la ceinture de fortification qui entourait autrefois nos villes a fait place à une ceinture d'usines.

L'accroissement de la production, la nature des produits fabriqués et le spectre des dangers chimiques qu'ils représentent, rendent le problème des déchets industriels de plus en plus complexe et grave.

L'eau semble avoir été le premier milieu à montrer des signes visibles de pollution. En effet, le problème de la pollution des eaux est devenu, un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et pourrait constituer à long terme un réel danger pour l'avenir de l'humanité. Et pourtant l'homme continue de déverser des milliers de polluants dans les cours d'eau, que ce soit sous forme de déchets domestiques ou industriels.

Ainsi la pollution industrielle représente en masse 60% de la pollution globale rejetée dans les eaux souterraines et de surface.

L'industrie pétrolière participe au premier abord assez peu à cette action de pollution puisque les déchets qu'elle produit représentent 2% des déchets industriels rejetés.

Malheureusement si les déchets pétroliers représentent un faible pourcentage en masse de la pollution globale industrielle, les

caractéristiques physiques et chimiques de ces déchets font que la pollution par les hydrocarbures est un fait particulièrement grave. Ceci amène la législation à devenir de plus en plus sévère sur les normes de rejets, dans le souci de préserver les sites récepteurs (rivières, fleuves, lacs, mers, ...) et de garantir les conditions favorables à l'épanouissement et à l'évolution des diverses populations sur la terre.

Dans notre pays, les responsables concernés ont pris connaissance de la gravité du problème et la création d'un Ministère de l'Environnement et l'adoption du projet de loi relatif à la protection de l'environnement sont des preuves réelles de la naissance de la prise de conscience sur les problèmes d'écologie.

Le travail que nous présentons est une contribution à cette action de protection de l'environnement et le modèle retenu a été celui des raffineries de pétrole, et plus précisément la raffinerie d'Alger.

Le fonctionnement de cette usine de raffinage produit de nombreuses substances dont l'intérêt économique est évident.

Cette production s'accompagne malheureusement d'un certain nombre de nuisances qui vont plus ou moins agresser nos sens, ce seront notamment :

- Les odeurs, le bruit
- La pollution atmosphérique
- La pollution des eaux : qui fera l'objet de notre étude.

Les éffluents issus de cette usine contiennent des impuretés et des polluants dont les principaux, sont les hydrocarbures et les phenols qui sont déversés, après un traitement simple dans l'oued avoisinant (oued Adda).

B U T _ D U _ T R A V A I L _ :

L'objet de cette présente étude est d'aboutir à un procédé d'épuration approprié tout en tenant compte des ouvrages d'épuration en place. Le but étant d'obtenir un effluent répondant aux limites imposées par la législation en vigueur.

Ceci nous a amenées à articuler notre étude autour de deux parties :

- La première partie concerne l'étude de l'efficacité de la station d'épuration déjà existante à la raffinerie et qui comprend un deshuileur A.P.I et des filtres à foin qui serviront à l'épuration primaire des eaux huileuses.

- La deuxième partie constitue l'étude des possibilités et des conditions d'élimination des hydrocarbures et des phénols au moyen d'un procédé physico-chimique tel que la coagulation-floculation par le chlorure ferrique ($FeCl_3$) et une adsorption sur deux matériaux différents : le charbon actif en grains et l'argile en poudre.

C H A P I T R E I

I G E N E R A L I T E S S U R L A R A F F I N E R I E

D ' A L G E R :

I.1 - P R E S E N T A T I O N D E L A R A F F I N E R I E :

Les raffineries de pétrole sont en général construites à proximité des cours d'eau importants d'une part, et d'autre part comme toutes les industries, tiennent à être implantées le plus près possible de ses consommateurs.

La raffinerie de pétrole d'Alger est située sur le littoral, en bordure du chemin de Sidi-Arcine, à une distance de 5 Kms d'El - Harrach. Le milieu récepteur est l'oued Adda, affluent de l'oued El - Harrach qui se jette dans la Mer Méditerranée. Sans les rejets de la raffinerie, cet oued est souvent à sec.

I.2 - A C T I V I T E S D E L A R A F F I N E R I E :

Le personnel théorique de cette usine de raffinage est composé de 600 personnes travaillant en trois quart (3 X 8) d'où le cycle de base c'est à dire le temps de travail 24/24 h.

Le raffinage consiste par définition à séparer les différentes composantes du pétrole brut pour obtenir une gamme de produits

gazeux, liquides ou solides utilisables ou commercialisables.

Les procédés de raffinage utilisés à la raffinerie d'Alger sont groupés dans trois principales unités de fabrication qui sont :

- L'unité de distillation atmosphérique
- L'unité de reforming catalytique
- L'unité de gaz-plant

Au démarrage en 1964, la raffinerie d'Alger traitait 360.000 t par an d'un mélange de pétrole brut de Hassi-Messaoud et de condensats de Hassi-R'mel. Actuellement, elle traite 2.900.000 t/an

Les produits élaborés sont les fuels lourds et légers, les solvants lourds et légers, du kérosène, de l'essence, du propane et du butane.

I.3 - ETUDE DES CIRCUITS D'EAU :

Les raffineries de pétrole sont de grandes consommatrices d'eau. Les quantités varient suivant les genres de procédés utilisés et l'âge de l'installation.

I.3.1 - ALIMENTATION EN EAU :

Pour ses besoins en eau, la raffinerie d'Alger dispose :

✕ D'un groupe de 3 forages situés à l'intérieure de l'usine d'où l'on pompe successivement 170 m³/h; 90 m³/h; 100 m³/h.

✕ D'un appoint d'eau de ville.

Les eaux sont stockées dans de grands bacs avant leur utilisation.

I.4 - UTILISATION DE L'EAU :

Etant donné la diversité des activités au sein de la raffinerie, les eaux sont utilisées pour les usages suivants :

- ✕ Refroidissement des différents équipements.
- ✕ Alimentation des chaudières.
- ✕ Lutte contre l'incendie.

En dehors de ces utilisations^s, il ne faut pas négliger les activités annexes telles que les cuisines et le bloc hygiénique du personnel.

I.5 - ETUDE DES EAUX RESIDUAIRES :

Dans le schéma qui conduit du stockage du pétrole brut à l'obtention des produits finis, les émissions d'eaux résiduelles sont multiples, et, à chaque étape du raffinage correspond une eau usée.

Pour simplifier la présentation des nombreuses sources des eaux résiduaires, nous classerons ces liquides résiduaires en 3 grandes catégories qui sont :

- ✕ Les eaux propres.
- ✕ Les eaux non ou peu huileuses.
- ✕ Les eaux huileuses.

I.5.1 - ORIGINE DES EAUX RESIDUAIRES :

I.5.1.a) - Les eaux propres :

On regroupe dans cette catégorie, les eaux résiduaires domestiques et les eaux sanitaires.

I.5.1.b) - Les eaux non ou peu huileuses :

Les eaux peu huileuses regroupent les eaux qui ne sont pas contaminées par les hydrocarbures sauf accidentellement. Ce sont :

- ✕ Les eaux de pluie et d'orage provenant des surfaces n'entrant pas en contact avec le pétrole.
- ✕ Les eaux résiduaires des utilisations résultant des lavages des filtres et des installations de traitement des eaux de forage.

I.5.1.c) - Les eaux huileuses :

Les eaux huileuses regroupent toutes les eaux qui ont été au contact des hydrocarbures. Ce sont :

- ✕ Les eaux résiduaires de fabrication, c'est à dire

celles qui proviennent des unités de la raffinerie, des réservoirs, des installation de chargement et déchargement des pétroles.

✕ Les eaux de pluie qui ruissellent sur le dallage des unités contaminé par les hydrocarbures.

✕ Les eaux d'incendie.

I.5.2 - CARACTERISTIQUE DES EAX RE-SIDAIRES :

De façon à bien connaître la composition de l'effluent, il est indispensable d'examiner sommairement les conditions d'obtention des eaux résiduaires, c'est à dire de suivre les principales étapes de fabrication au niveau de la raffinerie d'Alger.

I.5.2.1^o- Stockage :

La raffinerie dispose de bacs de stockage réservés pour le pétrole brut. Après stockage et stabilisation, il se produit une décantation. Les eaux se séparent ainsi du pétrole, pour occuper le fond des bacs qui sont purgés régulièrement.

Les eaux résiduaires issues de cette opération sont riches en huiles et sels dissous. Elles présentent des propriétés toxiques, dégagent des odeurs fortes et ne peuvent pas être clarifiées complètement.

I.5.2.2^o- Dessalement :

Avant tout traitement ultérieur, le pétrole est débarrassé de ses impuretés. Pour cela, on pratique un lavage à l'eau. Il y a ainsi production d'eaux de lavage chargées de pétrole, de sels et matières en suspension appelées eau de des-salement.

I.5.2.3^o- Distillation :

Le pétrole brut, constitué essentiellement par des hydrocarbures des séries paraffinique et naphténiques et qui renferme également de l'oxygène, de l'azote et du soufre en combinaisons organiques, est séparé dans la raffinerie par distillation, avec injection de vapeur d'eau et d'ammoniac comme produit anti-corrosion.

Cette opération fournit comme eaux résiduaires des condensats de vapeur à teneur élevée en hydrogène sulfuré (H_2S) mercaptans, sels et ammoniac.

I.5.2.4^o- Reforming :

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 renfermant de l'hydrogène sulfuré (H_2S) et des phénols.

I.5.2.5^o- Traitement des eaux de forage :

Selon son utilisation, l'eau brute

subit un traitement approprié.

- Pour l'eau de refroidissement, le traitement à froid consiste en une décarbonisation à la chaux, une coagulation par addition de chlorure ferrique et un conditionnement à l'eau de Javel. Après mélange, l'eau passe à travers des filtres à sables. Lorsque la perte de charge dépasse une certaine valeur, on procède au lavage du filtre à l'air et à l'eau. Cette opération fournit également une eau chargée d'impuretés.

- Pour l'eau de chaudière, le traitement consiste en une pulvérisation, un réchauffement à la vapeur et un traitement à la chaux et magnésie. L'eau est ensuite dirigée vers un poste d'adoucissement. Cette opération fournit des eaux de lavage chargées en chlorures et d'autres impuretés. A toutes ces eaux résiduaires, il faut ajouter les eaux résiduaires issues du stockage des produits finis, du nettoyage des réservoirs et des dallages, des eaux de laboratoire chargées en produits chimiques et enfin des eaux de ruissellement.

Comme nous venons de le voir, la composition des eaux usées de la raffinerie varie selon le type de fabrication, toutefois leur caractéristique est de présenter une pollution essentiellement par les huiles et phénols.

Nous signalons que ces eaux ont un aspect noirâtre du à la présence d'une couche d'hydrocarbures en surface.

I.5.3 - COLLECTE ET EVACUATION DES EAUX RESIDUAIRES :

Lors de la conception de l'usi-

ne de raffinage d'Alger, les études d'ingénierie ont prévu la réalisation de 3 réseaux recueillant chacun des effluents bien spécifiques.

- Réseau des eaux propres.
- Réseau des eaux non huileuses.
- Réseau des eaux huileuses.

Ce réseau d'égout aboutit à l'aire d'épuration des eaux usées, où chaque type d'effluent subit une épuration spécifique.

I.5.4 - EPURATION DES EAUX RESIDUALES AU NIVEAU DE LA RAFFINERIE :

Le système séparatif de réseau a été adopté pour permettre une épuration spécifique à chaque effluent.

I.5.4.1- Reseau des eaux propres :

Pour les eaux dites propres, un traitement biologique par lit bactérien est normalement prévu. Ce dernier n'est plus fonctionnel à cause de la détérioration de certains de ses organes. L'effluent résiduaire est rejeté sans traitement vers l'oued Adda.

I.5.4.2- Réseau des eaux peu huileuses :

Les eaux appelées couramment non huileuses sont acheminées vers un bassin d'accumulation, où elles subissent une décantation, et une filtration à travers 3 séries de filtres à foin.

En principe ces eaux doivent être exemptes d'huiles. Cependant on constate la présence d'une épaisse couche d'huile en surface. Ceci montre qu'il se produit un mélange avec l'effluent huileux, causé par ^{la} déféctuosité du réseau d'évacuation.

I.5.4.3- Réseau des eaux huileuses :

Le predeshuilage dans un bassin long du type A.P.I et la filtration à travers des filtres à foin constituent les seuls procédés de traitement de l'effluent huileux existant au niveau de la raffinerie.

I.5.4.4- Predeshuilage :

La séparation des hydrocarbures par gravité constitue l'épuration primaire commune à toute les chaînes de traitement des eaux huileuses. Elle concerne essentiellement les hydrocarbures libres, c'est à dire présents à l'état ni dissouts, ni finement emulsionnés. Dans le but de récupérer les huiles, on fait séjourner l'effluent dans un séparateur d'huiles qui permet également la séparation des matières décantables. Les huiles étant généralement plus légères que l'eau tendent à remonter en surface. Ainsi, toute capacité liquide réduisant la vi-

tesse d'écoulement et offrant une surface tranquille agit comme séparateur d'huile.

Au niveau de la raffinerie, les eaux huileuses sont traitées dans un bassin de décantation du type A.P.I qui élimine les huiles de densité inférieure à 0,92 et qui comprend 2 compartiments parallèles. A l'aval du bassin se trouve un écrémeur qui permet de recueillir des huiles et de les rejeter dans un ballon enterré. De là, un groupe d'électropompes les retourne aux réservoirs des huiles récupérées. Signalons par ailleurs qu'un seul des 2 compartiments est en fonctionnement, le second étant arrêté.

I.5.4.5- Filtration :

Des huiles de densité supérieur à 0,92 et des M.E.S existent dans l'effluent huileux à la sortie du décanteur.

Pour pallier à ce problème, des filtres à foin ont été installés en aval du bassin : 3 séries de trois filtres à foin sont disposés verticalement.

Ces filtres à foin ont normalement une période optimale de fonctionnement au delà de laquelle on doit procéder à leur remplacement. En effet, par sa matière végétale, le filtre subit des déperditions au contact prolongé des hydrocarbures. Des relargages apparaissent par la suite, laissant échapper les huiles et les matières en suspension vers le milieu récepteur.

Ce phénomène a été observé lors de nos visites à la raffinerie, à cause du manque d'entretien des filtres qui consiste en leur

changement périodique. D'après les renseignements recueillis auprès des responsables concernés, la réfection des filtres n'est faite qu'une fois par année. Aussi, une grande partie du foin, après encrassement et colmatage se détache, puis se trouve entraînée vers l'oued.

Après ce traitement si peu efficace, les effluents huileux et non huileux sont rassemblés dans un même évacuateur, passent à travers un filtre à foin avant d'être déversés dans l'oued Adda.

I.6 - CONCLUSION :

Par suite des activités de la raffinerie de pétrole d'Alger et malgré l'existence d'un dispositif d'épuration, d'énormes quantités d'eaux usées contenant divers polluants à des teneurs dépassant les normes de rejets sont déversées dans le milieu naturel. Il est à remarquer qu'aucune analyse n'est effectuée en vue de surveiller l'efficacité d'élimination des hydrocarbures.

Pour cela, nous avons envisagé d'étudier les possibilités d'une épuration plus poussée, au moyen d'un procédé physico-chimique telle que la coagulation-floculation par le chlorure ferrique et une adsorption sur charbon actif et sur argile.

Mais avant d'entreprendre toute action de traitement la détermination de l'efficacité de la station d'épuration existante au niveau de la raffinerie et l'évaluation de la pollution rejetée nous ont paru indispensables, et ont été la première étape de notre travail; c'est ce qui fait l'objet de l'étude analytique.

C H A P I T R E I I

II P A R T I E A N A L Y T I Q U E :

II.1 - M E T H O D O L O G I E E X P E R I M E N T A L E :

La 1^o phase de l'étude expérimentale a été consacrée à la connaissance de la raffinerie et au choix des paramètres de pollution.

Ce choix a été fixé suivant l'importance des polluants et des possibilités matérielles mises à notre disposition.

La connaissance de la charge polluante d'un effluent est subordonnée à 2 paramètres importants.

- Le débit
- La qualité de l'eau

II.1.1 - M E S U R E D U D E B I T D E L ' E F F L U -
E N T :

La non disponibilité du matériel de mesure ne nous a pas permis de déterminer les débits.

II.1.2 - D E T E R M I N A T I O N D E L A Q U A L I T E
D E S E F F L U E N T S :

II.1.2.1- Mode de prélèvement : La technique de prélèvement doit être étudiée avec soins car la représentativité de

l'échantillonnage est un problème fondamental qui conditionne les résultats.

La nécessité de déterminer l'efficacité de la station d'épuration nous a conduit à choisir les quatre points de prélèvement suivants : (Cf Fig 1)

Point 1 - Entrée du deshuileur

Point 2 - Sortie du deshuileur

Point 3 - Sortie du filtre à foin

Point 4 - Entrée dans l'Oued Adda.

La détermination des paramètres de pollution de ces différents points a été effectuée sur un prélèvement continu d'échantillons proportionnellement au temps.

Ainsi au cours du temps, nous avons prélevé à intervalles réguliers (toutes les 15 mn) des quantités identiques d'eau que nous avons utilisé pour faire des échantillons mixtes.

L'échantillonnage a été effectué manuellement. Pour cela nous avons utilisé une bouteille de 250 ml. en verre, qu'on plonge complètement dans l'eau, en lui accrochant un poids à sa base.

Les bouteilles devant contenir l'eau à analyser sont rincées au préalable avec cette même eau.

II.1.3 - PARAMETRES RETENUS POUR EX - PRIMER LA CHARGE POLLUANTE :

Les échantillons prélevés sont analysés le jour même au laboratoire.

Les paramètres mesurés sont les suivants :

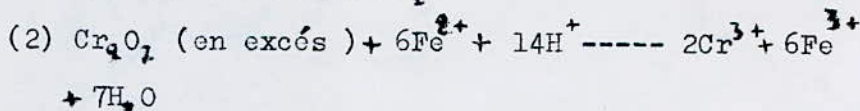
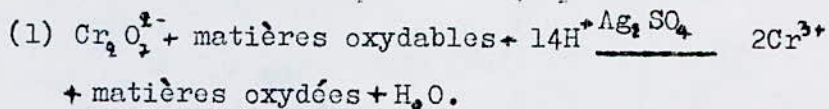
- . Température
- . P H
- . Demande chimique en oxygène (D C O)
- . Matières en suspension (M.E.S)
- . Chlorures (cl-)
- . Phénols
- . Hydrocarbures

II.3.1- LE PH : C'est le cologarithme décimal de la concentration d'un liquide en ions H^+ exprimé en équivalents grammes par litre. Il nous renseigne sur l'acidité ou la basicité du milieu. Il a été mesuré au PH mètre.

II.3.2- DCO OU DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE : La teneur en composantes organiques oxydables est d'une grande importance dans l'évaluation des eaux. On la détermine de façon indirecte sur la base de la quantité d'oxygène qui est consommée , pour dégrader complètement ces substances organiques chimiquement oxydables. La quantité totale d'oxygène nécessaire à cette fin est appelée " demande chimique en oxygène " D C O. On la détermine en ajoutant à un volume mesuré de l'échantillon d'eau une quantité connue d'oxygène sous forme d'un agent oxydant, chimiquement efficace, ce qui conduit à l'oxydation chimique. Comme agents d'oxydation pour la détermination de la D C O, on emploie surtout du permanganate de Potassium ou du dichromate de Potassium.

II.3.2.1- PRINCIPE DE MESURE : En fait, la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine, organique ou minérale. Les matières sont oxydées par une solution de $K_2Cr_2O_7$ en milieu acide. Un catalyseur (Ag_2SO_4 : sulfate d'argent) est utilisé pour faciliter l'oxydation. L'échantillon est bouilli en milieu fortement acide en présence de sulfate d'argent et de sulfate de mercure avec un excès de dichromate de potassium pendant un certain temps pour oxyder les matières oxydables de l'eau.

La quantité de dichromate de potassium utilisée est déterminée titrimétriquement par le dosage de l'excès avec une solution de sulfate de fer et d'ammonium (NH_4)₂ $Fe (SO_4)_3 \cdot 6H_2O$.



Alors. $(Cr_2O_7^{2-})_{tot} = Fe^{2+} + \text{matières oxydables}$

La D C O est exprimée en mg (O_2/l)

$$D C O = \frac{8000 (a-b)}{V} t$$

a : Volume de sel de Mohr nécessaire pour obtenir le rouge violacé.

b : Volume de sel de Mohr nécessaire pour la coloration de l'échantillon (ml)

V : Volume de l'échantillon (ml)

T : Concentration du sel de Mohr.

II.3.3- M.E.S OU MATIERES EN SUSPENSION : Bien que la frontière entre matières en suspension et matières colloïdales soit très imprécise, il est d'usage, en traitement des eaux d'appeler " matières en suspension " des impuretés solides caractérisées par le fait que :

- Elles sont visibles à l'oeil nu en tout cas avec une loupe ou un microscope à faible grossissement.
- Elles sont séparables par filtration.

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

$$\text{M.E.S} = \frac{m_2 - m_1}{V} \times 1000 \quad (\text{mg / l})$$

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

m_1 : Masse du filtre (en mg)

V : Volume de la prise d'essai (ml)

V : 100 ml

II.3.4- LES CHLORURES : A cause de l'interférence de la teneur en chlorure sur la mesure de la D.C.O (puisque les chlorures sont aussi oxydés par le Dichromate de potassium) la connaissance de la teneur en chlorures de l'échantillon d'eau devient nécessaire.

Le dosage des chlorures a été effectué par la méthode de Mohr.

II.3.4.1- PRINCIPE DE LA METHODE DE MOHR : Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de Nitrate d'argent en présence d'une solution de chromate de potassium comme indicateur. Un précipité brun de Ag_2CrO_4 se forme au point d'équivalence.

La teneur en chlorures est donnée par :

$$\text{Teneur (mg / l)} = \frac{V' \times T \times 35,5 \times 1.000}{V}$$

V' : Volume (en ml) de Nitrate d'argent nécessaire jusqu'à l'apparition de la teinte rougeâtre persistante.

V : Volume de la prise d'échantillons ml.

T : Titre de la solution de Nitrate d'argent

Nous signalons que la méthode de Mohr est surtout valable pour les eaux naturelles, mais par manque de moyens, nous n'avons pu adopter une autre méthode.

II.3.5- LES PHENOLS : Le dosage des phénols des eaux résiduaires s'effectue par volumétrie quand les quantités de produits phénoliques sont supérieures à 1 mg / l, (ceci étant notre cas)

Cette méthode permet de doser totalement les phénols non substitués.

II.3.5.1- PRINCIPE DU DOSAGE DE LA TENEUR EN PHENOLS. METHODE VOLUMETRIQUE :

Cette méthode consiste en une purification de l'échantillon par l'éther éthylique. La totalité des phénols passent dans la phase étherée. Après addition d'hydroxyde de sodium, les phénols passent sous forme de phénates. Ils subiront une bromuration et formeront des bromophénols après addition de bromure + bromate dans un milieu acide. L'excès de brome non fixé est ensuite titré par iodométrie.

$$\text{Teneur en phénols (mg / l)} = \frac{(n_1 - n_2)}{V} \times 1,567 \times 1000$$

n_1 : Volume (en ml) de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer le témoin (eau distillée)

n_2 : Volume (en ml) de thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'échantillon.

V : Volume de la prise d'eau initiale (ml)

II.3.6- HYDROCARBURES : Les hydrocarbures constituent l'élément le plus caractéristique parmi les polluants rencontrés dans les eaux de raffinerie. Ils peuvent se trouver dans

l'effluent sous 2 formes :

- En surface
- En émulsions : primaires ou secondaires

Leur dosage peut être déterminé par une de ces 3 méthodes :

- Méthode par absorption infra-rouge
- Méthode par mesure de la fluorescence en U. V.
- Méthode de gravimétrie (méthode utilisée pour nos dosages)

II.3.6.1- PRINCIPE DE LA METHODE GRAVIMETRIQUE : Soit

un corps A (hydrocarbures) soluble dans deux solvants non miscibles qui sont : l'eau et un solvant organique convenable (ether). Etant donné la présence de 2 phases, on peut effectuer des séparations, par exemple retirer de la phase aqueuse les corps qui sont solubles dans le solvant organique. Ensuite par gravimétrie, on détermine la dose d'hydrocarbures présents dans l'eau.

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

$$\text{Teneur en hydrocarbures (mg / l)} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \times 1000$$

m_1 : Masse de la capsule vide (mg)

m_2 : Masse de la capsule + éther (mg)

V : Volume de l'échantillon d'eau (ml)

V : 50 ml.

II.4 - EVALUATION DES RESULTATS D'ANALYSES :

Les résultats d'analyse sont reportés dans le tableau de 1 à 7. Les valeurs moyennes sont reportées dans le tableau n° 8.

Pour mieux saisir l'importance de cette étude analytique nous présentons ci-dessous, l'interprétation des résultats d'analyse pour les différents paramètres de pollution étudiés.

II.4.1- TEMPERATURE : Les températures relevées sont reportées dans le tableau n°1. Les plus hautes températures se trouvent à l'entrée de l'oued Adda, la valeur moyenne en ce point est de 23°C et reste tout de même inférieure à la norme fixée par la C.A.D.A.T (T = 30°C).

II.4.2- P . H : Les valeurs de pH sont inscrites dans le tableau II.

A l'entrée dans l'oued Adda, le pH moyen de l'eau rejetée est pratiquement neutre (7,5) et se trouve donc dans les normes (6,5 ---- 8,5).

II.4.3- M . E . S : Les teneurs en matières en suspension sont représentées dans le tableau III. Ces teneurs sont très importantes et irrégulières; elles varient entre 100 ---- 700 mg / l.

A l'entrée du deshuileur, la valeur moyenne est de 370 mg / l. A la sortie on trouvera une valeur moyenne de 200 mg / l. Ceci étant du à la décantation d'une

partie de ces matières, soit une efficacité d'élimination de 45%.

La mise en service du 2^e compartiment du bassin de décantation augmenterait le temps de séjour de l'eau dans le bassin, donc favorisera la décantation d'une plus grande quantité des M.E.S.

Par contre à la sortie du filtre à foin, les teneurs en M.E.S sont supérieures à celles que l'on a trouvé à la sortie du deshuileur. Phénomène anormal dont la cause est principalement la non régularité du changement du filtre à foin donc détachement des M.E.S retenues et dégradation du foin.

II.4.4- DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE OU D.C.O : Les valeurs de D.C.O sont reprises dans le tableau IV et sont comprises entre 200 ---- 700 mg (O₂) / l.

A l'entrée du deshuileur, la moyenne est de 500 mg (O₂) / l ce qui reflète effectivement la quantité d'hydrocarbures présente dans l'eau.

A la sortie du deshuileur, on relève une valeur moyenne de 366 mg (O₂) / l. Le rendement est peu satisfaisant puisqu'il est égal à 26% environ.

Ce faible rendement explique la persistance d'une importante pollution dissoute (D C O = 216 mg(O₂)/l) à la sortie de l'installation d'épuration, c'est à dire à l'entrée dans l'oued Adda.

II.4.5- CHLORURES : Les teneurs en chlorures aux différents points sont inscrites dans le tableau N° V. Au point (4) (l'entrée de l'oued Adda) la teneur est de 292 mg (O₂) / l, valeur supérieure aux normes de rejets (100. mg / l).

II.4.6- HYDROCARBURES : Les teneurs en hydrocarbures sont enregistrées dans le tableau N° 6. Les valeurs varient entre 100 et 1500 mg / l .

A l'entrée du deshuileur, les concentrations de l'effluent en hydrocarbures varient dans une fourchette comprise entre 700 et 1500 mg / l avec une moyenne égale à 1048 mg / l.

Au point N°2 , la teneur est ramenée à des valeurs allant de 100 à 300 mg / l avec une valeur moyenne de 208 mg / l soit un rendement d'élimination de 80%. Comme nous l'avons indiqué pour les M.E.S, la remise en fonctionnement du 2^e compartiment permettrait d'augmenter le rendement de séparation des hydrocarbures de l'eau.

A la sortie du filtre à foin, les concentrations varient de 100 à 200 mg / l avec une valeur moyenne de 200 mg / l.

L'efficacité d'élimination est très faible (2%). La quantité d'hydrocarbures retenus dans les filtres est de 6 mg / l soit 6 g / m³.

A l'entrée de l'oued Adda, la teneur moyenne en

hydrocarbures est de 110 mg / l.

Donc, la teneur en huiles reste élevée par rapport aux normes concernant les hydrocarbures dont le seuil est fixé à une valeur égale à 10 mg / l.

II.4.7- PHENOLS : Les teneurs en phénols sont présentés dans le tableau N° 7. Les essais effectués durant notre période expérimentale montrent des teneurs en phénols qui varient entre 50 ---- 112 mg / l, valeurs très importantes comparées aux normes de la C.A.D.A.T (0,05 mg / l). Une élimination relativement faible 19% est réalisée dans le deshuileur, mais demeure très insuffisante.

C'est ainsi que l'on retrouve une teneur de l'ordre de 60 mg / l à l'entrée de l'oued Adda.

II.5 - CONCLUSION :

L'évaluation des résultats d'analyse nous révèle que mis à part la température et le p H, tous les autres paramètres présentent des teneurs largement supérieures aux normes de rejets imposés par la C.A.D.A.T, de ce fait une épuration plus poussée est indispensable afin de ramener les teneurs à des valeurs acceptables.

N B Les méthodes suivies pour la détermination des teneurs des différents polluants sont des méthodes classiques trop longues, peu précises et grandes consommatrices de produits chimiques.

Tableau N° 1

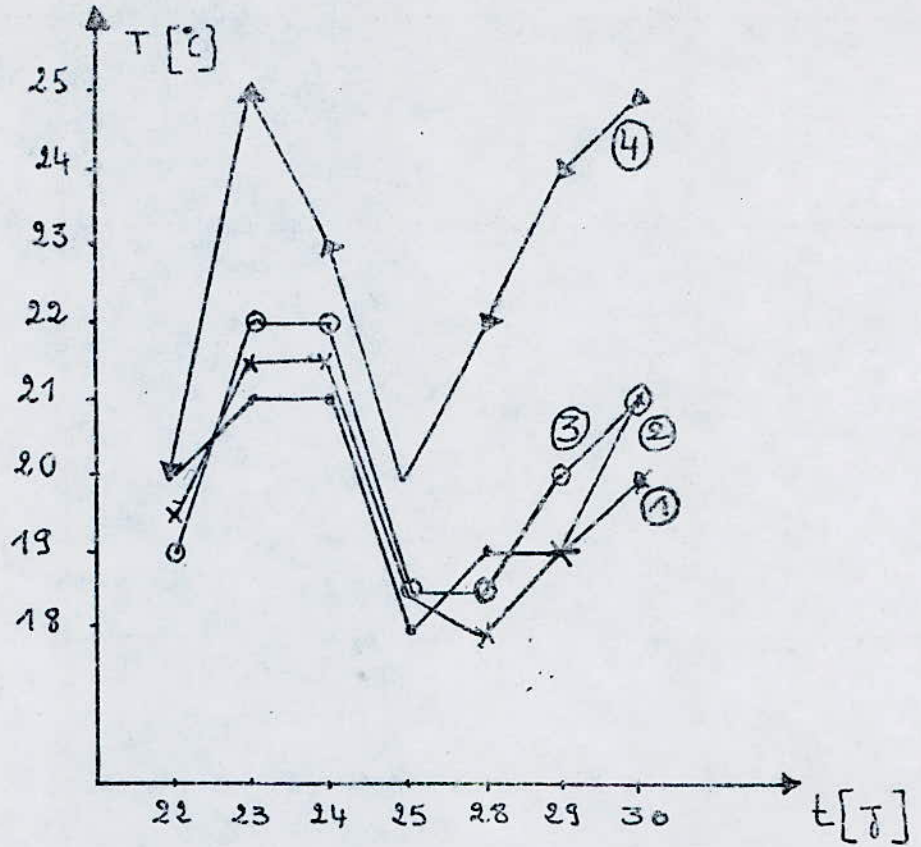
Température

Points de prélèvements				
Date	1	2	3	4
22-11-82	20°C	19,5°C	19°C	20°C
23-11-82	21°C	21,5°C	22°C	25°C
24-11-82	21°C	21,5°C	22°C	23°C
25-11-82	18°C	18,5°C	18,5°C	20°C
28-11-82	19°C	18°C	18,5°C	22°C
29-11-82	19°C	19°C	20°C	24°C
30-11-82	20°C	21°C	21°C	25°C

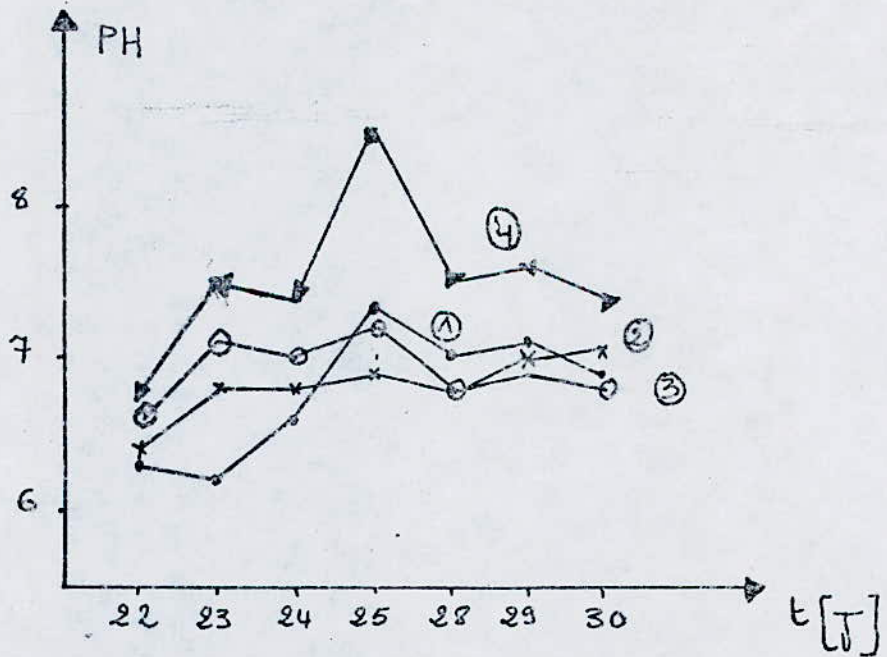
Tableau N° 2

p H

Points de prélèvements				
Date	1	2	3	4
22-11-82	6,3	6,4	6,6	6,8
23-11-82	6,2	6,8	7,1	7,5
24-11-82	6,6	6,8	7,0	7,4
25-11-82	7,3	6,9	7,2	8,5
28-11-82	7	6,8	6,8	7,5
29-11-82	7,1	7	6,9	7,6
30-11-82	6,9	7,1	6,8	7,4



Variation de la Température



Variation du PH

Tableau N° 3

Matières en suspension

mg / l

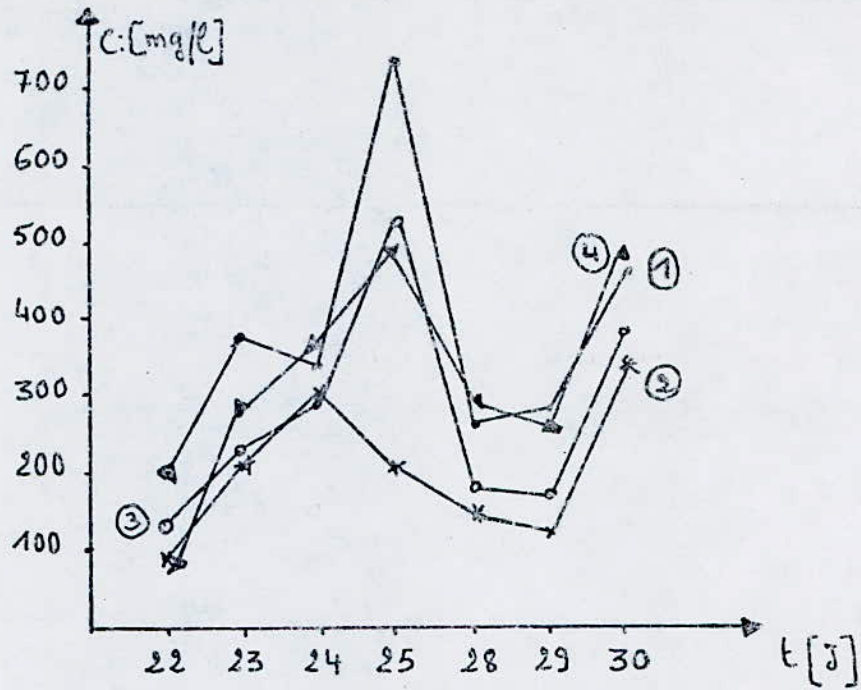
Points de prélèvements				
Date	1	2	3	4
22-11-82	196	91	132	97
23-11-82	375	210	230	295
24-11-82	340	302	290	360
25-11-82	734	208	527	494
28-11-82	262	146	184	292
29-11-82	280	126	170	263
30-11-82	462	340	380	480

Tableau N° 4

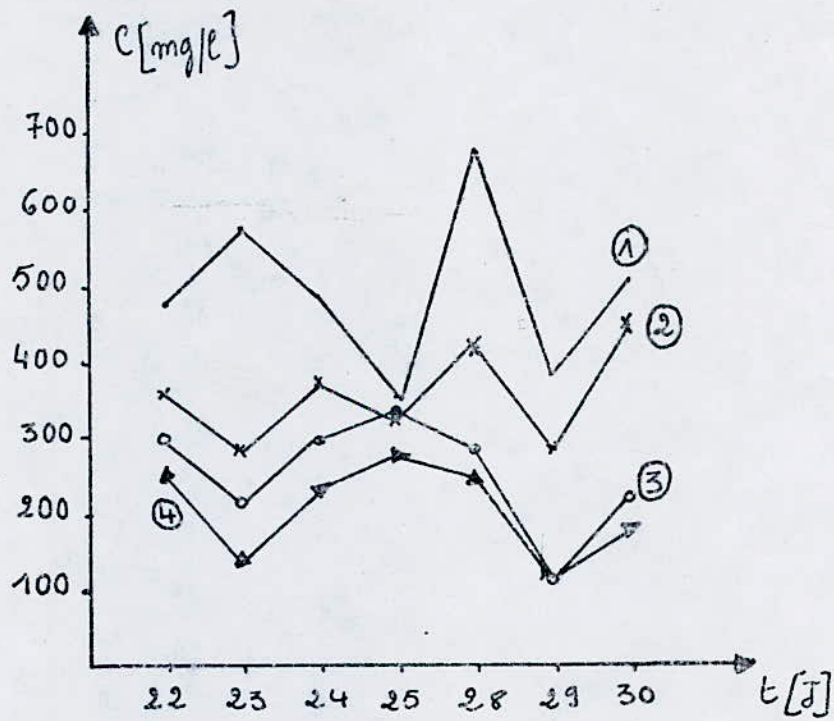
Demande chimique en oxygène

mg (O₂) / l

Points de prélèvements				
Date	1	2	3	4
22-11-82	480	360	300	257
23-11-82	588	296	220	146
24-11-82	490	386	305	244
25-11-82	360	330	340	288
28-11-82	685	428	296	256
29-11-82	392	296	128	128
30-11-82	510	466	230	198



Variation de la teneur en R.E.S



Variation de la teneur en D.C.O

Tableau N° 5

Chlorures

mg / l

Points de prélèvements				
Date	1	2	3	4
22-11-82	368	303	304	248
23-11-82	433	252	234	213
24-11-82	255	248	148	397
25-11-82	213	260	263	302
28-11-82	206	156	209	320
29-11-82	181	160	185	188
30-11-82	300	298	201	380

Tableau N° 6

Hydrocarbures

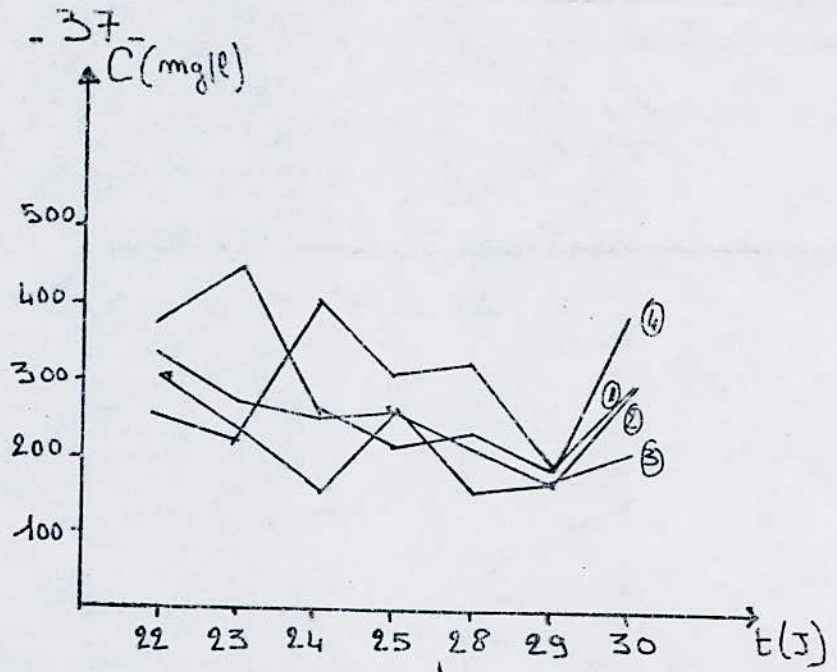
mg / l

Points de prélèvements				
Date	1	2	3	4
22-11-82	968	144	120	82
23-11-82	1240	280	230	108
24-11-82	1491	319	310	140
25-11-82	880	179	160	112
28-11-82	898	197	202	145
29-11-82	704	105	150	95
30-11-82	1100	231	240	86

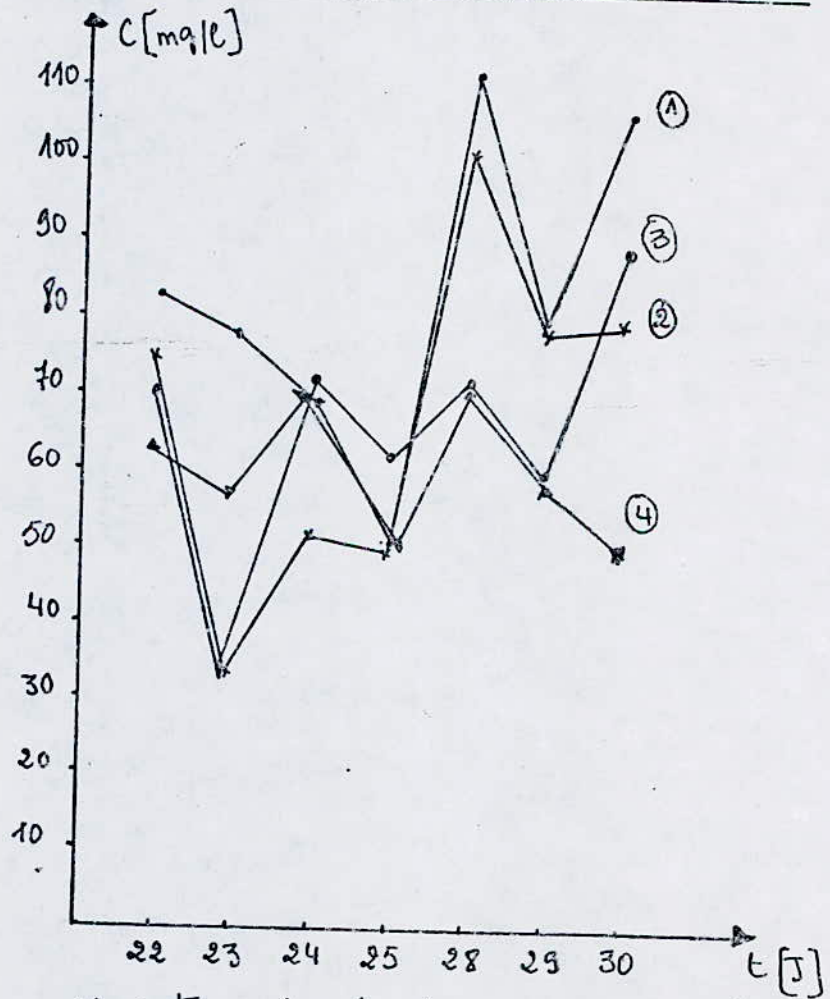
Tableau N° 7

Phénols

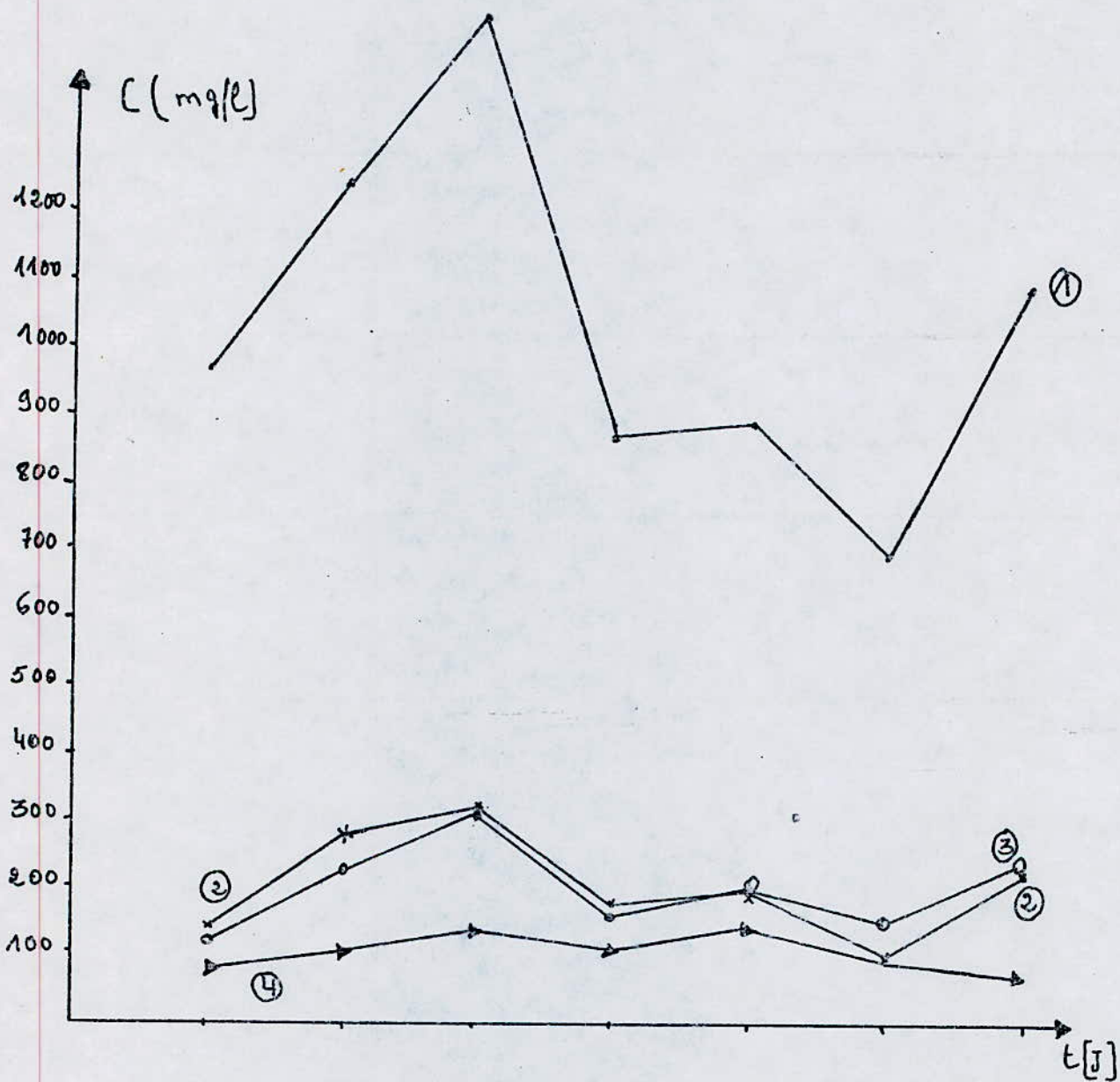
Points de prélèvements				
Date	1	2	3	4
22-11-82	83	75	71	64
23-11-82	78	34	34	58
24-11-82	69	52	73	71
25-11-82	51	50	63	52
28-11-82	112	102	73	71
29-11-82	80	79	61	59
30-11-82	107	80	90	50



Variation de la teneur en chlores



Variation de la teneur en Phénols



Variation de la teneur en hydrocarbures

Tableau N° 8

Valeurs moyennes

Paramètres	Points de prélèvements				Normes algériennes Ref (CADAT)
	1	2	3	4	
Température (°C)	20°C	20°C	20°C	23°C	30°C
pH	6,8	6,8	6,9	7,5	6,5--8,5
M.E.S (ng/l)	378	203	273	326	20 mg/l
D.C.O (ng/l)	500	366	260	216	90
Cl ⁻ (ng/l)	280	240	220	292	100
Hydrocarbures ng/l	1048	208	202	110	10
Phénols (ng/l)	83	67	66	60	0,05

I N T R O D U C T I O N

Les méthodes physiques de séparation utilisées dans les raffineries de pétrole telles que le chauffage, la distillation, la filtration, la centrifugation etc ..., laissent entrevoir leurs limites soit parce qu'elles sont grandes consommatrices d'énergie, soit parce que les appareils mis en oeuvre nécessitent un entretien constant pour leur nettoyage. En outre, l'eau traitée par un de ces procédés ne présente que rarement les caractéristiques d'un effluent admissible dans le milieu naturel.

L'épuration biologique ne peut traiter que les matières biodégradables contenues dans l'effluent. Encore faut-il pour que cette dégradation puisse être effectuée que l'effluent ne soit pas toxique pour les bactéries, qu'il possède l'azote et le phosphore nécessaire pour leurs synthèses et que la charge entrante soit suffisamment constante pour permettre leur adaptation. Déjà à l'énoncé de ces trois conditions, nous entrevoyons les limites du traitement biologique pour les effluents des raffineries de pétrole.

Dans la raffinerie d'Alger, les effluents précédemment deshuilés par gravité, présentent une teneur résiduelle en hydrocarbures de 100 mg/l, qui est due aux émulsions secondaires et à leur grande stabilité.

De même, on constate que si le deshuilage permet une réduction spectaculaire de la concentration en huiles, il reste inopérant pour la réduction des teneurs en DCO et phénols.

En outre, les concentrations en huile restent quand même trop importants, d'où il ressort que d'autres dispositifs de traitements plus fins, capables de capter cette huile, et de débarrasser l'effluent de tous les composés toxiques, notamment les phénols, soient mis en place.

Pour satisfaire aux normes de rejets, tout un arsenal de procédés d'épuration existe.

Les méthodes de séparation des émulsions secondaires - eau, des matières en suspension et des composés toxiques que nous avons étudié font appel à la coagulation - floculation par le chlorure ferrique et l'adsorption sur charbon actif et argile.

CHAPITRE III

III COAGULATION - FLOCCULATION :

INTRODUCTION

Pour permettre la séparation d'une suspension colloïdale dans des conditions de vitesse satisfaisante, par exemple, sous l'effet de la pesanteur, il est nécessaire de rassembler les colloïdes pour constituer des particules nettement plus importantes.

La coagulation et floculation sont des phénomènes physico-chimiques obtenus par traitement d'une eau par des agents dits coagulants et (ou) floculants, et ont pour effet de créer des agrégats qui facilitent la séparation liquide solide. Ces deux processus sont en fait très proches, voire parfois indissociables, et sont définis de la façon suivante.

III.1 - LA COAGULATION :

La coagulation est par définition le phénomène de destabilisation des particules colloïdales par rupture des forces électrostatiques présentes. Cette destabilisation est obtenue par l'addition d'un réactif de neutralisation constitué par un sel d'Aluminium ou de Fer, dont la dissolution entraîne la formation de charges électropositives, puis la précipitation

d'un gel d'hydroxyde d'Aluminium ou de Fer. Le réactif utilisé à cet effet est appelé coagulant.

III.2 - FLOCCULATION :

La floculation est le phénomène d'agglomération des particules déchargées. Elle fait suite à la coagulation en associant des éléments plus gros, c'est à dire en fait des agrégats déjà formés par les ensembles de particules. Elle résulte de diverses forces d'attraction entre particules mises en contact : on a d'abord, par mouvement brownien l'obtention d'une certaine grosseur des particules, puis par agitation mécanique extérieure, augmentation du nombre de collisions.

Dans notre cas, la floculation favorise la rencontre des globules d'huile et du floc d'hydroxydes en provoquant l'adsorption des premiers sur les seconds, et permet ainsi d'agglomérer l'huile et les hydroxydes en flocons relativement volumineux.

III.3 - PROCESSUS DE LA COAGULATION - FLOCCULATION :

Pour expliquer la destabilisation des particules, et la formation du floc, nous avons jugé nécessaire d'examiner brièvement l'ensemble des phénomènes élémentaires qui gèrent la coagulation.

III.4 - THEORIE DE STOCKES :

Lorsqu'une particule solide de rayon a et de densité d_1 se trouve dans un liquide de densité d_2 et de

viscosité n et qu'elle est soumise à l'action de la pesanteur g , elle prend une vitesse de sédimentation V , dont la valeur est donnée par la formule suivante :

$$V = \frac{2g a^2 (d_1 - d_2)}{9n}$$

V étant proportionnel au carré de a , la taille de la particule jouera un rôle déterminant dans la vitesse de décantation.

La sédimentation réside donc dans l'utilisation des forces de gravité pour séparer une particule de densité supérieure à celle de l'eau.

III.5 - THEORIE DE LA DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE :

Lorsque la taille des particules diminue, la vitesse de décantation tend vers des valeurs très faibles. Ainsi, lorsque le rayon de la particule devient inférieure à une certaine valeur, les suspensions deviennent stables. Cette stabilisation trouve son origine dans deux ordres de phénomènes.

- Le mouvement brownien
- Les effets de surface

Le mouvement brownien, dans une certaine mesure, peut contre-carrer la décantation d'une particule et l'empêcher de suivre les effets de la pesanteur.

Néanmoins, ce sont les effets de surface qui jouent le rôle le plus important dans cette stabilisation.

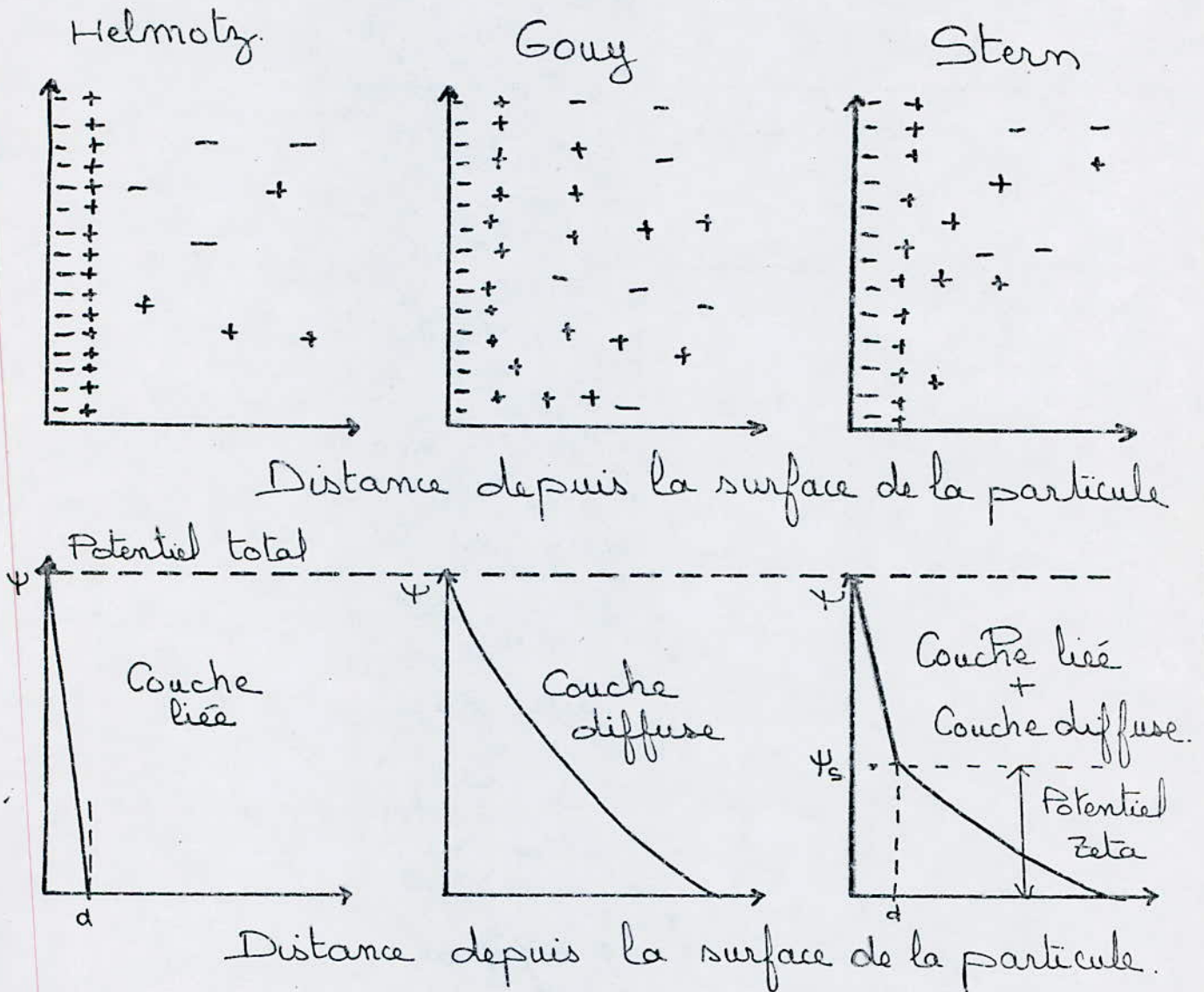


FIG 2 : Représentation schématisée de la distribution des ions et du potentiel dans la double couche électrique selon les diverses théories

Les phénomènes de surface existent toujours à la limite d'une phase solide et d'une phase liquide, mais ils prennent une ampleur déterminante lorsque le rapport surface / volume de la phase solide atteint des valeurs très élevées. C'est le cas des particules de taille inférieure au micron.

A ce moment là des effets electrocinétiques d'adsorption et de solvatation interviennent et modifient les propriétés de la particule.

Aux effets dus à la taille, nous avons aussi ceux découlant de la nature de la particule même.

Chaque particule et plus particulièrement les particules colloïdales dont la taille est d'ordre inférieure au micron, porte à sa surface des charges électriques et induit, dans l'eau environnante un certain arrangement des ions et des autres particules qu'elle repousse s'ils sont de même signe. Plusieurs théories ont été développées pour expliquer la variation du potentiel dans l'espace entourant la particule (Fig. 2).

III.5.1- THEORIE DE HELMOLTZ : Si on considère la limite entre une phase solide (S) et une phase liquide (L) aqueuse, on constate que la surface solide est couverte de charges électriques, généralement négatives, qui forment une pellicule continue. Cette situation crée un déséquilibre électrique qui tend à être compensé par l'apport de charges positives provenant de la phase liquide. Ces charges se placent face aux charges négatives et dans la théorie initiale de

Helmetz on considerait l'équilibre ainsi rétabli

III.5.2- THEORIE DE STERN ET GOUY - CHAPMAN : En effet l'agitation thermique perturbe la couche positive et la disperse en créant une couche diffuse où il règne une prédominance de charges positives, excès qui va en diminuant lorsqu'on s'éloigne de la surface vers le coeur de la phase liquide où l'équilibre électrique est obtenu.

Cette structure en couche négative de surface, couche fixe et couche diffuse a été élucidée par les travaux de Stern et de Gouy - Chapman.

Du point de vue électrique, en prenant ψ comme potentiel au niveau du plan négatif, on démontre qu'il diminue de façon linéaire jusqu'à la limite du plan fixe positif pour évaluer ensuite vers $\psi = 0$ au sein du liquide.

Le potentiel ψ_d est appelé potentiel Zeta ou potentiel electrocinétique, car c'est à ce niveau que se fait la séparation entre les molécules qui se déplacent avec la particule sous l'effet d'un champ électrique et celles qui restent au sein de la solution.

Le potentiel Zeta est exprimé par la formule :

$$\psi_d = \frac{4\pi n V}{D.H}$$

n = Viscosité de la phase liquide

V = Vitesse de la particule

D = Constante dielectrique

H = Gradient de potentiel

L'existence de la double couche diffuse, dont }
permet de mesurer l'importance, explique la stabili-
sation des particules.

Si l'on représente les forces qui se développent
entre deux particules, il se développe des forces de
répulsion de nature électrostatique et des forces
d'attraction du type Van Der Waals (Fig. 3)

La répulsion entre charges de même signe apparte-
nant à des particules identiques, empêche celles-ci
de se rapprocher jusqu'à une distance suffisamment
faible pour que les forces de Van Der Waals commen-
cent à agir. Dès lors, l'agglomération étant impossi-
ble, les particules demeurent isolées et la sédimen-
tation ne peut se produire du fait de la faible va-
leur de V .

Par contre, si la couche diffuse est détruite,
l'agglomération devient possible, la taille des par-
ticules résultantes augmente et .

« la vitesse de sédimentation **atteint** des va-
leurs suffisantes. Cela constitue la **base des méca-**
nismes de **Coagulation** et de **Floculation**.

La différence entre les forces de répulsion de

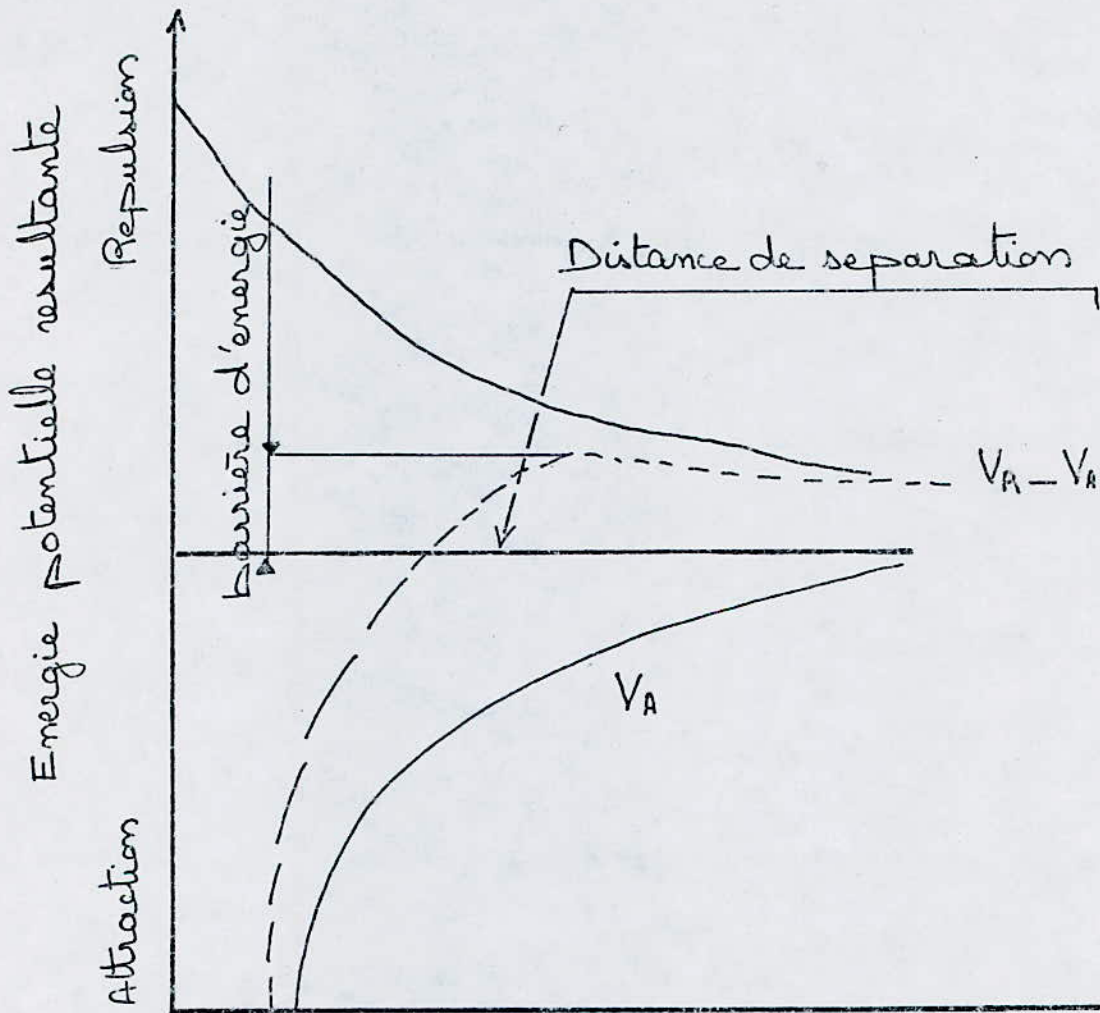


FIG 3 Représentation schématisée des interactions se développant entre deux particules selon leur distance de séparation

nature électrostatique et les forces d'attraction du type Van Der Waals, crée une sorte de " barrière potentielle " qu'il faut franchir pour réaliser l'aggrégation.

La coagulation consiste surtout en une compression de la double couche, qui fait baisser la barrière de potentiel par addition d'un coagulant à l'eau. Le dosage optimum est donc, en théorie celui qui annule le potentiel Zeta.

III.6 - PRINCIPAUX COAGULANTS ET FLOCCULANTS :

La précipitation chimique est basée sur la neutralisation des charges des particules colloïdales de l'eau résiduaire. La réunion des particules en agrégats plus gros est normalement empêchée par des charges électriques de même signe. Si, par contre, on ajoute des ions ou des colloïdes de charge opposée, il se produit une neutralisation des charges, et le " point isoélectrique " est atteint. On assiste alors à une floculation réciproque, qui réalise la clarification complète de l'eau résiduaire.

Les suspensions qu'on rencontre normalement dans les eaux résiduaires et les eaux de surface, comportent le plus souvent une charge négative.

III.6.1- LES COAGULANTS : Les sels de métaux multivalents, par suite des charges plus élevées que comportent leurs ions, conviennent tout particulièrement pour

la précipitation. C'est pourquoi les agents précipitants les plus couramment employés, dans la technique des eaux résiduaires sont les sels de Fer trivalent et les sels d'Alumine et plus particulièrement pour des raisons économiques le sulfate d'alumine et le chlorure ferrique. Les agents précipitants sont appelés coagulants. Ils ont pour effet d'agir sur la structure de la double couche, et tendent à annuler le potentiel Zeta, permettant ainsi aux forces de Van Der Waals de se manifester.

III.6.2- LES FLOCCULANTS : Certains produits peuvent favoriser la formation du floc : ce sont les adjuvants de floculation ou flocculants.

Ils induisent le même effet ou renforcent celui des coagulants mais en plus, du fait de leur structure polymérique, ils créent entre de nombreuses particules des ponts qui conduisent à des agglomérats plus importants.

L'action du flocculant peut donc se produire au niveau de la vitesse, on aura une floculation plus rapide, ou bien au niveau de la qualité du floc, on aura un floc plus lourd, plus volumineux, avec une plus grande cohésion.

Les principaux flocculants utilisés sont : la silice activée, les polyélectrolytes, les amoniques et cationiques, charbon actif, et certaines argiles.

III.7 - PARAMETRES DE L'EAU INFLUENCANT LA COAGULATION FLOCCULATION :

La Coagulation - Flocculation est conditionnée par l'eau à traiter, et sa composition. Cela nous amène à parler des différentes paramètres qui entrent en jeu.

- a) P H : Il faut avoir à l'esprit l'énorme influence du P H, c'est un paramètre décisif car il détermine :
- Le choix du coagulant : à chaque type de coagulant est associée une zone de P H optimale.
 - Le comportement des colloïdes.
 - L'économie et l'efficacité du coagulant.

Il est préférable de se trouver à un P H situé dans la zone correspondant au minimum de solubilité des ions métalliques du coagulant utilisé.

- b) Température : La température de l'eau est aussi un paramètre dont il faut tenir compte. Dans certains cas on peut noter un déplacement du P H optimal en fonction de la température.
- c) Nature des autres ions : La nature des ions en présence peut déplacer le p H optimum de précipitation du coagulant.
- d) Nature et répartition des particules : La nature des particules a une influence déterminante sur l'efficacité de la coagulation. Selon la prépondérance du caractère hydrophyle ou hydrophobe des particules, différents mécanismes réac

tionnels seront à l'origine de la coagulation.

De même que la nature des charges portées par les particules qu'elles soient liées à leur constitution ou qu'elles résultent de leur réaction avec l'eau, constitue un paramètre important.

Notons également l'importance de la taille des particules et de leur forme qui définit leur surface active déterminante pour la floculation.

III.8 - MISE EN OEUVRE DE LA COAGULATION - FLOCCULATION :

- 1) Choix du coagulant : Le choix du coagulant doit tenir compte de la nature et de la qualité de l'eau brute, variation de la qualité de l'eau brute (journalière, saisonnière), critère de la qualité et destination de l'eau traitée, nature du traitement mis en place après coagulation (filtration, décantation ...) et surtout du coût qu'il représente.
- 2) Introduction du coagulant et coagulation : La neutralisation des colloïdes étant le principal but à atteindre au moment de l'introduction du coagulant, il importe de diffuser au plus vite le réactif utilisé. Le temps de coagulation est extrêmement court, et l'utilisation optimale du coagulant demande que la neutralisation des colloïdes soit totale avant qu'une partie du coagulant ait commencé à précipiter. On devrait donc, pour réaliser des économies de coagulant, utiliser des mélangeurs extrêmement rapides pour obtenir une dispersion parfaite et instantanée du coagulant dans l'eau à traiter.

- 3) Flocculation : La formation du floc étant amorcée par l'introduction du coagulant, il est nécessaire d'accroître son volume, son poids et surtout sa cohésion.

La flocculation est effectuée dans des bassins munis de systèmes d'agitation qui tournent relativement lentement pour ne pas briser les flocons déjà formés et qui sont très fragiles, mais suffisamment vite pour augmenter les chances de rencontre des particules colloïdales déchargées, avec une particule du floc. Cette opération assure le grossissement progressif du floc et empêche le dépôt de sédiment au fond du bassin.

III.9 - PARTIE EXPERIMENTALE :

Pour essayer de contrôler un phénomène aussi complexe, une étude de laboratoire, permettant de déterminer les doses de réactifs nécessaires à une bonne coagulation, a été effectuée lors d'un projet de fin d'études. Nous renvoyons à cet effet au travail de S. Chérid qui avait déduit de ses manipulations que : Le maximum d'élimination dans le domaine basique à $\text{P H} = 9$ est de 97,9% pour une concentration de $\text{FeCl}_3 = 100 \text{ mg / l}$ pour les hydrocarbures.

Le maximum d'élimination dans le domaine acide à $4 < \text{p H} < 5$ pour une concentration de $\text{FeCl}_3 = 65 \text{ mg / l}$ est de 95,6% pour les hydrocarbures.

Comme il a été mentionné précédemment, le but de notre travail était de faire subir à notre effluent une coagulation - flocculation suivie d'une adsorption sur deux matériaux différents.

D'où la première phase de notre étude a été le traitement par coagulation - floculation.

Cette étude a été effectuée dans les conditions opératoires suivantes.

Matériel utilisé : L'essai de floculation appelé "jar test", cherche à reproduire à toute petite échelle des processus complexes de la coagulation et de la coalescence. Cet essai est normalement réalisé dans un flocculateur de laboratoire qui permet de réaliser simultanément cinq ou six essais sur 1 litre d'eau, c'est à dire un mélange rapide pour la destabilisation et une agitation lente pour la floculation.

Toutes les conditions : types d'agitateurs, temps d'agitation, façon d'introduire le coagulant, température ... doivent être rigoureusement ^u identiques.

Pour notre part, nous avons effectué nos essais au moyen d'une agitation magnétique. Ainsi le matériel utilisé était limité à :

- 4 bechers de capacité d'un litre
- 4 agitateurs magnétiques
- P H - mètre
- Chronomètre

Réactifs utilisés : Pour nos essais de coagulation, nous avons utilisé le chlorure ferrique. Ce coagulant présente plusieurs avantages vis à vis du traitement envisagé. En effet les sels ferriques ont une action spécifique en deshuilage meilleure que tout autre coagulant, et une plus grande étendue de la

zone de p H qui correspond à l'insolubilité des hydroxydes.

La réaction de l'ion ferrique avec l'eau est de la forme :



L'addition des sels ferriques provoque une acidification du milieu.

Mode opératoire :

- Remplir chaque béccher (4) d'un litre d'eau à traiter
- Ajouter le chlorure ferrique sous une agitation rapide pendant 3 mn
- Ensuite laisser le tout pendant 17 mn sous agitation lente
- Enfin, laisser décanter pendant 20 mn
- Prélever un certain volume du surnageant pour effectuer les dosages des paramètres de pollution retenus.

Résultats expérimentaux : Les essais de coagulation--floculation ont été effectuées sur l'effluent quittant la raffinerie d'Alger vers l'Oued Adda. Sa teneur en hydrocarbures mesurée par la méthode gravimétrique, était de 93 mg / l à 110 mg / l suivant les échantillon, et en phénols mesurée par la méthode volumétrique de 50 à 70 mg / l.

Les résultats sont donnés par les tableaux A, B.

Interprétation des résultats : La zone de concentration optimale en FeCl_3 a été déterminée comme nous l'avons signalé auparavant lors d'un projet de fin d'études.

Etant donné que l'élimination des hydrocarbures et des phénols

est le but recherché dans notre étude, nous nous sommes basés uniquement sur les rendements d'épuration obtenus pour les deux paramètres.

Ainsi, nous avons considéré les zones de concentrations optimales qui coïncident le mieux pour les deux paramètres de pollution étudiés : les hydrocarbures et phénols. Soit :

- A P H = 9 correspond une concentration en FeCl_3 de 100 mg/l
- A P H = 5,5 correspond une concentration en FeCl_3 de 65 mg / l.

L'analyse des tableaux 9 et 10 concernant les tests de coagulation - floculation réalisés sur l'eau brute quittant la raffinerie d'Alger, nous permet d'observer que :

- Les hydrocarbures sont considérablement éliminés dans les conditions optimales (taux de coagulant et de pH).

En effet, à PH = 9 et à une concentration concentration de 100 mg / l en FeCl_3 , les teneurs résiduelles en hydrocarbures varient de 5 à 8 mg / l, la valeur moyenne observée étant de 7,3 mg/l.

A PH = 5,5 et à une concentration de 65 mg / l, les résultats semblent être moins satisfaisants, mais restent relativement bons. Les concentrations résiduelles varient de 16 mg / l à 18 mg / l avec une valeur moyenne de 16 mg / l.

- Quand aux phénols, considérés comme petites molécules solubles dans l'eau, ils sont peu touchés par l'étape de coagulation - floculation. Ceci est valable pour les deux concentration^s de coagulant utilisées.

Coagulation - Flocculation

Résultats d'analyse.

Essai à pH = 5,5

$$C_{FeCl_3} = 65 \text{ mg/l.}$$

Date	hydrocarbures			phénols		
	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Eff. (%)	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Eff. (%)
25/12/82	110	18	83,6%	50	14	66, %
26/12/82	93	16	83%	70	19	73%
27/12/82	95	15	84%	64	17	73,4%
29/12/82	100	16	84%	73	20,5	72%

- Tableau 9 -

Essai à pH = 9.

$$C_{FeCl_3} = 100 \text{ mg/l.}$$

Date	hydrocarbures			phénols		
	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Eff.	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Eff.
25/12/82	110	7,4	93%	50	24	52%
26/12/82	93	9	90%	70	34	51%
27/12/82	95	5	95%	64	30	53%
29/12/82	100	7	93%	73	39	56%

- Tableau 10 -

Les teneurs résiduelles en phénols sont de 24 mg / l à 34 mg / l à pH = 9 et concentration de 100 mg / l en FeCl_3 , et de 14 mg / l à 20 mg / l à PH = 5,5 à concentration de 65 mg / l de coagulant.

L'adsorption, suivant directement l'étape de coagulation - flocculation devrait permettre de parachever le travail commencé par la coagulation, en retenant les polluants qui ont échappé au premier traitement, notamment les phénols.

CHAPITRE IV

IV L'ADSORPTION :

IV.1 - GENERALITES SUR L'ADSORPTION :

IV.1.1- DEFINITION : L'élimination d'un corps polluant présent dans un mélange peut se faire par passage de ce mélange à travers un milieu poreux induisant un réseau de forces qui retienne de façon spécifique le corps à éliminer sans en transformer sa nature.

Par son principe même, cette technique ne pourra s'appliquer qu'à des mélanges se trouvant à l'état liquide ou gazeux.

Le phénomène de rétention, sans modification de son identité physique, d'un corps pur par un milieu poreux au moyen d'un champ de forces d'interaction réciproque est appelé adsorption.

L'adsorption est exprimée comme une fonction de la tension superficielle et de la surface développée par un solide donné. Cette tension superficielle (ou énergie par unité de surface) provient de ce que, les molécules saturées dans la couche superficielle sont soumises à des forces non équilibrées, alors que celles situées à l'intérieur du solide sont soumises à des forces égales dans toutes les directions.

IV.1.2- TYPES D'ADSORPTION : L'adsorption définit la fixation des molécules à la surface et il est nécessaire d'étudier les forces responsables de cette fixation. Il existe en fait deux types d'adsorption :

A - Aux basses températures, il peut se former des liaisons de Van Der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbé. L'adsorption est appelée physique ou physisorption.

B - Aux températures relativement élevées, les liaisons d'adsorption sont chimiques. Il y a réaction entre les radicaux des adsorbats et ceux de la surface de l'adsorbant, on parle alors d'une adsorption chimique ou chimisorption.

La différence entre l'adsorption physique et chimique se ramène à une différence entre les types de forces, donc de liaisons qui retiennent les molécules de gaz ou de liquide à la surface du solide.

Le tableau suivant résume les différences principales entre les deux types d'adsorption des gaz

Propriétés	Adsorpt physique	Adsorpt chimique
Température du processus	relativement basse	plus élevée
Chaleur d'adsorpt	$< 5 \text{ Kcal. mole}^{-1}$	$> 10 \text{ Kcal. mole}^{-1}$
Liaisons entre gaz et solide	physiques	chimiques

Suite du tableau.

Propriétés	Adsorpt physique	Adsorpt chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile

IV.1.3- ISOTHERMES D'ADSORPTION : Les performances d'un couple adsorbant / adsorbant peuvent être décrites par trois types de courbes dépendantes entre elles : les isothermes, les isobars et les isostères.

En pratique, il est relativement simple, en laboratoire de tracer les isothermes. Pour ces raisons l'étude des isothermes est préférée à celle des autres courbes caractéristiques d'un couple adsorbant-adsorbant.

Les isothermes sont des courbes pour lesquelles on trace la quantité (exprimée en masse ou en volume à T, P, N) d'adsorbant retenue par unité de volume ou de masse d'adsorbant en fonction de la pression partielle (pour un gaz) ou de la concentration (pour un corps en solution), d'adsorbant.

L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par divers chercheurs a permis à Brunauer, Deming et Teller de reconnaître qu'aux températures inférieures à la température critique du gaz les isothermes rencontrés

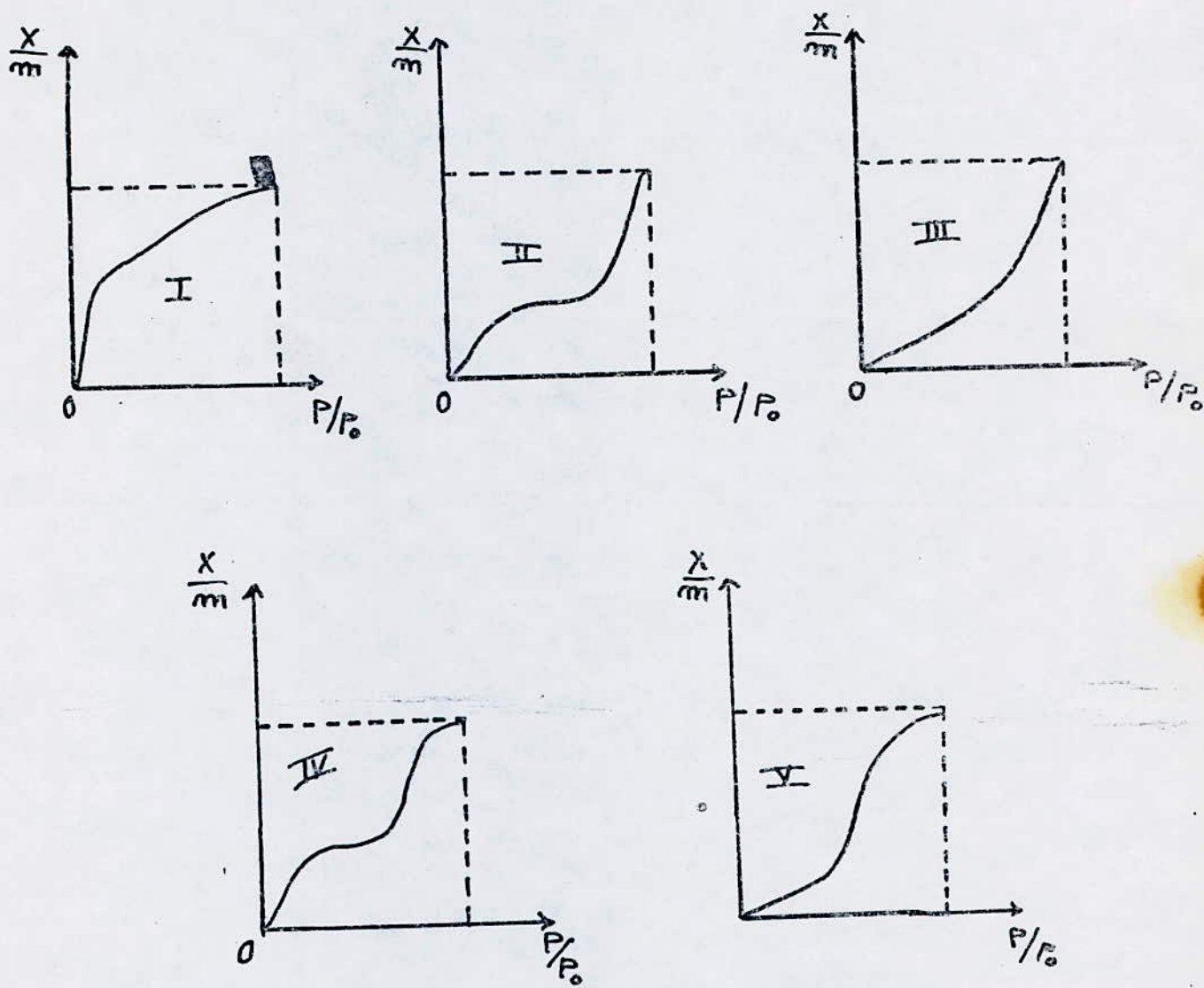


FIG 4. Types d'isothermes d'adsorption (Ref 5)

se divisent en cinq groupes (Fig. 4)

L'isotherme du type I représente la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètres inf. à 25 Å.

Les isothermes des autres types impliquent la formation de couches polymoléculaires. L'isotherme dans la première couche peut être physique ou chimique mais les suivants sont adsorbés physiquement.

IV.1.3.1- RELATIONS MATHÉMATIQUES DES DIFFÉRENTS ISOTHERMES :

IV.1.3.1.1- Adsorption par couches monomoléculaires :

A - Equation de Freundlich

Les isothermes du type I peuvent être représentées à l'aide de la formule empirique suivante :

$$\frac{X}{m} = K P^n$$

Avec X = quantité de gaz (en mg ou en ml à TPN) adsorbée sur m grammes de solide.

P = la pression à l'équilibre.

K, n des constantes expérimentales positives, fonction de la température et de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant.

B - Equation de Langmuir

Pour certains systèmes, l'adsorption du type I est mieux représentée par l'équation proposée par Langmuir :

$$\frac{X}{m} = \frac{a P}{1 + b P}$$

où a et b sont des constantes expérimentales dépendant de la nature du gaz et du solide, et de la température.

L'équation repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seul une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées; ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.
- On notera qu'aux basses pressions l'équation de Langmuir se réduit à :

$$\frac{X}{m} = a P$$

une relation assimilable à la loi de Henry.

- Aux pressions élevées :

$$\frac{X}{m} = \frac{a}{b}$$

- Pour des pressions intermédiaires, l'équation se réduit à :

$$\frac{X}{m} = K P^n$$

c'est à dire assimilable à l'équation de Freundlich.

IV.1.3.1.2- Adsorption par couches polymoléculaires :

A part les systèmes qui donnent des isothermes du type I, tout autre processus d'adsorption finit par donner des couches polymoléculaires.

Pour expliquer la forme des isothermes en, S, Brunauer, Emmett et Teller développèrent la théorie de Langmuir pour permettre son application dans les cas d'adsorption polymoléculaire. Une des hypothèses supplémentaires fut la possibilité de coexistence de couches superposées. L'équation dite de "B.E.T", est comme suit :

$$V = \frac{V_m CP}{(P-P_0) (1 + (C-1) P/P_0)}$$

où V est le volume (à T,P,N) de gaz adsorbé à la pression P sur le solide donné.

V_m le volume (à T,P,N) nécessaire pour former

une couche monomoléculaire sur le même échantillon de substrat.

P_0 la tension de vapeur de l'adsorbat liquide

C : constante

IV.2 - ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE :

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides, cela est sans aucun doute dû à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficiles à interpréter avec certitude, que l'adsorption en phase gazeuse.

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) manifeste une tendance d'adsorption sur la surface solide. Il y a donc concurrence entre les divers constituants pour le substrat. La quantité de chaque composé adsorbé dépend de sa nature chimique, de sa concentration et de la température.

Si X représente la quantité de soluté adsorbé par une masse m de solide, les résultats peuvent être représentés en portant $\frac{X}{m}$ en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution.

Il est important de se rendre compte que $\frac{X}{m}$ n'est pas la vraie quantité de soluté adsorbé car en principe une adsorption du solvant a lieu en même temps. Par conséquent l'isotherme que nous obtenons, n'est qu'une isotherme d'adsorption apparente.

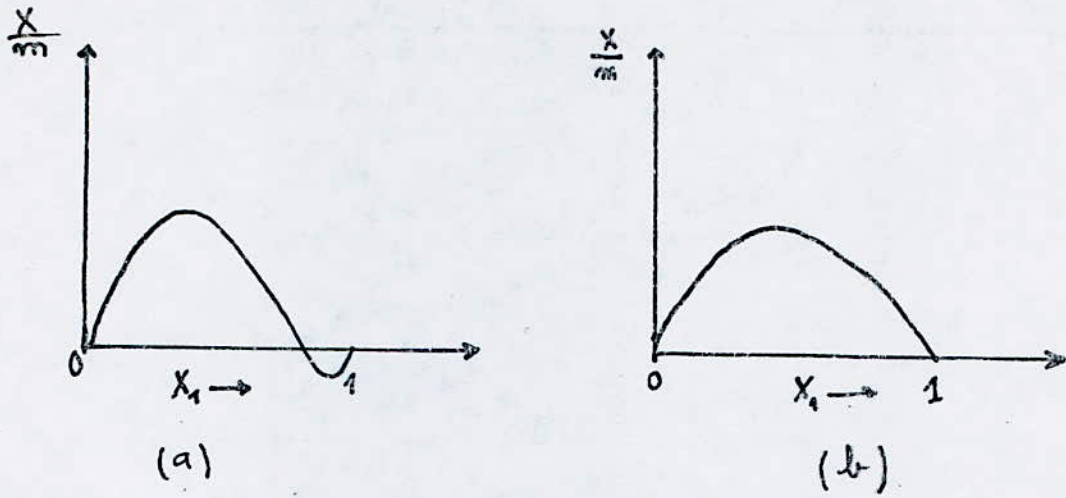


FIG 5. Isotherme d'adsorption apparente

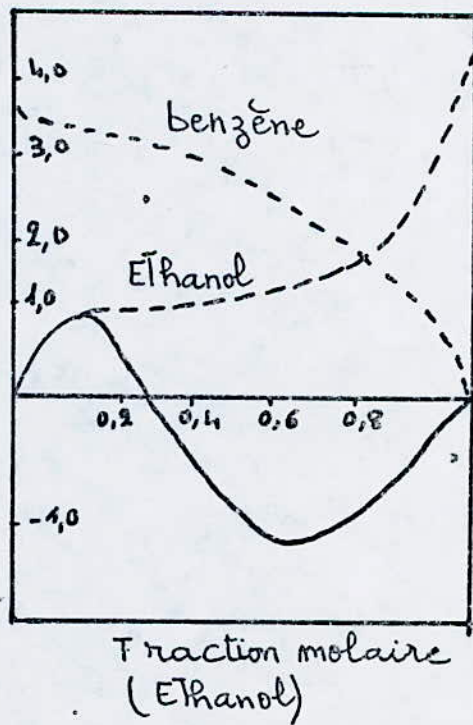


FIG 6. Isotherme d'adsorption individuelle (Ref 5)

IV.2.1- ISOTHERME APPARENTE : Pour mettre en évidence l'adsorption apparente, nous considérons l'adsorption sur un solide d'un mélange de deux constituants miscibles en toutes proportions. Dans ce cas, il est commode d'utiliser comme unité de concentration la fraction molaire de l'un des deux constituants, soit X_1 . (Fig. 5)

L'isotherme (a) indique qu'aux faibles valeurs de X_1 il y a une adsorption préférentielle du constituant 1, mais lorsque X_1 croît, l'adsorption du constituant 2 augmente progressivement. Au point Z les deux constituants s'adsorbent en proportions égales à la composition de la solution. Au delà du point Z l'adsorption du constituant 2 l'emporte sur celle du constituant 1 et l'adsorption apparente de ce dernier devient négative.

L'isotherme (b) représente un système moins fréquent, où le constituant 1 est adsorbé "positivement" dans toute la gamme de concentration.

IV.2.2- ISOTHERME INDIVIDUELLE : La véritable valeur de l'adsorption d'un corps dissous s'obtient par un calcul basé sur l'isotherme d'adsorption apparente.

La figure (n°6) représente les isothermes individuelles (courbes pointillées) obtenues par une méthode de calcul dans le cas de l'adsorption d'un mélange benzène - éthanol sur le charbon à 20°C. La courbe non interrompue représente l'adsorption apparente de l'éthanol.

IV.2.3- CAS DES SOLUTIONS DILUEES : Dans une solution diluée, l'adsorption apparente se confond avec l'adsorption vraie du soluté, même si l'adsorption du solvant est marquée.

L'isotherme d'adsorption du soluté est généralement obtenue en portant $\frac{x}{m}$ en fonction de la concentration à l'équilibre.

Dans de nombreux cas la courbe ressemble de près à l'isotherme du type I pour l'adsorption d'un gaz. On peut représenter les isothermes de cette sorte, en utilisant des équations analogues à celles de Freundlich et de Langmuir, où la pression p a été remplacée concentration (C) à l'équilibre.

.....
:Equation de Freundlich:
:
$$\frac{X}{m} = K C^m$$
:
:
:Equation de Langmuir
:
$$\frac{X}{m} = \frac{a C}{1+bC}$$
:
:.....

IV.3 - FACTEURS INFLUENCANT LES PHENOMENES D'ADSORPTION :

Comme tous les autres problèmes de transfert de masse, les phénomènes d'adsorption dépendent de :

a) - Nature de l'adsorbant :

Adsorbant polaire ou adsorbant non polaire.

En règle générale les solides polaires, tels que l'alumine et le silicagel adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Les solides non polaires, tels que le carbone, adsorbent de préférence des substances non polaires.

b) - Type d'adsorbant :

Le volume total des pores, la distribution de la grandeur des pores, la surface développée du matériau.

Ainsi les adsorbants naturels (argiles, zeolithes ...) ont une faible surface, 50 à 200 m² /g, et les adsorbants industriels ont une surface d'au moins 300 m² /g.

c) - Nature des substances en présence :

Comme la polarité, le poids moléculaire et la structure moléculaire.

d) - Concentration du produit à adsorber (en solution):

Au bout d'un certain temps, un équilibre finit par s'établir entre la concentration de la solution et la masse de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant.

e) - Nature du milieu dans lequel le produit devra être adsorbé :

La phase liquide ou la phase gazeuse.

Lors de l'adsorption hors de la phase liquide,

la valeur du p H joue souvent un rôle important. De même que la différence de polarité entre l'adsorbant et le milieu est souvent déterminante.

f) - Température :

La température est un facteur très important. Il influe sur le degré de déplacement des particules. Plus la température est faible et plus la quantité adsorbée est élevée.

La capacité d'adsorption diminuant avec l'élévation de température, il pourrait être nécessaire dans certains cas de refroidir le fluide avant de l'introduire dans l'adsorbeur.

g) - Caractéristiques hydrodynamiques de l'échange :

De la vitesse relative des deux phases et tout particulièrement du temps de contact des phases solides et liquides.

IV.4 - APPLICATION DE L'ADSORPTION :

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et des solutions éprouvées pour résoudre les problèmes spécifiques à chaque type d'industrie.

En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants :

- Séchage
- Traitement des huiles
- Traitement des gaz

- Traitement des eaux
- Industrie textile
- Décoloration
- Désodorisation de l'air

IV.5 - LES ADSORBANTS -

IV.5.1- FACTEURS GÉNÉRAUX DE CARACTÉRISATION : Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques.

Pratiquement tous les corps présentant une importante surface spécifique ont des propriétés adsorbantes. Cependant un certain nombre d'entre eux, pour des causes bien précises (facilité de fabrication, grande surface spécifique, diamètre des pores bien défini, polarité etc ...) ont vu leur développement favorisé.

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait donc se concevoir comme la connaissance de ces quatre entités :

- Surface spécifique
- Distribution des tailles des grains
- Facteur de forme ou de rugosité
- Distribution de taille des pores

Ces grandeurs donnent chacune une information de nature différente du point de vue pratique.

IV.5.1.1- SURFACE SPECIFIQUE : La surface spécifique est une mesure de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. On la définit comme étant la surface accessible à un adsorbat donné par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $m^2 \cdot g^{-1}$.

Si le solide est sous forme de particules régulières il est possible de mesurer sa surface au moyen d'un microscope optique ou électronique.

La méthode indirecte la plus courante pour mesurer la surface est fondée sur le phénomène d'adsorption. Si les molécules du film adsorbé sont bien tassées, et si l'on connaît l'aire occupée par une molécule et la capacité d'une couche monomoléculaire, la surface du solide s'obtient par un simple calcul.

Connaissant X_m , la masse de gaz nécessaire pour recouvrir complètement la surface d'une couche monomoléculaire, l'aire spécifique du solide est donnée par :

$$S = \frac{X_m}{M} N a_m$$

où M est la masse moléculaire de l'adsorbat,

a_m : l'aire moléculaire d'adsorbat

N : nombre d'Avogadro

Une equation analogue est utilisée dans le cas

où la capacité de la couche monomoléculaire s'exprime en volume de gaz à T.P.N

$$S = n a_m = \frac{N V a_m}{22400}$$

La détermination des aires spécifiques par adsorption peut se faire par adsorption d'un corps dissous. Néanmoins le soluté doit satisfaire à un certain nombre de conditions.

IV.5.1.2- DISTRIBUTION DE TAILLES DES GRAINS : Elle détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement du fluide à travers les adsorbants.

IV.5.1.3- FACTEURS DE FORME : Le facteur de forme sera en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance à l'attrition.

IV.5.1.4- DISTRIBUTION DE TAILLE DES PORES : La distribution des aires des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption, car elle détermine la facilité d'accès aux sites internes d'adsorption, cet accès se faisant par un mécanisme de diffusion.

IV.6 - PRINCIPAUX TYPES D'ADSORBANTS :

- Adsorbants à base d'Alumine Al_2O_3 , bauxite activée.
- Adsorbants à base de silice : alumino-silicates (tamis moléculaires, zéolithes), gel de silice, terres activées (hydrosilicates, argiles), diatomées.
- Charbons actifs en poudre et en grai .

Afin d'étudier les possibilités de traitement de notre effluent par adsorption, nous avons comme illustration l'emploi de deux adsorbants différents :

- Un adsorbant naturel : Argile
- Un adsorbant industriel : Charbon actif.

IV.7 - LE C H A R B O N A C T I F -

Comme il a été mentionné précédemment, la surface spécifique est l'une des caractéristiques déterminante de la qualité d'un adsorbant. Or l'on sait par des techniques appropriées (activation chimique ou thermique) et pour un coût raisonnable, conférer à divers substrats carbonés des surfaces spécifiques très importantes.

IV.7.1- DEFINITION : Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substances amorphes carbonées préparées "activées" de façon à posséder un très haut degré de porosité.

Le qualificatif "actif" désigne qu'il s'agit d'un charbon possédant des propriétés spéciales. Ainsi, par la présence de pores de grandeurs diverses, le charbon actif possède des champs d'action très étendus dans le domaine de la purification.

IV.7.2- FABRICATION DU CHARBON ACTIF : Les matières premières servant à la fabrication du charbon actif sont entre autres : la tourbe, le bois, les écorces de coco, le lignite, le coke de pétrole, l'anhracite, les charbons gras ou bitumeux, ou toute autre matière végétale pouvant se carboniser.

Les charbons actifs sont obtenus par attaque (chimique ou thermique) d'une partie de la matière première, ce qui a pour conséquence de dégager le squelette carboné et de développer une importante porosité interne tout en conservant de bonnes caractéristiques mécaniques. Il existe en fait deux modes d'activation.

IV.7.2.1- ACTIVATION A LA VAPEUR : La matière première prétraitée est introduite dans un four, et progressivement transportée vers des zones de températures croissantes, pour aboutir finalement dans la zone d'activation proprement dite où règne une température de 1.000°C, et l'on procède au dosage en vapeur.

IV.7.2.2- ACTIVATION CHIMIQUE : L'activation chimique diffère principalement de l'activation à la va-

peur du fait que l'on mélange la matière première avec du chlorure de zinc, de l'acide phosphorique, un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique ou autres combinaisons chimiques deshydratantes, l'activation se faisant à des températures très différentes. Après carbonisation, le carbone est séparé de la substance inorganique activante par dissolution de cette dernière par un lavage approprié. L'activation chimique permet de modifier, voire même de détruire la structure initiale de la matière première, et de leur en substituer une autre.

IV.7.3- STRUCTURE : Structurellement, le charbon actif peut être considéré comme formé de microcristaux de graphite plus ou moins bien reliés entre eux. Chaque microcristal comprend lui même un empilement de quelques feuillets cristallins ayant la structure du graphite pur. La taille d'un cristallite est donc de quelques mm. Le bord des feuillets comme chaque fois qu'il y a discontinuité de la matière porte des groupes fonctionnels, la surface des feuillets, par contre, ne porte pas de charges.

IV.7.4- POROSITE : La première étape dans la fabrication du charbon actif est la pyrolyse de la matière première de façon à produire un résidu carboné. Ensuite, la porosité du charbon actif est développée par oxydation ménagée.

La porosité du charbon actif se compose de pores de dimensions très variées. Dans un souci de simplification, on distingue trois types de pores. (Fig. 7)

IV.7.4.1- LES MACRO-PORES : Ils constituent les pores les plus nombreux du charbon actif. Leur rayon varie de 1000 -- 2000 Å. Leur faible aire massique (0,5 à 2 m²/g) fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans les phénomènes d'adsorption. Ils joueront en fait le rôle de couloirs de passage pour les molécules, vers les meso-pores et les micro-pores.

IV.7.4.2- LES MESO-PORES : Leurs rayons varient en général entre 15 Å et 100 Å mais pour les plus nombreux, ils se situent entre 40 et 200 Å. Leur aire massique se trouve dans la fourchette 20 -- 70 m²/g. Elles jouent un rôle négligeable dans l'adsorption, mais non dans la cinétique, car ce sont les pores d'accès des micro-pores.

IV.7.4.3- LES MICRO-PORES : Ils constituent généralement 95% de l'aire massique. Leur rayon varie de 5 à 20 Å. Leur surface spécifique peut atteindre 600 - 1500 m²/g.

Cette porosité est intéressante lorsque les molécules à éliminer sont de petite taille,

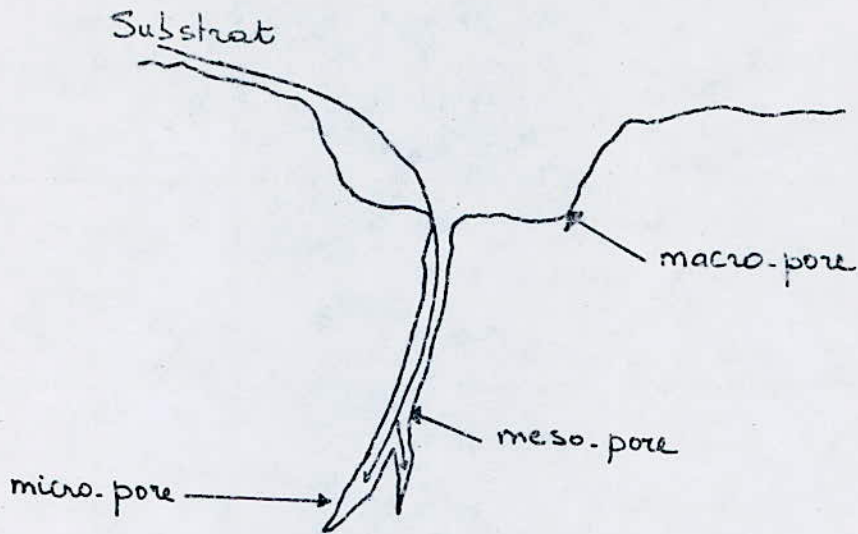


FIG 7 - Representation schématique des pores dans le charbon actif (Ref 2)

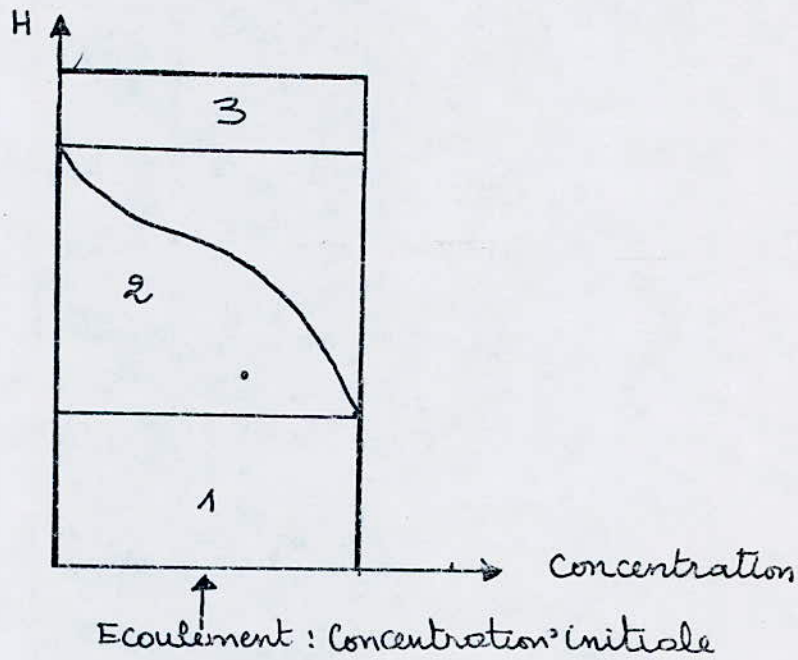


FIG 8 : Charbon actif et front d'adsorption (Ref 3)

telles que les détergents, les chlorophénols, les hydr^ocarbures halogènes.

C'est dans les micro-pores surtout, que se développent les phénomènes d'adsorption vraie. Dans les macro-pores, les radicaux libres portés par le bord des feuillets pourront par contre créer des phénomènes de fixation relativement différents, chimiques ou électrostatiques.

La différence la plus importante entre les charbons actifs obtenus par les deux méthodes d'activation, réside dans la structure des pores :

- Un charbon activé à la vapeur possède relativement plus de micro-pores.
- Un charbon activé chimiquement possède relativement plus de mésopores.

IV.7.5- APPLICATION DANS LE DOMAINE DE LA PURIFICATION DE L'EAU : Grâce à l'importance de la surface développée qui dépasse souvent $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, les charbons actifs restent de loin les adsorbants les plus utilisés dans le domaine du traitement des eaux.

En effet l'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface,

les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes (en particulier celles qui contiennent moins de trois atomes de carbone : alcools simple, premiers acides organiques). Les molécules plus lourdes, les composés aromatiques, les hydrocarbures ..., sont au contraire très bien fixés. Ainsi les charbons actifs sont employés :

- En traitement d'affinage des eaux potables ou industrielles de haute pureté, surtout lorsque les eaux sont produites à partir d'eaux de surface : Le charbon actif se caractérise alors par l'adsorption des composés organiques dissous qui ont échappé à la dégradation biologique naturelle (auto-épuration des cours d'eau), micro-polluants, substances déterminant le goût et la saveur de l'eau, et les métaux lourds à l'état de traces.
- En traitement " Tertiaire " des eaux résiduaires ou industrielles. Le charbon fixe les composés organiques dissous, résistants au traitement biologique situé en amont, et permet ainsi d'éliminer une grande proportion de la D.C.O résiduelle.
- En traitement d'eaux résiduaires industrielles lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques interdisant l'emploi des techniques biologiques.
- Une autre propriété très utilisée des charbons ac-

tifs est leur action catalytique (sans rapport avec l'adsorption). Le charbon actif décompose les oxydants et contribue donc à déchlorer, déo-zoner, enlever l'oxygène dissous. Il favorise également la déferrisation, démanganisation et permet l'enlèvement des matières en suspension en tant que matériau filtrant.

IV.7.6- MISE EN OEUVRE DES CHARBONS ACTIFS : Une des caractéristiques les plus importantes du point de vue de la mise en œuvre du charbon est la taille de ses particules. En effet, il y a lieu de faire une distinction entre :

- Le charbon actif en poudre : C.A.P
- Le charbon actif en grains : C.A.G

L'utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux peut se réaliser en présence de micro-organisme. Ainsi lorsqu'il est en poudre, le matériau est additionné dans l'eau à traiter ou injecté dans le bassin de boues activées.

IV.7.7- CHARBON ACTIF EN POUDRE : Les charbons en poudre se présentent sous forme de grains de dimensions comprises entre 10 et 50 ~~µ~~ 4 ~~m~~ et est utilisé en général en combinaison avec les traitements de clarification. Introduit en continu dans l'eau avec des réactifs de floculation, il se trouve inséré dans les floccs et est

ensuite extrait de l'eau avec eux. On peut également l'utiliser sous forme de précouche de filtre à bougie pour l'affinage des eaux industrielles de haute pureté.

IV.7.7.1- AVANTAGES DU TRAITEMENT SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE :

-Les charbons actifs en poudre sont environ 2 à 3 fois moins chers que les charbons en grains. Leur cinétique d'adsorption est rapide, leur surface étant directement accessible.

-Les charbons actifs favorisent la décantation en alourdissant les floes.

-Il y a possibilité d'ajuster le taux de traitement à tout instant en fonction de la pollution à éliminer.

-Investissement moins important pour l'installation de dosage et de stockage, frais d'exploitation réduits pour de faibles concentrations en poudre par m³ d'eau.

IV.7.7.2- INCONVENIENTS DU TRAITEMENT SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE :

-Il est impossible de régénérer le charbon actif lorsqu'il est récupéré en mélange avec des boues d'hydroxydes : on est alors amené à travailler en charbon actif perdu.

-Il est difficile d'éliminer les

dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès de charbon actif.

IV.7.8- CHARBON EN GRAINS :

IV.7.8.1- CARACTERISTIQUES DES CHARBONS EN GRAINS :

Le tableau ci-prés donne à titre d'exemple quelques caractéristiques physiques mesurées sur plusieurs charbons en grains typiques utilisables en traitement des eaux. (Ref. 20)

MATIERES PREMIERES	A TOURBE	B TOURBE	C CHARBON	D CHARBON	E BOIS	F COKE DE PETROLE
Granulométrie						
.T E (mm)	0,95	0,66	0,45	0,6	1,7	0,4
.Coef. d'unif.	1,5	1,4	2,2	1,4	1,4	1,4
Présentation	Concassé	File	Concassé	Concassé	Concassé	Billes
Friabilité						
.750 coups	31	22	20	11	2,2	25
.1500 coups	54	38	30	23	6,7	45
Densité appa- rente (tassé)	0,29	0,42	0,67	0,45	0,69	0,58
Surface spéci- fique (m ² /g)	650 / 750	1100/1200	800 / 900	1050/1200	1000 / 1100	1100/1300

IV.7.8.2- CHARBONS EN GRAINS ET FRONT D'ADSORPTION :

Le charbon en grains est utilisé sous forme de lits filtrants traversés par l'eau à traiter, dont les impuretés se trouvent ainsi soumises à une extraction méthodique. En effet, l'eau débarrassée progressivement de ses polluants rencontre des fractions de charbons actifs de moins en moins saturés et donc de plus en plus actives.

La fixation par l'adsorbant des composés à adsorber ne s'effectue pas instantanément, on observe trois zones : (Fig n° 8)

- Zone saturée 1 : En début de colonne, l'adsorbant a atteint son taux de chargement maximum, taux qui peut être donné par l'isotherme, à l'équilibre avec la concentration initiale.
- Zone de transfert 2 : La concentration va en décroissant jusqu'à 0. C'est la zone de transfert ou du front d'adsorption. Les diverses couches de charbon ne sont pas en équilibre avec la concentration correspondante.
- Zone vierge 3 : L'adsorption n'a pas encore lieu, l'adsorbant est vierge. Après saturation d'une première tranche d'adsorbant le front d'adsorption d'équilibre s'établit, et va se déplacer parallèlement à lui même à la vitesse

correspondant à celle de la saturation. On conçoit que lorsque le front atteint la fin de la couche d'adsorbant l'effluent commence à laisser passer du produit non retenu à la concentration limite fixée.

On définit la zone frontale d'adsorption comme étant l'épaisseur minimum du lit entre les limites de laquelle la concentration de l'adsorbat varie entre 100% et 0% de la concentration initiale.

IV.7.8.3- DIFFERENTS MODES DE FONCTIONNEMENT : (Fig.9-10)

Ce mode d'utilisation peut se faire en lit fixé ou en lit mobile. On distingue :

- Procédés à colonnes multiples : Un procédé caractéristique d'adsorption continue, consiste à utiliser plusieurs colonnes remplies de charbon actif et disposées en série.

La disposition en série permet de saturer la première colonne avec les impuretés à éliminer, tandis qu'une solution ayant la pureté désirée sort de la dernière colonne. A ce moment là, la première colonne doit être vidée, remplie de charbon frais et remise en service.

- Procédés à colonnes en parallèles : Ce procédé consiste en un certain nombre de lits de

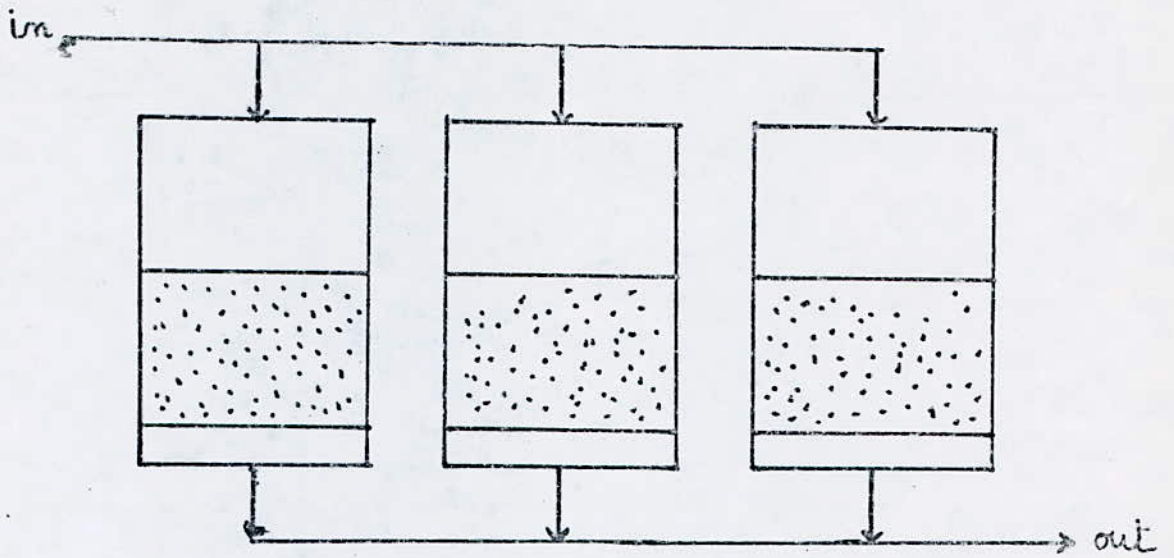


FIG 9 - Lit Fixe en Série (Ref 11)

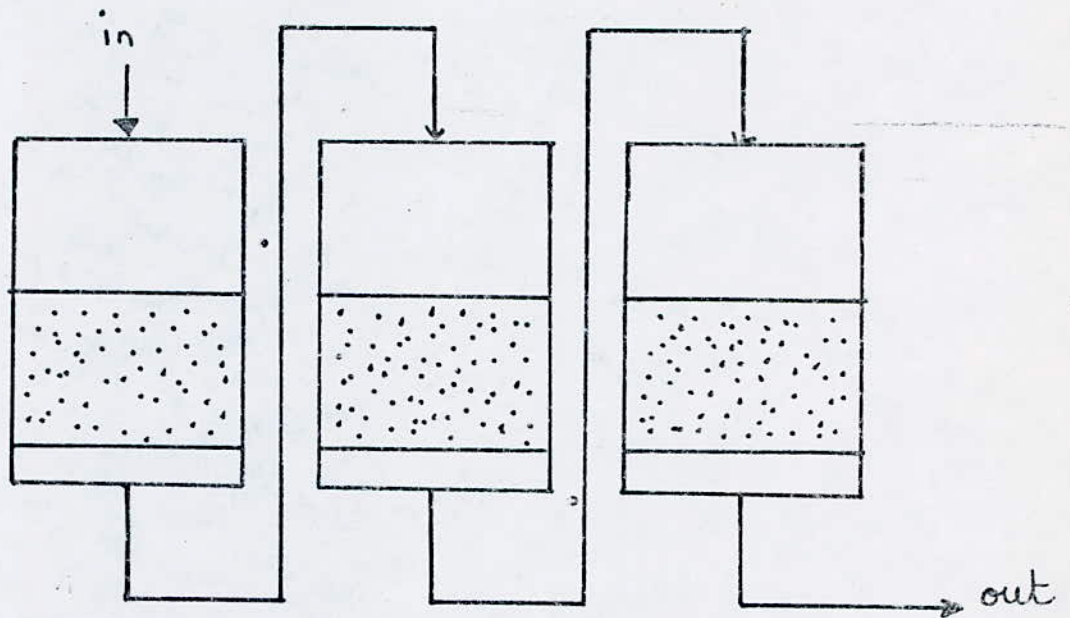


FIG 10 - Lit Fixe en parallèle (Ref 11)

charbon travaillant en parallèle. Chaque colonne travaille en courant descendant et le charbon y est remplacé dès saturation.

- Procédés à lit mobile : Ce procédé convient particulièrement dans les cas où de grandes colonnes seraient nécessaires.

Dans une colonne à lit mobile, le liquide passe de bas en haut, au travers de la couche de charbon tandis que le charbon se déplace périodiquement vers le bas.

De cette manière on peut enlever fréquemment du bas de la colonne de petites quantités de charbon saturé, alors que l'on ajoute une quantité correspondante de charbon frais à la partie supérieure.

IV.7.8.4- AVANTAGES DU TRAITEMENT SUR CHARBON ACTIF EN GRAINS :

- Tant qu'il n'est pas saturé, il permettra toujours d'agir en "barrière" face à une pollution accidentelle et non détectée à temps.
- Une fois saturé, il peut être régénéré et remis en place, ce qui est intéressant du point de vue du rendement économique.

IV.7.8.5- INCONVENIENTS DU TRAITEMENT SUR CHARBON ACTIF EN GRAINS :

En présence de polluants variés, une sélection s'opère selon deux types :

- a) Certains polluants sont fixés en plus grandes quantités que d'autres et ont tendance à déplacer d'autres polluants.
- b) Certains produits sont très bien adsorbés mais à une vitesse extrêmement faible.

IV.7.8.6- MECANISMES D'ADSORPTION : L'adsorption consiste en une accumulation de substance à la surface du charbon. Le phénomène est régi par :

- Les conditions d'équilibre adsorbant / adsorbat et donc l'ampleur de la fixation à la surface du charbon.
- Les mécanismes de transfert des molécules d'adsorbat vers les sites d'adsorption.

Le mécanisme d'adsorption se déroule selon les étapes suivantes :

- 1) Diffusion des molécules au travers du film liquide entourant les particules du charbon actif.
- 2) Transfert de ces molécules d'adsorbat de la phase liquide à la phase solide.
- 3) Diffusion le long des parois des macropores.

Ces trois étapes peuvent être franchies relative-

vement rapidement.

- 4) Enfin, une diffusion lente des macropores vers les micropores. Cette étape peut se prolonger sur plusieurs mois.

Ce mécanisme concerne l'adsorption et ne nous dit pas la place qu'occupe la biodégradation.

En conclusion, nous pouvons dire que c'est dans les micropores surtout, que se développeront les phénomènes "d'adsorption vraie"

Ainsi, l'accès aux micropores pour les molécules d'adsorbat sera donc long et difficile et l'on voit déjà que la cinétique des phénomènes joue dans l'adsorption un rôle considérable.

IV.7.8.7- CAPACITE UTILE D'UN CHARBON ACTIF : La capacité utile d'un charbon actif exprimée en g de DCO fixée par Kg de charbon actif, caractérise la consommation du charbon, pour obtenir un effet déterminé. Cette capacité est fonction :

- a) De la profondeur du lit : plus un lit est profond, plus il tolère des fronts d'adsorption allongés sans fuites excessives.
- b) De la concentration du liquide : plus elle est élevée, plus la capacité est grande.

- c) De la vitesse d'échange ou temps de contact.
- d) De la température: plus elle est élevée, plus la capacité diminue.

Etant donné le grand nombre de facteurs variables pouvant influencer la capacité et la vitesse d'adsorption, il est difficile de se baser sur les résultats obtenus sur un produit spécifié pour déterminer le type de charbon actif convenant le mieux pour un cas bien précis.

En règle générale nous pouvons dire que les grandes molécules sont mieux adsorbées que les petites molécules. Par contre la vitesse d'adsorption de petites molécules est supérieure à celle des grosses molécules.

IV.7.9 REGENERATION DU CHARBON ACTIF : Lorsque le charbon

actif en grains est épuisé, il peut être récupéré et régénéré en tenant compte des impuretés qu'il contient.

Le procédé normal s'effectue par élévation de température à 900 °C environ sous atmosphère de vapeur. D'autres méthodes existent également, telle que le lavage sodique par exemple, ou bien une régénération biologique dans le cas où le produit adsorbé est biodégradable.

IV.7.10 MESURE DE L'ADSORPTION : L'ampleur de l'adsorption est presque toujours mesurée expérimentalement. Les mesures sont réalisées dans des flasques (batches) où l'on met en présence une certaine quantité de charbon

et d'eau contenant les substances à adsorber. Il s'agit d'une évaluation statique.

En réalité cette mesure traduit mal la réalité du fonctionnement d'un filtre à charbon où les mécanismes de transfert, et donc la cinétique de l'adsorption, jouent un rôle déterminant. C'est ainsi que l'évaluation des performances d'un lit de charbon actif en grains se fait essentiellement par essai sur colonne (essais en pilote), cas par cas et souvent sur des périodes de temps considérables.

Généralement, on admet qu'il y a 2 sortes de cinétiques d'adsorption sur charbon actif.

- 1) Une adsorption initiale relativement rapide.
- 2) Une adsorption lente qui vient après l'adsorption rapide. Elle est expliquée par les limitations surtout physiques qu'opposent les micropores à la progression des molécules. Cette microporosité sera mieux utilisée d'autant que le temps de contact est grand.

CONCLUSION :

Le choix entre un procédé et un autre, dépend plutôt des problèmes d'exploitation que de ceux du coût du charbon proprement dit.

- Si on désire minimiser l'installation initiale ou aura intérêt

à choisir le charbon en poudre puisqu'il suffit d'un silo, d'un bac de préparation du charbon et d'une pompe doseuse.

- Si on désire minimiser les frais de fonctionnement on aura dans la majorité des cas intérêt à utiliser des lits de charbon granulaires.

Ce dernier cas est considéré dans cette étude qui vise essentiellement l'élimination des hydrocarbures et des phénols de l'effluent de la raffinerie d'Alger.

IV.8 - L A B E N T O N I T E O U A R G I L E M O N T M O R I L L O N I T I Q U E -

INTRODUCTION :

L'Algérie pays producteur des terres adsorbantes possède actuellement une importante réserve (12 millions de tonnes) dans les gisements de Maghnia et de Mostaganem.

Il convient d'ajouter que cette évaluation n'est que provisoire, puisque des prospections minières effectuées par la SONAREM à travers le territoire national ont abouti à la découverte d'indices de Bentonites très significatifs au Centre, à l'Est et à l'Ouest du pays.

IV.8.1- N O T I O N S F O N D A M E N T A L E S S U R L E S A D S O R B A N T S N A T U R E L S :

Comme tous les adsorbants, les argiles sont des substances de grande porosité. La porosité conditionne les propriétés des adsorbants. La distribution du

volume des pores en fonction de leurs dimensions et les surfaces spécifiques des sorbants déterminent le domaine de leur utilisation. Les Montmorillonites, minéraux types de groupe des argiles sont constitués de feuillets séparés par des couches d'eau orientées.

Le nombre de couches d'eau peut varier suivant les conditions hygrométriques, ce qui entraîne une modification concomittante des écarts réticulaires.

- 4 couches et un intervalle réticulaire atteignant 21,5 Å
- 3 couches et un écart réticulaire de 18,5 Å
- 2 couches et un écart réticulaire d'environ 15,5 Å dans les conditions hygrométriques ordinaires.

Par dessèchement à une température comprise entre 300°C et 350°C, l'écart réticulaire est ramené aux environs de 12 Å correspondant à une seule molécule d'eau intercalaire

Au delà de 350°C, la dernière couche d'eau disparaît et la structure devient voisine de celle de la pyrophyllite avec un écart réticulaire de 9,5 Å (ref.1).

Il n'y a plus réversibilité du phénomène.

IV.8.2- PROPRIETES PHYSIQUES DES ARGILES MONTMORILLONITIQUES :

Cette terre est douée d'un pouvoir gonflant considérable de 5 à 30 fois par rapport à son volume initial. Ses propriétés colloïdales expliquent son application

dans l'industrie du pétrole pour faire des émulsions d'asphalte. 1 cm³ de Bentonite du Wyoming sèche, après dispersion dans l'eau donnerait 6.10¹⁰ particules ayant une surface de 250 m² (ref. 1).

Parmi les propriétés chimiques les plus importantes des argiles en général et de la Bentonite en particulier, il faut citer l'affinité adsorptionnelle aux liquides polaires. Cette propriété dépend dans une large mesure de la forme de liaison de l'eau avec les argiles.

Ceci se passe comme si les molécules d'eau fixées sur la terre étaient plus ou moins fortement retenues.

Les différentes affinités ont donné lieu à des théories diverses. On distinguerait :

- L'eau liée chimiquement sous forme d'ions hydroxyles.
- L'eau d'adsorption en principe seulement la couche monomoléculaire.
- L'eau de capillarité adsorbée par suite d'une condensation capillaire.
- L'eau libre.

On distingue alors 5 localisations d'eau :

- L'eau d'interposition ou d'imbibition : retenue par simple entraînement mécanique. On peut l'extraire par chauffage à 100 °C, par le vide ou par

exposition dans une atmosphère désséchante.

- L'eau adsorption en eau liée : retenue par action de surface ou par des ions du reseau cristallin.

Cette eau ne participe pas à la structure de la molécule.

- L'eau zeolithique : elle est liée à des composés cristallisés présentant des lacunes des réseaux de dimensions suffisantes pour loger des molécules d'eau.

Ces corps constituent des hydrates non stoechiométriques dans lesquels les molécules d'eau sont distribuées de façon variable à travers un reseau permanent.

- L'eau de cristallisation, elle constitue l'eau des hydrates stoechiométriques. Les molécules d'eau participent à la structure du cristal. Leur élimination détruit le cristal sans destruction de la molécule du corps.
- L'eau de constitution : en fait, il s'agit non pas de molécules d'eau mais de regroupements O H intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimique du composé.

La Montmorillonite est caractérisée par 3 effets endothermiques :

- Le premier, très intense entre 100 et 200 °C correspond au départ de l'eau d'hydratation et de l'eau

zeolithique.

- La deuxième, moins intense entre 600 et 700°C est en rapport avec le départ de l'eau de constitution.
- La troisième enfin, entre 800 et 900°C correspond à la destruction du réseau cristallin.

IV.8.3- ACTIVATION DES BENTONITES ALGERIENNES : A l'état brut, les Bentonites présentent en général peu d'intérêt.

Les propriétés des minéraux argileux qui déterminent leur emploi sont liées étroitement à leur structure moléculaire texture intercristalline et composition.

De ce fait, on est conduit à procéder à des modifications physico-chimiques de ces substances pour obtenir une adaptation bien particulière à un emploi bien défini.

Pour améliorer leur capacité adsorptionnelle, il faut leur faire subir un traitement thermique ou chimique.

Le choix du traitement est essentiellement fonction du but de leur utilisation. Ainsi, l'activation par attaque acide qui conduit à une permutation des cations

échangeables se pratique de plus en plus sur les minéraux argileux afin d'améliorer ou d'étendre leur domaine d'emploi.

IV.8.3.1- ACTIVATION THERMIQUE : Le chauffage à 110°C à l'étuve permet l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets de Montmorillonite.

Les températures d'activation thermique se situent entre 100 et 600°C. La température optimale qu'il s'agit de trouver expérimentalement dépend du but recherché, et de l'échantillon de Bentonite.

Le changement du pouvoir adsorptionnel en fonction de la température peut s'expliquer par le caractère des liaisons de l'eau évaporée qui pourrait être liée par les forces physiques (eau d'adsorption) ou par des forces chimiques (eau de constitution).

Il convient de rappeler que l'élimination de l'eau d'adsorption est presque complète à 250°C, tandis que le départ de l'eau de constitution a lieu entre 470 et 760°C.

L'élévation de la température conduit à la destruction des impuretés telles que le Carbonate de calcium (vers 900°C) qui se décompose en chaux et en gaz carbonique.

Cette décomposition transforme les pores, les

particules des matériaux fondent et se contractent d'où une variation de la surface et par conséquent de la capacité d'adsorption.

Pour expliquer l'activabilité thermique des Bentonites plusieurs hypothèses ont été avancées.

Certains auteurs pensent que le changement du pouvoir d'adsorption des Bentonites activées thermiquement est dû à la libération des surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption. D'autres pensent que l'amélioration de la capacité d'adsorption des Bentonites activées par chauffage est le résultat de la formation des acides argilliques sur la surface des mailles Montmorilloniques.

IV.8.3.2- ACTIVATION CHIMIQUE DE LA BENTONITE : Cette activation se fait par attaque acide.

L'acide sulfurique provoque une activation des argiles qui se manifeste par une croissance du volume des micropores et du volume limite dans les maxima sont spécifiques à chaque argile.

Pour la Bentonite, l'attaque acide provoque une activation régulière et une croissance du volume monomoléculaire interne passant par un maximum pour une certaine concentration d'acide.

On a démontré, qu'en début de réaction il y a

dissolution uniforme du réseau, c'est à dire qu'il faut exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium. Lorsque la solution est saturée en silicium, l'aluminium continue à se "dissoudre" et disparaît du réseau qui s'effondre alors.

Pour interpréter le processus d'activation à l'échelle structurale, nous avons représenté la répartition des pores entre 10 et 300 Å².

Il existe 3 catégories de pores :

- Diamètre de 10 à 30 Å² : micropores.
- Diamètre de 30 à 100 Å² : pores de transition
- Diamètre de 100 à 300 Å² : macropores.

IV.8.3.3- CONCLUSION SUR L'ACTIVATION :

Plus le volume monomoléculaire est grand, plus il y a de micropores et à la rigueur de pores de transition.

Les micropores se détruisent ou s'agrandissent à forte concentration de l'acide qui active.

Quand l'argile conserve un volume monomoléculaire interne plus grand que sa valeur initiale, elle garde un pourcentage de pores de transition assez important.

Les faibles volumes monomoléculaires internes

correspondent à une forte proportion de macropores.

Il y a création et existence préalable de pores très fins de rayons compris entre 5 et 10 Å² accessibles aux molécules d'azote à la température de l'azote liquide.

IV.8.4 - ACTIVATION DES BENTONITES A L'USINE DE MAGHNIA : Dans les conditions industrielles, les phases successives de l'activation sont :

- 1- Broyage (rossier)
- 2- Préparation d'une boue aqueuse.
- 3- Séparation des cailloux et sables par tamis à secousses ($\varnothing = 2 \text{ mm}$)
- 4- Acidification (par H_2SO_4)
- 5- Activation (entre 80°C et 100°C)
- 6- Filtration et lavage
- 7- Séchage
- 8- Broyage
- 9- Ensachage et stockage.

IV.8.4.1- DESCRIPTION DU PROCEDE : L'argile brute, provenant du gisement de Hammam Boughara est stockée sous un hangar en attente d'être traitée. Reprise par un élévateur, la Bentonite est montée dans une trémie située au sommet du bâtiment. Cette trémie alimente un broyeur qui écrase grossièrement la terre et la rejette dans une bascule

automatique.

Elle passe alors dans un malaxeur débiteur où elle est transformée en une boue liquide. Les cailloux et le sable sont alors éliminés sur un tamis à secousse ($\varnothing = 2 \text{ mm}$).

Après la séparation de grains grossiers, la bouillie reprise par des pompes spéciales est envoyée dans les malaxeurs d'acidification où on lui ajoutera de l'acide sulfurique.

La masse liquide est maintenue en agitation à la température de 80 --- 100°C pendant plusieurs heures.

La bouillie est alors refoulée sur les filtres presses. Le gâteau est lavé à l'eau sous pression et essoré par soufflage à l'air comprimé.

Le gâteau essoré est envoyé au four de séchage où la teneur en eau des argiles est ramenée à 15 --- 20%. La Bentonite est alors finement broyée et ensachée.

IV.8.5. :- PRINCIPALES UTILISATIONS DES BENTONITES :

Les utilisations des Bentonites sont de nos jours de plus en plus nombreuses. Nous en citerons les plus importantes.

1- Terres décolorantes activées : Les Bentonites

naturelles possèdent un pouvoir décolorant très faible, mais il peut être cependant considérablement augmenté par un traitement acide ou activation. Les Bentonites activées sont particulièrement utilisées pour la décoloration des huiles en Algérie.

- 2- Catalyse : Les zéolithes naturelles et parmi elles les Bentonites connaissent depuis ces dernières années un développement considérable dans le craking catalytique.
- 3- Boues de forage : Elles ont permis le développement de méthodes efficaces de forage dans l'industrie pétrolière.
- 4- Utilisation en Génie Civil : Les Bentonites sont utilisées comme :
 - Agent d'agglomération des graviers et des sols de très petites quantités (0,1 à 0,5%) sont suffisantes pour obtenir de meilleurs résultats par rapport à une agglomération mécanique.
 - Agent d'imperméabilisation : une suspension Bentonite pénètre dans les pores d'un corps perméable et devient un gel qui édifie un écran étanche.

CHAPITRE V

VICINETIQUE D'ADSORPTION SUR EAU BRUTE

V. - CINETIQUE D'ADSORPTION :

INTRODUCTION :

Afin de pouvoir examiner l'efficacité du charbon actif et de l'argile, nous nous sommes proposés de tracer les cinétiques d'adsorption. Il n'est évidemment pas possible de réaliser une cinétique en suivant chaque polluant de l'effluent brut. Et, c'est ainsi que nous avons pris comme critères, les hydrocarbures et les phénols. Nous avons alors suivi le comportement de ces deux polluants dans l'eau brute en présence de concentrations différentes d'adsorbant.

V.1.1- CINETIQUE D'ADSORPTION EN STATIQUE DU CHARBON ACTIF :

a - Caractéristiques du charbon utilisé

C'est le Picactif dont la granulométrie varie de
1,5 --- 2,5 mm

Origine : Noix de Coco
Volume macroporeux : 15
Volume poreux tot.
Aire spécifique : 1140 m²/g
Teneur en cendre : 3

Pouvoir adsorbant : 1000 --- 1200
Melasse

Pouvoir adsorbant : 60
ccl₄ % min.

Pouvoir adsorbant : 40
Iode % min.

Teneur en humidité : 3
% max.

Activation : Thermique

b - Concentrations en charbon actif utilisées et temps de contact

Les concentrations choisies sont les suivantes :

$$\frac{\text{Masse d'adsorbant (g)}}{\text{Volume d'eau (ml)}} = \frac{1}{1000} ; \frac{3}{1000} ; \frac{5}{1000}$$

Le temps de contact est de 3 heures

c - Mode opératoire

Préparation du charbon actif (picaif)

Le charbon actif a été rincé à l'eau distillée tiède pour le débarrasser de l'air qu'il est susceptible de contenir, et ensuite séché à l'étuve à 105°C pendant une durée de temps de 6 heures.

Manipulation

Dans une série de béchers disposés sur des agitateurs magnétiques sont incorporés un litre d'eau brut contenant les polluants à étudier. Une masse connue d'adsorbant est introduite dans chaque bécher.

Après des temps déterminés, des échantillons sont pris pour doser les polluants résiduels.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau n°11

V.1.2- CINETIQUE D'ADSORPTION DE L'ARGILE :

a - Caractéristiques de l'argile

L'argile utilisée est une Bentonite provenant du gisement de Hammam Boughara. Elle provient de la carrière portant le nom de Roussel et sert à alimenter l'usine de Maghnia (traitement des argiles) où on la soumet à une activation chimique.

La composition chimique de cette Bentonite à l'état naturel est la suivante :

Elements	Si O ₂	AL ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	PAF
Pourcentage	58,58	20,87	2,22	5,05	0,19	1,50	0,56	9,35
	CaO							
	1,42							

L'argile de Maghnia de la carrière Roussel est constituée uniquement de Montmorillonite. (Ref.3)

- b - Analyse granulométrique de la Bentonite (Voir tableau page 108 .)
- c - Concentrations de Bentonite utilisées et temps de contact

Analyse granulométrique
de la bentonite

Bouverture de la maille	% poids de la tranche	% des passés cumulés	% des refus cumulés
$d > 250\mu$	0,78%	99%	0,78%
$250\mu > d > 160\mu$	2,5%	96,72%	3,28%
$160\mu > d > 125\mu$	2,9%	93,28%	6,18%
$125\mu > d > 100\mu$	7,9%	85,92%	14,08%
$100\mu > d > 74\mu$	6,4%	21,92%	78,08%
$74\mu > d > 53\mu$	11,5%	10,42%	89,58%
$d < 53\mu$	10,3%	0,12%	99,88%

Les concentrations choisies sont les suivantes :

$$\frac{\text{Masse d'adsorbant (g)}}{\text{Volume d'eau brute (ml)}} = \frac{1}{1000} ; \frac{5}{1000} ; \frac{10}{1000}$$

Temps de contact est de 90 minutes.

INTERPRETATION DES RESULTATS DE
L'ESSAI D'ADSORPTION SUR EAU BRU-
TE

Cette première partie expérimentale consacrée aux cinétiques de l'adsorption des hydrocarbures et des phénols par le charbon actif en grains du type Picactif (de diamètre compris entre 1,5 et 2,5 mm) et la Bentonite en poudre fait ressortir la complexité du phénomène d'adsorption des produits pétroliers contenus dans l'eau brute. Cette eau présente l'inconvénient de ne pas être constante dans ses teneurs initiales en polluants et c'est ainsi que nous n'avons pas pu établir de conclusion générale mais, nous pouvons nous permettre cependant quelques remarques.

- Ainsi nous constatons que plus la concentration initiale d'adsorbat est grande, plus l'adsorption est importante.
- Dans le cas des faibles concentrations d'adsorbant la concentration d'équilibre n'est pas atteinte rapidement, la diminution de la teneur du polluant est faible et si le temps de contact s'étalait sur plusieurs heures, on aurait pu ob-

tenir la valeur de la concentration d'équilibre (cette valeur étant d'une importance considérable).

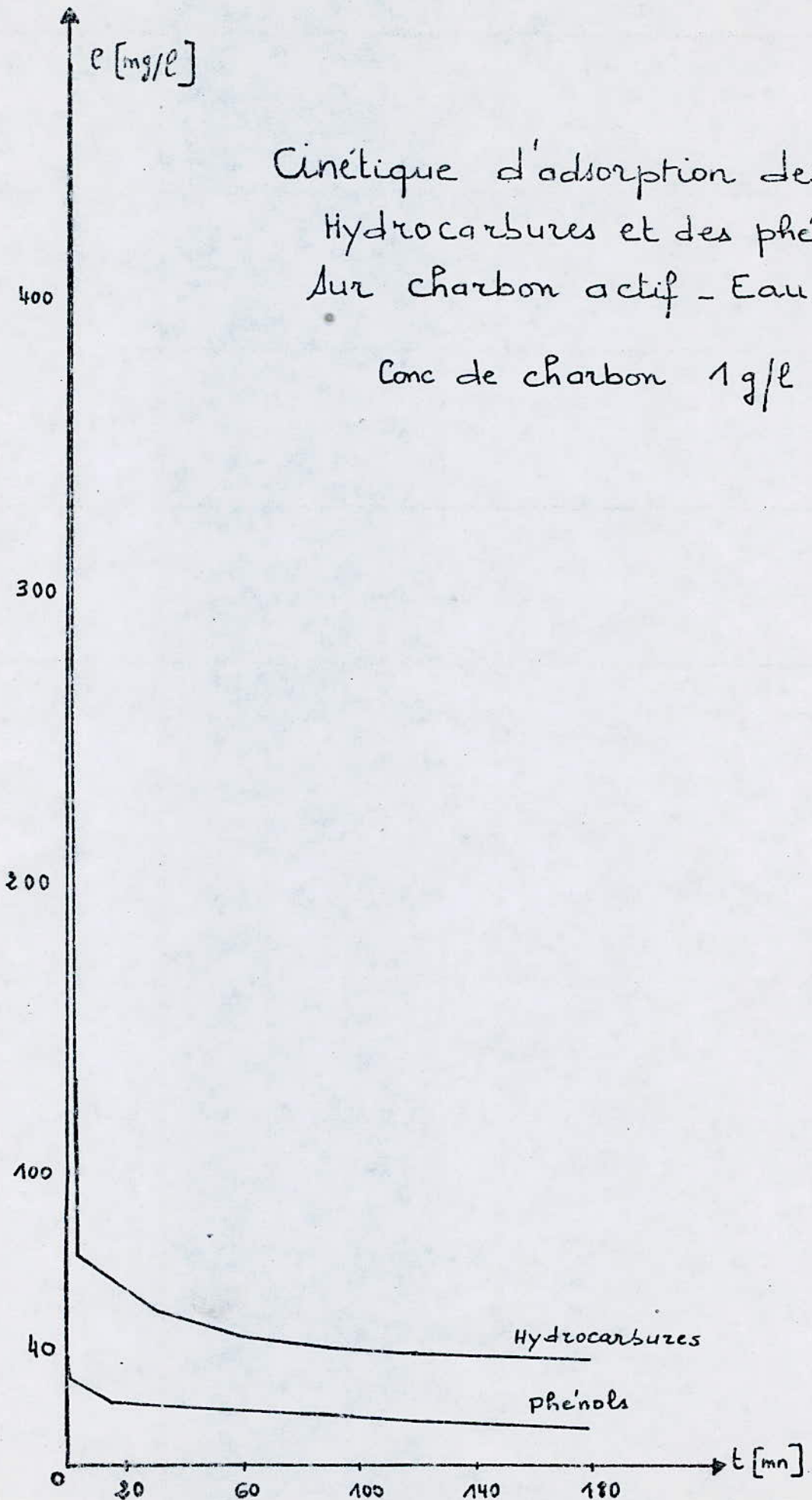
- Pour les fortes concentrations en adsorbant, le phénomène d'adsorption est beaucoup plus rapide (la pente des courbes représentant la concentration résiduelle après adsorption en fonction du temps le montre clairement)
- Quand la concentration en adsorbant est grande, l'efficacité d'adsorption est meilleure.
- Aucune étude comparative objective ne peut être faite sur les 2 adsorbants à cause des concentrations utilisées d'adsorbants qui sont différentes entre le charbon actif en grains et la Bentonite en poudre, et des concentrations des polluants qui variaient aussi.

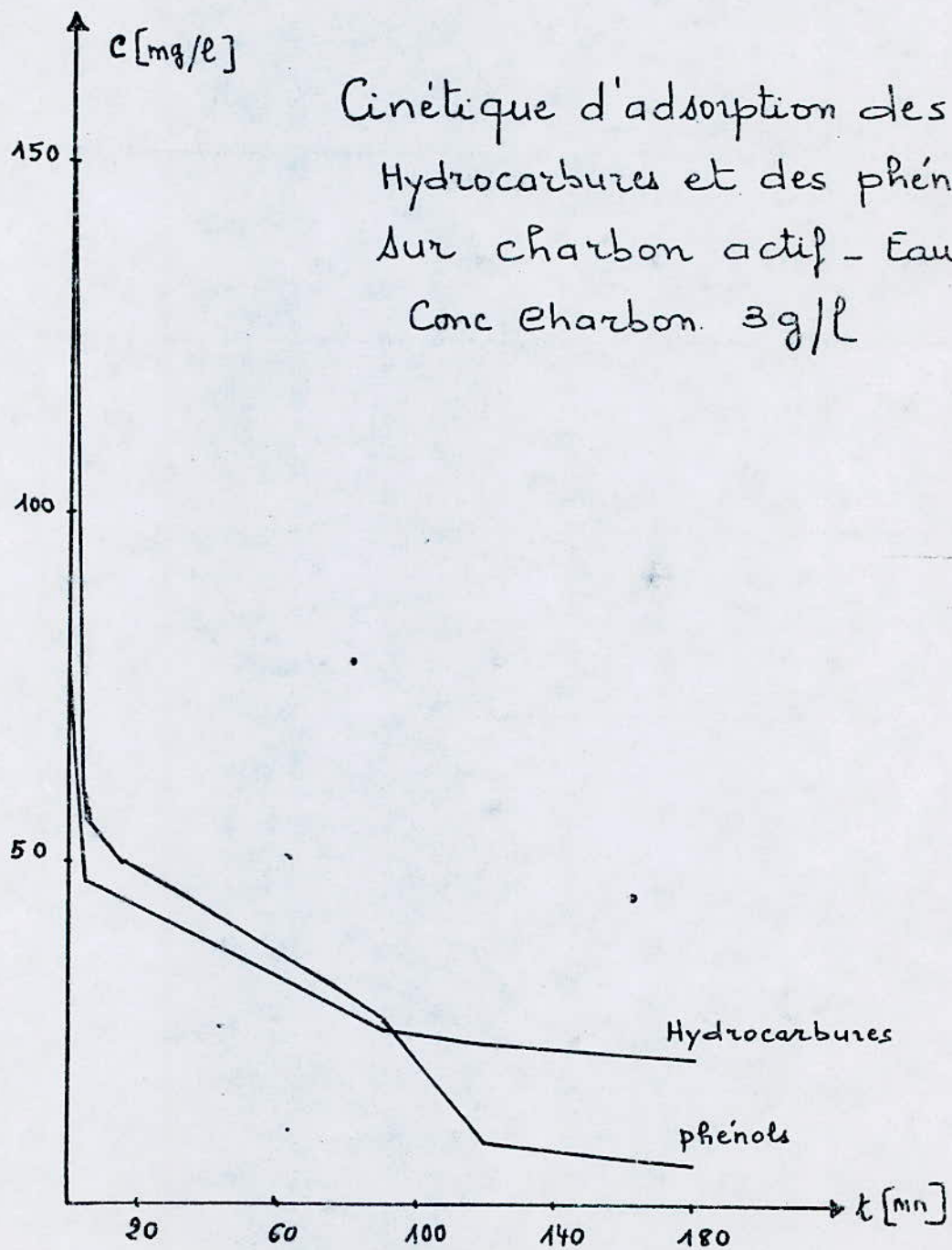
Concentration résiduelle en polluants
après adsorption par le charbon actif
sur eau brute

t _{psm}	C _{ads} = 1g/l		C _{ads} = 3g/l		C _{ads} = 5g/l	
	hydroc (mg/l)	phenols (mg/l)	Hydroc (mg/l)	phenols (mg/l)	hydroc (mg/l)	phenols (mg/l)
0	480	38	80	147	80	147
1	226	30	60	66	42	85
3	76	30	54	60	38	81
5	76	29	47	56	32	50
10	73	28	46	53	35	47
15	70	23	46	50	29	34
30	55	22	41	46	22	31
60	46	21	34	37	15	19
90	42	19	26	27	12	13
120	40	16	24	9,5	10	1,5
180	38	15	22	6,5	6	1,2

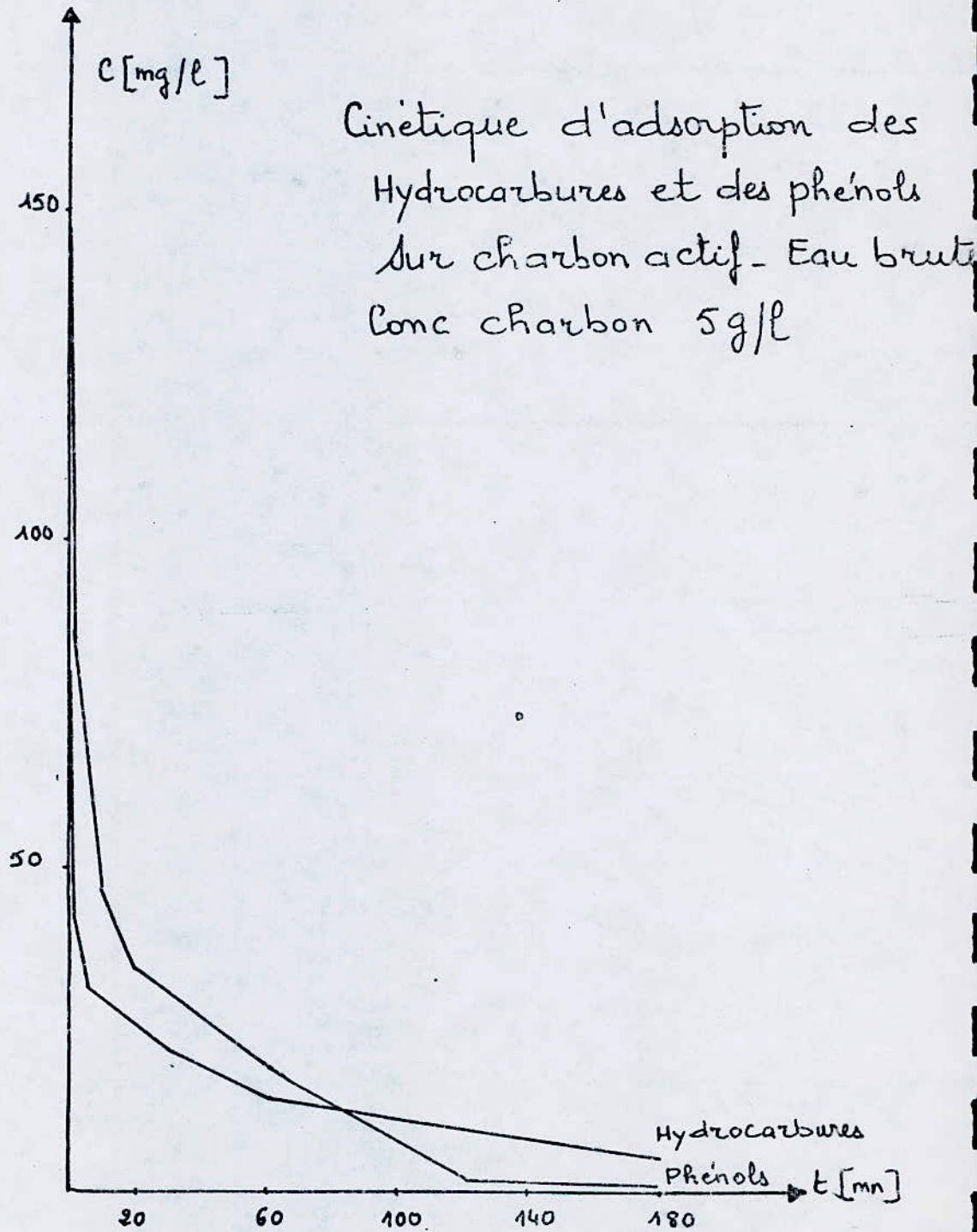
Cinétique d'adsorption des
Hydrocarbures et des phénols
sur charbon actif - Eau brute

Conc de charbon 1 g/l



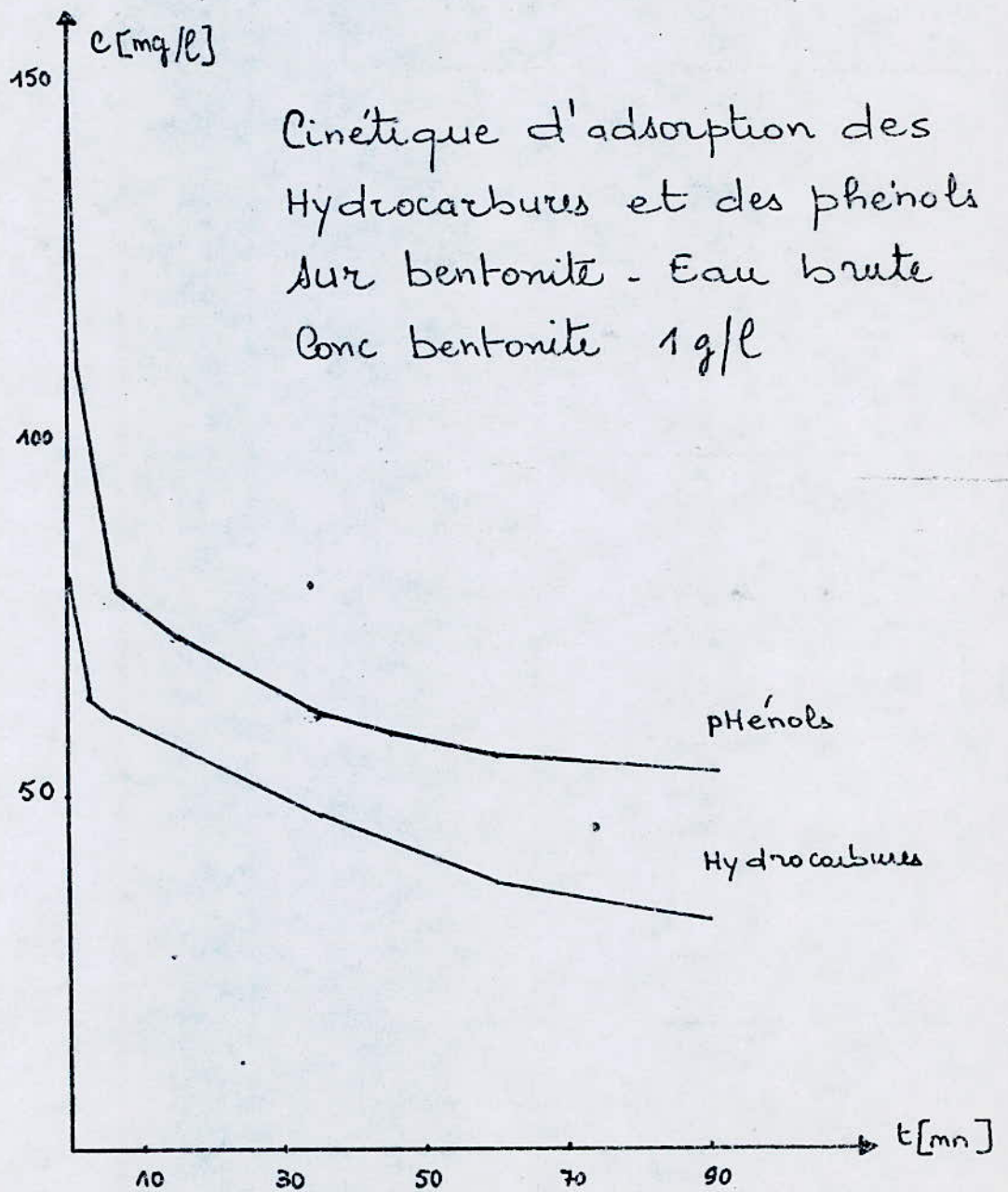


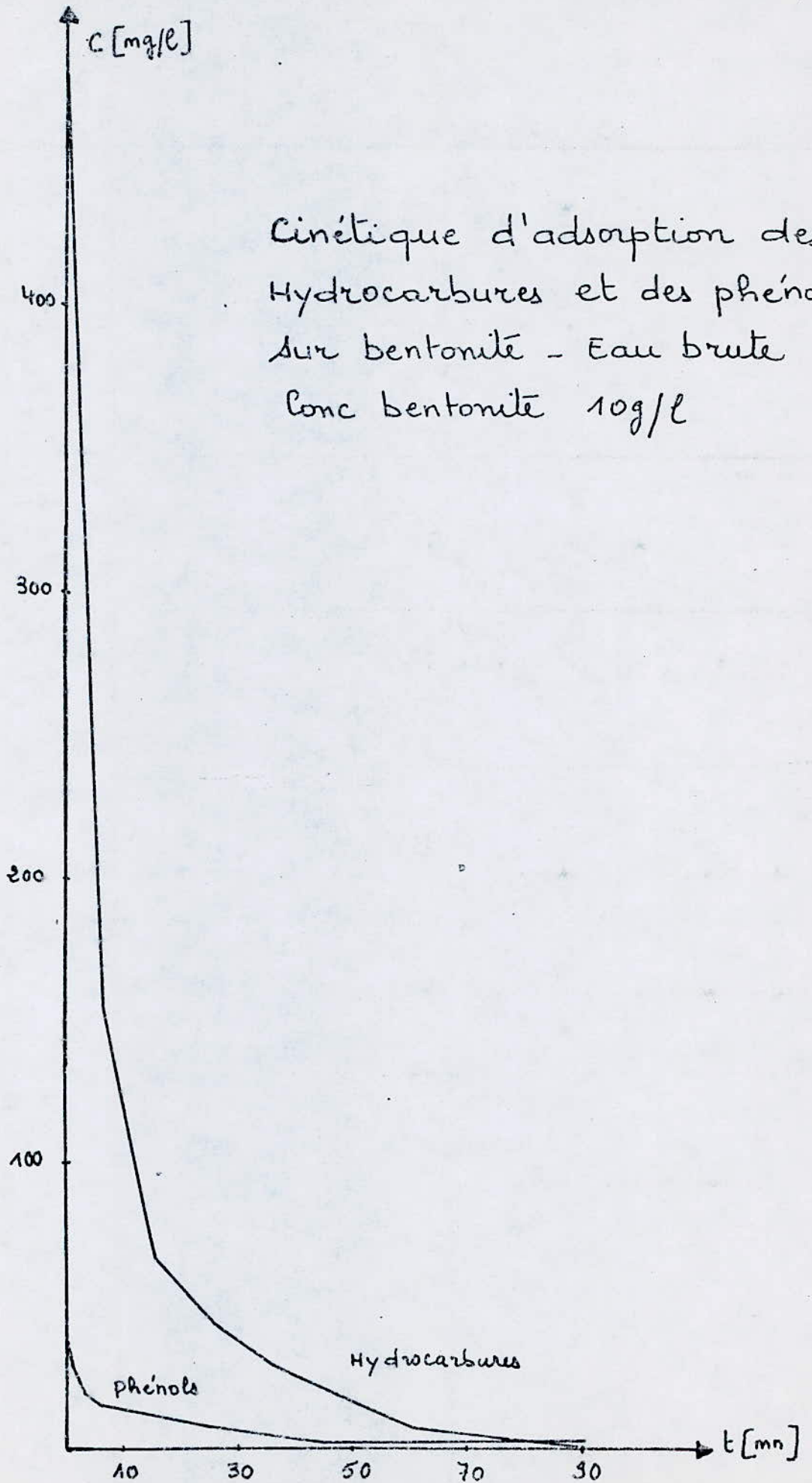
Cinétique d'adsorption des
Hydrocarbures et des phénols
sur charbon actif - Eau brute
Conc e charbon. 3g/l

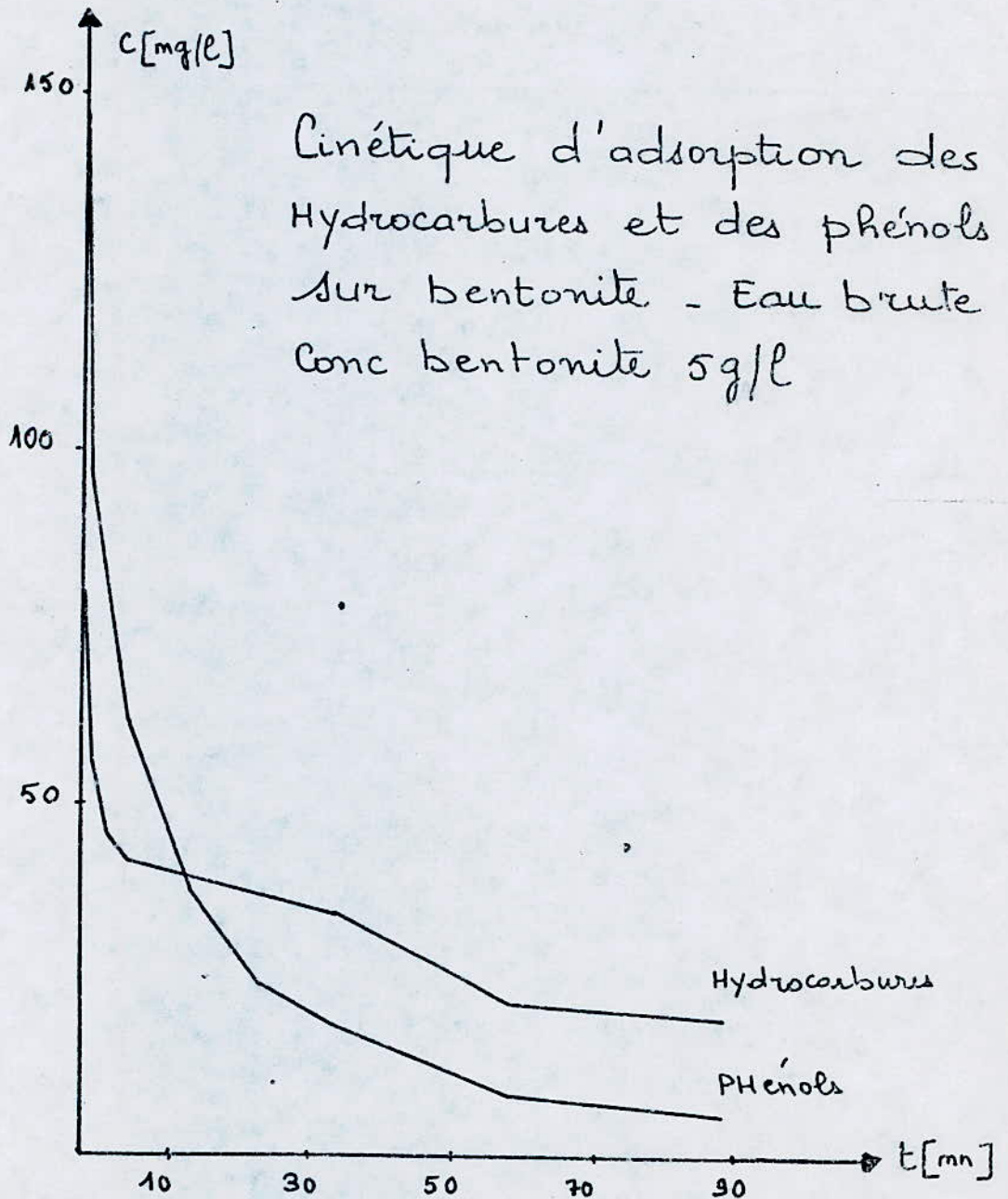


Concentration résiduelle en polluants
après adsorption par la bentonite
sur eau brute

temps (min)	$C_{ads} = 1 \text{ g/l}$		$C_{ads} = 3 \text{ g/l}$		$C_{ads} = 10 \text{ g/l}$	
	hydroc (mg/l)	phénols (mg/l)	hydroc (mg/l)	phénols (mg/l)	hydroc (mg/l)	phénols (mg/l)
0	80	147	80	147	480	38
1	74	120	58	97	400	30
3	64	99	46	87	320	20
6	62	80	42	62	157	16
15	60	73	40	38	54	12
25	36	68	38	25	12	9,5
35	48	62	35	19	4	6
45	45	59	31	15	0	3
60	38,5	56	22	9	0	3,5
90	33	54	20	6	0	3,5







Efficacité d'adsorption sur eau brute

Temps de Contact = 180 mm

charbon actif dans eau brute

concentration d'adsorbant (g/l)	conc initiale hydrocarbure (mg/l)	conc finale hydrocarbure (mg/l)	Efficacité d'adsorption	conc initiale phenols	conc finale phenols	Efficacité d'adsorption
1	480	38	92%	38	15	60%
3	80	22	72%	147	6,5	95%
5	80	6	92%	147	1,5	99%

Temps de Contact = 90 mm.

Bentonite dans eau brute

concentration d'adsorbant (g/l)	conc initiale hydrocarbure (mg/l)	conc finale hydrocarbure (mg/l)	Efficacité d'adsorption	conc initiale phenols	conc finale phenols	Efficacité d'adsorption
1	80	33	58%	147	54	61%
5	80	20	75%	147	6	96%
10	480	0	100%	38	3,5	91%

V.2 - CINETIQUE D'ADSORPTION SUR EAU SYNTHETIQUE :

Comme nous pouvons le constater, l'étude des cinétiques d'adsorption d'une eau industrielle conduit à des résultats peu significatifs étant donné la diversité des substances polluantes qu'elle contient et les influences qu'elles exercent entre elles. C'est ainsi que nous nous sommes proposé de faire l'étude cinétique d'adsorption d'une eau synthétique contenant des hydrocarbures et des phénols comme seuls produits à adsorber.

V.2.1- CHOIX DES TENEURS EN POLLUANTS : Les valeurs des concentrations en polluants ont été choisies en fonction des valeurs moyennes observées lors des prélèvements à l'entrée de l'oued Adda.

Les valeurs moyennes sont :

- Concentration moyenne en hydrocarbures : 120 mg / l
- Concentration moyenne en phénols : 60 mg / l

Dans le but de pouvoir mieux interpréter les cinétiques d'adsorption sur eau brute, il nous a semblé nécessaire de préparer plusieurs eaux synthétiques. Chaque eau contiendra un mélange des 2 polluants avec un rapport de concentration différent dans de l'eau distillée.

	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a
	MELANGE	MELANGE	MELANGE	MELANGE
Conc. d'hydrocarbures	120 mg/l.	120 mg/l.	60 mg/l.	60 mg/l.
Conc. phénols	120 mg/l.	60 mg/l.	120 mg/l.	60 mg/l.

Pour chaque eau synthétique (contenant une certaine proportion de mélange) nous étudions l'influence de la concentration de l'adsorbant et l'influence du temps de contact sur la diminution de la teneur en polluant.

Pour cela, notre choix s'est porté sur les concentrations suivantes en adsorbant.

C = 1 ; 3 ; 5 ; 10 g / l.

La même étude des cinétiques a été menée en parallèle pour le charbon actif et la Bentonite.

Pour des raisons d'ordre matérielles, le temps de contact a été limité à 3 heures, alors qu'il aurait été plus intéressant de mener l'étude de chaque cinétique pendant 24 heures pour mieux connaître le rapport efficacité en fonction du temps et d'avoir la concentration d'équilibre.

Les résultats obtenus sont reportés sur les tableaux suivants :

- 122 -

Concentration résiduelle après adsorption
par charbon actif sur eau synthétique.

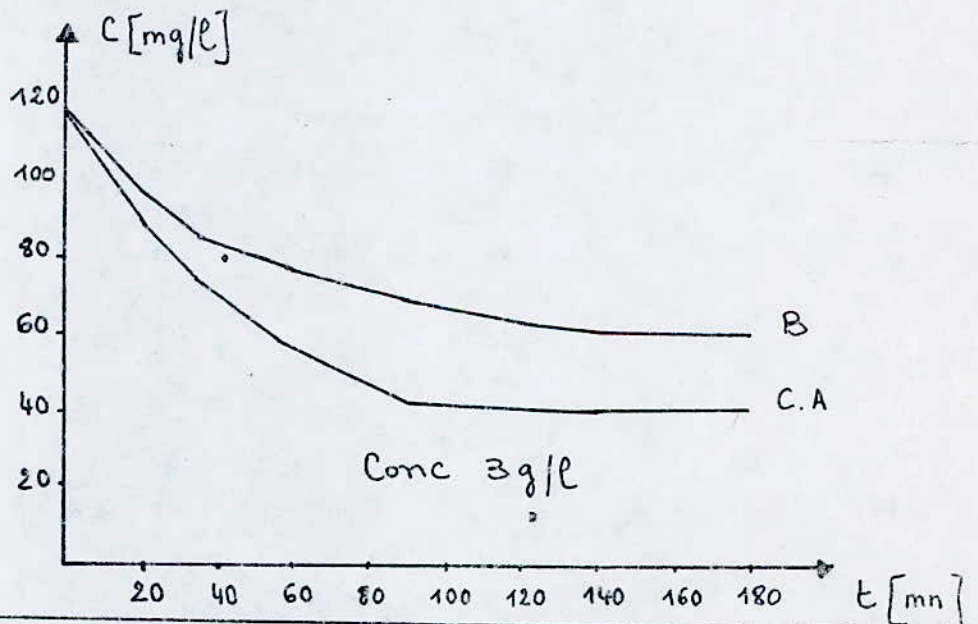
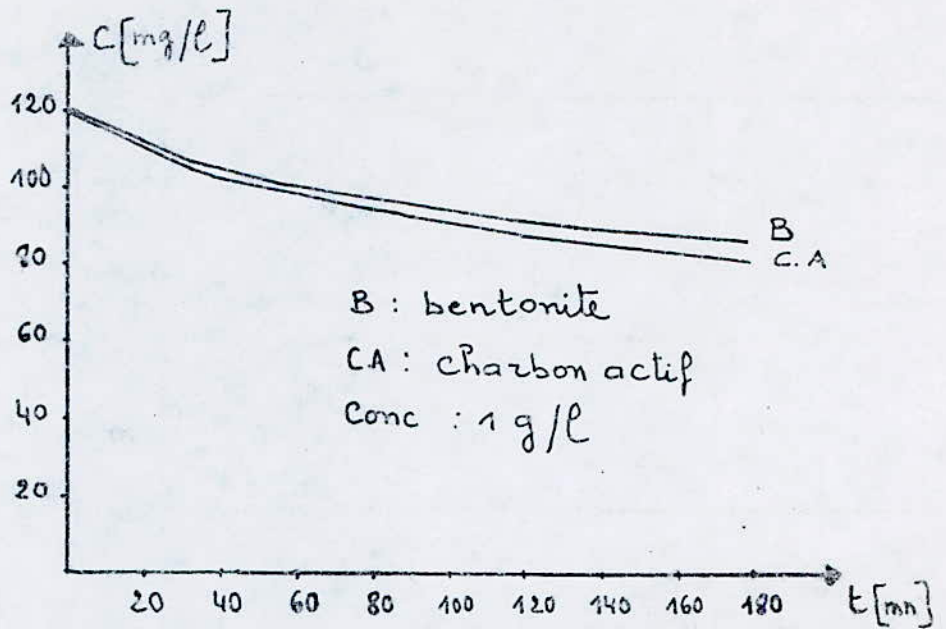
Eau synthétique mélange } concentrations initiales
hydrocarbures = 120 mg/l
phénols = 120 mg/l

temps de Contact (min)	$C_{ads} = 1g/l$		$C_{ads} = 3g/l$		$C_{ads} = 5g/l$		$C_{ads} = 10g/l$	
	concentration résiduelle en hydrocarbures (mg/l)	conc résid phénols (mg/l)	conc résid en hydrocarbures (mg/l)	conc résid en phénols (mg/l)	conc résid hydrocarbures (mg/l)	conc résid phénols (mg/l)	conc résid hydrocarbures (mg/l)	conc résid phénols (mg/l)
0	120	120	120	120	120	120	120	120
1	119	119	118	115	118	100	90	62,5
3	118	117	114	105	116	88	57,5	26
5	118	116,5	110	85	112,5	80	52,5	21
10	116	113,5	100	72,5	105	68	50	14
15	115	111	96	65	96	62	37,5	10
20	113	108,5	90	59	82	56,5	34	8
30	110	104	80	51	71	48,5	28	5
40	106,5	99	71,5	44,5	62,5	43	24	3,5
60	100,5	88	58	35,5	47	34,5	17	1,5
90	95	81	44	30	38	26	10	1,5
120	89	76	42	28	31	21	6,5	1,2
180	84	72	40	24	25	17	4,8	1,2

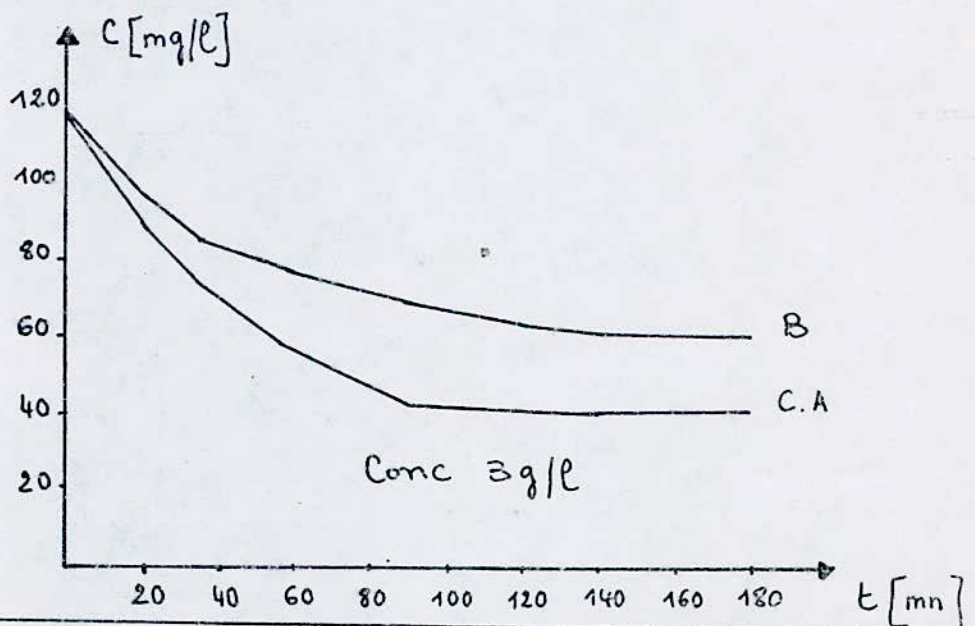
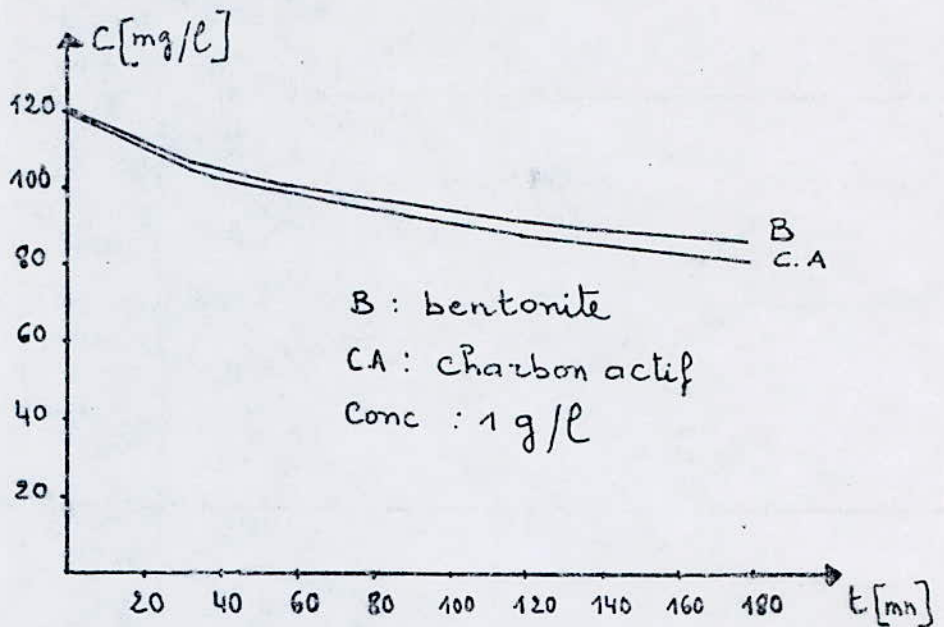
Concentration résiduelle des 2 polluants après adsorption par la bentonite sur eau synthétique

Eau synthétique (mélange) { concentrations initiales
 hydrocarbures : 120 mg/l
 phénols : 120 mg/l

Temps de Contact (min)	$C_{ads} = 1g/l$		$C_{ads} = 3g/l$		$C_{ads} = 5g/l$		$C_{ads} = 10g/l$	
	C_{resid} hydrocarbure (mg/l)	C_{resid} phénols (mg/l)	C_{resid} hydrocarbure (mg/l)	C_{resid} phénols (mg/l)	C_{resid} hydrocarbure (mg/l)	C_{resid} phénols (mg/l)	C_{resid} hydrocarbure (mg/l)	C_{resid} phénols (mg/l)
0	120	120	120	120	120	120	120	120
1	119	118	118	110	105	108	100	100
3	118	116	114	110	92,5	105	95	80
5	116,5	114	112	106	80	100	75	45
10	114	110	105	95	70	90	43	35
15	112	108	100	87,5	65	83	37,5	22,5
20	110	106	95	82	57	76	22	15
30	107	102	89	73	54	65	16	8
40	105	98	84,5	62,5	47,5	46	12	7
60	102,5	94,5	79	58	43,5	41	8	5,5
90	98	88	72	40	42,5	28	8	4
120	93	84,5	66	42	38	24,5	8	4
180	90	81	61	40	38	24	8	4

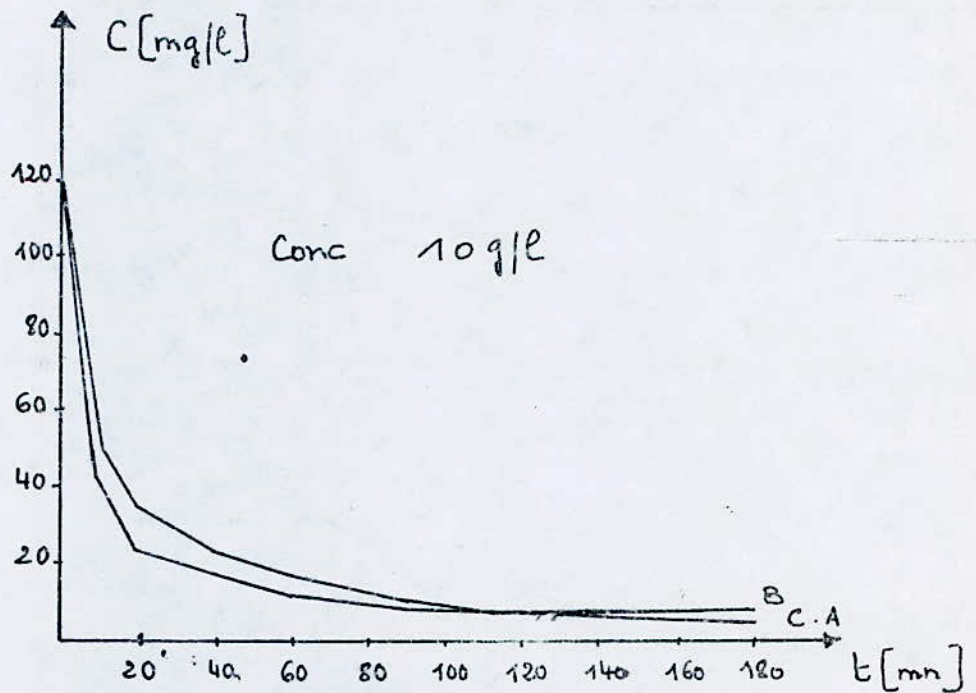
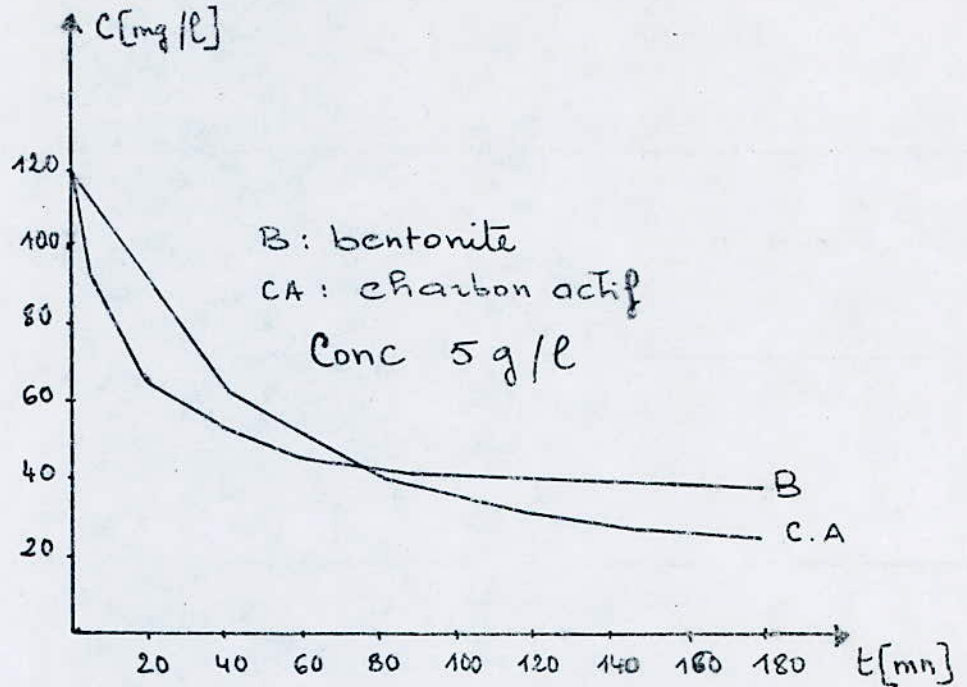


Cinetiques d'adsorption des Hydrocarbures
Sur charbon actif et bentonite
- Eau synthétique { Hydrocarbures : 120mg/l
 { Phénols : 120mg/l

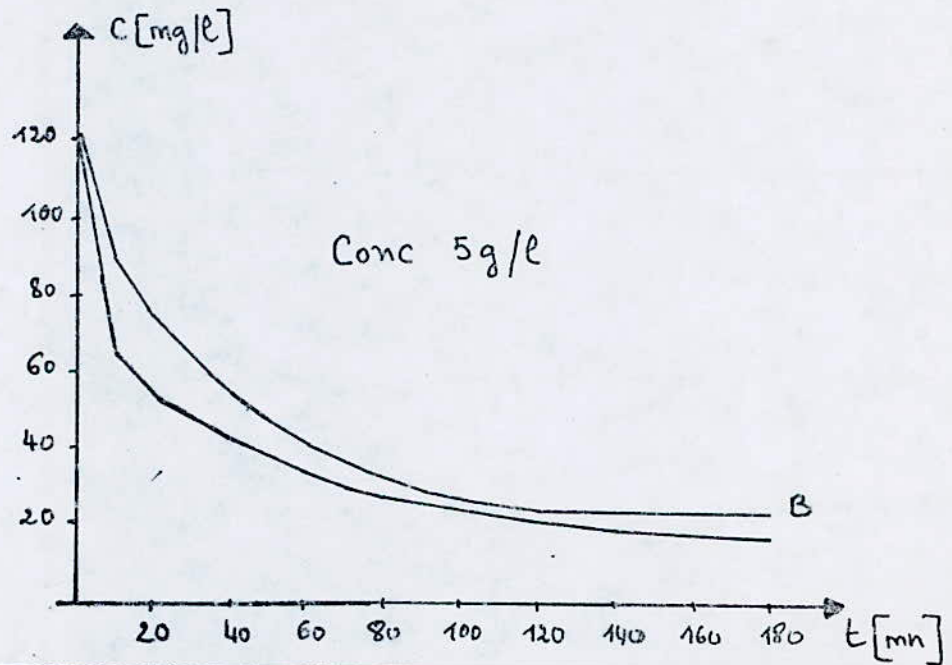
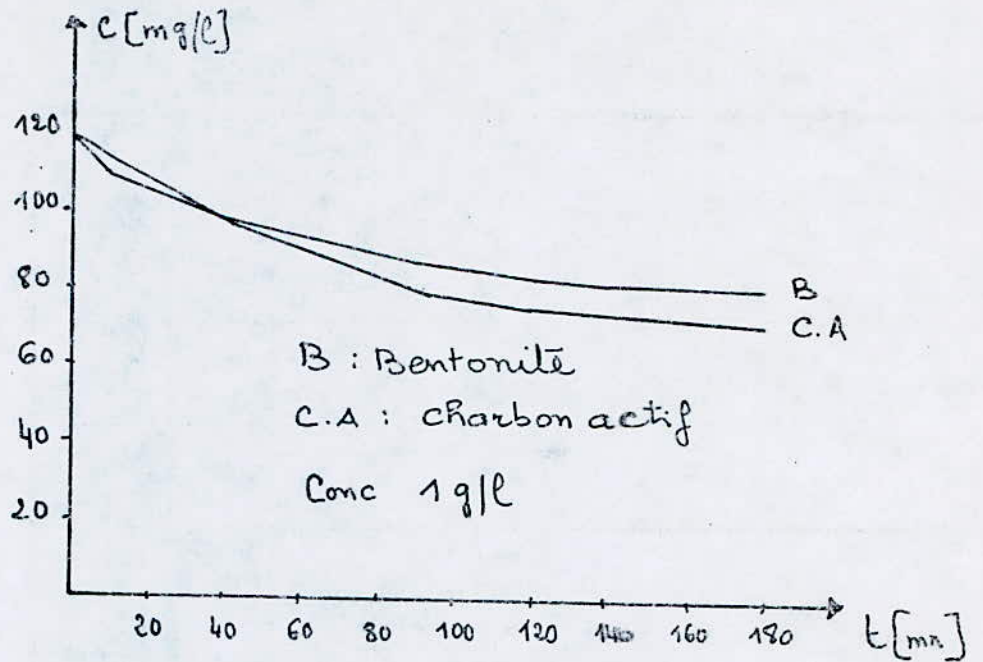


Cinetiques d'adsorption des Hydrocarbures
Sur charbon actif et bentonite

Eau synthétique { Hydrocarbures : 120mg/l
Phénols : 120mg/l

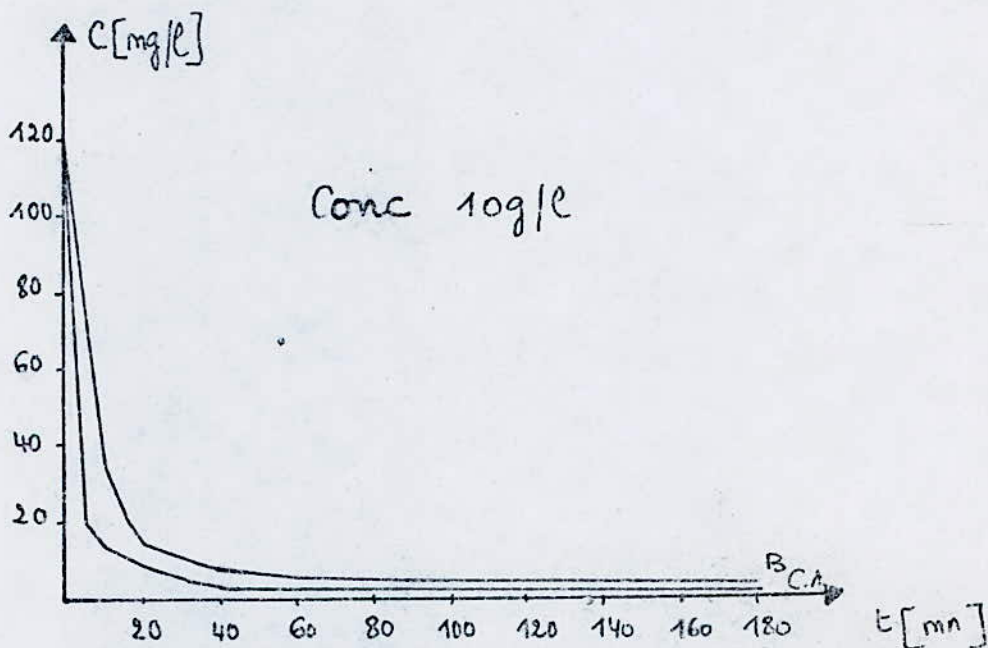
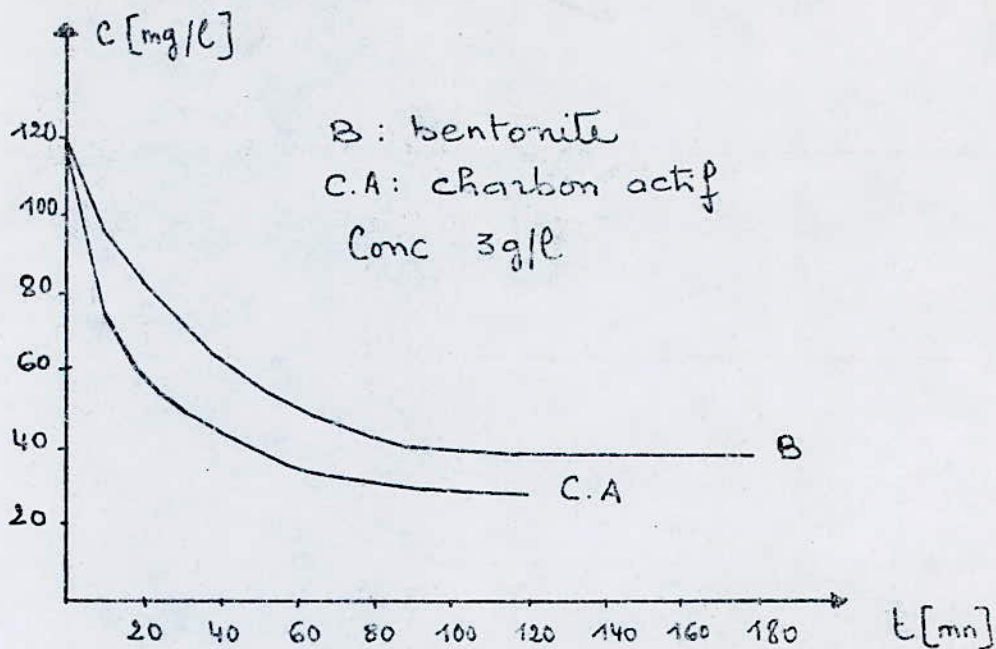


Cinetiques d'adsorption des Hydrocarbures
Sur charbon actif et bentonite
- Eau synthétique { Hydrocarbures : 120 mg/l
 { Phenols : 120 mg/l



Cinétiques d'adsorption des phénols
sur charbon actif et bentonite

- Eau synthétique { Hydrocarbures : 120mg/l
Phénols : 120mg/l



Cinétiques d'adsorption des phénols
sur charbon actif et bentonite.

Eau synthétique	Hydrocarbures	: 120mg/l
	Phénols	: 120mg/l

Concentration résiduelle des 2 polluants après adsorption par le charbon actif

sur eau synthétique

eau synthétique (mélange)

concentrations initiales
 hydrocarbures : 120 mg/l.
 phénols : 60 mg/l.

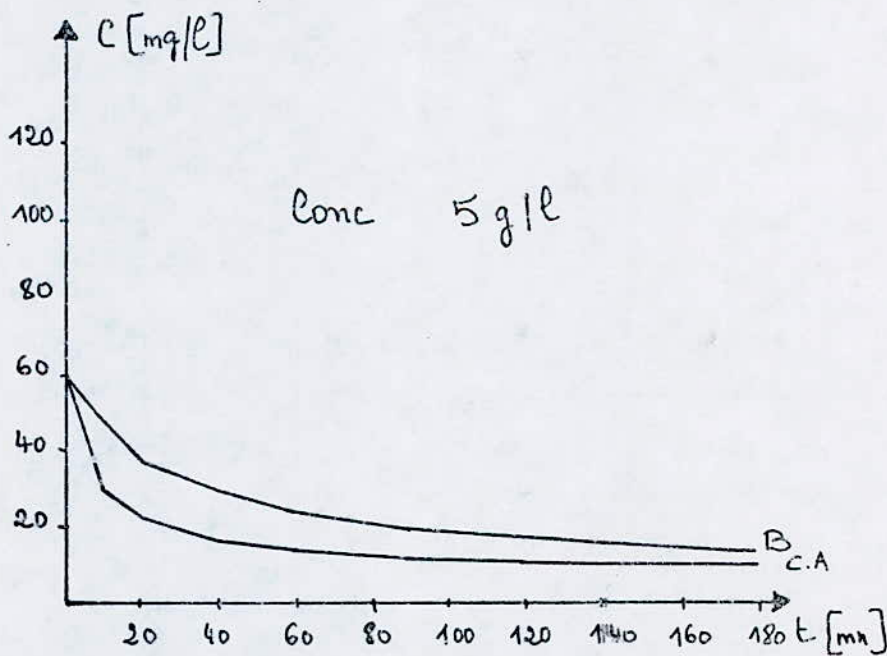
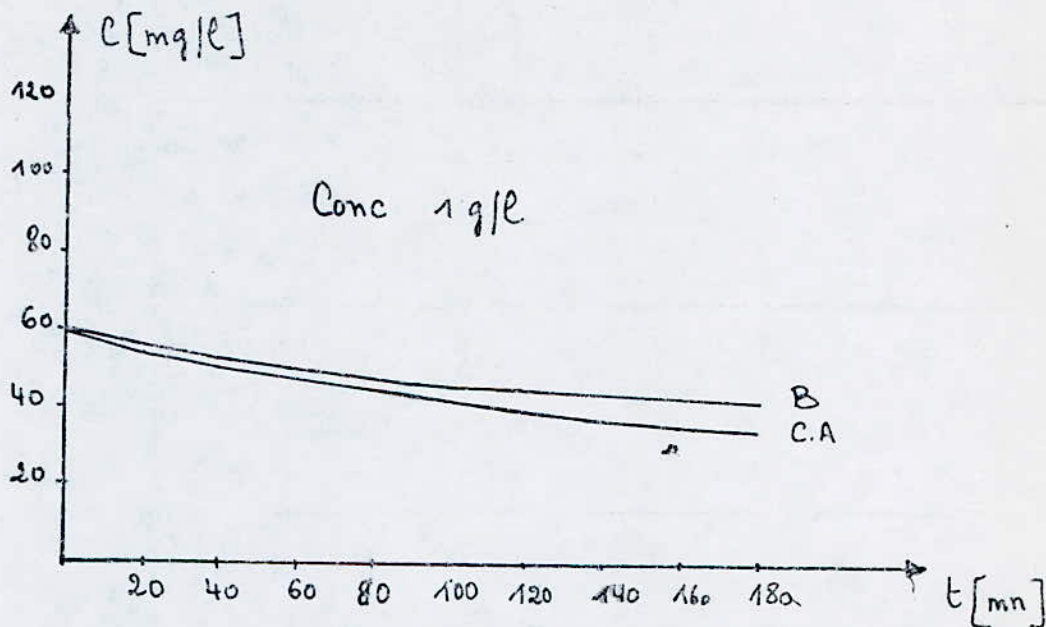
Temps de Contact (min)	$C_{ads} = 1g/l$		$C_{ads} = 3g/l$		$C_{ads} = 5g/l$		$C_{ads} = 10g/l$	
	C_2 hydrocarb (mg/l)	C_2 phénols (mg/l)	C_2 hydroc (mg/l)	C_2 phénols (mg/l)	C_2 hydroc (mg/l)	C_2 phénols (mg/l)	C_2 hydroc (mg/l)	C_2 phénols (mg/l)
0	120	60	120	60	120	60	120	60
1	119	60	115	59	115	56,5	105	50
3	117	59	112,5	57	110	50	95	49
5	115	58	110	55	105	40	55	39
10	112,5	57	106	50	90	30	37	20
15	110	55,5	102,5	47	75	25	27,5	15
20	107,5	55	99	44	62	22	22	12
30	104	53	94	38	42	18	14	11
40	100	51,5	87,5	35	34	16	10	10
60	94	48,5	75	32	26	14	6	7,5
90	86	44,5	62	31	20	12	3	5,5
120	79	40	44	30	19	11	2	5
180	78	35	32	27	19	10	2	5

Concentration résiduelle des 2 polluants après adsorption par la bentonite sur eau synthétique

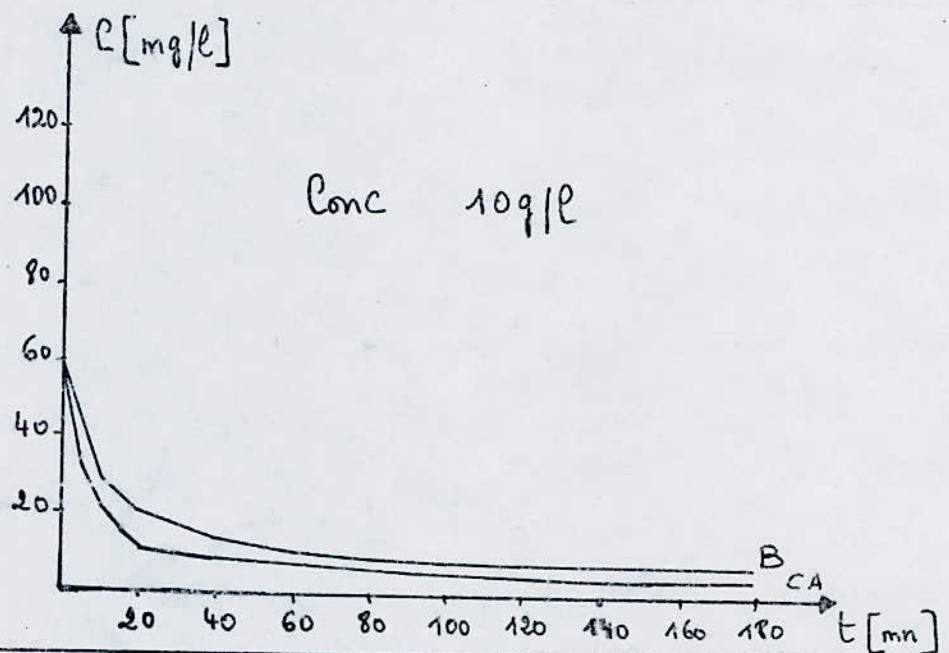
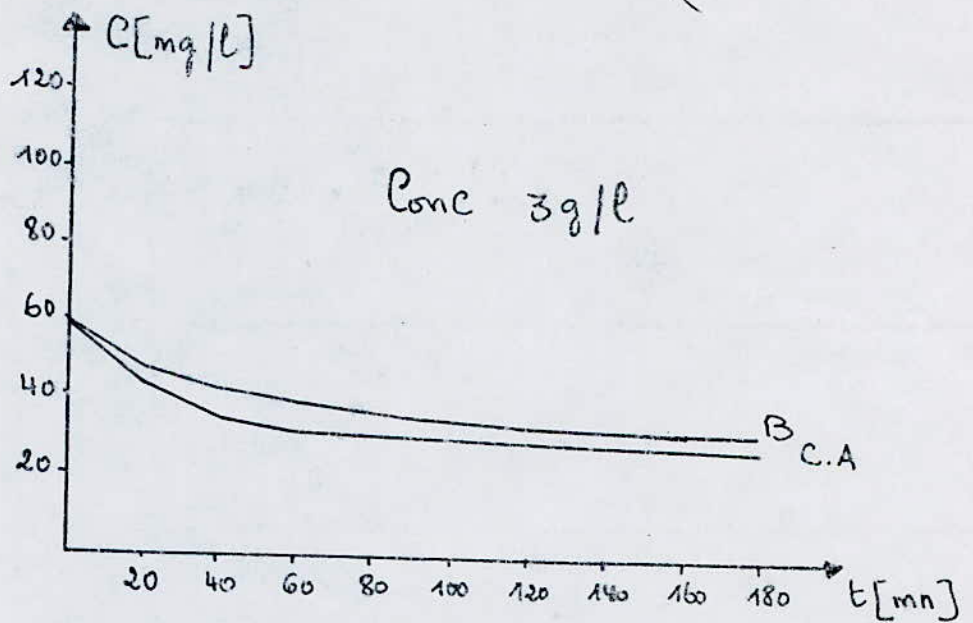
eau synthétique (mélange)

{ concentrations initiales
 hydrocarbures. 120 mg/l.
 phenols 60 mg/l.

Temps de Contact	C _{ads} = 1g/l		C _{ads} = 3g/l		C _{ads} = 5g/l		C _{ads} = 10g/l	
	C ₂ hydrocarb. (mg/l)	C ₂ phenols (mg/l)	C ₂ hydrocarb. (mg/l)	C ₂ phenols (mg/l)	C ₂ hydroc. (mg/l)	C ₂ phenols (mg/l)	C ₂ hydrocarb. (mg/l)	C ₂ phenols (mg/l)
0	120	60	120	60	120	60	120	60
1	120	60	117,5	59	108	56	101	59
3	117,5	59	115	57	102,5	54	93	47,5
5	115	59	112	56	97,5	52	85	38
10	110,5	58	106	52,5	88	46	22	28
15	108	57	101	50	80	41	13	24
20	102	56	96,5	47	74	37,5	8,5	21
30	100	55	89	45	66	32	6,5	17
40	98	53,5	83	43	61	29	5,5	14
50	96	50,5	74	40	52	24	5	11
90	88,5	47	65	36	43	21	5	9
120	84	45	58,5	32	37,5	19	5	8
180	80	42,5	54	30	33	15,5	5	7,5

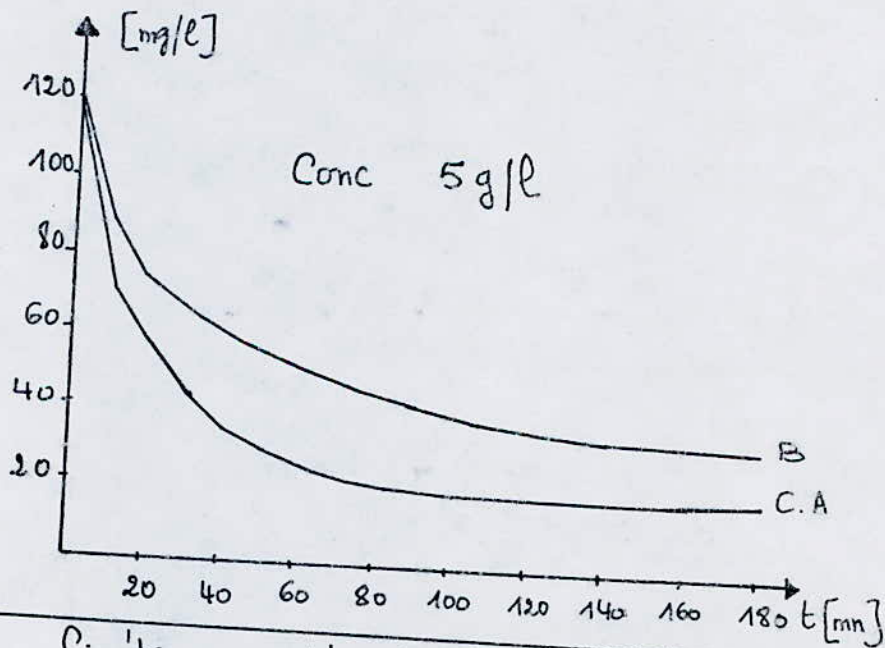
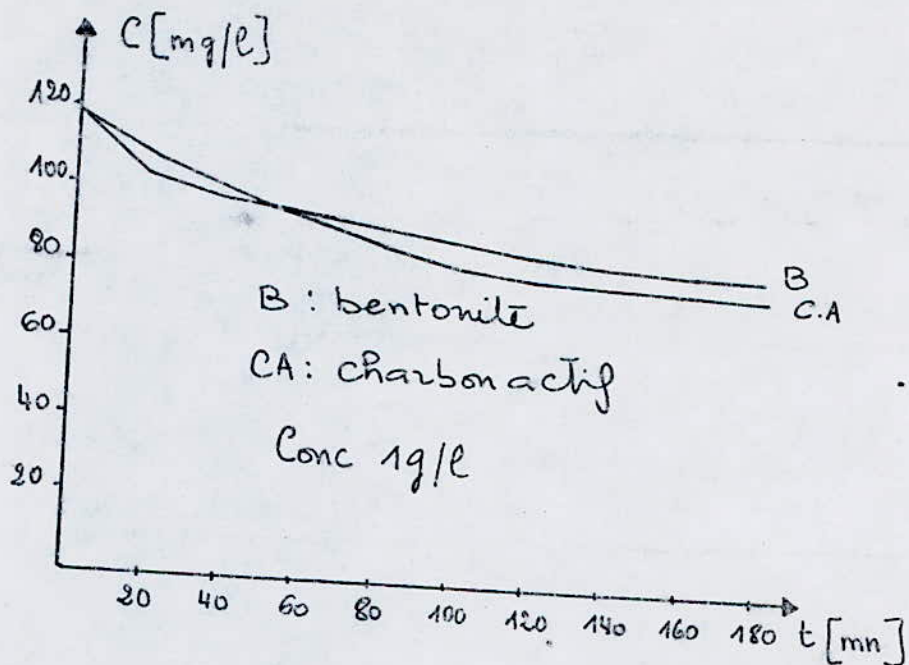


Cinétiques d'adsorption des phénols
sur charbon actif et bentonite
- Eau synthétique { Hydrocarbures : 120 mg/l
Phénols : 60 mg/l



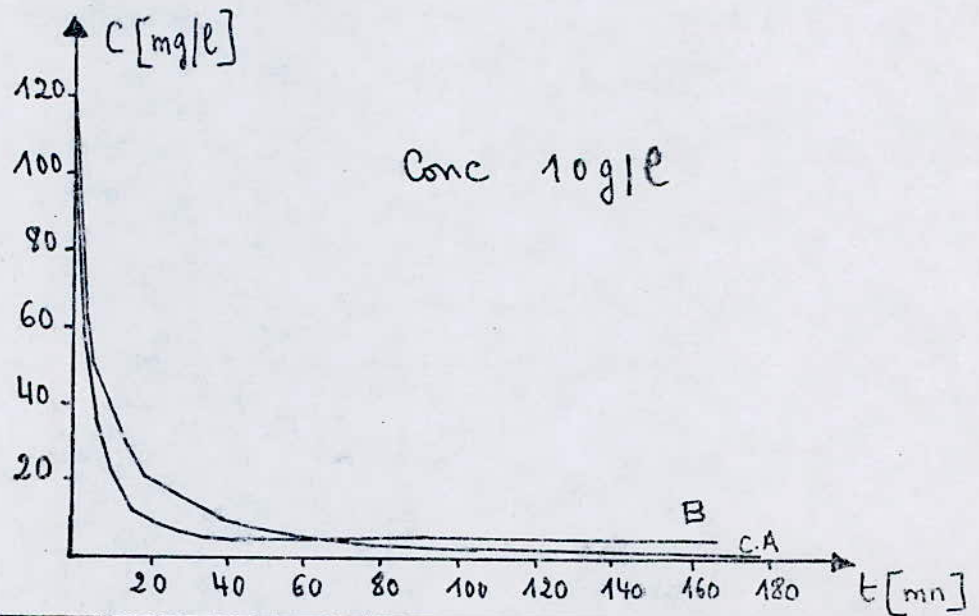
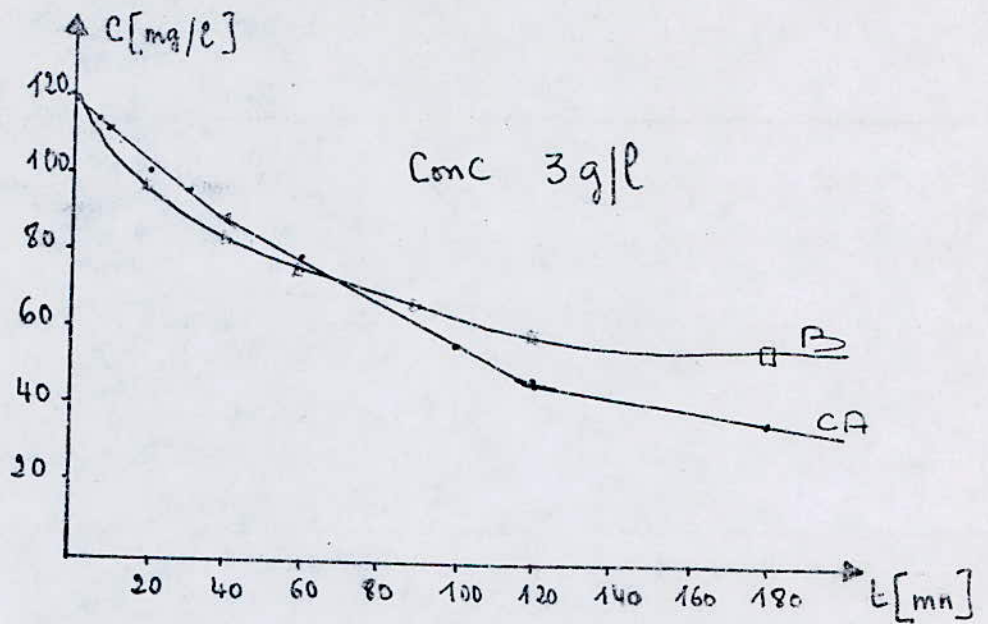
Cinétiques d'adsorption des phénols
sur charbon actif et bentonite

- Eau synthétique	{	Hydrocarbures : 120mg/l
	{	Phénols : 60mg/l



Cinétiques d'adsorption des hydrocarbures
sur charbon actif et bentonite.

- Eau Synthétique { Hydrocarbures = 120 mg/l
PHE'nols = 60 mg/l



Cinétiques d'adsorption des hydrocarbures sur charbon actif et bentonite

- Eau Synthétique { Hydrocarbures: 120 mg/l
 { Phénols: 30 mg/l

Concentration résiduelle des 2 polluants après adsorption par le charbon actif

eau synthétique.
mélange.

concentrations initiales.
hydrocarbures : 60 mg/l.
phénols : 120 mg/l.

Temps de Contact	$C_{ads} = 1 \text{ g/l}$		$C_{ads} = 3 \text{ g/l}$		$C_{ads} = 5 \text{ g/l}$		$C_{ads} = 10 \text{ g/l}$	
	C_r hydrocarbures (mg/l)	C_r phénols (mg/l)	C_r hydroc (mg/l)	C_r phénols (mg/l)	C_r hydroc (mg/l)	C_r phénols (mg/l)	C_r hydrocarb (mg/l)	C_r phénols (mg/l)
0	60	120	60	120	60	120	60	120
1	60	120	59	118	58	115	57,5	115
3	59,5	119	59	117	56,5	111	43	90
5	59	117	56,5	115	52,5	105	19	75
10	58	115	53	115	45	90	17	50
15	57	113,5	50	106	39,5	75	15,5	41
20	56	108,5	46	101,5	36	58	13	35
30	54,5	104	40	92	32	46	11	25
40	53	95	36	85	29,5	40,5	8,5	20
60	51	83	32	72,5	26,5	34,5	6	11
90	47,5	78	29	67	23,5	27,5	6	5
120	45	76	26	52,5	21	23	6	4
180	40	78	24	49	17	20	6	2

-135-

Concentration résiduelle des 2 polluants après adsorption par la bentonite

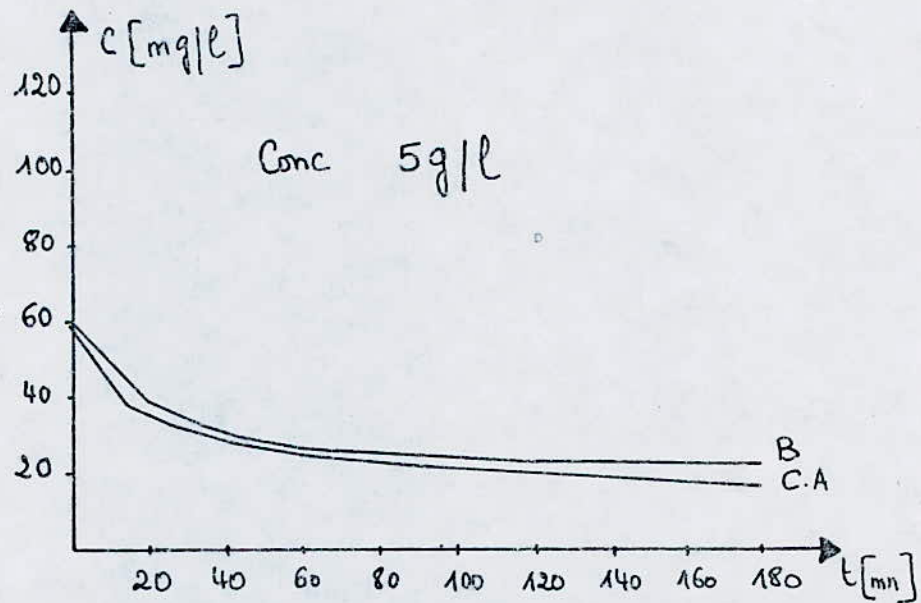
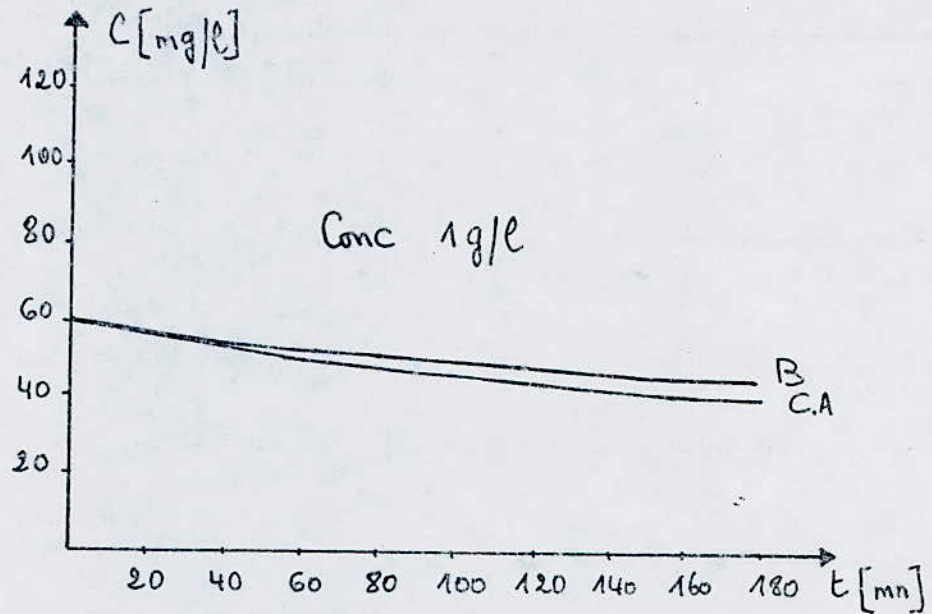
Eau synthétique. Concentrations initiales

Mélange

hydrocarbures : 60 mg/l.

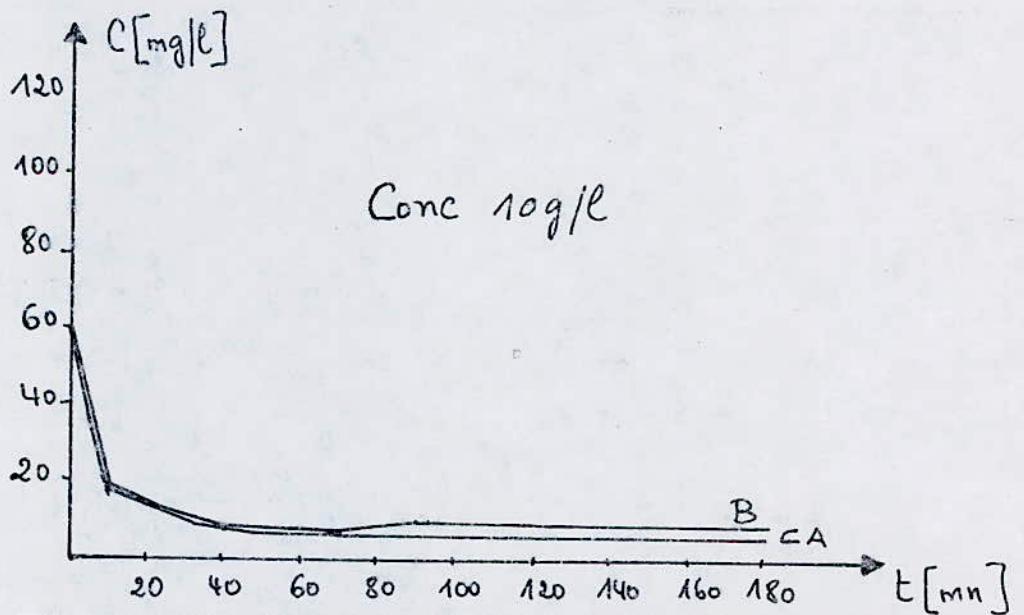
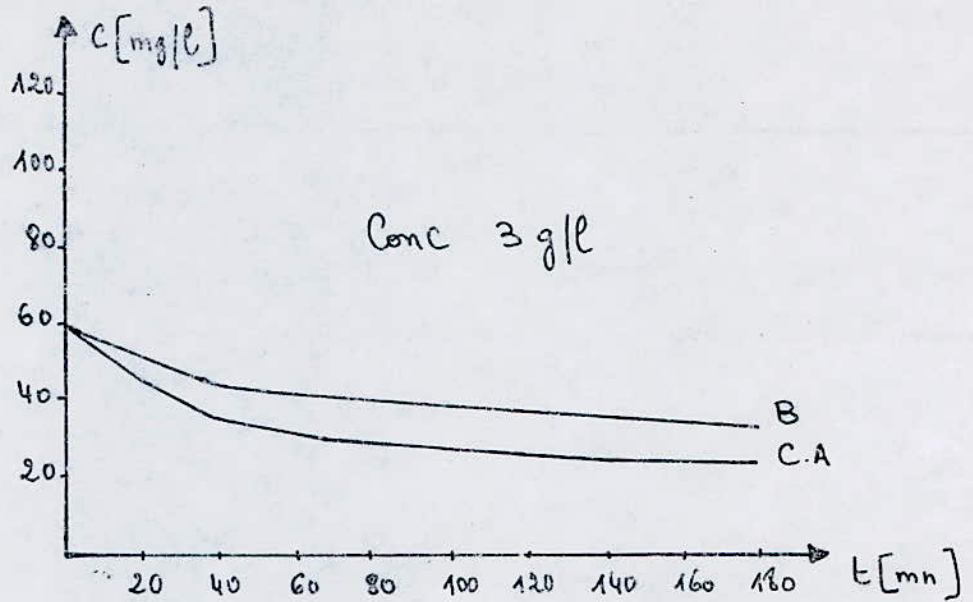
phénols : 120 mg/l.

Temps de Contact (min)	$C_{ads} = 1g/l$		$C_{ads} = 3g/l$		$C_{ads} = 5g/l$		$C_{ads} = 10g/l$	
	C_r hydrocarb (mg/l)	C_r phénols (mg/l)	C_r hydrocarb (mg/l)	C_r phénols (mg/l)	C_r hydrocarb (mg/l)	C_r phénols (mg/l)	C_r hydroc (mg/l)	C_r phénols
0	60	120	60	120	60	120	60	120
1	60	119	59	117	58	117	51	112
3	59,5	118	58	113	56	115	42	100
5	59	117	57	108	52	110	32	92,5
10	58	116	54,5	100	46	100	20	70
15	56	114	52,5	95	42	87	15	67
20	55	113	51	89	38	75	13	45
30	54	110	49	81	33	61	11	27,5
40	52,5	107,5	46	75	30	52,5	9	17
60	50	102,5	43,5	66,5	27	40	8	8
90	50	96	40	59,5	25	32	7	6
120	48	91	38	55	23	29	8	6
180	46	84	34	51,5	22	29	8	6



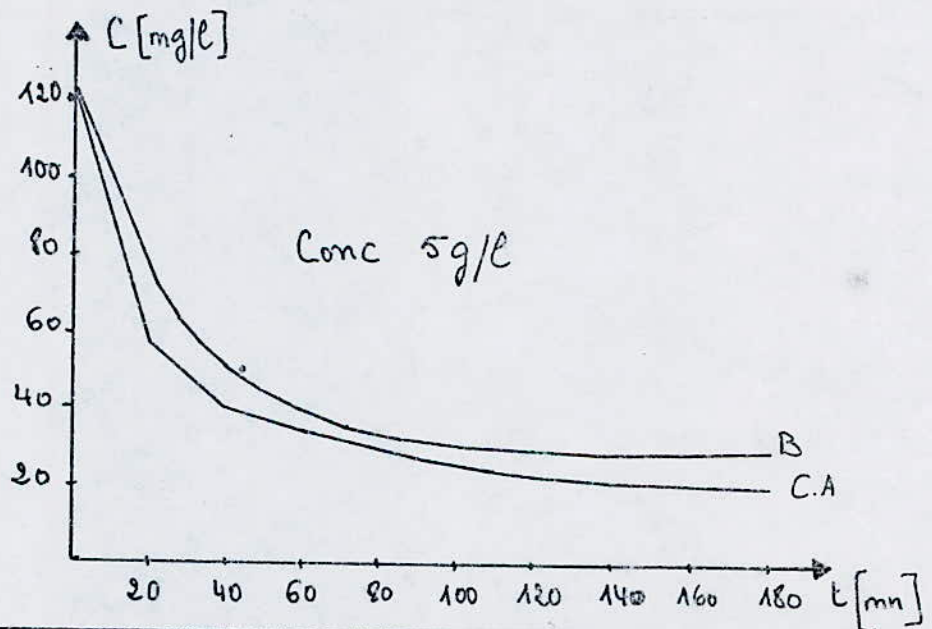
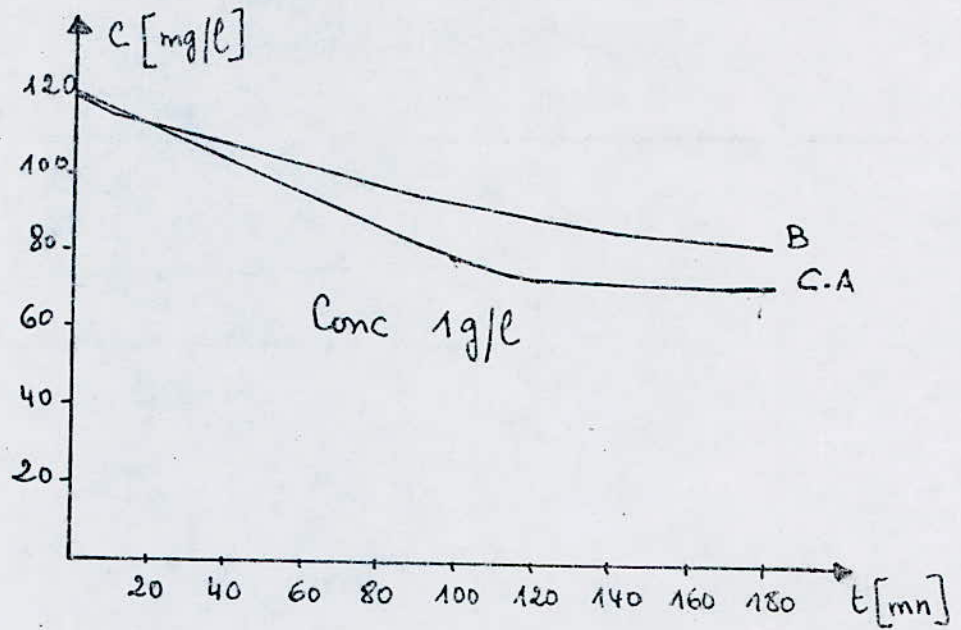
Cinétiques d'adsorption des Hydrocarbures
sur charbon actif et bentonite

- Eau synthétique { Hydrocarbures: 60mg/l
Phénols : 120mg/l

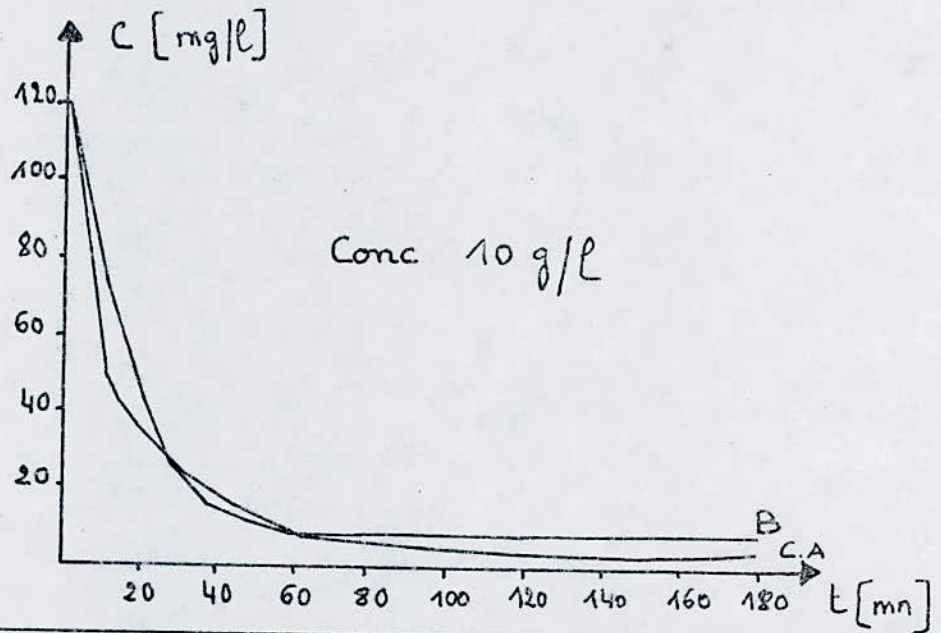
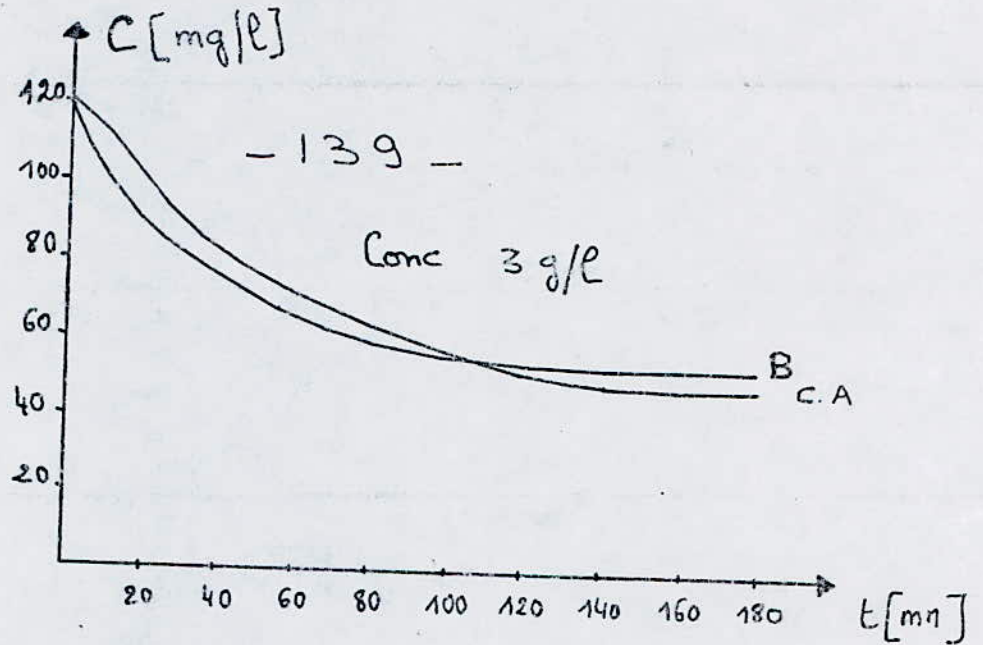


Cinétiques d'adsorption des hydrocarbures
sur charbon actif et bentonite

- Eau synthétique { Hydrocarbures: 60mg/l
Phénols : 120mg/l



Cinetiques d'adsorption des phenols
sur charbon actif et bentonite
- Eau synthétique { Hydrocarbures : 60mg/l
Phenols : 120mg/l



Cinétiques d'adsorption des phénols sur charbon actif et bentonite

- Eau synthétique { Hydrocarbures : 60 mg/l
 : phénols : 12.0 mg/l

Concentration résiduelle des 2 polluants après adsorption par le charbon actif

eau synthétique.
mélange

Concentrations initiales

hydrocarbures : 60 mg/l.

Phénols : 60 mg/l.

Temps de Contact (min)	$C_{ads} = 1g/l$		$C_{ads} = 3g/l$		$C_{ads} = 5g/l$		$C_{ads} = 10g/l$	
	C_2 hydroc (mg/l)	C_2 Phénols (mg/l)	C_2 hydroc (mg/l)	C_2 Phénols (mg/l)	C_2 hydroc (mg/l)	C_2 Phénols (mg/l)	C_2 hydroc (mg/l)	C_2 Phénols (mg/l)
0	60	60	60	60	60	60	60	60
1	60	60	58,5	55	57	52	54	43
3	58,5	56	56	52	55	47	45	17,5
5	58	55	55	50	50	42	40	11
10	57	51,5	52	47	44,5	31	27,5	8
15	56	49	50	44,5	40	24	21	6,5
20	55	46,5	47,5	42	36	20	17,5	5,5
30	53,5	42,5	42,5	37,5	30	15	12	4,5
40	51,5	40	39	33	27	12,5	9,5	4
60	48	36	33,5	28	23,5	9,5	7,5	2
90	46	35	28	24,5	19,5	8	6,5	1,5
120	45	25,5	25,5	21,5	16	6,5	5	1
180	43	33	24	20	14	5	3	1

Concentration résiduelle des 2 polluants après adsorption par la bentonite

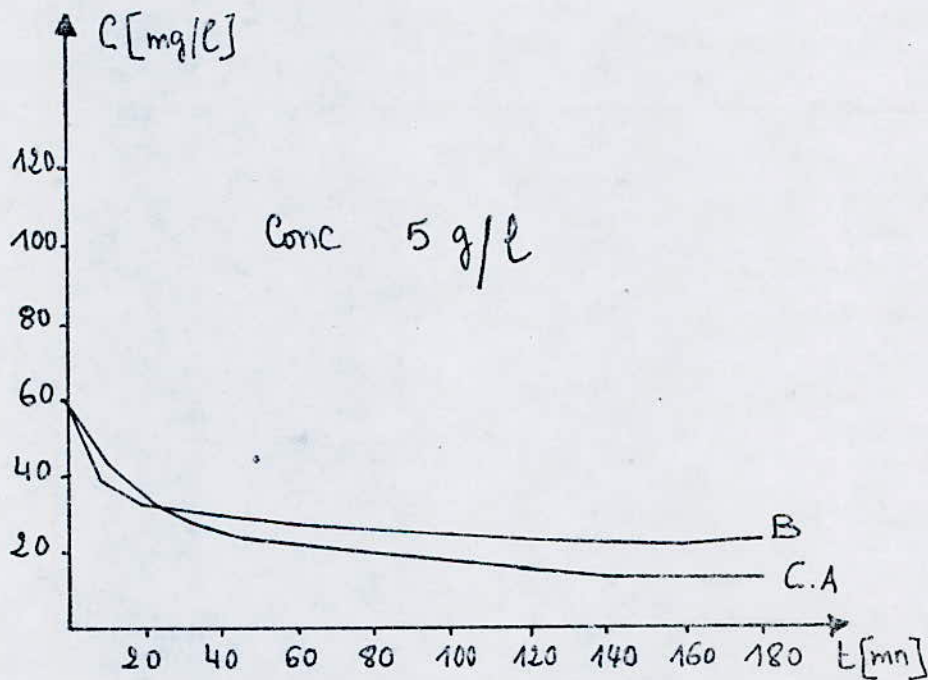
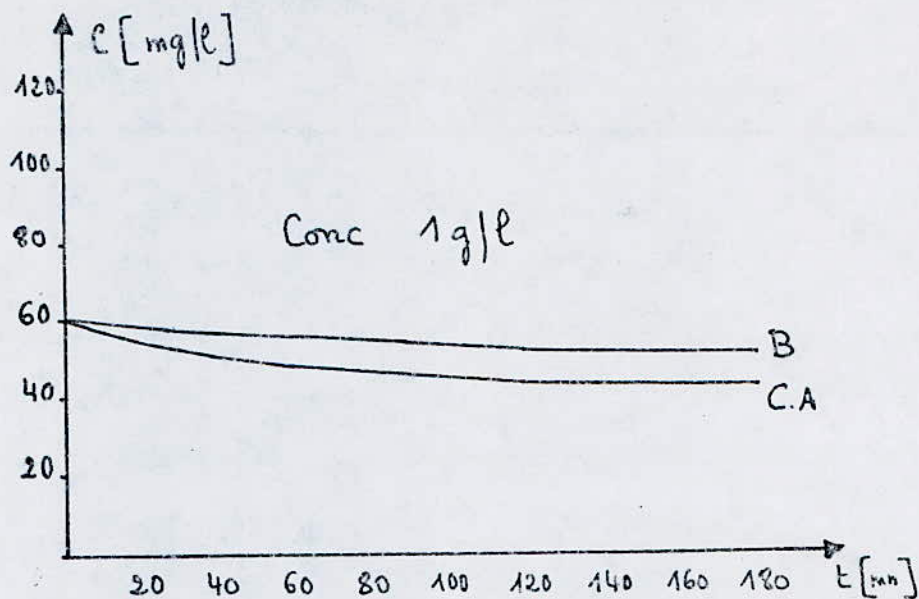
eau synthétique.
(mélange)

concentrations initiales

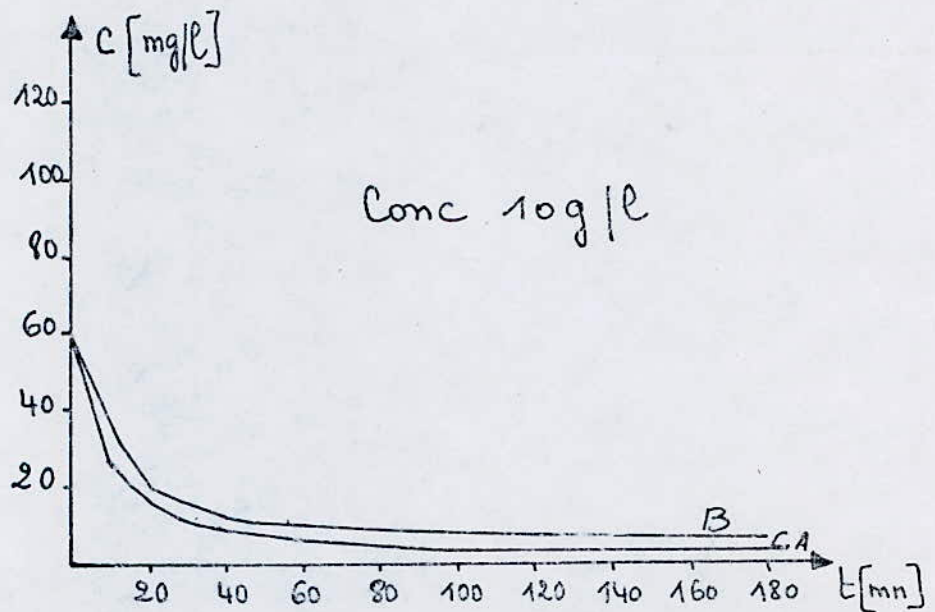
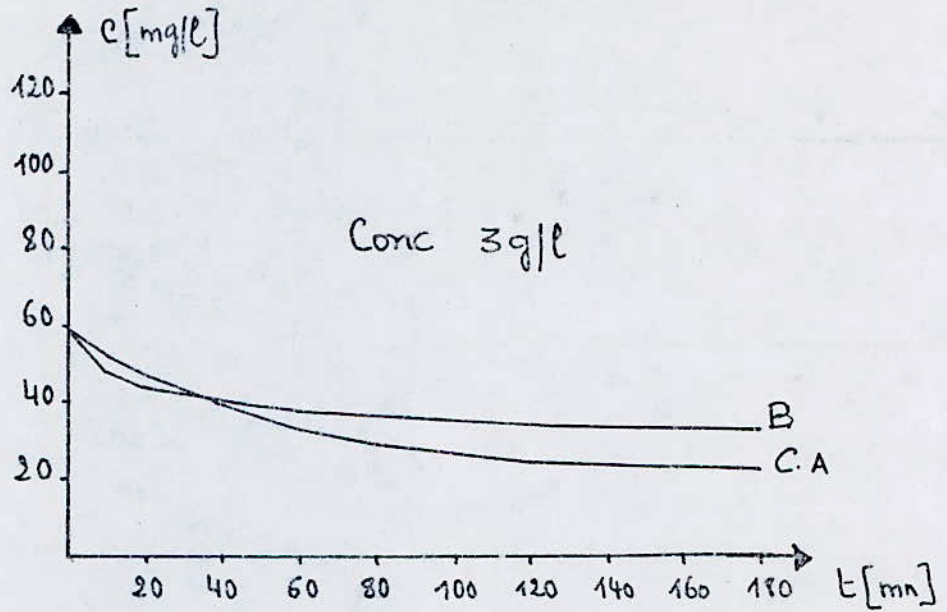
hydrocarbures 60 mg/l

Phénols 60 mg/l

	C _{ads} = 1 g/l		C _{ads} = 3 g/l		C _{ads} = 5 g/l		C _{ads} = 10 g/l	
temps de Contact	C _r hydrocarb (mg/l)	C _r Phénols (mg/l)	C _r hydroc. (mg/l)	C _r Phénols (mg/l)	C _r hydroc. (mg/l)	C _r Phénols (mg/l)	C _r hydroc. (mg/l)	C _r Phénols (mg/l)
0	60	60	60	60	60	60	60	60
1	60	59	59	57	60	59	56	51
3	60	59	59	55	57	55	52,5	40
5	59	58,5	58	51,5	55	51	45	30
10	59	58	57	47,5	47	40	31	15
15	58	57	56	45	41	36	23,5	10
20	57	57	55	43	37	34	18	8
30	57	55	54,5	41	33	31	14	7
40	57	54,5	53	40	30	30	11	5,5
60	56	53	51	38,5	26,5	28,5	9	5
90	54,5	50,5	49	36	24	26,5	8	5
120	52,5	49	47	34	23	24	7	5
180	51	46,5	45	32,5	21	24	6	5

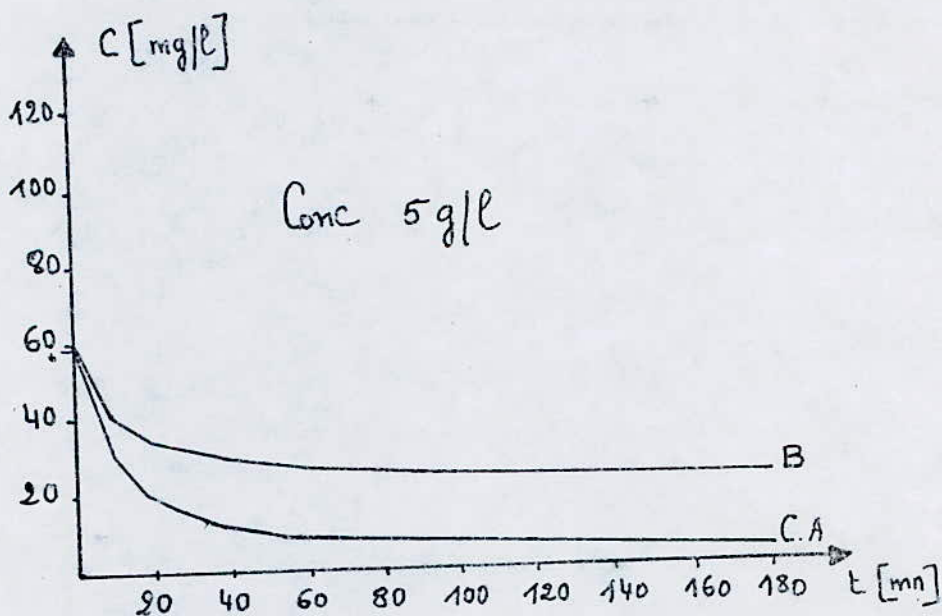
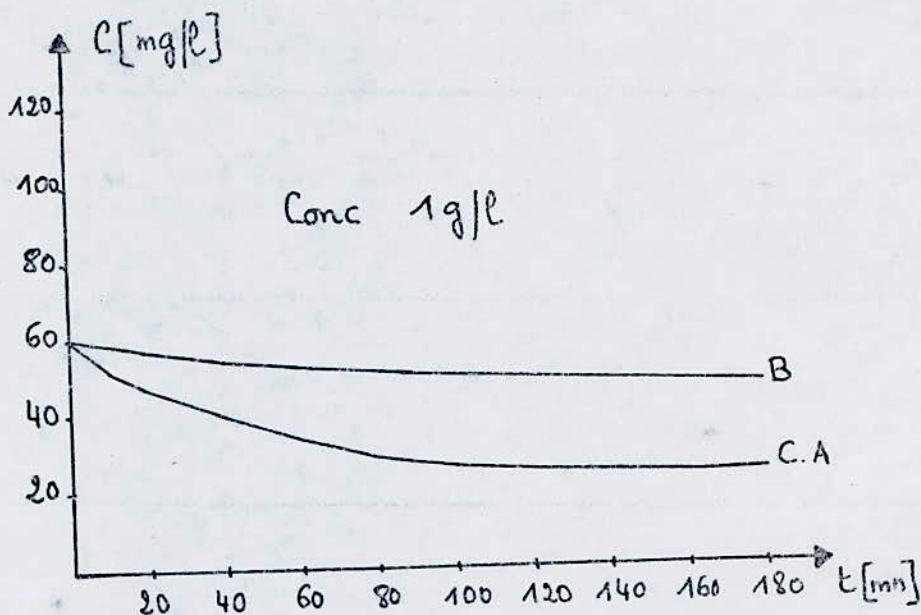


Cinétiques d'adsorption des hydrocarbures
sur charbon actif et bentonite
- Eau synthétique { Hydrocarbures : 60 mg/l
 { Phénols : 60 mg/l

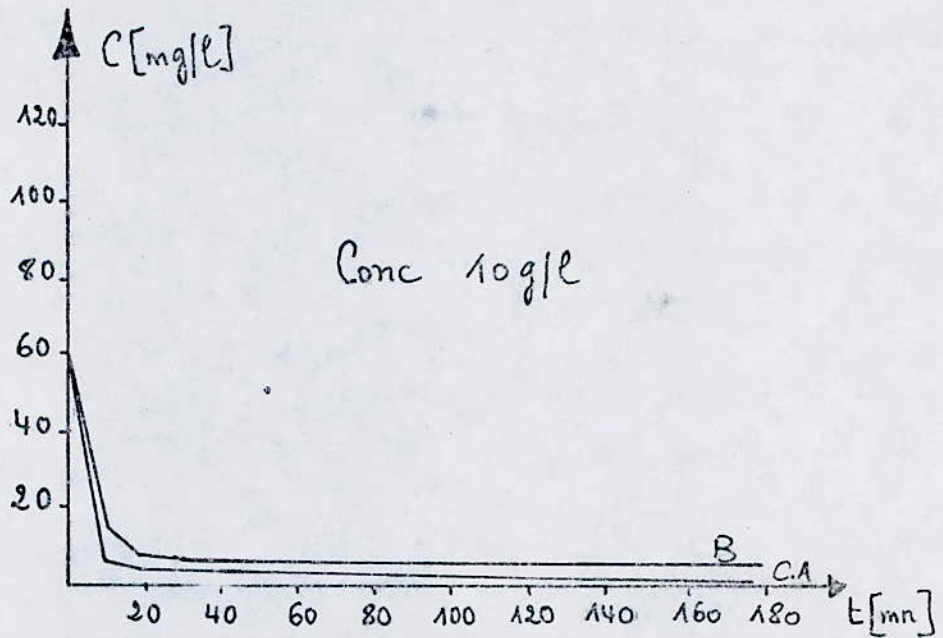
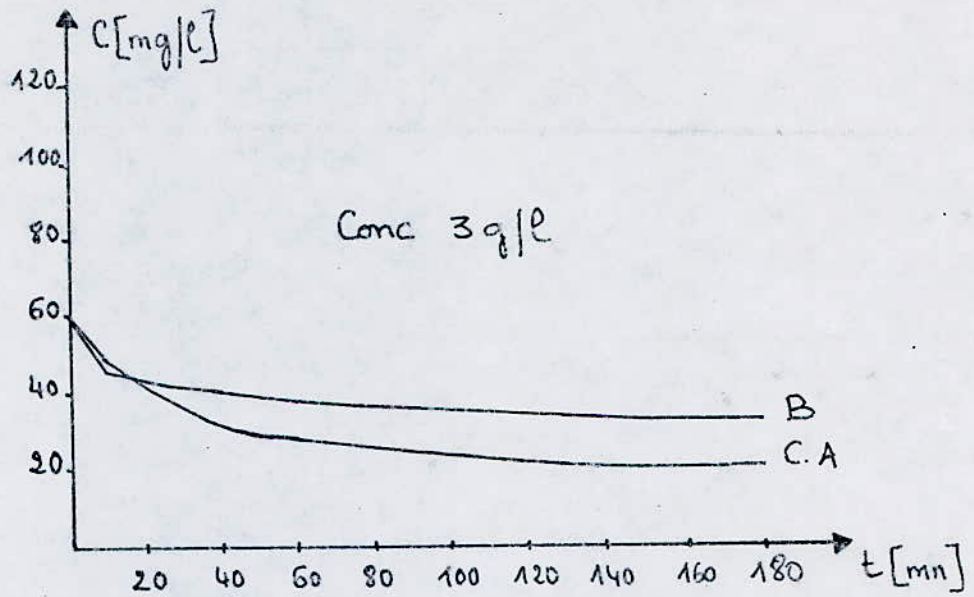


Cinétiques d'adsorption des hydrocarbures
sur charbon actif et bentonite

- Eau synthétique { Hydrocarbures : 60mg/l
Phénols : 60mg/l



Cinétiques d'adsorption des phénols
sur charbon actif et bentonite
- Eau synthétique { Hydrocarbures : 60mg/l
 { Phénols : 60mg/l



Cinétiques d'adsorption des phénols
sur charbon actif et bentonite
- Eau synthétique { Hydrocarbures : 60 mg/l
 { Phénols : 60 mg/l

Efficacité d'adsorption

Sur eau synthétique.

Conc hydrocarbures = 120 mg/l
initiale
 Conc phenols = 120 mg/l
initiale

charbon actif

conc d'adsorbant	C_i hydroc	C_f hydroc	% Efficacité	C_i phenols	C_f phenols	Efficacité
1	120	84	30%	120	72	40%
3	120	40	67%	120	24	80%
5	120	25	79%	120	17	86%
10	120	4,8	96%	120	1,2	99%

Bentonite

conc d'adsorbant	C_i hydroc	C_f hydroc	Efficacité	C_i phenols	C_f phenols	Efficacité
1	120	90	25%	120	81	32%
3	120	61	49%	120	40	67%
5	120	38	68%	120	24	80%
10	120	8	93%	120	4	96%

Efficacité d'adsorption

sur eau synthétique

Hydrocarbures $C_i = 120 \text{ mg/l}$

Phénols $C_i = 60 \text{ mg/l}$

charbon actif

conc d'ads	C_i hydrocarb	C_f hydrocarb	Efficacité	C_i Phénols	C_f Phénols	Efficacité
1	120	78	35%	60	35	42%
3	120	32	73%	60	27	55%
5	120	19	84%	60	10	83%
10	120	2	98%	60	5	92%

Bentonite

conc d'ads	C_i hydroc	C_f hydroc	Efficacité	C_i Phénols	C_f Phénols	Efficacité
1	120	80	33%	60	42,5	29%
3	120	54	55%	60	30	50%
5	120	33	72%	60	15,5	74%
10	120	5	96%	60	7,5	87%

Efficacité d'adsorption

sur eau synthétique

hydroc $C_i = 60 \text{ mg/l}$

Phénols $C_i = 120 \text{ mg/l}$

charbon actif.

Conc. d'adsorb	C_i hydrocarb	C_f hydroc.	Efficacité	C_i phénols	C_f phénols	Efficacité
1	60	40	33%	120	78	35%
3	60	24	60%	120	49	60%
5	60	17	72%	120	20	83%
10	60	6	90%	120	2	98%

Bentonite

conc d'adsorb	C_i hydrocarbure	C_f hydroc.	Efficacité	C_i phénols	C_f phénols	Efficacité
1	60	46	23%	120	84	30%
3	60	34	43%	120	51,5	57%
5	60	22	63%	120	29	76%
10	60	8	87%	120	6	95%

Efficacité d'adsorption sur eau synthétique.

hydroc. $C_i = 60 \text{ mg/l}$
phenols $C_i = 60 \text{ mg/l}$

charbon actif

Conc d'ads	C_e hydroc	C_f hydroc	Efficacité	C_e phenols	C_f phenols	Efficacité
1	60	43	28%	60	33	45%
3	60	24	60%	60	20	67%
5	60	14	77%	60	5	92%
10	60	3	95%	60	1	98%

Bentonite

conc d'adsorb	C_e hydroc.	C_f hydroc.	Efficacité	C_e phenols	C_f phenols	Efficacité
1	60	51	15%	60	46,5	22%
3	60	45	25%	60	32,5	46%
5	60	21	65%	60	24	60%
10	60	6	90%	60	5	92%

INTERPRETATION DES CINETIQUES

SUR EAU SYNTHETIQUE

Lorsqu'un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de la phase liquide (y compris le solvant) manifeste une certaine tendance d'adsorption sur la phase solide, il y a concurrence entre les divers constituants donc une adsorption sélective. De nos résultats expérimentaux, nous constatons qu'il y a une adsorption préférentielle du phénol pour les 2 adsorbants, ceci pouvant être interprété :

- Pour l'argile en poudre :

- Par l'interaction du groupement polaire du phénol avec les sites acides résultant^s de l'activation de l'échantillon utilisé.

- Pour le charbon actif en grains :

La molécule de phénol est une petite molécule (42A°) qui possède une grande vitesse d'adsorption d'où sa bonne disponibilité à être adsorbée. (Ref. 3)

- Plus la concentration en substance à éliminer est élevée plus efficace est l'élimination

La quantité d'adsorbant croit très vite avec l'abattement désiré et si l'on veut éliminer totalement le polluant il faut un énorme excès d'adsorbant.

Ainsi pour améliorer le rendement d'épuration du phénol

dans l'eau synthétique : hydrocarbures : $C_i = 120 \text{ mg / l}$
: phénols : $C_i = 120 \text{ mg / l}$

pour passer de $C_{\text{final}}(\text{phénol}) = 17 \text{ mg / l}$ à $C_{\text{final}}(\text{phénol}) = 1,2 \text{ mg / l}$
il a fallu doubler la concentration en charbon actif, qui
passera de 5 g / l à 10 g / l (raisonnement valable pour la
Bentonite).

- Nous constatons que pour la Bentonite, le temps de contact joue un rôle peu important, en effet, elle atteint rapidement la concentration d'équilibre (temps inférieur à 180')

Quand au charbon actif, son rendement d'utilisation croit donc avec le temps de contact, nous pouvons alors conclure qu'il y a 2 sortes de cinétiques d'adsorption pour le charbon actif :

- . Une adsorption initiale relativement rapide (temps inférieur à 180') suivie par une adsorption lente. Cette adsorption lente est expliquée par les limitations surtout physiques qu'opposent les micropores à la progression des molécules et la diffusion des macropores vers les micropores peut se prolonger sur plusieurs mois.
(Ref. 2)
- . L'efficacité d'adsorption de l'argile en poudre est presque équivalente à celle du charbon en grains ceci ne peut être expliqué que par le diamètre de ses particules en effet puisque 86% de ses particules ont un diamètre inférieure à 100 microns, et c'est ce qui lui confère son haut pouvoir d'adsorption, malgré sa petite surface spécifique.

V. 3 - DETERMINATION DES VITESSES D'ADSORPTION :

Il existe différentes expressions mathématiques pour décrire les vitesses d'adsorption. Nous avons adopté la formule de Bohart et Thomas Adams :

$$\frac{1}{C} \frac{dC_c}{dt} = K C^* - K C c \quad (\text{Ref. 2})$$

où C_c : masse de soluté adsorbée par unité de masse du charbon
(mg / g)

C : concentration du polluant dans l'eau (mg / l)

C^* : capacité maximale d'adsorption

K : constante de vitesse d'adsorption

Cette formule est applicable dans le cas où on est en présence d'un seul substrat.

Notre solution d'eau synthétique contient 2 polluants (hydrocarbures et phénols), par conséquent nous avons tenté d'appliquer cette équation et cela sous toute réserve.

- Ainsi sur la courbe relative à la masse de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction du temps (exemple figure 11 et 12), nous pouvons calculer aisement les pentes en chaque point de la courbe permettant d'obtenir $\frac{dC_c}{dt}$

A chaque point correspond une valeur de C , qui est la concentration du polluant restant dans l'eau.

Enfin en portant $\frac{dCc}{dt}$ en fonction de Cc , la pente de la droite obtenue donne K et l'ordonnée à l'origine conduit à KC^* , permettant de déduire C^* .

L'équation se vérifie pour diverses concentrations en adsorbant, puisqu'elle est rapportée à l'unité de masse d'adsorbant.

Les résultats obtenus à partir de ces courbes sur les 2 adsorbants sont les suivants :

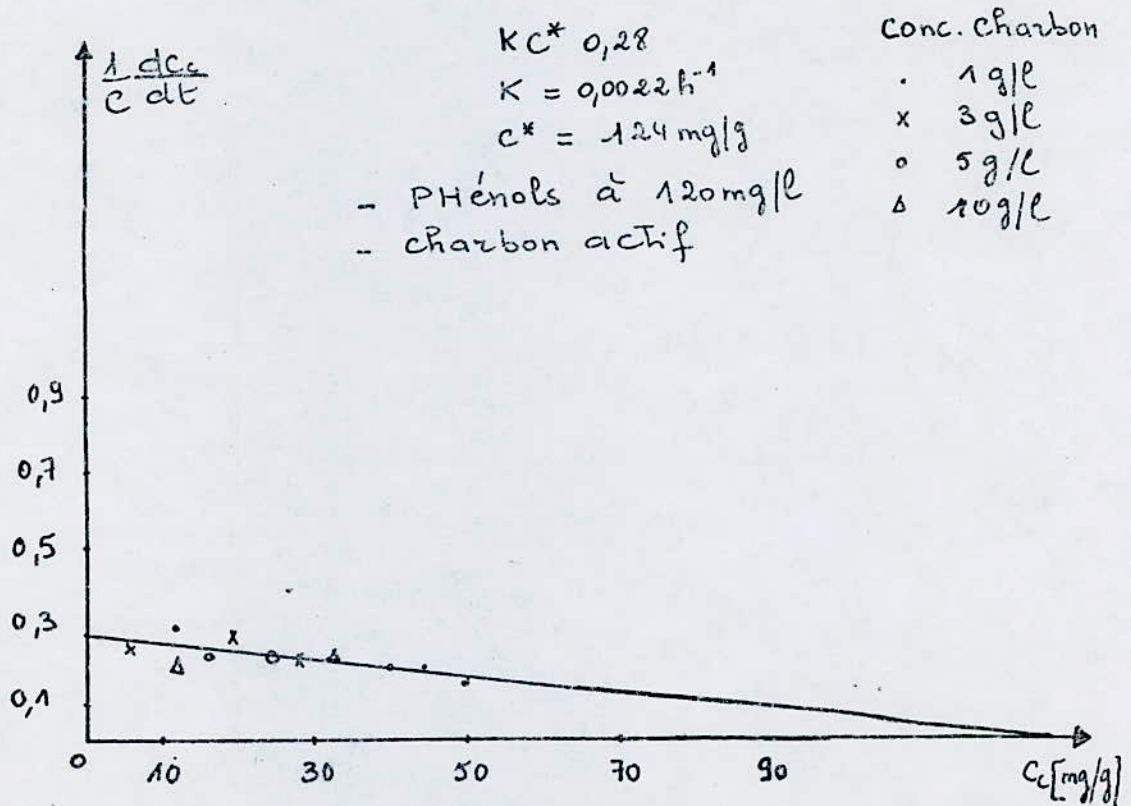
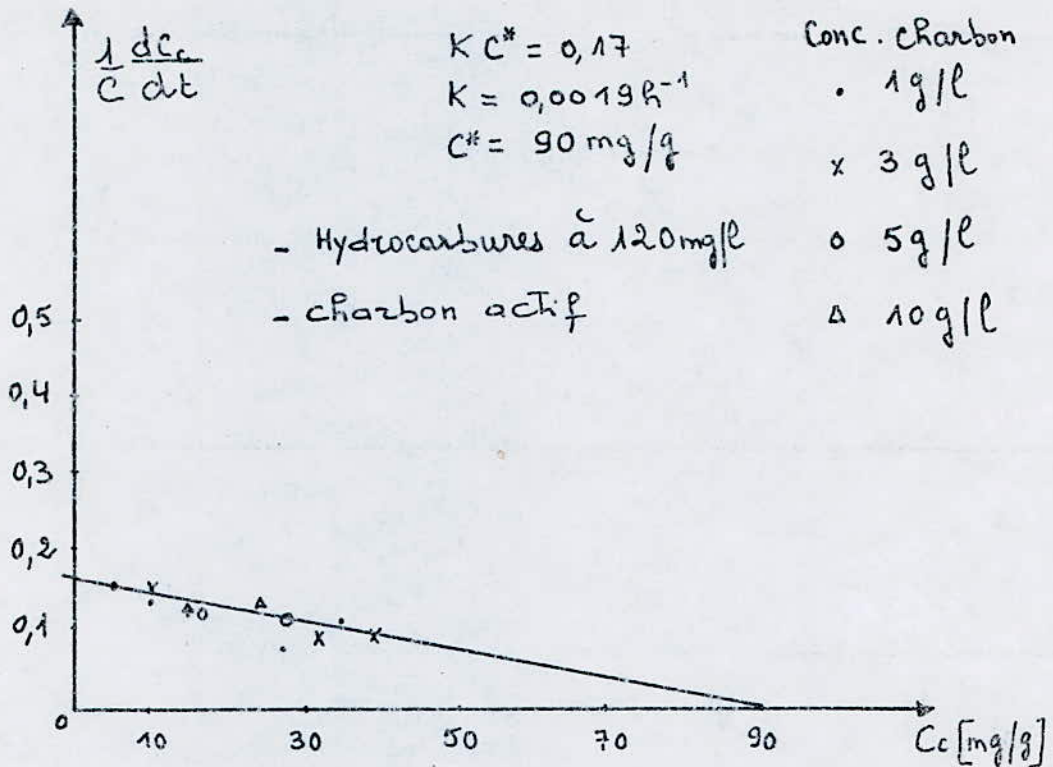
Adsorbant	Polluant	$K(h-1)$	C (mg/g)
Picactif	Hydrocarbures	0,0019	90
	Phénols	0,0022	124
Bentonite	Hydrocarbures	0,0015	67
	Phénols	0,004	80

L'examen du tableau précédent illustre convenablement les cinétiques obtenues précédemment.

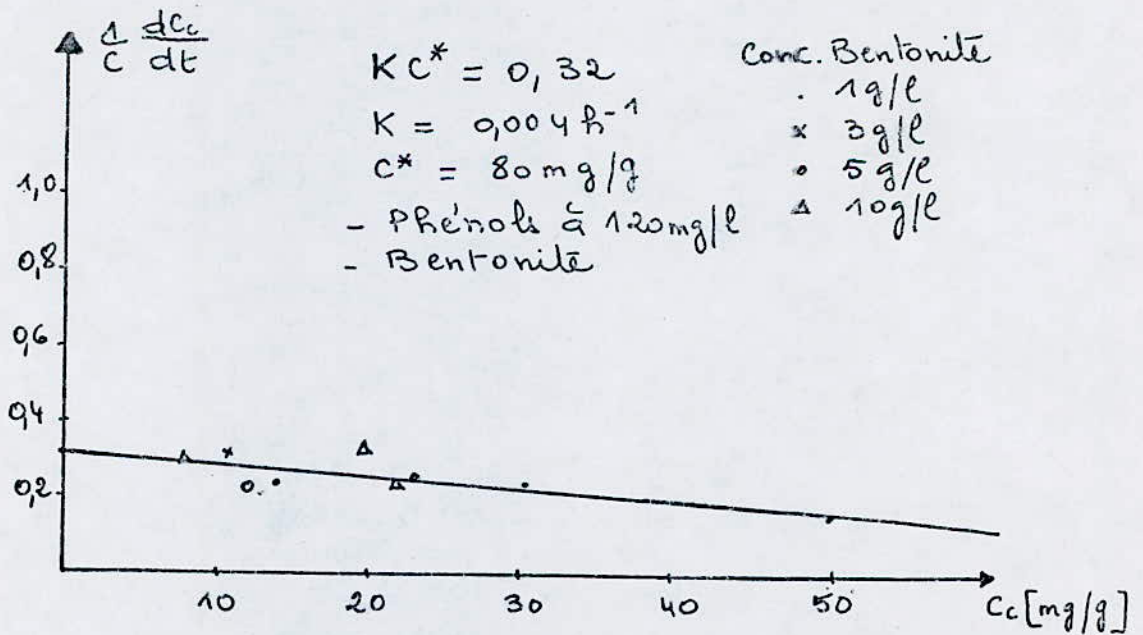
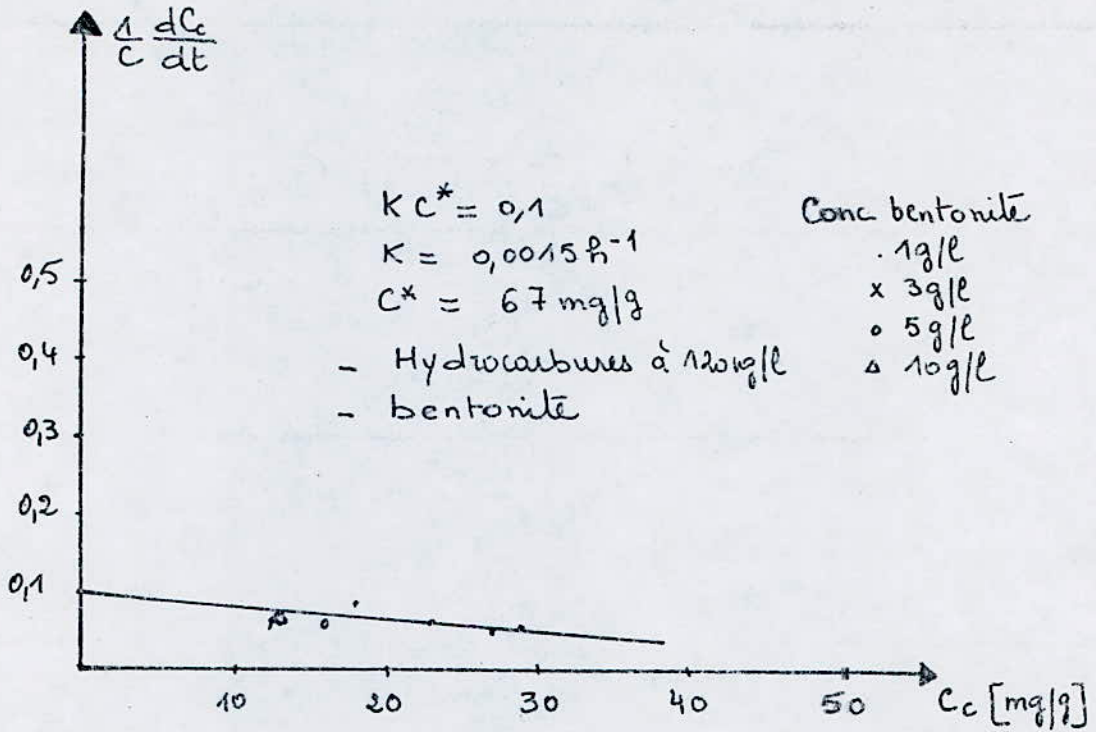
On observe que pour la Bentonite, la capacité d'adsorption est moins importante que le charbon actif.

La capacité d'adsorption des phénols est meilleure dans le cas des 2 adsorbants.

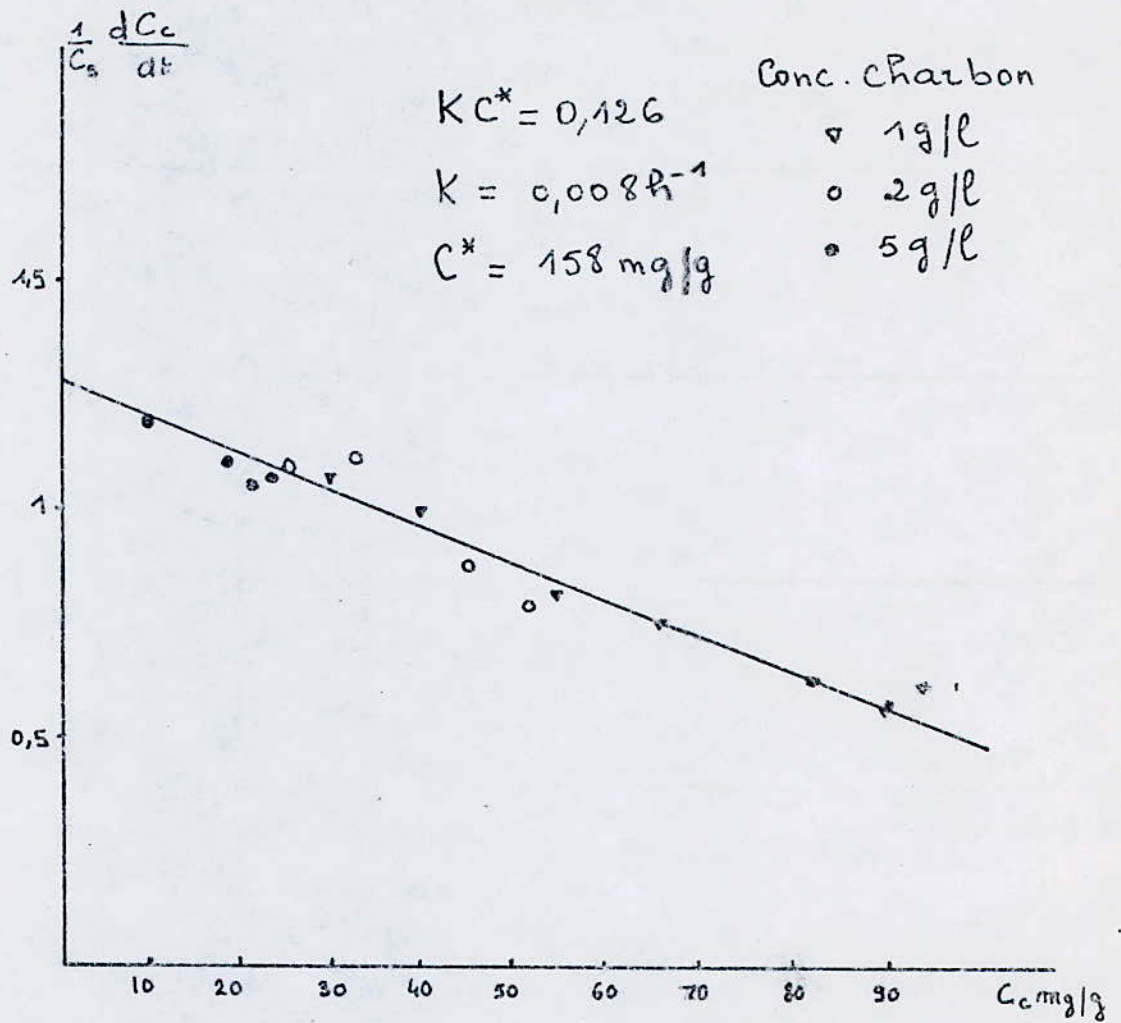
A titre de comparaison, nous avons pris de la littérature la valeur de la capacité du Picactif, pour une eau synthétique contenant 100 mg / l de phénol.



Adsorption des phénols et des hydrocarbures
 sur Picactif [1,5 - 2,5 mm]



Adsorption des phénols et des hydrocarbures sur bentonite



Adsorption des phénols sur
Picactif 1,5mm - 2,5mm (Ref 2)

Les résultats obtenus sont les suivants

Molécule	K (h ⁻¹)	C* (mg/g)	(Ref. 2)
Phénol	0,008	158	

Nous constatons qu'en présence d'un seul polluant la capacité d'adsorption des phénols est de 158 mg/g et qu'en présence de 2 polluants la capacité d'adsorption diminue visiblement (C* = 124 mg/g), ceci pouvant être expliqué par l'encombrement entre les 2 molécules à adsorber, les hydrocarbures (grosses molécules) vont gêner les phénols (petite molécule) à pénétrer dans les micropores.

CHAPITRE VI

VI TRAITEMENT DES BOUES :

INTRODUCTION

Le charbon actif en grain est facile à séparer de l'eau et peut être régénéré efficacement et économiquement.

Quand à la Bentonite, elle est difficilement séparable de l'eau et exigera des filtrations successives sur filtre presse de plus, une fois saturée, elle sera jetée ou régénérée (mais la régénération des argiles est une opération non encore très bien connue).

VI.1 - CARACTERISTIQUES DE CETTE BOUE :

La caractéristique principale de la boue est sa composition huileuse hydrphile, elle sera composée de particules colloïdales de Bentonite sur lesquelles seront adsorbées des huiles, des hydrocarbures, hydroxydes, phénols, ...

Le 1^{er} stade de réduction du volume de boues est l'épaississement. L'intérêt primordial de l'épaississement est l'amélioration de la production des dispositifs de deshydratation.

Notre choix s'est porté sur l'épaississement avec élutriation.

VI.2 - EPAISSISSEMENT AVEC ELUTRIATION :

Principe :

L'élutriation consiste en un lavage de la boue par de l'eau claire, de façon à améliorer les caractéristiques physiques ou chimiques de la suspension boueuse.

L'épaississement avec élutriation permettra :

- . De séparer aisément la double couche (hydrocarbures, eau) .
- . De récupérer les hydrocarbures qui pourront être recyclés.
- . D'éliminer les matières fines afin d'accélérer l'épaississement.
- . De réduire la teneur en sels de la boue afin d'éviter les phénomènes de fusion des cendres en calcination.

Après l'épaississement, les boues seront conduites en déshydratation.

VI.3 - DESHYDRATATION NATURELLE OU LIT DE SECHAGE :

La technique la plus utilisée pour le séchage de boues est le drainage sur lit de sable.

Le lit de séchage a été adopté dans notre cas pour les raisons suivantes.

- . Conditions climatiques très favorables.
- . Boues minérales donc bien stabilisées et non putrescibles.

VI.3.1 - DESCRIPTION D'UN LIT DE SECHAGE : Les aires de séchage sont en général constituées d'une couche de 10 cm de sable de 0,5 à 1,5 mm de diamètre disposée sur une couche support de 20 cm de gravillons de 15 à 25 mm de diamètre. Des drains sont disposés sous la couche support. La densité et la pente des drains doivent être suffisantes pour assurer un drainage homogène de toute la masse de boues. La couche de boue épandue est de l'ordre de 30 cm.

VI.3.2 - PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN LIT DE SECHAGE :

- . Dans un 1^{er} temps, elle réside en une deshydratation par drainage ou filtration à très faible pression.

Il y a départ de l'eau libre de la suspension boueuse jusqu'à une teneur de 80% environ dans le cas des boues urbaines.

- . Dans un 2^{er} temps, elle réside dans l'évaporation de l'eau liée. Le séchage atmosphérique peut alors produire des siccités jusqu'à 65% de matières sèches selon la durée du séjour, les conditions climatologiques et les caractéristiques de la boue.

L'enlèvement des boues séchées se réalisera le plus souvent manuellement.

Après le séchage, et pour éliminer tout encombrement dû aux boues, nous avons opté pour une incinéra-

tion.

Notre choix a été guidé par le prix bas de combustibles au niveau de la raffinerie.

VI.4 - INCINERATION :

Elle conduit non seulement à l'élimination totale de l'eau interstitielle mais également à la combustion des matières organiques des boues. C'est le procédé permettant d'obtenir le produit résiduel dont la masse est la plus faible : les cendres, constituées par les seules matières minérales de la boue.

- C O N C L U S I O N -

La première idée qui avait dominé lors du " démarrage " de cette étude était d'étudier les possibilités de traitement de l'effluent de la raffinerie de pétrole d'Alger, correspondant à un rendement d'élimination le plus grand en agents polluants tels que les hydrocarbures et les phénols.

Dans un 1^{er} temps, nous avons étudié les possibilités d'épuration au moyen de la coagulation floculation. Le coagulant utilisé à cet effet est le chlorure ferrique ($FeCl_3$).

- Les doses optimales à P H optimum ont été données lors d'un projet de fin d'études, nous les avons repris, et nous avons déterminé les efficacités d'élimination par coagulation - floculation.

- Dans un 2^{es} temps, et avant d'entreprendre l'étude dynamique de l'adsorption, nous nous sommes proposés de faire une étude statique c'est à dire d'examiner les cinétiques d'adsorption des deux polluants sur eau brute.

Les résultats obtenus lors de cette étude statique ne nous permettent en aucun cas de faire des conclusions concrètes sur les possibilités d'épuration par adsorption de notre effluent. (Effluent aqueux de la raffinerie)

Les difficultés d'interprétation viennent du fait que l'eau industrielle contient de nombreux polluants de nature et de dimensions différentes.

L'étude d'adsorption de l'eau brute s'étant avérée fort complexe, nous avons entrepris la même étude sur une eau synthétique contenant des hydrocarbures et des phénols comme seuls polluants à adsorber, à concentration différente de polluants et d'adsorbants.

Il ressort de cette étude, certains faits importants que nous résumons ainsi :

- L'adsorption est plus prononcée pour les phénols. Les cinétiques d'adsorption auraient été plus rapides si ce paramètre avait été pris individuellement. Dans notre cas, nous avons considéré un mélange, et les cinétiques d'adsorption sont différentes puisqu'il y a compétition entre les produits présents (phénols et hydrocarbures).
- Plus la concentration en substances à éliminer est élevée, plus efficace est l'adsorption pour les deux adsorbants.
- Les cinétiques d'adsorption dans le cas d'utilisation du charbon actif sont lentes.
- Il apparait aussi que les résultats d'adsorption sont voisins en ce qui concerne les deux matériaux utilisés néanmoins, nous constatons une légère supériorité d'efficacité dans le cas de l'utilisation du charbon actif. Cette différence étant due probablement à la différence de surface spécifique entre les deux matériaux

A la lumière des résultats obtenus nous pouvons dresser un tableau comparatif entre les deux adsorbants.

	<u>A R G I L E</u>	<u>C H A R B O N A C T I F</u>
Nature	Naturelle : Bentonite	Synthétique : Picactif
Granulométrie	Poudre $\phi < 100 \mu$	Grains 1,5 --- 2,5 mm
Polarité	Polaire	Non polaire
Adsorption	Rapide	Lente
Regénération	Mal connue	Facile
Boues	Grande quantité de boues	Ne présente pas de boues
Disponibilité	Disponible en Algérie	Non disponible

Enfin, une comparaison entre les deux traitements (coagulation - floculation et adsorption) étudiés, nous permet de conclure que :

- La coagulation - floculation ne concerne que les grosses molécules, d'où présente une plus grande efficacité d'élimination vis à vis des hydrocarbures.
- Le traitement d'adsorption s'adresse surtout aux molécules dissoutes. Ceci explique l'efficacité des résultats obtenus pour l'adsorption des phénols.

Le sujet de cette étude bien que très important, soulève de nombreuses questions. Il serait intéressant de le poursuivre en insistant sur les points suivants :

- Connaissance plus approfondie de la qualité des effluents rejetés par la raffinerie, sur un cycle d'études plus long.

En effet, les quelques prélèvements que nous avons effectués sont insuffisants pour connaître avec précision la composition

des eaux rejetées.

- Etude plus poussée de l'adsorption pour justifier l'utilisation de tel ou tel adsorbant. Cette étude doit comprendre :

- La granulométrie de l'adsorbant : L'utilisation du Picactif et de la Bentonite, c'est à dire deux matériaux différents à granulométrie différente, ne nous permet pas d'établir une comparaison d'efficacité. Il serait intéressant dans ce cas, de réaliser des cinétiques d'adsorption sur les deux matériaux à différentes granulométries. Cela permettra de faire ressortir l'influence de la surface de transfert sur l'adsorption, la vitesse d'adsorption étant fonction de la surface de transfert.
- La distribution poreuse de l'adsorbant : C'est un paramètre intervenant lors de l'adsorption, il est intéressant d'étudier son influence^{la} sur la rétention des deux polluants.
- Etude expérimentale en lit fixe : Cette étude permettra de déterminer le rôle de certains paramètres tels que le débit et la concentration des deux polluants, la granulométrie du support, la hauteur du lit et le support.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - Amar BENDJAMA .- Etude des Bentonites Algériennes.
Application à la décoloration des
huiles .- Thèse de Magister, Juin 1981
- 2 - Kader GAÏD .- Modes d'élimination de composés sur fil-
tres - Cas d'un support inerte et adsor-
bant - Cas d'un support consommable et
non adsorbant .- Thèse, Septembre 1981
- 3 - N. KANOON .- Utilisation des Bentonites Algériennes
comme catalyseurs de craking .- Projet
de fin d'études.
- 4 - S. DEROUICHE .- Contribution à l'étude de l'adoucis-
sment d'une eau saumâtre par la
Bentonite .- Projet de fin d'études
- 5 - W.J POPIEL .- Chimie de surface .-
- 6 - S.E CHITOUR .- Chimie - physique des phénomènes de
surfaces .-
- 7 - J. TARRADELLAS .- Adsorption .- Publication de l'ins-
titut du génie de l'environnement
de Lausanne.
- 8 - G. BOSSY .- Filtration sur charbon actif en grains .
Technique de l'eau et de l'assainisse-
ment .- Juillet - Aout 1972

- 9 - R. PAVIE .- Emploi du charbon actif dans le traitement d'eau. Eau et industrie .- Mars 1981
- 10 - J. WINKEL .- Charbon actif pour traitement des eaux. Technique de l'eau et de l'assainissement .- Mai 1976
- 11 - P.Y. DIVET .- Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux. Technique de l'eau et de l'assainissement .- Juillet - Aout 1973
- 12 - B. ABDI .- Adsorption dans un lit fixe de charbon actif .- Projet de fin d'études, Juin 1981
- 13 - F. FIESSINGER .- Progrès récents dans l'utilisation du charbon actif pour le traitement des eaux potables .- Mars 1981
- .- La coagulation : errements anciens et connaissances nouvelles .- TSM, 1976
- 14 - A.N.R.T .- Lutte contre la pollution des eaux .- " Recherches Actuelles, commission lutte contre la pollution des eaux de l'A N R T ."
- 15 - C. CASELLAS SALHA .- Contribution au contrôle et à la régulation de la floculation des eaux usées .- Thèse 3^e cycle , Montpellier 1979
- 16 - R. JOFFRE .- Traitement des eaux résiduaires dans les raffineries de pétrole. Nuisances et environnement, Avril 1974

- 17 - Publication de l'Institut Français de Pétrole .- Traitement des eaux dans l'industrie pétrolière. -
- 18 - E. MEINCK .- Les eaux résiduaires industrielles .-
- 19 - D. SETTLEN .- Influence biologique et psychologique de la pollution atmosphérique. A propos du cas particulier des raffineries de pétrole .-
- 20 - DEGREMONT .- Memento technique de l'eau .- 1978
- 21 - J.C DEREY .- Traitement des effluents des raffineries de pétrole d'Alger .- Projet de fin d'études, Rennes.
- 22 - SANG HO NAM .- Traitement physico - chimique des effluents de pétrole .- Projet de fin d'études, Rennes.
- 23 - Henri ESPINOSA .- Procédé d'épuration des eaux chargées en hydrocarbures .- Thèse Doc. Ing. 1974.
- 24 - H. ARKOUB .- Etude du traitement des eaux résiduaires huileuses de la raffinerie d'Alger .- Projet de fin d'études, 1982
- 25 - A. LAÏFA .- Etude et traitement des eaux résiduaires de la raffinerie d'Alger .- Projet de fin d'études , 1980
- 26 - S. CHERID .- Traitement des effluents aqueux de la raffinerie d'Alger par le chlorure ferrique .- Projet de fin d'études, 1982
- 27 - J. RODIER .- Analyse de l'eau .-

