

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

«O»

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

«O»

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

«O»



PROJET DE FIN D'ETUDES

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

SUJET

Contribution au Traitement des Eaux usées de la Tannerie-Megisserie de Rouiba Récupération et Recyclage des Sels de Chrome

Proposé par :

Dr KERBACHI R.

Étudié par :

ALLANI Mohamed

Dirigé par :

Dr KERBACHI R.

PROMOTION : JUIN 1987

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Departement : Genie de l'Environnement

Promoteur : M^r Dr KERBACHI Rabeh

Eleve Ingenieur : ALLANI Mohamed

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة —
BIBLIOTHEQUE —
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع : المساهمة في علاج المياه المستعملة لمديغية رويبة. أسترجاع
وأعادة استعمال ملحيات "الكروم".
خلاصة : تساهم هذه الدراسة المبذولة في نطاق انقاذ بحيرة رغباية
التي عمل فيها التلوث المائي الناتج عن المركب الصناعي في
المنطقة، عمله. كما تهدف الى معالجة وتصفية مياه الطرح المستعملة
من طرف المؤسسة الوطنية لصناعة الجلود وحدة الانتاج .. رويبة ،
بتحديد المواد الملوثة، وتهتم بصفة اخص بملحيات "الكروم" التي
تستعمل بكثرة أثناء عملية الديغ. وبإعادة استعمال هذه الملحيات نحقق
- تخفيض حدة التلوث الناتج عن هذه المواد .
- الربح الاقتصادي بحيث أن هذه المواد تستورد من الخارج .

SUJET : Contribution au traitement des eaux usées de la tannerie-mégisserie
de Rouiba. Récuperation et recyclage des sels de chrome .

RESUME: Le but de cette étude est la contribution à l'épuration du lac
de Reghaïa qui risque de perdre son pouvoir d'auto-épuration en
recevant les eaux résiduelles de la zone industrielle.
Elle aboutit à un choix de traitement convenable pour les rejets
de la tannerie de Rouiba. En recyclant les sels du chrome abon-
damment utilisés lors de l'opération du tannage on vise à :
- Dégrader la charge polluante due à ces composés .
- Gagner en terme d'économie car ces sels sont importés .

SUBJECT : The contribution of the treatment of the waste water of the tannery
(Rouiba). Recuperation and recycling the salts of chrome .

ABSTRACT: The purpose of this study is the contribution of refining of the
lake Reghaïa which risk to lost its capacity of self-purification
as receiving the waste water of the industrial zone.
She result of a selection of an appropriat treatment for the dis-
charge waste water of the tannery of Rouiba .
On recycling the selts of chrome abunduntly utilised in the
operation of tanning, we aim to :
- Degard the polluting charge .
- Gani in term of économy because these salts are imported.

DEDICACES

A

- * Mes parents.
- * Tous mes frères et sœurs.
- * Tous les membres de la famille .

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

J' exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance à monsieur le Docteur KERBACHI Rabeh, mon promoteur et directeur du département du Génie de l'Environnement; pour ses conseils et ses orientations, sans lesquelles il m'aurait été pas facile de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier aussi :

* Mes enseignants et en particulier;

- M^r : DOWGIALLO A. de ces précieux conseils et son aide.

- M^{lle} : BOUKHAMIA.

- M^{me} : MATEVA .

* M^r AMAMRIA, directeur du département des sciences fondamentales.

* M^{me} FERDJANI chef service au laboratoire de l'O.N.A.S. à Tunis.

* M^r BOUROUNIA N. chef service de formation à l'O.N.A.S -Tunis.

* M^r TAOUFIC documentaliste de l'O.N.A.S - Tunis .

* M^{rs} Les responsables du C.N.C.C. de Tunis .

Qu'il me soit permis aussi de remercier:

* Le directeur de l'ENIDIM (Boumerdes) et tous ses collaborateurs, qui selon leur moyen, n'ont ménagé aucun effort à m'apporter l'aide souhaité .

* Mes chers amis : - Ezenad.A. - Djedid M. - Chérif A.
- Ben Rhouma L. - Zoubeir .

pour le soin qu'ils ont porté à ce polycopié .

Je remercie également :

* Tous ceux qui m'ont aidé à l'élaboration de ce travail.

* Mes collègues, en particulier messieurs: Chergui A. & Ouchène T.

SOMMAIRE



I	Introduction	
I - 1	Avant propos	1
I - 2	Position du problème et but de travail :.....	2
II	Généralités sur l'industrie du cuir	
II - 1	Définitions	4
II-1-1	La peau	4
II-1-1-1	Constitution histologique	6
II-1-1-2	Constitution biochimique	6
II-1-2	Le cuir	7
II-1-3	La tannerie	7
II-1-4	La mégisserie	8
II - 2	Tannerie-mégisserie dans le monde	8
II - 3	Tannerie-mégisserie en Algérie	9
II - 4	Pollution provoquée par la tannerie	11
II-4-1	Les effluents liquides	11
II-4-1-1	Effluent de travail de rivière	13
II-4-1-2	Effluent de tannage	14
II-4-1-3	Effluent du finissage	14
II-4-2	Les déchets solides	17
II - 5	Toxicité des effluents de tannerie-mégisserie .	19
II-5-1	Mise en évidence	19
II-5-2	Mesure de la toxicité	19
II-5-3	Toxicité des sulfures	20
II-5-3-1	Effet toxique des sulfures sur les organismes inférieurs	20
II-5-3-2	Effet toxique des sulfures sur les poissons	20
III	La tannerie mégisserie de Rouiba	
III - 1	Présentation de l'unité	22
III-1-1	Situation	22
III-1-2	Historique	22
III-1-3	Volume de production	22

III-1-4	Procédé de fabrication	22
III-1-4-1	Conservation des peaux	24
III-1-4-2	Atelier de rivière	24
III-1-4-2-1	Trempe	25
III-1-4-2-2	Enchaucenage	25
III-1-4-2-3	Délainage	26
III-1-4-2-4	Ebourage	26
III-1-4-2-5	Echarnage	26
III-1-4-2-6	Station de lanage sechage de la laine	26
III-1-4-3	Atelier de tannage	27
III-1-4-3-1	Déchaulage-confitage	27
III-1-4-3-2	Dégraissage	27
III-1-4-3-3	Picklage	27
III-1-4-3-4	Tannage	28
III-1-4-4	Atelier de stain	28
III-1-4-4-1	Finissage humide	28
III-1-4-4-2	Finissage sec	28
III-1-4-5	Atelier de finissage	29
III-1-5	Produits chimiques utilisés	29
III-1-6	Pollution engendrée par l'umidité ...	29
III -2	L'eau dans l'unité	32
III-2-1	Alimentation en eau	32
III-2-2	Réseau d'assainissement	32
III -3	Milieu recepteur	32
IV	Utilisation du chrome et de ces composés	
IV -1	Le chrome	33
IV-1-1	Origine	33
IV-1-2	Propriétés physico-chimiques	33
IV-1-3	Production et consommation	34
IV -2	Utilisation du chrome et de ces composés ...	34
IV -3	Utilisation du chrome dans la tannerie	35
IV-3-1	Tannage minéral	36
IV-3-2	Mécanisme du tannage	37
IV -4	Autres applications du chrome et de ses composés	41
IV -5	Effets toxiques du chrome	42

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
 BIBLIOTHEQUE
 Ecole Nationale Polytechnique

IV-5-1	Sur les organismes inférieurs	42
IV-5-2	Sur les poissons	44
IV-5-3	Sur les végétaux	44
IV-5-4	Sur L'homme	45
V- Réduction de la toxicité des rejets des tanneries par traitements préliminaires		
V -1	Recuperation et recyclage des bairis de tannages	46
V -2	Désulfuration	47
VI Méthodologie d'analyse		
VI -1	Prélèvement et échantillonnage	51
VI -2	Critères ou parametres analytiques	52
VI-2-1	Couleur	54
VI-2-2	Odeur	54
VI-2-3	Température	54
VI-2-4	pH	55
VI-2-5	Alcalinité	55
VI-2-6	Conductivité	55
VI-2-7	Chlorures	56
VI-2-8	D C O	56
VI-2-9	D B O ₅	57
VI-2-10	Oxydabilité au KMnO ₄	57
VI-2-11	M E S	57
VI-2-12	Matières décantables	58
VI-2-13	M V S	58
VI-2-14	M T S	58
VI-2-15	Azote total	59
VI-2-16	Azote ammoniacal	59
VI-2-17	Huiles et graisses	60
VI-2-18	Sulfures	61
VI-2-19	Chrome	61
VI-2-20	Pollution biologique	61
VII résultats expérimentaux et interprétations		
VII -1	Résultats d'analyse de quantification	62
VII -2	Normes des rejets	69
VII- 3	Interprétations	70

VII-4- Essais de détoxication	80
VII-4-1- Récupération du chrome.....	80
VII-4-2- Estimation économique	81
VII-4-3- Désulfuration.....	81
VIII Choix du procédé de traitement	
. VIII -1 Premier schema de traitement	85
VIII -2 deuxième schema de traitement	86
* Conclusion et recommandations	90

LISTE DES FIGURES

	Page
Fig 1 : Structure d'une peau de mammifère	5
Fig 2 : Diagramme de fabrication ovin d'une mégisserie et nature des rejets polluants	12
Fig 3 : Zone industrielle de Rouiba - Reghaïa	23
Fig 4 : Liaison d'un complexe de chrome à 33° SCH avec la collagène	39
Fig 5 : Schéma d'installation pour le recyclage direct des bains de tannage	48
Fig 6 : Vue schématique d'une installation industrielle de récupération des sulfures par stripping de H ₂ S ..	50
Fig 7 : ENIPEC = plan d'assainissement et points de prélèvement	53
Fig 8 : Schéma de traitement N° 1	88
Fig 9 : Schéma de traitement N° 2	89

LISTE DES TABLEAUX

	Pag
Tableau 1 : Tanneries-mégisseries en Algérie	10
Tableau 2 : Répartition des paramètres selon les différentes phases de la fabrication des cuirs	15
Tableau 3 : Répartition des volumes d'eau résiduaire selon les opérations de traitement en tannerie-mégisserie''	16
Tableau 4 : Les proportions des déchets dans la tannerie-mégisserie	18
Tableau 5 : Produits chimiques utilisés dans la tannerie-mégisserie de Rouiba	30
Tableau AI : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements au niveau de A	63
Tableau AII : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements au niveau de A	64
Tableau BI : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements au niveau de B	65
Tableau BII : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements au niveau de B	66
Tableau CI : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements au niveau de C	67
Tableau CII : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements au niveau de C	68
Tableau 6 : Taux d'élimination des sulfures par aération	73
Tableau 7 : Normes de rejet	74
Tableau 8 : Toxicité sur Daphnies des différents produits utilisés en tannerie.	78
Tableau 9 : Toxicité rapporté au CrVI de différents produits utilisés en tannerie.	79

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Chapitre I

INTRODUCTION

I -1 AVANT PROPOS :

L'homme qui fait partie intégrante de la biosphère et qui , à l'image de tout être vivant, a besoin de matière première et d'énergie pour répondre à ses besoins métaboliques, doit sans cesse veiller à vivre en harmonie avec le milieu naturel, et ce d'autant plus qu'il est par son activité et par sa pensée réfléchie le principal moteur du changement de l'environnement et même le perturbateur des écosystèmes naturels.

L'espèce humaine qui a toujours travaillé à l'amélioration de ses relations avec la nature en vue d'adaptation à un environnement qui change continuellement , a mis au point de nombreux outils, des technologies nouvelles de plus en plus perfectionnées qui ont conduit souvent à de véritables agressions sur son milieu environnant (hydrargyrisme répandue au JAPON; émission du gaz méthylcyanure à Bophal-INDE-; catastrophe de Tschernobyl-URSS-...etc)

La nature qui, il y a quelques décennies pouvait encore se défendre par ses seules facultés d'autoregénération se voit ainsi de plus en plus menacée.

Actuellement , le développement industriel, la motorisation accrue liée à une démographie croissante non contrôlée et à des concentrations dans des agglomérations toujours plus importantes donnent naissance à une pollution que la nature ne peut supporter que partiellement.

Ces phénomènes se traduisent par une augmentation des déchets liquides et solides à rejeter. Parmi ces rejets nous avons les eaux

usées qui proviennent de quatre sources principales :

- eaux usées domestiques .
- eaux résiduaires industrielles .
- effluents agricoles .
- eaux pluviales et rejets urbains .

Les techniques de mise en œuvre pour l'amélioration de la qualité des eaux sont passées d'un art à celui d'une véritable science(1) .En effet , le besoin de contrôler la pollution des eaux se fait de plus en plus sentir et on s'est acharnement attaché à l'élimination des polluants secondaires tels que les éléments nutritifs, les matières organiques réfractères et les facteurs nuisibles causés par les huiles , la salinisation, les rejets des substances toxiques et radioactives, etc ... Les traitements et les problèmes de réutilisation de l'eau, ainsi que la valorisation des bones pour des besoins industriels et agricoles sont passés de sujets de réflexion à la réalisation pratique .

Toutefois , l'expansion industrielle, tant en qualité qu'au point de vue diversité des produits utilisés et fabriqués, s'est accomplie à un rythme beaucoup plus rapide que l'évolution et la mise en œuvre de procédé technique d'épuration pour les eaux résiduaires produites . Ce déséquilibre entre production et traitement des eaux usées est d'autant plus accentué dans les pays en voie de développement comme le notre où d'énormes efforts restent à fournir dans ce domaine .

I -2 POSITION DU PROBLEME ET BUT DE L'ETUDE

Conscient de l'extension de la pollution dans notre pays et soucieux de préserver un environnement sain , nous nous intéressons dans cette étude

aux rejets liquides d'une industrie spécifique qui se développe de plus en plus en ALGERIE . Il s'agit en occurrence de l'industrie du cuir . Cette industrie se caractérise par une très forte consommation en eau qui est conditionnée par le processus technique de transformation des peaux brutes en cuir .

Comme la presque totalité des réactions chimiques et biochimiques de ce processus sont réalisées en phase aqueuse, il en résulte une pollution des eaux relativement importante qui , associée aux différents déchets solides issus de traitements mécaniques, fait de la tannerie une industrie particulièrement visée pour tout ce qui touche aux problèmes liés à l'environnement . Les nuisances engendrées par cette industrie sont de deux sources :

- * la peau elle même.
- * les réactifs chimiques en quantité importante mis en œuvre dans le procédé technique .

Parmi les unités de tannage implantées en Algérie, celle de Rouiba est l'une des plus anciennes et les plus importantes. Se trouvant dans une région particulièrement sensible, et implantée dans une vaste zone industrielle qui fait l'objet d'un plan d'action anti-pollution(2) . Cette unité nécessite une étude complète donc la détermination de la charge polluante sera le but de notre travail .

Ainsi nous espérons , par ce travail, pouvoir contribuer à la dépollution de la région et en particulier à celle du lac de Reghaïa dans lequel aboutissent , par lessivage des sols , les engrais et produits chimiques agricoles , ainsi que tous les effluents urbanis et industriels qui sont charriés par l'oued Reghaïa et qui menacent de plus en plus cet écosystème naturel .

Si la création des industries a considérablement amélioré le mode de vie des hommes, il n'en demeure pas moins que ces mêmes industries menacent de plus en plus leur existence en polluant leur environnement .

Chapitre II

GENERALITES SUR L'INDUSTRIE DU CUIR

Le cuir a été ,probablement ,préparé dès les premières époques de l'humanité et depuis des temps tres réculés, les peaux ont été utilisées à des fins nombreux (3). L'importance des peaux en tant que matière première de l'industrie de la tannerie dans le commerce mondial prouve le très grand role du cuir dans la vie quotidienne des hommes .

Dans cette industrie, la quantité d'eau nécessaire à la transformation des peaux brutes en cuir est proportionnellement beaucoup plus importante que le produit non-manufacturé fini, c'est pourquoi les tanneries sont comptées parmi les entreprises les plus consommatrices d'eau(4) .

L'importance du volume d'eau ne dépend que faiblement de la nature de la peau, du déroulement mécanique et chimique du procédé de tannage appliqué .En général la consommation est de 100à 200 m³ par tonne et même plus (5) . La consommation d'eau réelle dans les usines est souvent beaucoup plus élevée par prise en considération les eaux nécessaires aux nettoyages des machines et des ateliers ainsi que l'eau consommée dans les locaux sociaux .

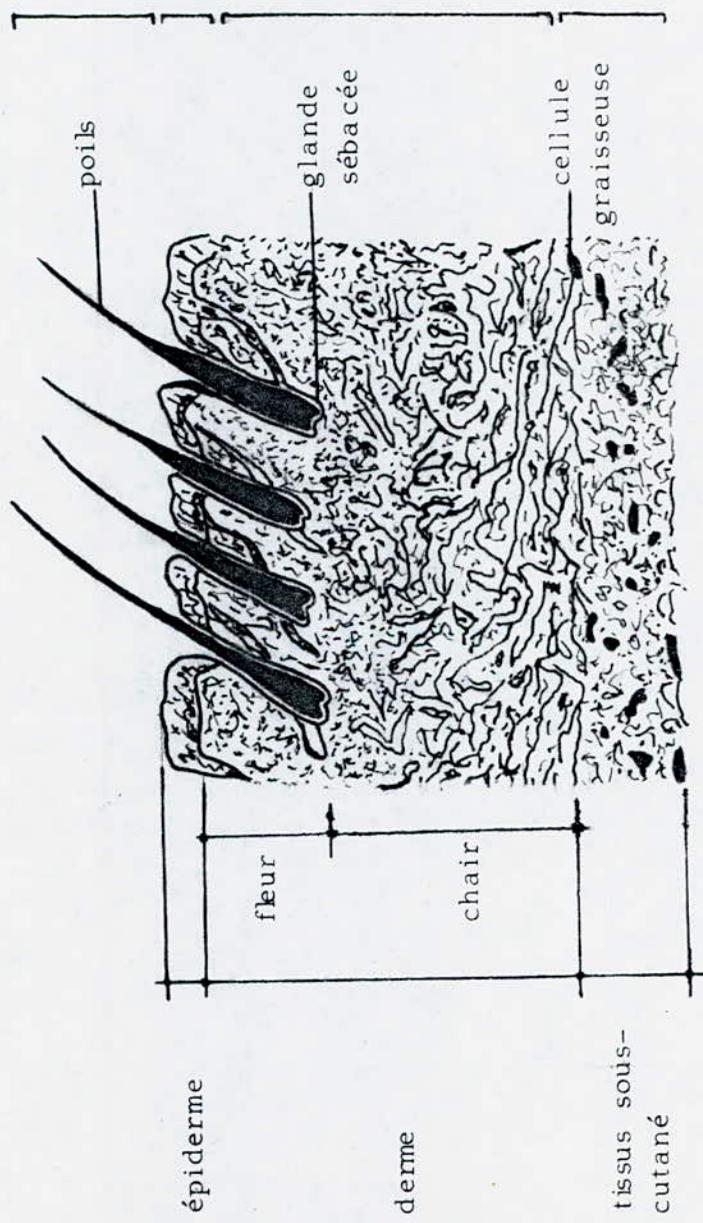
II- 1 Définitions .

II-1-1 La peau

La peau, enveloppe externe du corps des vertébrés, sert essentiellement d'organe de protection mais aussi d'organe de secretion et de perception à certaines sensations. Les peaux de tous les vertébrés peuvent être transformées en cuir. Pratiquement, on utilise presque exclusivement les peaux de mammifères .

La peau une fois retirée du corps de l'animal présente deux faces:

- Une face externe, portant des poils, appelée "côté poils " ou dans le cas des moutons "côté laine" ou "côté fleur" .



couche:

souvent enlevée
avant abattage.

kératine: enlevée au
cours des opérations
près tannage.

collagène.

enlevée par les
opérations mécani-
ques.

Fig 1 : Structure d'une peau de mammifère (6).

- Une face interne appelée " côté chair " qui était en contact avec la chair de l'animal .

II-1-1-1 : CONSTITUTION HISTOLOGIQUE

Comme représentée sur la fig.1; une coupe de la peau, vue au microscope, montre qu'elle est constituée de 3 couches :

- * l'épiderme
- * le derme
- * l'hypoderme ou tissus sous-cutané .

L'épiderme est une couche mince qui forme les follicules pileux d'où partent les poils.

Le derme ou corium, qui est la partie comprise entre l'épiderme et la base des follicules pileux, est très dense .Il est constitué d'un enchevêtrement serré de fibres très fines. Cette couche s'appelle la fleur du derme .Le reste du derme est un feutrage plus lâche de fibres plus grosses; c'est la chair du derme .

L'hypoderme n'est pas nettement séparé du derme,,on passe progressivement à un feutrage de fibres plus lâches et qui sont disposées plus horizontalement. Entre ces fibres se trouvent les cellules grasses et de la viande.

De ces trois parties de la peau, seul le derme sera transformé en cuir, l'épiderme et les poils ainsi que le tissu sous-cutané devront être éliminés.

La peau renferme également les fibres élastiques, les glandes sudoripares, les glandes sébacées et le muscle érecteur .

II-1-2: CONSTITUTION BIOCHIMIQUE :

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

de protéine.

Une protéine est le résultat de la combinaison d'acides aminés. Ces acides sont caractérisés par la présence de deux fonctions : l'une acide (COOH) et l'autre amine (NH₂)

Les molécules de protéine (longue chaîne d'acides aminés) peuvent s'agglomérer pour former des fibrilles et par suite des fibres .

L'épiderme et les poils sont constitués par une protéine appelée kératine . Les fibres du derme sont constitués par une protéine appelée collagène et c'est la seule protéine transformable en cuir . Ce sont les fonctions amines et acides qui permettent les liaisons chimiques avec les matières tannantes et autres réactifs qui se fixent sur la peau .

II-1-2 LE CUIR :

Le cuir , matière hétérogène, est le produit fini de la peau qui a subi une série d'opérations dont la plus importante est le tannage suite des quelles la substance acquiert la propriété la plus essentielle: l'imputrescibilité .(6). Les succédanés du cuir sont connus depuis fort longtemps, mais c'est au cours des dernières années que, par suite de la pénurie de la matière première et aussi de son prix élevé, la fabrication de produits de remplacement de cuir s'est considérablement développée .

Selon la nature de la matière première et le processus de fabrication le cuir est utilisé à des fins différents .

II-1-3 LA TANNERIE :

La tannerie est l'industrie de transformation des dépouilles d'animaux, substance très putrescible, en cuir, matériau beaucoup plus résistant aux agressions physiques, chimiques et bactériennes. L'imputrescibilité et la résistance sont deux propriétés fondamentales acquises lors du tannage qui consiste à une stabilisation chimique des groupements

réactifs du collagène; cet état a lieu par action d'agents minéraux (tanneries minéraux) ou organiques (tanins végétaux, synthétiques, aldéhydes etc ...)(7) .

En outre une série d'opérations près et post-tannage est nécessaire pour conférer au cuir son aspect marchand si recherché .

II-1-4 MEGISSERIE

La mégisserie consistait à l'origine à préparer par tannage à l'alun, des peaux très souples, le plus souvent destinées à la ganterie.

Le mot mégisserie est entendu aujourd'hui au tannage des peaux de chèvres, chevreaux, moutons et agneaux par tous procédés . Il convient cependant de distinguer la mégisserie gantière de la mégisserie lainière, cette dernière travaillant les peaux de moutons pour les usages autres que la fabrication des gants .(3).

II-2 TANNERIE-MEGISSERIE DANS LE MONDE

Le tannage des peaux, connu comme un art depuis de nombreux siècles, a été énormément développé et très profondément modifié au début du vingtième siècle par l'application des principes scientifiques et par l'apparition de la chimie du tannage au chrome et des colorants en particulier .

Avec l'explosion de l'industrie chimique, un virage a donc été pris vers les années 1900 avec les substitutions des procédés de fabrication utilisant de nombreux produits naturels (tanins végétaux, orpins, bois de campêche, œufs, huiles de poissons ect ...) par des produits chimiques

la mise en œuvre destonneaux rotatifs et la généralisation des machines en remplacement du travail manuel tendant à une augmentation notable des rendements et au soulagement de la peine des hommes ,l'introduction du refondage mécanique à l'aide de la lame sans fin et les nouveaux procédés de teinture ,finissage et de gaufrage, etc ... (8).

En se basant sur des données statistiques cohérentes concernant la disponibilité des peaux dans le monde (abattage et collecte réelle des peaux en vue de la commercialisation) on constate que 50% des peaux de bovins proviennent de 4 pays (URSS,Australie, Argentine, Brésil),50% des peaux d'ovins de 5 pays(URSS, Australie,Nouvelle Zélande, Chine et INDE). Les Etats-unis,l'URSS, l'Inde réunis représentent plus du tiers des peaux disponibles dans le monde (vaches, veaux, moutons et chèvres) (9).

La disparité entre production de peau et besoin en cuir des divers pays a depuis longtemps donné naissance à un commerce international des peaux .

Les opérations aux quelles sont soumises les peaux avant commercialisation sont souvent polluantes. Avec la dispersion de la production en nombreuses petites unités (7500tanneries en 1865 aux USA, 1600 en 1900 aux U.S.A et à la FRANCE) , cette industrie ^{ne} présentait que peu de troubles pour l'environnement du fait des capacités d'auto-épuration des milieux récepteurs et de la bonne répartition des implantations .

11-3 TANNERIE-MEGISSERIE EN ALGERIE

L'industrie du cuir comme toute autre industrie résultante des préoccupations des responsables de l'ALGERIE indépendante vise à renforcer davantage l'économie nationale et à gagner la bataille de l'indépendance. Le nombre d'usines de transformation des peaux en cuir ne cesse de croître. Le tableau N°1 montre les tanneries et mégisseries en Algérie du domaine étatique ou privé ainsi que leur lieu d'implantation .

	LIEU	PRODUITS
TANNERIE	Djijel Elamria (Oran) Djelfa T.C.O (oran) * Ruisseau (Alger) * Gaie de constantine * Arbia (Oran) *	cuir à dessus cuir à semelle + cuir à dessus
MEGISSERIE	Rouiba Batna Ain Defla Setif S.M.C.P (Oran) * S.A.F.S.I cuir Alger * S.A.F.S.I cuir Bousmail *	OVINS CAPRINS SYNDERME CUIR SYNTHETIQUE OVINS

+ TABLEAU N° 1 Tanneries-mégisseries en Algérie. (source: ENIDIM.)

* les tanneries-mégisseries privée

On note l'existence d'autres tanneurs se localisant surtout à Alger, Blida et Constantine .

II- 4 POLLUTION PROVOQUEE PAR LA TANNERIE .

L'industrie du cuir, qui de par son but qui consiste à transformer une matière première putrescible, la peau, en un article imputrescible et marchand, le cuir, se caractérise, avec les technologies de fabrication actuelles, par une pollution associée non négligeable .

Cette pollution se situe au niveau des effluents et des déchets solides .Comme le montre la fig 2, pratiquement toutes les opérations donnent naissance à des polluants aussi divers que ces opérations .

II-4-1 LES EFFLUENTS LIQUIDES

Toute une partie du traitement de la peau se déroule en phase aqueuse . Il en résulte un rejet important d'eaux résiduaires (250 m³ d'eau/t de peaux ovins traitées). Les eaux sont chargées principalement de protéines solubles éliminées de la peau et des excès de produits chimiques mis en œuvre . Ces eaux résiduaires sont , de part leur nature et leur position , très complexes . Outre un degré de pollution très élevé, elles se différencient nettement l'une de l'autre par le volume d'eau consommée et les produits chimiques utilisés et cela suivant le procédé propre à chaque entreprise. A cela s'ajoute la variation de composition des eaux résiduaires qui changent sans cesse. Selon leur provenance des différents ateliers (rivière, tannage, finissage) la qualité d'eau usée n'est jamais la même .

En plus des nuisances causées par les restes de graisses, lambeaux et fibres de peau et poils d'animaux , les eaux usées contiennent une multitude de matières en charge et un grand nombre d'éléments non dissous qui ne se déposent que difficilement .

Sous sa forme bactérienne, la pollution des eaux usées est représentée par un ensemble de germes pathogènes, transmissibles à l'homme et à

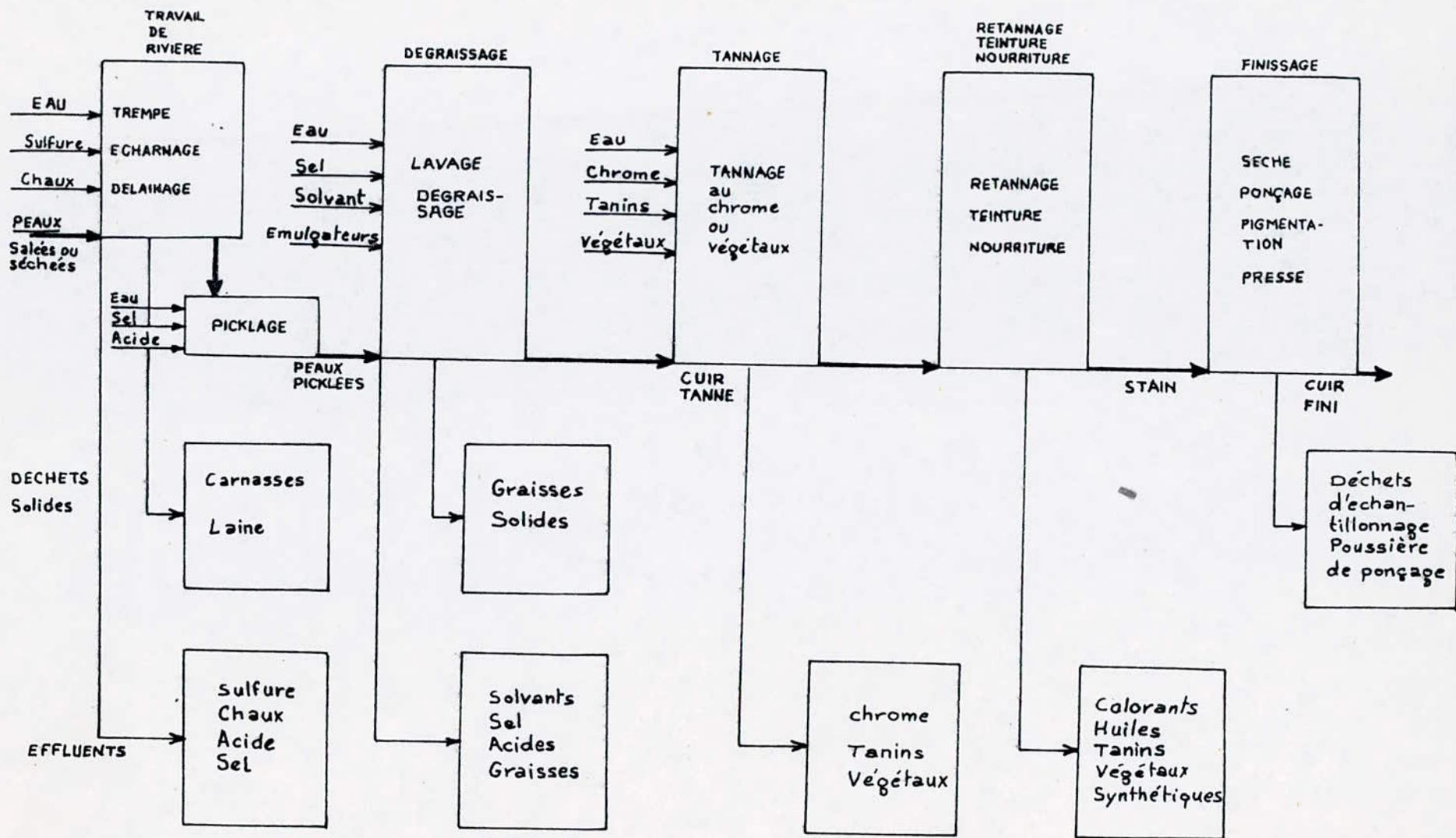


Fig 2 — Diagramme de fabrication ovins d'une mégisserie et nature des rejets polluants (7)

l'animal par voie hydrique, et comprenant différentes espèces de bactéries, levures, et parasites (protozoaires et métazoaires) (10).

Il existe un facteur déterminant, pour l'appréciation de tanneries, qui est leur risque d'infection par des bacilles du charbon . Les peaux contaminées constituent par conséquent un danger, non seulement pour le personnel des entreprises de transports et des tanneries pouvant être appelé à les manipuler, mais elles risquent, en outre de contaminer les eaux résiduaires des tanneries et fabriques de cuirs (5). Ces eaux peuvent affecter les utilisateurs ultérieurs du milieu récepteur .

Les spores de bacilles du charbon se caractérisent par une extrême virulence et une grande résistance vis-à-vis des agents chimiques et physiques . Dans ces conditions, il est donc nécessaire de considérer comme probablement infectées, les eaux résiduaires de tanneries travaillant les peaux susceptibles de comporter des bacilles charbonneux, et de leur faire subir une épuration en conséquence .

II-4-1-1 EFFLUENT DU TRAVAIL DE RIVIERE.

Tant par la nature des matières éliminées que par celle des produits utilisés, ce sont les opérations du travail de rivière qui sont les plus fortement polluantes et les plus grandes consommatrice d'eau.

Le trempage et lavage des peaux parfois très sallées, sont à l'origine des eaux fortement chargées en sels minéraux, substances organiques et parfois de collagène dégradée et autres substances qui souillaient la peau .

Les eaux résiduaires d'épilage-pelanage (opération de base du travail de rivière) sont riches en matières en suspension, chaux, débris organiques et poils . Elles renferment également des substances en solution , des sulfures et des protéines. En fin, elles sont fortement alcalines;

Les eaux d'écharnage sont aussi alcalines ,riches en débris organique et sels minéraux . Par contre, les eaux du picklage(acidification de la peau) sont très acides et fortement salines .(11)

Dans le total de la pollution des effluents de tannerie résumée en tableau (2) ,les eaux de cet atelier contribuent jusqu'à 70% de la demande chimique en oxygène (D B O) ,60% des matières en suspension et 70% de la salinité(13) .La répartition des eaux résiduaires selon les opérations de traitement résumées au tableau 3 montre que ces eaux représentent 35 à 60% du volume total (5).

11-4-1-2 EFFLUENT DU TANNAGE .

Les eaux résiduaires de tannage au chrome sont acides, leur volume est nettement plus faible que celui des eaux du travail de rivière. Elles contiennent du chrome trivalent et des sels minéraux .

Les bains résiduaires du tannage végétal sont fortement colorés et malodorants . Ils représentent un faible volume par rapport à l'ensemble des effluents ainsi que par rapport au poids de cuir mis en œuvre. Ils peuvent contenir des traces de phénol et former des laques noires avec le fer .

11-4-1-3 EFFLUENTS DU FINISSAGE .

Les eaux résultantes des opérations qui suivent le tannage et le retannage sont faiblement polluées. Elles contiennent des sels ainsi que des traces de matières tannantes ,de colorants et de matières grasses . Les eaux s'écoulant des peaux mises en piles ou sur chevalets pendant les périodes de repos, de même que celles d'essorage représentent de faibles quantités mais sont ,par contre , très chargées . Dans le cas du tannage au chrome, ces eaux peuvent contenir jusqu'à 20g par litre d'oxyde de chrome .

Paramètres de pollution	Effluent total	Trempe	Pelain	Déchaulage confitage	Picklage tannage	Reste d'opérations
D.B.O ₅	75- 90	7,5- 9,0	52-63	2,5	01	11,5 -14 ,5
%	100 %	10 %	70 %	3 %	1,2 %	15 %
D.C.O	200 - 220	30 - 33	110 - 120	6	2	50 - 58
%	100 %	15 %	55 %	3 %	1 %	25 %
matières oxydables	110 - 130	14 -17	70 - 82	////////////////////	////////////////////	14 - 17
%	100	13 %	64 %			23 %
M.E.S	140	7	77	////////////////////	////////////////////	56
%	100%	5%	55%			40 %
Salinité	250 - 350	150 - 120	////////////////////	20 - 30	60 - 90	17 - 25
%	100 %	60 %		8 %	25 %	7 %
Toxicité	2,5 keq/t	////////////////////	1,9keq/t	////////////////////	0,6 keq/t	////////////////////
%	100%		76 %		24%	

** TABLEAU N° : 2 : Répartition des paramètres de pollution selon les différentes phases de la fabrication des cuirs ; en Kg /T (9) .

** TABLEAU :3 - Répartition des volumes d'eau résiduaire selon les opérations de traitement en tannerie-mégisserie (5) .

Opérations	m ³ d'eau / par tonne de peau de mouton	litres d'eau par peau de			proportion du débit d'eau usées %
		mouton	chèvre	veau	
Trempage	12,5	15	12	36	5 - 12,5
Pelannage	12,5	15	15	36	5 - 12,5
Rinçage	167	200	90	97	33 - 66
Confit	06	07	05	18	2,5 - 6
Tannage	05	06	06	09	2 - 3
Rinçage	06	07	07	08	2 - 3,5
Teinture	42	50	65	86	17 - 32,5

La quantité d'eau utilisée dans ces dernières opérations est négligeable. Il faut cependant tenir compte des eaux de condensation des séchoirs sous-vide et des eaux de lavage des plaques de verre utilisées lors du séchage. Ces dernières contiennent souvent des matières organiques peu dégradables provenant des produits utilisés.

Le volume des eaux résiduelles de la tannerie-mégisserie s'étale sur 10 à 12 heures de travail. On observe généralement une pointe égale environ 250 % de la moyenne horaire pendant deux heures de la matinée.

II-4-2 LES DECHETS SOLIDES

Un deuxième aspect non négligeable de la pollution en tannerie - mégisserie concerne la destination finale des déchets non tannés (carnasses, rognures, refentes), le plus souvent transportés en décharge ou dans le meilleur des cas livrés à des fabriques de gélatines ou de colle. Ces déchets sont de part leur proportion, nature (tableau 4) et composition chimiques, réellement intéressants et ont soulevé l'idée de recyclage et revalorisation du cuir qui devient objet de plusieurs recherches qui s'orientent vers les principaux sujets suivants :

* L'agriculture : on a profité des 6 à 8% d'azote que contient le cuir pour, après traitements, l'utiliser comme engrais (13).

* La récupération de protéines : en vue de leur utilisation dans l'alimentation animale. Les protéines obtenues après traitement industriel des déchets ont un intérêt réel dans l'alimentation animale, malgré leur déficit en certains acides aminés, qui peut être actuellement corrigé par des produits de synthèse, de leur côté les matières grasses pourraient aussi trouver des applications alimentaires (14).

La protéine récupérée a donné des résultats satisfaisantes quant à la toxicité, la digestibilité et la valeur nutritive dans des essais d'alimentation.

* Le carton-cuir: Actuellement, la fabrication du carton-cuir est le procédé de recyclage du cuir le plus exploité. La réalisation pratique de feuille de carton-cuir se base sur un déchiquetage, une séparation des fibres, un mélange avec un liant et un émoulement.

* La pyrolyse: C'est une distillation destructive du cuir; cette technique n'est pas encore bien connue dans ce domaine.

* Utilisations diverses: Certains chercheurs ont mentionné la fabrication des produits cosmétiques, de peinture à l'huile et de la production de biogaz (16).

Naure du déchets	En% du poids de la peau brute revedie
Déchets en poils	5 - 10
Protéines dissoutes	5 - 10
Carnasses	15
Rognures, refentes	15

* Tableau 4 : Les proportions des déchets dans la tannerie-mégisserie(9).

115. TOXICITE DES EFFLUENTS DE TANNERIE-MEGISSERIE.

11.5.1. MISE EN EVIDENCE.

La détermination de divers paramètres de pollution engendré par la tannerie-mégisserie vise à concrétiser cette pollution et donner de l'effluent une image figée et définitive .Par ailleurs, les traitements envisagés pour réduire l'agressivité des eaux vis-à-vis du milieu récepteur ne peuvent être que curatifs(12) . Ces effluents peuvent contenir des produits toxiques inhibant le développement bactérien et faussant ,par conséquent, la mesure de la demande biochimique en oxygène. Les matières oxydables, la salinité élevée , les sulfures,le chrome ,sont généralement des générateurs de cette toxicité .

11-5-2 MESURE DE TOXICITE :

La toxicité est difficile à évaluer car elle présente une grandeur relative . En effet,ce qui est toxique pour une espèce ne l'est pas forcément pour les autres . Dans la chaîne écologique les cinq niveaux suivants sont impliqués :

- * les bactéries.
- * les algues.
- * les microcrustacés .
- * les poissons.
- * l'être humain .

Le système de référence dépend des substances toxiques considérées et de leur destination ainsi que des accumulations possibles aux différents niveaux . On mesure, généralement, la toxicité des effluents industriels sur un micro-crustacé très répandu : La daphnie . C'est l'espèce *Daphnia Magna* Strauss qui a été choisie, communément appelée "puce d'eau " .

Cette mesure est effectuée par détermination de la dilution à laquelle

il faut amener un échantillon de l'effluent considéré dans les conditions optimales de dilution ,aération, nutrition et obscurité, afin d'immobiliser, pendant 24 heures , 50 % de la population des daphnies placées au sein de la solution .

L'unité de mesure, l'Equitox ,est l'inverse d'une concentration en pourcentage ,donc sans dimension . Par raison de commodité, la toxicité est chiffrée le plus souvent en mg ,g ou Kg d'Equitox (12) .

11-5-3 TOXICITE DES SULFURES

Le sulfure de sodium est le produit le plus communément utilisé en tannerie ;son action toxique dans l'eau est essentiellement liée à ses propriétés très fortement réductrices(17) .Introduit dans le milieu récepteur; il va consommer préférentiellement l'oxygène présent:

- * soit directement, la réaction étant plus ou moins catalysée par la présence de certains cations (Manganèse,Cuivre etc...).
- * soit indirectement par action de certaines bactéries .

Une fois oxydé sous sa forme de sulfite, thiosulfate ou sulfate, le soufre n'a plus d'action toxique , mais il résulte de sa disparition un appauvrissement du milieu en oxygène pouvant conduire à une asphyxie .

11-5-3-1 EFFETS TOXIQUES DES SULFURES SUR LES ORGANISMES INFÉRIEURS

L'action des sulfures sur les processus de digestion dépend de la forme et des quantités sous lesquelles ils sont présents. Une concentration de 100 mg de sulfures neutres solubles par litre affecte la digestion .

Au bout de 48 heures , des expériences sur Daphnia Magna ont montré une limite de toxicité de 9,4 mg/l(5) .

11-5-3-2 EFFETS TOXIQUES DES SULFURES SUR LES POISSONS .

Le sulfure de sodium provoque de fortes lésions chez la "tranche" à une concentration de 30à 115 mg/l ;les poissons d'expérience se décolorent

et se couchent sur le côté .Pour certaines autres espèces, la concentration létale la plus faible est de 3 à 3,5 mg de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. L'action produite est toutefois fonction du pH,et est d'autant plus prononcée que le pH, est plus bas . Certains poissons sensibles ne peuvent supporter ,même dans une eau neutre ,des teneurs en sulfures de 0,5 à 1,0 mg/l (5).

La protection de la nature, la préservation des espèces animales et végétales, le maintien des équilibres biologiques et la conservation des ressources naturelles contre toutes les causes de dégradation qui les menacent sont d'intérêt national. Il est du devoir de chacun de veiller à la sauvegarde du patrimoine naturel .

(Le loi relative à laprotection de
l'environnement en Algerie Art-8)

Chapitre III

LA TANNERIE - MEGISSERIE DE ROUIBA

III- 1- Présentation de l'Unité

III- 1.1- Situation

La tannerie-mégisserie de Rouiba est implantée sur un terrain plat en bordure sud de la Route Nationale n°5. Elle délimite la zone industrielle de Rouiba - Réghaïa vers l'ouest comme on le voit sur la figure n°3. Elle est limitée à l'Est par l'E.N.A.T.B., à l'ouest par un terrain agricole et au sud par la voie ferrée.

III-1.2- Historique

L'Entreprise Nationale des Industries des Peaux et du Cuir (ENIPEC- ex. SONIPEC) ; Unité de Production de Rouiba dont les études de construction ont débuté en 1963 n'est entrée en production qu'en 1966 en traitant les peaux de différents bétails (bovins, ovins et caprins). Actuellement, elle s'est spécialisée dans le traitement des peaux d'ovins venant aussi bien du centre que de l'est et de l'ouest du pays.

Le projet a été réalisé par un bureau d'étude YOUGOUSLAVE "ENERGORROJET" domicilié à BELGRADE.

III-1.3- Volume de production

L'installation de l'unité a été réalisée pour une production maximale de 9000 pièces par jour. Un atelier de fourrure annexe traite, en parallèle, 800 peaux quotidiennement.

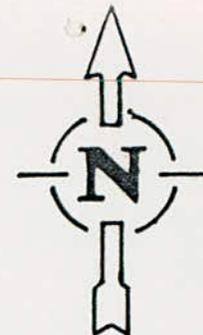
A l'heure actuelle ; cette unité emploie 535 personnes réparties sur deux équipes de production. Suite à la raréfaction des matières premières, touchées par la crise économique, la production a diminuée de presque la moitié et est d'environ 4000 pièces par jour.

III-1.4- Procédé de fabrication

Le tannage est le procédé qui permet d'obtenir à partir d'une peau animale du cuir. Il existe plusieurs moyens d'appliquer ce procédé notamment en fonction de la matière première peau et de la destination du cuir produit. Pour ce qui suit nous nous limiterons au procédé

Fig 3 : ZONE INDUSTRIELLE DE ROUIBA - REGHAIA.

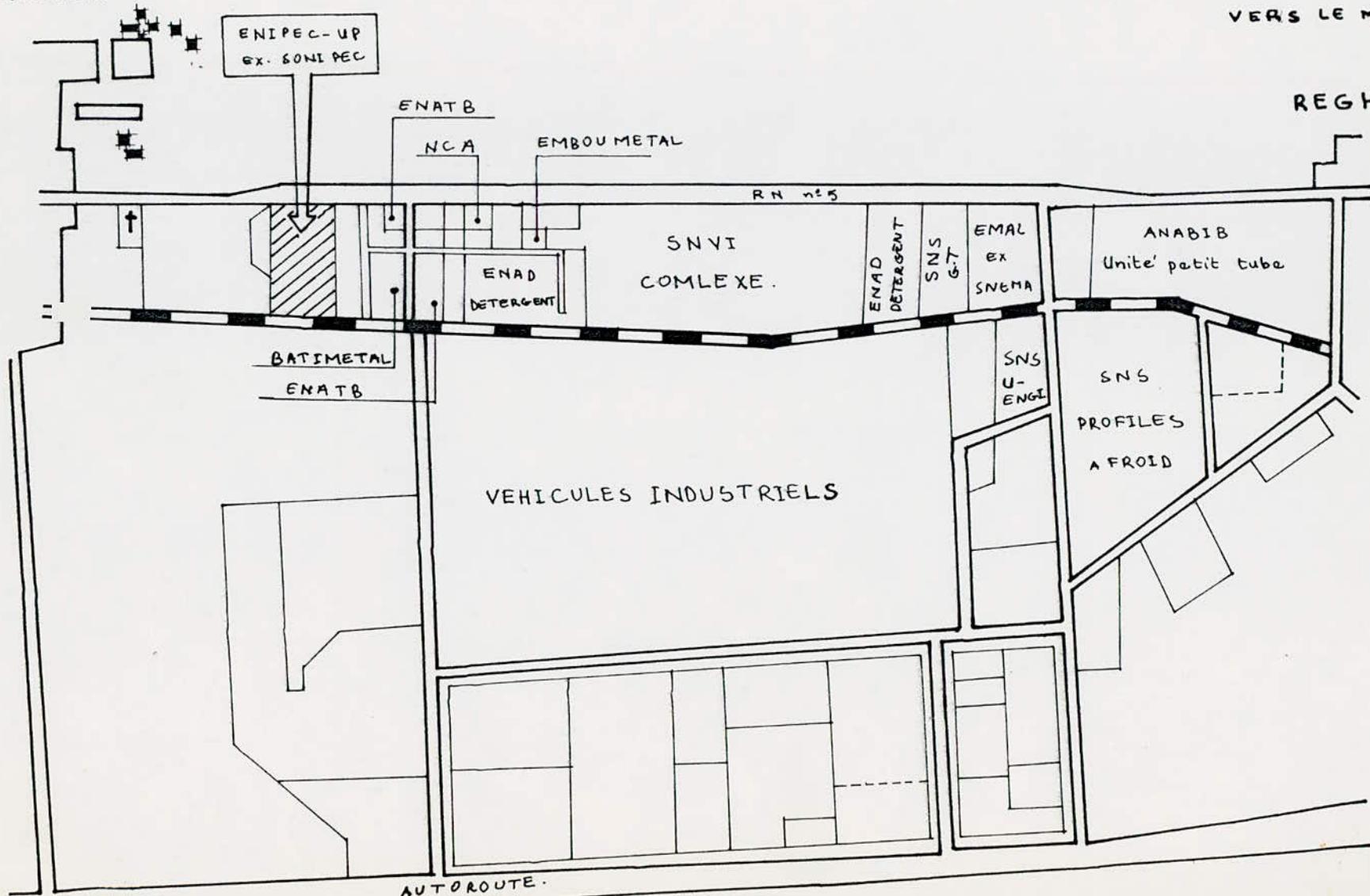
ECHELLE : 1/20 000 (SOURCE : ANAT)



VERS LE MARRAIS

ROUIBA

REGHAIA



appliqué dans notre unité de production pour laquelle les opérations de tannerie se répartissent en quatre ateliers qui sont:

- Atelier de rivière
- Atelier de tannage
- Atelier de finissage humide
- Atelier de finissage à sec

II-1.4.1- La conservation des peaux

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

Immédiatement après le dépouillement, une peau contient naturellement 60 % d'eau en poids. Abandonnée à elle-même et sans traitement préalable, la présence d'eau et de bactéries entraîne une putrification plus ou moins rapide.

Il faut donc agir pour empêcher la putrification et mettre les peaux à l'état d'être transportées et en magasinées.

Les méthodes les plus abondamment, utilisées sont :

- le séchage à l'air
- le salage

II-1.4.2- Atelier de rivière

Le travail de rivière assure l'élimination de toutes les matières présentes dans la peau et qui ne sont pas transformables en cuir.

En effet, seule l'une des protéines constitutives de la peau peut être tannée. Ce travail consiste à préparer la peau à recevoir les matières tannantes.

Les opérations du travail de rivière sont :

- La trempe ou le reverdissage
- L'enchaucenage
- Le délainage
- Le pelanage
- L'échamage

II-1.4.2.1- Trempe ou reverdissage

L'objectif de cette opération en plus de l'élimination des produits de conservation (chlorure de sodium), des souillures (crottes, boues, sang etc) et des protéines non structurées ; est de rendre à la peau l'eau qu'elle a perdu lors de sa conservation. Dès l'élimination des produits de conservation et reprise de l'eau, les peaux sont à nouveau putrescibles d'où la nécessité d'accélérer le reverdissage et l'ajout de tensio-actifs inhibant les développements microbiens.

La conduite de l'opération du reverdissage varie en fonction de l'état de conservation de la peau brute qui peut se présenter sous la forme de :

- Peaux salées fraîches (vertes)
- Peaux salées sèches
- Peaux sèches.

Le trempage se fait dans des coudreuses (cuves semi-cylindriques) de volume variable. Par ailleurs, la consommation d'eau est très importante et on prévoit l'utilisation d'un produit de nettoyage et d'antiseptique.

Cette opération dure environ 48 heures pour les peaux sèches et 24 heures pour les peaux vertes. Les peaux seront mises ensuite sur plateaux pour égoutage. Les baigns sont obligatoirement vidés.

III-1.4.2.2- L'Enchaucenage

C'est le fait d'enduire le côté clair des peaux reverdies avec une solution alcaline concentrée de chaux et de sulfure de sodium formant une pâte visqueuse appelée "enchaux".

Il en résulte deux actions simultanées : l'épilage et de pélanage.

L'Épilage est une action chimique qui dégrade plus ou moins fortement l'épiderme et la laine facilitant ainsi leur élimination.

Le pèlanage est une action chimique sur les fibres du derme provoquant une hydrolyse plus ou moins importante de celle-ci. Les peaux sont ensuite mises au repos pendant 4 heures au minimum en vue de faciliter le déchaucenage.

III-1.4.2.3- Dèlainage

C'est le détachement de la laine de la peau. Il est facilité par l'opération précédente. Le dèlainage se fait mécaniquement par des dèlaineuses.

III-1.4.2.4- Mise en pelain - Ebourage

Elle consiste à mettre les peaux dèlainées dans des foulons (grands tonneaux rotatifs) : c'est le cas de pelains chauds - sulfure de sodium + sels. La kératine est attaquée, l'épiderme et les restes des poils sont fortement dégradés. Ce milieu fortement alcalin favorise le gonflement de la peau.

III-1.4.2.5- L'Echarnage

Une fois que l'épiderme et les poils sont éliminés il reste le derme et le tissu sous-cutané. Les fibres composant ces 2 parties de la peau étant de même nature, il n'est pas donc possible de les éliminer par traitement chimique. De ce fait on élimine le tissu sous-cutané mécaniquement à l'aide des écharneuses en présence d'eau pour faciliter ainsi la pénétration des produits du tannage.

III-1.4.2.6- Station de lavage - séchage de la laine

Cette station est constituée de :

- Un tapis transporteur de laine.
- Un tapis de stockage
- 5 baigns contenant chacun 2 tambours rotatifs.
- Une pompe d'injection d'eau permettant la flottation et la circulation de la laine.

Les baigns sont remplis d'eau à différentes températures (35° , 65°) avec un peu d'acide chlorhydrique, d'émulgateur et de carbonate.

III-1.4.3- Atelier du Tannage

Après échamage, les peaux sont pesées en vue d'obtenir un point en tripe primordial pour le calcul des quantités correspondantes des produits chimiques pour les opérations ultérieures.

III-1.4.3.1- Déchaulage - confitage

Le déchaulage : Toutes les matières tonnantes agissent en milieu acide. La peau débarrassée de l'épiderme et du tissu sous-cutané se présente gorgée de produits alcalins et dans un état de fort gonflement. De ce fait on procède au déchaulage en ajoutant des acides (chlorhydrique, sulfurique, acétique, lactique etc), ou des sels d'acides tels que le sulfate de sodium et le sulfate d'ammonium.

En outre, il est nécessaire de ramener le pH au voisinage de la neutralité et de réduire le gonflement. L'opération s'effectue au foulon et à une température de 35° à 45 C° et commence par un rinçage abondant.

Le confitage : C'est dans le bain de déchaulage que se déroule le confitage. Ce dernier consiste, en plus de l'addition d'enzymes d'Oropon à macérer la peau pendant 3 heures afin d'éliminer les fibres élastiques et les fibres jaunes pour permettre d'obtenir du cuir plus souple et à fleur plus fine

III-1.4.3.2- Dégraissage

Afin d'éliminer les matières grasses excédentaires, on ajoute à sec une solution de pétrole et une solution de "Sandozine" (émulgateur). En fin d'opération on procède à une évacuation et à un bon rinçage.

III-1.4.3.3- Picklage

Pour préparer convenablement les peaux en tripe au tannage on procède au picklage. Cette opération consiste en une acidification ramenant le pH au voisinage de 3 pour faciliter la pénétration des sels de chromes et permettre une meilleure répartition dans le tissu dermique.

III-1.4.3.4- Tannage

C'est l'opération fondamentale dans le procédé de traitement des peaux en cuir. Le tannage est un procédé de stabilisation de la protéine collagénique. Il résulte d'une réaction chimique entre les matières tannantes et les groupes réactifs du collagène. Cette réaction rend le cuir imputrescible et résistant à la dégradation par des mécanismes physiques ou biologiques : Le tannage confère les caractéristiques physiques au cuir (résistance, toucher, rigidité ou souplesse etc...)

Le tannage au chrome se réalise en foulon et dans le même bain que le picklage. Les matières tannantes sont, essentiellement, des sels basiques de chrome appelés "autobasifiants". On utilise le chrome sous deux formes :

1- Chrome acide : 2 % Chromosol B (26 % Cr_2O_3)

2- Autobasifiant : 4 % Bychrome A (après chaque addition on procède à une rotation de 1 h pour la première et 3h pour la seconde)

Le pH de ce bain doit être de 3,5 à 3,8. La vidange des foulons se fait périodiquement le matin vers 6 heures.

III-1.4.4- Atelier de Stain :

III-1.4.4.1- Finissage humide

Une fois tannées, les peaux sont étalées. Après 24 Heures d'étalement on enlève les tannins non liés et une certaine quantité d'eau :

C'est l'essorage. On effectue ensuite un triage suivant la qualité du cuir (nappe, basane, mouton chaussure et doublure). Une correction d'épaisseur est pratiquée par dérayage mécanique. Dans un bain chaud (55 à 60 °C), et après avoir réalisé une neutralisation du milieu à l'aide des sels basiques (formiate de sodium ou borax), on ajoute la teinture et les huiles de nourriture: c'est le retannage.

III-1-4-4-2- Finissage à sec

Au début on sèche le produit puis on le foulonne à sec, on le nettoie et égalise l'épaisseur par dérayage à sec.

III- 1.4.5- Atelier de finissage:

Dans cet atelier, la matière en cuir subit un étirement, un échantillonnage et une fixation de la teinte à travers un pigmentateur et passe dans un séchoir pour être enfin délivré au magasin de vente.

III-1.5- Produits chimiques:

Les produits chimiques utilisés au sein de l'ENIPEC et leur quantité sont résumés dans le tableau (5).

Les quantités utilisées annuellement en période de production maximale sont:

- 220 T/an de sulfure de sodium
- 220 T/an de chaux
- 90 T/an d'acides
- 290 T/an de chrome
- 140 T/an d'huile sulfonée
- 60 T/an de colorants
- 385 T/an de pétrole et solvant
- 40 T/an de polymère.
- 220 T/an de divers sels (NH_4 , Cl, NaCl, ect...)

II-1-6 La pollution engendrée par l'unité

II-1-6-1 Effluents liquides : Les eaux évacuées par chaque atelier ont une charge polluante caractéristique relative à la nature de l'opération et aux produits mis en oeuvre. Cette charge dépend de la maîtrise du calcul pour la détermination de la quantité optimale du produit à ajouter pour chaque opération. Elle est très variable au cours de la journée. A ces eaux viennent s'ajouter, les eaux usées domestiques.

II-1-6-2 Déchets solides.

Ils concernent les carcasses, les débris de laine et chairs, les déchets d'échantillonnage du cuir et les ordures ménagères.

Ils constituent, dans l'ensemble une masse qui peut atteindre les trois tonnes journalièrement.

Les déchets d'échantillonnage chrome et végétal sont récupérés et expédiés à l'unité SYNDERM de AIN DEFLA en vue de leur valorisation,

Désignation des produits	Produits utilisés	Consommation en kg/tonne de peaux
Trempe	anti-septique KMN Mouillant sondozine	0,53 1,9
Enchaucenage	sulfure de sodium Chaux	58,3 83,3
Pelannage	Sulfure de sodium Chaux	640 906,7
Déchaulage	Ammonitrate Mouillant bay nol D.	60 112,5
Confitage	Oropon (ON ₂)	0,45
Dégraissage	Pétrole Mouillant BAY NOLD.	300 28,5
Pickelage	Chlorure de sodium Acide formique Acide sulfurique	150 6 10,5

Tableau (5): Produits chimiques utilisés dans la mégisserie de Rouiba .

source: ENIPEC .

Tableau(5) suite

Désignation	Produits utilisés	consommation
Tannage	Sulfate de chrome Chronitome MS Anti-septique KM 11.	45,0 178,3 3,75
Lavage	Sandozine NIL	0,79
Retannage	Chromitan MS Rellasan G.F	40 20
Neutralisation	Formiate de sodium Bicarbonate de sodium	10 15
Retannage	Tannigan PR Adurin MT	40 30
Nourriture	Olinoi 85 Olinoi DL Pelason GF Acide formique	60 30 10 15
Teinture	Ammoniaque Colorant anionique Acide formique Acide acétique Colorant basique Mimosa	25 80,5 15 20 5 20,25
Pigmentation	Pigment Caséine Cire Résine souple Résine medive Pénétrateur Toucher gras	30,83 0,17 8,17 23 19,9 6,7 4,8
Fixation	Laque WS	15,3

III-1.6.3- Pollution atmosphérique

L'Industrie du cuir peut être l'origine de pollution par des poussières et des substances malodorantes. Si des mesures de lutte ont lieu même partiellement par l'installation des dépoussiéreurs au niveau du stain (foulonnage à sec) il n'en est pas de même pour les substances malodorantes (vapeur des pigments lors du pistolestage, odem des bains de tannage et retannage etc...).

III-2- L'eau dans l'unité:

III-2-1 Alimentation en eau

L'Unité est alimentée d'une part par le réseau communal d'alimentation en eau potable, d'autre part par un puits de débit moins important se trouvant au niveau de l'unité. Le débit journalier est d'environ 1100 m³.

III-2.2- Le réseau d'assainissement

L'Evacuation des eaux résiduaires se fait par un système d'égout unitaire. Actuellement, elles rejoignent les autres effluents en passant par le by-pass, de l'ouvrage de traitement abandonné.

III-3- Le Milieu récepteur

Les eaux résiduaires de la tannerie - mégisserie de Rouiba sont chargées des matières biodégradables ou non biodégradables et des polluants chimiques toxiques tels que les composés du chrome et les sulfures. Ces eaux sont évacuées dans l'Oued de Réghaïa, réceptacle de tous les effluents urbains et industriels de cette région de la Wilaya de Boumerdès qui s'étend sur environ 855 hectares.

Cet Oued se diversifie ensuite dans le lac naturel de Réghaïa qui connaît une accumulation graduelle de polluants de toutes sortes.

.../...

La civilisation industrielle, qui est apparue
au milieu du XIX^{ème} siècle, consomme à une
vitesse sans cesse croissante les ressources de
la biosphère et met en péril l'ensemble des
richesses naturelles . (F. Ramade)

Chapitre IV

UTILISATION DU CHROME ET DE SES COMPOSES

IV-1. Lechrome:

IV-1-1. Origine du chrome:

Le chrome fut découvert en 1797 par Vanquelin dans un minéral sibérien (crocoïte). Le terme "chrome" dérive du mot grec "khroma" qui signifie couleur. En effet beaucoup de combinaisons de cet élément se distinguent par leurs magnifiques coloris (18).

Le chrome ne se trouve dans la nature que sous forme de combinaisons. Sa teneur dans l'écorce terrestre peut atteindre $2.10^{-2}\%$ en masse. La chromite, le minéral le plus important, est un minéral assez répandu dans le globe sous forme des dépôts irréguliers inclus dans les olivines ou des serpentines.

Dans ce minéral le chrome est pratiquement toujours associé au fer sous forme de chromite de fer $FeCr_2O_4$ (double oxyde de fer $FeO.Cr_2O_3$); mais peut être également associé au magnésium sous forme de chromite de magnésium ($MgCrO_4$). (19)

La préparation du chrome en quantités plus importantes débuta par la fabrication des bichromates alcalins, obtenus par fusion de la chromite. Ils furent surtout utilisés à la fabrication des couleurs minérales, mais ils sont de plus en plus remplacés par d'autres colorants plus intenses et de toxicité réduite (20).

IV-1-2. Propriétés physico-chimiques du chrome:

Le chrome est un métal blanc-grisâtre, dur, susceptible de polissage. Son système cristallin est cubique, sa masse atomique est de 52,01g, sa densité est de 7,19 à 20°C; vers 2000°C il brûle dans l'oxygène en donnant du Cr_2O_3 vert. A la température ordinaire le chrome n'est pas altéré par l'air humide et résiste à de nombreux agents chimiques. Il absorbe l'hydrogène et à froid il n'est attaqué que superficiellement par le fluor. A 700°C il est attaqué rapidement par la vapeur de soufre et l'hydrogène sulfuré; à 1200°C il y a formation de sulfure de chrome (19).

Les degrés d'oxydation les stables sont le chrome(III) et le Cr(VI). Le passage de l'un à l'autre peut se faire par oxydants forts tels que permanganate ou persulfate. Les sulfites et les bisulfites sont les meilleurs réducteurs du chrome hexavalent.

IV-1.3- Production et consommation

La production mondiale de minerais de chrome dépasse les deux millions de tonnes par an. Les principaux pays producteurs classés par ordre d'importance sont : l'U.R.S.S., l'Afrique du Sud, l'Albanie, la Turquie, les Philippines et la Rhodésie.

A l'exception de l'U.R.S.S., les principaux pays producteurs de minerais de chrome n'en consomment qu'une faible proportion et de ce fait exportent la majeure partie de leur production vers les pays consommateurs qui sont généralement les plus industrialisés.

Les grands domaines d'application des minerais du chrome sont :

- l'industrie métallurgique (obtention du ferrochrome) 62 % .
- l'industrie des pièces réfractaires 22 % .
- l'industrie chimique 16 % (21) .

IV-2- Utilisation du chrome et de ses composés

Le chrome présente un grand nombre de combinaisons qui ont un éventail très large d'application dans les industries les plus diverses.

Les combinaisons du chrome sont subdivisées en deux grands groupes :

a) Les combinaisons du chrome trivalent :

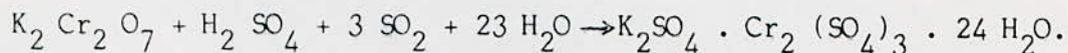
Une grande partie des combinaisons du chrome est utilisée sous sa forme trivalente. Ces combinaisons sont obtenues aujourd'hui presque exclusivement par réductions des chromates alcalins ou de l'acide chromique (H_2CrO_4).

D'après leurs comportements chimiques on distingue :

- Les solutions des sels trivalents facilement solubles (par exemple sulfate chromique).
- Les combinaisons insolubles dans l'eau dont la plus importante est l'oxyde du chrome trivalent (Cr_2O_3).

.../...

. L'alun de chrome $K_2 SO_4 \cdot Cr_2 (SO_4)_3 \cdot 24 H_2O$ obtenu selon la réaction suivante :



C'est la combinaison du chrome trivalent la plus ancienne et qui ait acquis une importance technique particulière.

. Sulfate de chrome trivalent : le sulfate du chrome trivalent anhydre $Cr_2 (SO_4)_3$ est soluble dans l'eau et l'acide. Il forme avec l'eau une gamme de composés complexes colorés en violet ou en vert.

Lors de l'addition d'alcali aux solutions de sulfate de chrome trivalent, l'eau coordonnée dans le complexe est remplacée par des groupes hydroxyles et ils se forment des sulfates de chrome basiques, intéressants par leurs applications comme agents tannants.

b) Les combinaisons du chrome hexavalent.

Toutes les formes hexavalentes du chrome dérive principalement d'un acide chromique instable ($H_2 CrO_4$). La combinaison industrielle la plus importante est le bichromate de sodium qui représente le point de départ de toutes les autres combinaisons du chrome hexavalent. Les chromates alcalins sont utilisés comme matière de base pour la fabrication des chromates métalliques difficilement solubles, tels que le chromate de zinc ($Zn Cr O_4$) et le chromate de plomb ($Pb Cr O_4$); ils sont obtenus par double décomposition avec les sels métalliques correspondants. (22)

IV-3 Utilisation du chrome dans la tannerie

Le tannage est un procédé de stabilisation de la protéine collogénique. Il vise à faire absorber par la peau une quantité définie de matière tannante et de l'y fixer, suite à une réaction chimique entre les tannins et les groupes réactifs du collagène. Cette réaction donne un collagénate qui confère au cuir ses propriétés caractéristiques.

Selon la nature des matières tannantes on distingue:

- Les matières tannantes minérales.
- Les matières tannantes végétales.
- Les matières tannantes organiques, autres que les tannins végétaux.

IV-3-1. Tannage minéral:

Le tannage minéral utilise comme matière tannante les sels métalliques. Les métaux qui ont un pouvoir tannant sont: le chrome, l'aluminium, le fer, le cérium, le titane, le tungstène et le mercure. Les 4 premiers sont les plus importants pour des raisons économiques et de toxicité.

Actuellement, les plus fréquemment utilisés dans la fabrication des peausseries sont les sels de chrome III préparés par réduction du bichromate ou livrés sous forme de sulfate basique de chrome par l'industrie chimique:



Au paravant la réduction du bichromate de sodium s'effectuait principalement dans les tanneries et les mégisseries; mais les dangers que présente cette opération (réaction exothermique avec risque de projection d'acide) ont obligé les tanneurs à avoir recours à des sels de chrome commerciaux sous forme de poudre verte soluble dans l'eau et prête à l'emploi. Le tannage avec les sels de chrome est basé sur la propriété importante de celui-ci de former des ions complexes.

Les autres sels de chrome basique utilisés dans la mégisserie de Rouiba sont:

- Le sulfate de chrome basique réglé à une basicité d'environ 33 % Schorlemmer et contenant 26 % d'oxyde de chrome Cr_2O_3 .
- Le sulfate de chrome basique auto-basifiant réglé à une basicité d'environ 67 % Schorlemmer et contenant 21 % de Cr_2O_3 .

* La basicité Schorlemmer (X) est le pourcentage des valences du chrome total présent par rapport aux valences du chrome saturé de groupes "OH"

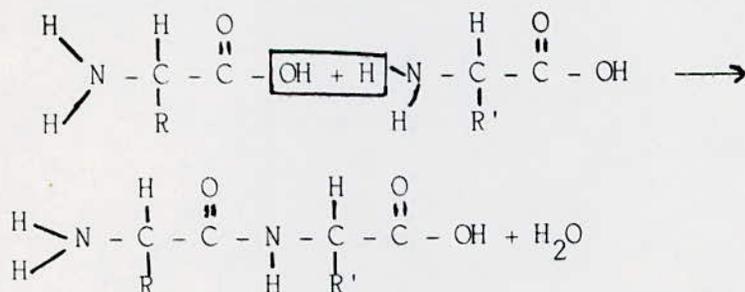
$$X = \% \text{ Schorlemmer} = \frac{100 \cdot \text{chrome en combinaison basique}}{\text{chrome total}} \quad (23).$$

En solution aqueuse, les sels de chrome subissent des phénomènes d'hydrolyse conduisant à la formation de complexe contenant des quantités variables de radicaux acides et basiques.

Le pouvoir tannant de ces solutions augmente avec la basicité. A cet état les sels de chrome ont une très forte affinité pour la peau et leurs particules sont de grandes tailles. L'acidification des peaux en tripe dans l'opération du picklage va donc empêcher la formation de composés hautement basiques qui se fixeraient sur les couches superficielles de la peau et provoquant un surtannage qui endommage la fleur et s'oppose à la pénétration ultérieure du tanin. Lorsque la pénétration est atteinte, on procède à une basification en ajoutant du carbonate de sodium. Il en résulte une augmentation de l'affinité et de la grandeur de particules de chrome qui se fixent sur la fibre de la peau. C'est pour cette raison qu'on utilise le sulfate de chrome à 33 % de basicité $\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$ ne comportant que 2 atomes de chrome au départ pour mieux favoriser la pénétration et la répartition du tannin dans toutes les fibres du collagène.

IV-3.2- Mécanisme du tannage (9)

Les fibres de collagène sont constituées par un ensemble d'acides aminés enchainés comme suit :



Les liqueurs employées en tannerie renferment des complexes formés autour de 2 à 3 atomes de chrome, pas plus. L'ion sulfate, réactif susceptible de complexer le chrome, conduit à la formation d'un cycle hexagonal stable affectant deux atomes de chrome.

.../...

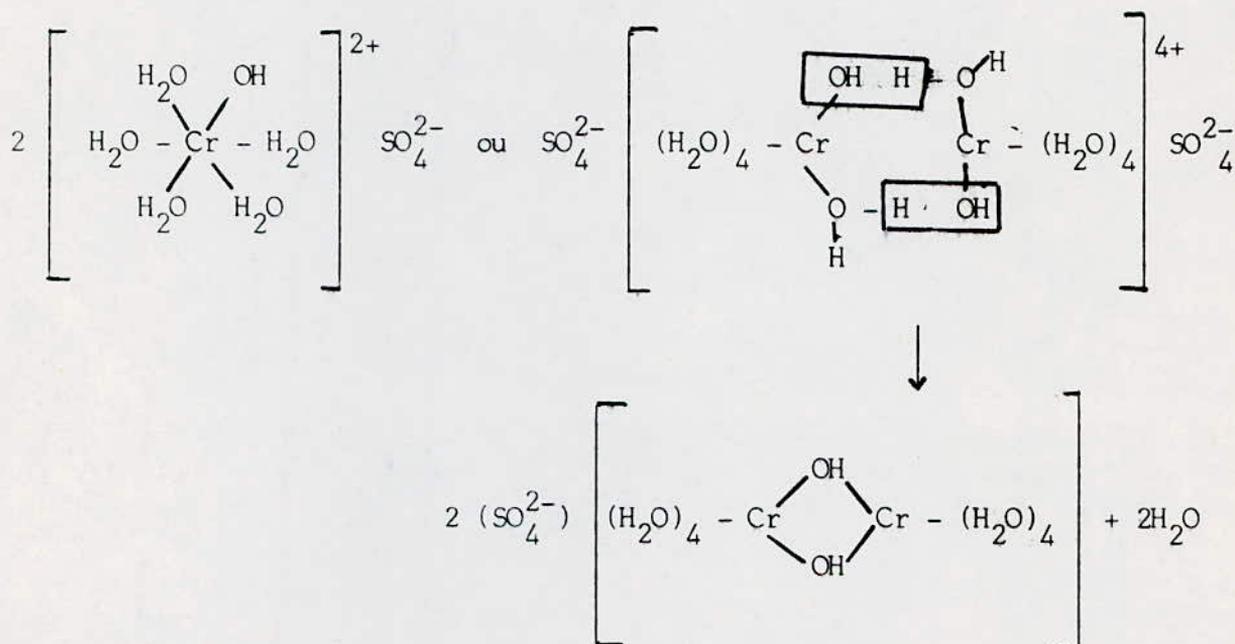
Au cours du temps, la conformation des complexes évolue par pontage de différentes formes entre le chrome et les groupements hydroxyle.

Deux types de ces liaisons sont possibles, correspondant à deux réactions différentes : l'olation (olification) et l'oxolation.

* OLATION

En solution aqueuse, le sulfate de chrome subit une olification.

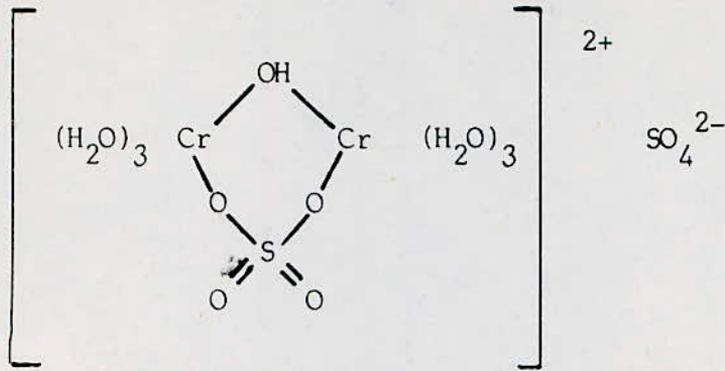
Deux molécules de celui-ci, comportant des groupes aquo (H_2O), s'unissent par l'intermédiaire des groupes OH en éliminant 2 molécules d'eau.



Un groupement hydroxyle est relié à deux atomes de chrome par covalence d'une part et par coordination d'autre part. Il se produit une augmentation de la taille des particules. Si la réaction se poursuit ces particules deviennent insolubles.

L'incorporation d'un groupe sulfate (SO_4^{2-}) dans le complexe lui permet d'acquies une meilleur stabilité. Ce groupe a une plus grande tendance que le groupe aquo à former des complexes.

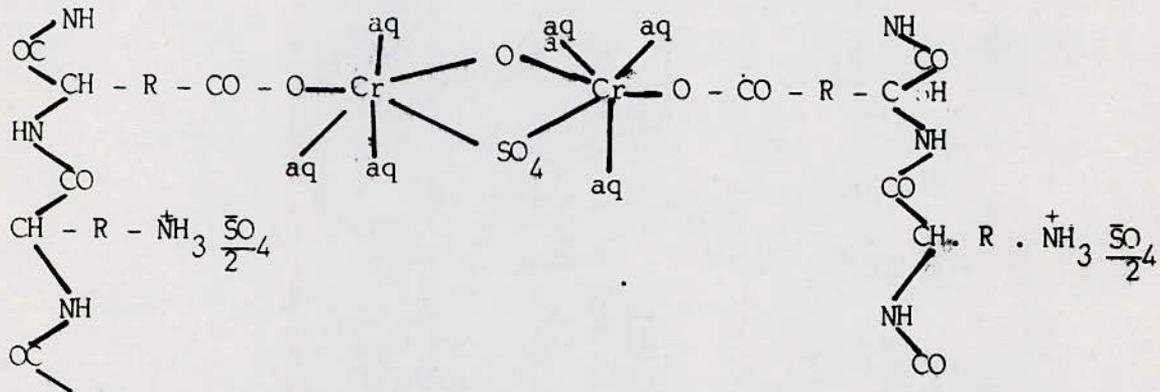
.../...



Cette forme du sel complexe basique est l'élément tannant actif proprement dit des solutions de sulfates de chrome.

FIGURE 4

Liaison primaire d'un complexe de chrome à 33° Schorlemmer avec la collagène (réticulation) (23).

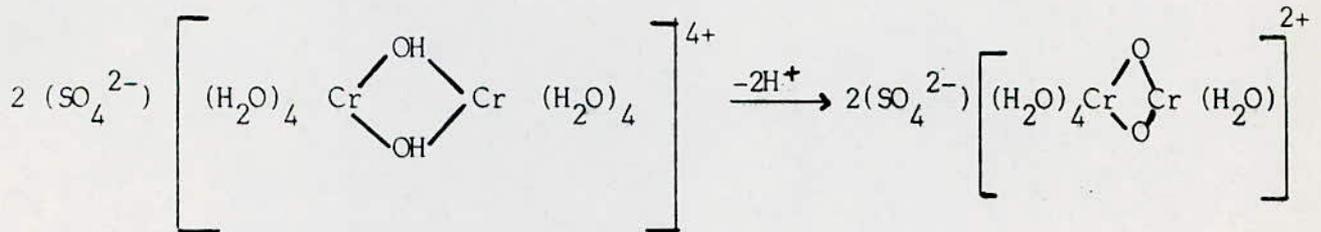


aq = H₂ O.

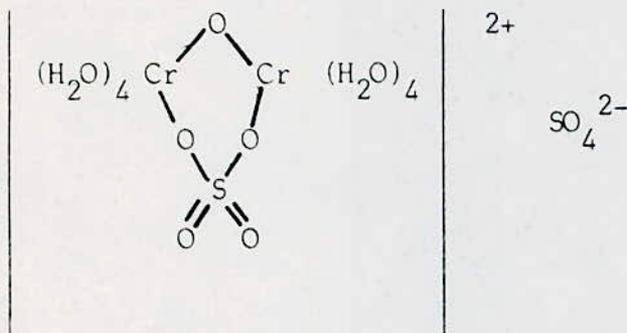
* OXOLATION

Au cours du temps, le complexe olifié libère de l'acidité et les liaisons de coordination oxygène - chrome se transforment en liaisons covalentes et la charge électrique du complexe est changée.

Suite à la réaction suivante :



Il se forme donc un complexe oxique (pont oxo).



Au début du tannage, ce composé se lie aux groupes carboxyliques libre du collagène (voir Fig. 4). Cette liaison très stable explique la résistance du cuir.

L'acide libéré est fixé par les groupes amino des deux chaînes latérales basiques voisines.

Une basification avec des sels de chromes auto-basifiants (basicité 67 % Schorlemmer) permet le grossissement des particules de tanin au chrome et par là une meilleure fixation de celui-ci.

.../...

IV- 4- Autres applications du chrome et de ses composés

Il existe un grand nombre de combinaisons du chrome, ces composés ayant un éventail très large dans les industries les plus diverses :

a- Industrie Chimique :

Les composés du chrome hexavalent ; pour l'exécution de réactions d'oxydation en chimie organique et dans la préparation des catalyseurs.

b- Industrie des couleurs et laques :

La couleur pour laques et enduit ainsi que dans l'industrie du ciment et des céramiques est basé sur la teinte verte d'oxyde de chrome.

c- Industrie des films et photographie :

Les bichromates d'ammonium et de potassium sont les plus impliqués.

d- Industrie galvanique et électrique :

Acide chromique: pour le chromage des métaux, comme protection contre l'agression chimiques et revêtement électrolytique sur métaux.

e- Industrie du bois :

Pour la protection du bois contre les champignons et les insectes on emploie les basilites et autres mélanges contenant du chrome.

f- Protection contre la corrosion :

Dans la bichromatation des métaux légers et l'utilisation de sels contenant du bichromate dans la réfrigération et dans les radiateurs d'auto.

g- Industrie des métaux :

Les bichromates pour la fabrication de décapants métalliques. L'oxyde de chrome pour l'obtention de polis parfait.

.../...

h- Industrie métallurgique :

Pour la fabrication de chrome-métal par oxydation du chrome III et H_2CrO_4 .

i- Industrie textile :

Pour l'apprêt et la teinture des tissus ainsi que comme agents de protection pour les fibres.

j- Industrie des allumettes :

Addition de bichromates aux mélanges combustibles.

IV - 5- Effets toxiques du chrome

Les problèmes liés à la nuisance et à la tolérance du chrome sont assez complexes. Les sels de chrome trivalent sont beaucoup moins toxiques que ceux du chrome hexavalent ; sans oublier toutefois que le chrome trivalent peut être oxydé en chrome hexavalent et, inversement, ce dernier peut être également réduit au chrome trivalent aussi bien dans le milieu naturel que dans l'organisme (24).

Le chrome hexavalent peu réactif avec les protéines est doué d'une grande mobilité grâce à sa capacité de diffusion à travers de membranes biologiques, contrairement à l'ion trivalent.

Il peut inhiber la chaîne de réaction de la respiration. Il est également susceptible d'agir comme agent mutagène (24).

La toxicité du chrome se traduit par les effets suivants :

IV - 5.1- Effets sur les organismes inférieurs

D'après "Water quality criteria" la toxicité du chrome vis-à-vis des bactéries est contrôlée par plusieurs facteurs : La valeur du chrome, le type d'organisme, la qualité de matière organique présente et la teneur en oxygène dissous.

D'une manière générale, les bactéries résistent relativement bien aux sels de chrome ; l'ion chromate est généralement plus toxique que l'ion chromique dans les conditions d'anaérobiose et inversement dans les conditions d'aérobiose. (21)

Pour une concentration inférieure à 40 mg/l , les sels chromiques ne sont plus toxiques à l'égard des bactéries et d'autres organismes inférieurs.

Le seuil de toxicité est de 4 mg/l pour les algues du genres

Pour les petits crustacés du genre Daphnia (crustacé consommé par les poissons).

Ce seuil peut s'élever jusqu'à 42 mg/l , alors qu'il est de 0,32 mg/l en chromate de sodium et de 0,7 mg/l en bichromate de potassium (5).

Le fonctionnement des stations d'épuration des eaux usées peut être perturbé par la présence de sels chromiques. Ceux-ci peuvent altérer les processus d'épuration biologique en ralentissant, voire supprimant l'activité des enzymes secretées par les bactéries pour la biodégradation des matières organiques ; ce qui prive ces bactéries d'éléments nutritifs indispensables à leur croissance et entraîne par là la suppression de leur pouvoir épurateur.

D'après l'étude de MONK (5) des effets des eaux résiduaires d'un atelier de chromage sur "Bactérium aérogènes" considéré comme le représentant les bactéries participant à l'épuration biologique des eaux résiduaires, à partir des concentration de 100 mg/l de Cr_2O_3 les cultures se sont montrées pratiquement stériles au bout de 4 heures.

Les processus de fermentation anaérobie sont également inhibés par la présence d'une certaine concentration du chrome à qui pose des problèmes pour la digestion ou la stabilisation des matières organiques lors des traitements des boues résiduaires.

.../...

IV- 5.2- Effets sur les poissons

D'après "Water Quality Criteria" (21) les poissons sembleraient plus résistants que les autres espèces aquatiques aux sels de chrome.

Dans l'ensemble, les tests biologiques montrent le chrome hexavalement comme étant plus toxique pour les poissons que le chrome trivalent. Cet avis est cependant contesté par bon nombre d'auteurs qui, dans leurs études expérimentales, ont constaté que le chrome trivalent pouvait être la forme la plus toxique pour les poissons.

Cet élément a tendance à s'accumuler principalement dans le foie et les reins des organismes intoxiqués (21).

IV- 5.3- Effets sur les végétaux

L'action toxique des sels chromiques sur les végétaux se manifeste par un dépérissement général de toutes les parties du végétal, et par une destruction graduelle de l'appareil chlorofilien.

Les sels de chrome trivalent sont toutefois infiniment moins toxiques que les sels d'acide chromique.

Des essais de culture en sable, avec des doses croissantes en $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ont montré que l'avoine, le seigle, le blé et le maïs n'ont été affectés qu'à partir de 100 mg du chrome. Des doses inférieures (1 mg/l de Cr) ont eu le plus souvent une action favorable sur le rendement.

Des doses de 0,1 mg de chrome ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) ont provoqué de fortes détériorations sur ces mêmes végétaux (5). La concentration en chrome hexavalent nécessaire pour réduire la photosynthèse de 50 % en quatre jours est estimée être de 5 mg/l.

.../...

IV- 5.4- Effets sur l'homme

Le plus important effet toxique du Cr hexavalent sur l'homme se manifeste par l'attaque des voies respiratoires (ulcération de la muqueuse nasale, perforation de la muqueuse nasale, perforation du septum nasal, cancer des voies pulmonaires) et de la peau (21). On considère le chrome trivalent comme étant moins dangereux, son effet principal étant une forme de dermatite de contact chez les sujets sensibilisés au chrome.

L'ingestion de chrome trivalent, même en concentration relativement élevée, a peu d'effet sur l'appareil digestif de l'homme, mais peut provoquer une accumulation significative du chrome dans les tissus. Par contre, l'ingestion de composés de chrome hexavalement peut provoquer une importante irritation de tube gastro-intestinal se traduisant par de fortes douleurs épigastriques, des nausées, des vomissements, une importante diarrhée et des hémorragies. Un collapsus circulatoire, une perte de connaissance et la mort peuvent résulter quand les doses sont importantes (21).

Les cas d'intoxication au chrome, sont cependant rarement dûs à l'ingestion d'eau, de boisson contaminée ou d'aliment contaminé mais plutôt à l'absorption accidentelle de composés chromés.

Il vaut mieux prévenir que guérir .
(proverbe)

Chapitre V

**REDUCTION DE LA TOXICITE DES
REJETS DES TANNERIES PAR
TRAITEMENTS PRELIMINAIRES**

V -1 Récupération et recyclage des bains de tannage :

Le caractère plus ou moins toxique, la hausse des prix et les difficultés d'approvisionnement du chrome imposèrent ces dernières années de par le monde un traitement de récupération et de recyclage des bains de tannage (25). Ces derniers étant généralement très mal épuisés, l'investissement nécessaire au traitement sera largement composé par le taux de récupération.

Il s'agit ici d'un cas où le contexte économique se superpose à l'environnement.

V -1-1 Récupération :

La méthode la plus couramment utilisée est la précipitation chimique.

Le produit final récupéré (sulfate basique de chrome) doit subir des tests pour déterminer son aptitude au tannage et la qualité du cuir obtenu. Selon le caractère à conférer au sel de chrome on peut employer comme agent précipitant la soude, la chaux, l'ammoniaque, les carbonates ou bicarbonates.

Le procédé consiste donc à la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qui doit être à nouveau solubilisé à l'état de sulfate afin de retrouver ses propriétés tannantes. Les quantités de H_2SO_4 utilisé pour cette réaction dépendent de la basicité désirée, exemple :



Basicité = 33° SCH

Avant sa solubilisation l'hydroxyde de chrome est déshydraté par filtration. Le gâteau obtenu doit être lavé à l'eau afin d'éliminer en majeure partie les sels autres que l'hydroxyde formé lors de la précipitation (12).

V -1-2 Recyclage des bains de tannage :

La deuxième possibilité de prévention de la pollution par le chrome consiste dans la récupération de l'intégralité du bain résiduaire de tannage et sa réutilisation sans autre traitement qu'une filtration des déchets solides et un réajustement du volume et de la concentration des réactifs , voir figure(5).

Cependant dans le cas de ces recyclages directs il faut porter une attention particulière à certains phénomènes qui résultent de l'utilisation à plusieurs reprises du même bain .

En effet, ces bains réutilisés contiennent toujours des éléments qui proviennent des opérations antérieures et qui s'enrichissent au fur et à mesure que le recyclage est opéré . Ainsi ces bains sont en général beaucoup plus complexes que le bain initial et nécessite un contrôle régulier sur le vieillissement et le changement des caractères physique (taille, poids, etc...) du sel de chrome ainsi quel'enrichissement des chlorures, du sodium et autres éléments.

Enfin le nombre de cycle qui garantira toujours la qualité requise au produit traité et au delà du quel un recyclage n'est plus souhaitable ne peut être déterminer que par expérimentation sur pilote ou dans le foulon lui même .

V -2 Désulfuration :

Si l'étude de la récupération du chrome était beaucoup plus basée sur le coté financier que sur le coté toxicité et préservation de l'environnement, il n'en est pas de même dans le cas des sulfures qui représentent la partie la plus toxique des effluents des tanneries-mégisseries .

Ces effluents toxiques sont localisés essentiellement au niveau de

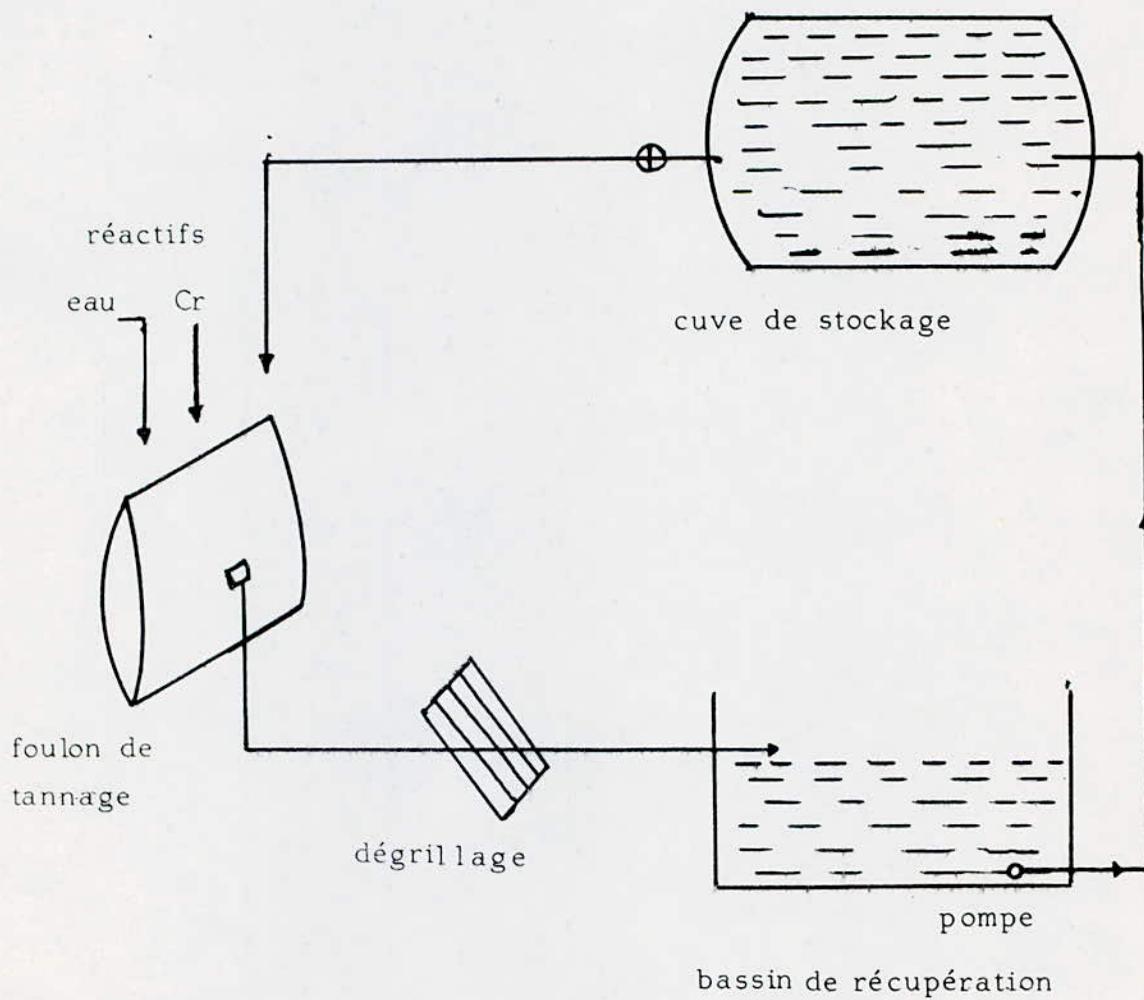


Fig (5) Schéma d'installation pour le recyclage direct des bains de tannage.

l'opération de pelanage et c'est donc à ce stade qu'il convient d'intervenir .

En pratique, la désulfuration des rejets de pelains est effectuée surtout par oxydation catalytique des sulfures (comme catalyseur on peut utiliser divers cations métalliques)(12) .

Dans ce cas la désulfuration est accomplie dans des bassains d'oxydation et est complétée en 6 à 7 heures .

Dans certains cas on utilise l'oxydation à l'aide du gaz de fumées qui par leur teneur en CO_2 acidifie le milieu et libère le gaz H_2S .

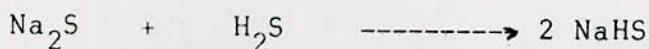
Ce dernier réagit avec l'anhydride sulfureux SO_2 , contenue dans les gaz de fumée pour donner le soufre élémentaire (26) .

Il existe cependant d'autres procédés qui permettent la récupération et le recyclage du soufre . Un tel procédé consiste en l'acidification du pelain résiduaire en récipient étanche afin de libérer H_2S voir fig(6).



Puis l'hydrogène sulfuré est mis en contact avec un produit alcalin dans une colonne d'absorbtion .

On obtient alors une solution de sulfure de sodium prête à l'emploi .



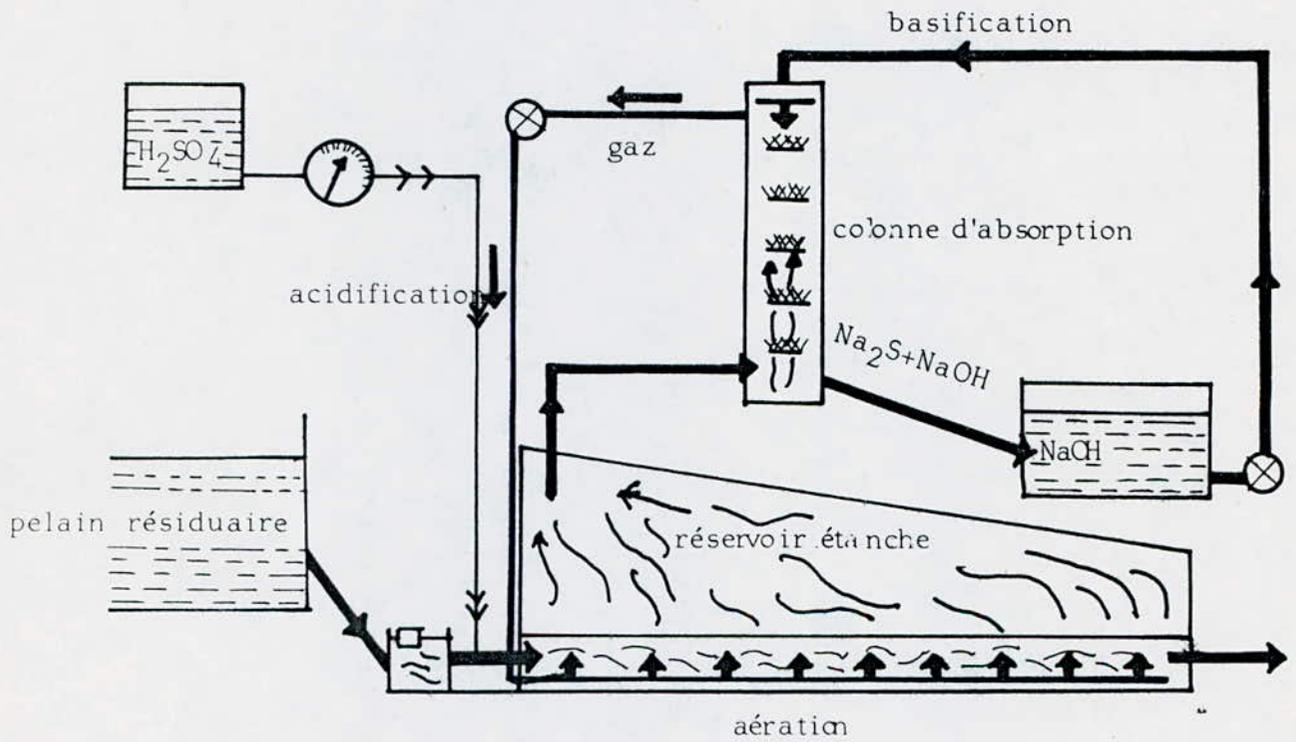


Fig 6 - Vue schématique d'une installation industrielle de récupération des sulfures par stripping de H_2S (7) .

Chapitre VI

METHODOLOGIE D'ANALYSE

VI-1 - Prélèvements et échantillonnage:

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

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

La détermination de la pollution des effluents des tanneries n'est pas aussi facile vu le nombre d'opération dans le procédé de fabrication et la diversité des produits chimiques utilisés et qui peuvent causer de nombreux effets de perturbation.

Pour que nos résultats d'analyse seront valables on a veillé à ce que les conditions essentielles d'échantillonnage soient réalisées à savoir la représentativité et l'inhibition d'altération entre le moment de prélèvement de l'échantillon et son analyse. On a ainsi procédé de manière à diminuer les risques de précipitation, d'adsorption, de contamination, de concentration, d'évaporation ou de dissolution. On a également jugé important de prélever des échantillons à des heures judicieusement réparties afin d'avoir des prélèvements correspondants à une composition moyenne de l'effluent. On a même fait des prélèvements à des intervalles de temps égales au cours d'une journée pour obtenir un échantillon estimé plus représentatif.

Par ailleurs; la localisation des points de prélèvement nécessite une connaissance approfondie des installations de l'unité d'une part et de la nature du traitement à effectuer plus tard, d'autre part. Les points de prélèvement choisis se situent au niveau du:

-Point A : juste à la sortie de l'atelier du travail de rivière.

-Point B : juste à la sortie de l'atelier du tannage et retannage.

-Point C : juste à l'entrée du collecteur principale .

Les points de prélèvements sont indiqués sur la figure (7).

VI-2 CRITERES OU PARAMETRES ANALYTIQUES.

Pour déterminer et quantifier la charge polluante des eaux résiduaires de la tannerie-mégisserie de Rouiba , nous avons suivi le programme d'analyse , qui prend en considération les compositions des eaux usées industrielles, donné par ECKENFELDER et qui tient compte des paramètres suivants: (27)

-La couleur.

-La température.

-Le PH.

-L'alcalinité.

-Les chlorures.

-Les matières en suspension.

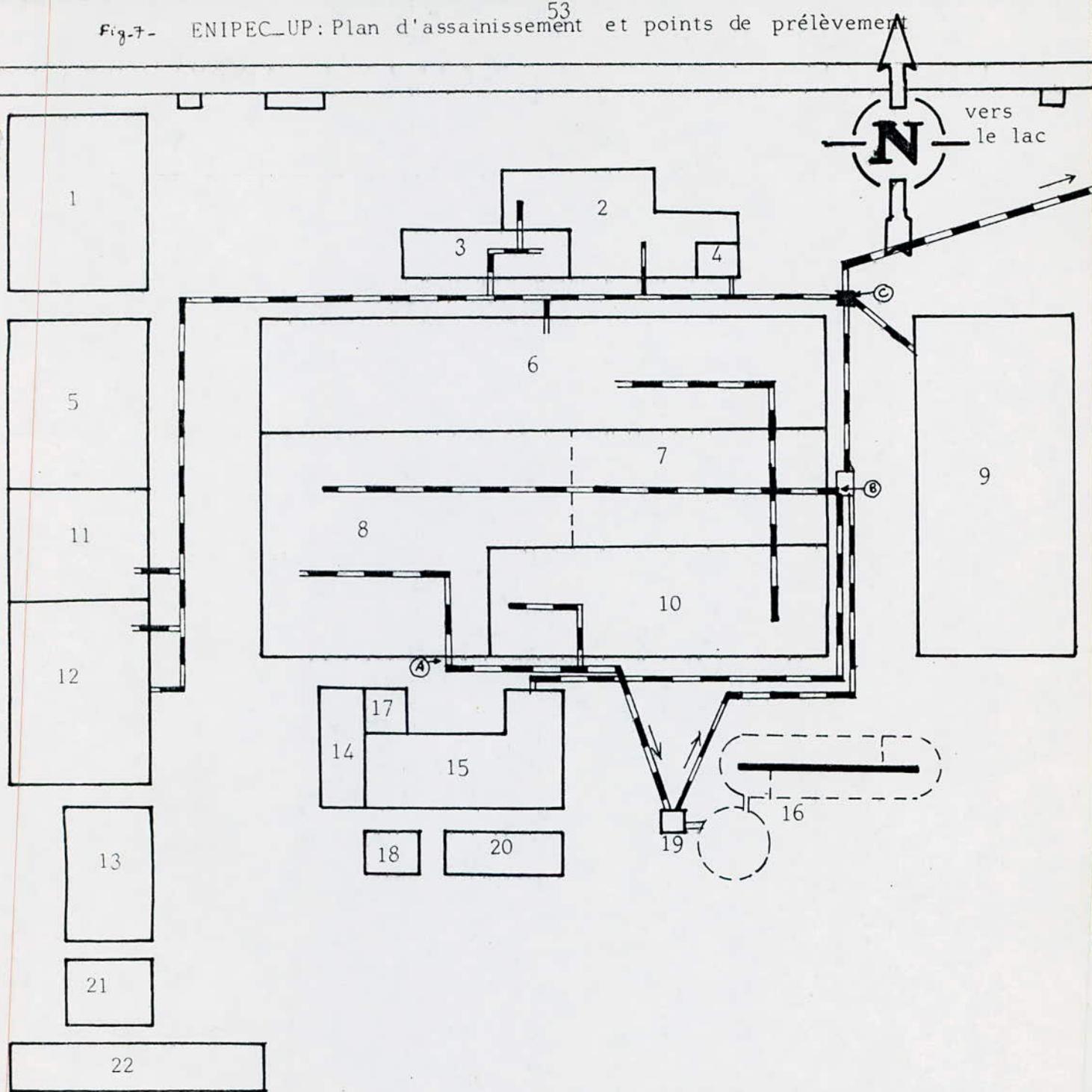
-Les matières volatiles en suspension.

-Les matières totales en suspension.

-Les matières décantables.

-La conductivité.

-L'oxydabilité au $K MnO_4$.



- 1-Magasin de vente.
- 2-Direction.
- 3-Réfectoire.
- 4-Laboratoire.
- 5-Magasin de stockage.
- 6-Atelier de finissage.
- 7-Atelier de tannage.
- 8-Atelier de rivière.
- 9-Atelier de fourrure.
- 10-Stain.

- 11-Magasin: produits chimiques
- 12-Magasin: matières premières
- 13-Conserverie des peaux.
- 14-Vestières-toilettes.
- 15-Atelier de maintenance.
- 16-Station d'épuration,
- 17-Centre médical.
- 18-Station de pompage.
- 19-Bache.
- 20-Hangar.

- 21-Section.
- 22-Brux de l'unit

 voie ferrée

 Réseau d'assainissement

- La D C O.
- La D B O₅.
- L'azote total.
- L'azote ammoniacal.
- Les huiles et graisses.
- Les sulfures.
- Le chrome.

VI 2-1 .La couleur: Elle est variable au cours du temps. Elle est généralement plus foncée pendant les heures d'évacuation des bains (trempe, pelenage, tannage, teinture) et devient claire lors du rinçage (phénomène de dilution). Les eaux de rivières sont de couleur rouge-brûnâtre. Les eaux sortantes de l'atelier de tannage sont de couleur bleu verdâtres et les eaux collectées sont la plus part du temps influencées par ces dernières. (28)

VI2-2 .L'odeur: Elle est désagréable et est due essentiellement à la présence dans l'eau de substances relativement volatiles. Ces substances peuvent être inorganiques comme le bioxyde de soufre ou le sulfure d'hydrogène ou organique comme le pétrole, les esters, les aldéhydes, les dérivées aromatiques et des composés plus ou moins identifiés résultants de la décomposition de la matière animale ou végétale. (28)

VI2-3 .La température: Il est important de connaître la température de l'eau à analyser avec une bonne précision; en effet celle-ci joue un rôle dans la solubilité des sels et surtout des gaz, dans la dissociation des sels dissous donc sur la conductivité électrique, dans

la détermination du PH et dans le développement des microorganismes.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau varie inversement avec la température. Un état de fermentation est favorisé quand la température croît. (28)

Puisque les variations importantes de température affectent tous les processus biologiques où la température optimale d'activité se situe entre 25° et 30°; la mesure a été faite in situ.

VI-2-4 .pH: Le pH montre le degré d'activité d'une eau usée. Il décrit le caractère agressif ou incrustant de cette eau.

Un pH inférieur à 7 peut conduire à la corrosion des matériaux de canalisation. Un pH plus élevé peut mener à des dépôts incrustants dans les réseaux d'évacuation.

Les mesures du pH ont été faites, juste en arrivant au laboratoire, à l'aide d'un pH-mètre électronique étalonné.

VI-2-5 . Alcalinité: L'alcalinité d'une eau correspond à la présence des hydrogènocarbonates, carbonates et hydroxydes alcalins et alcalinoterreux. (29)

Les eaux résiduelles qu'on a analysé sont troubles et colorées d'où l'appréciation difficile du virage de l'indicateur par la méthode volumétrique. De ce fait on a opté pour la méthode potentiométrique jugée plus exacte. Il convient d'éviter l'agitation et le contact avec l'air de l'échantillon lors du transport et la conservation (dissolution ou évaporation du CO₂)

VI-2-6 .Conductivité: La conductivité électrique d'une eau varie en fonction de la température et elle est étroitement liée à la concentration des substances dissoutes et à leurs nature. Cette mesure permet

d'évaluer la salinité totale(30).

VI-2-7 .Chlorures:Leur inconvenient est la saveur désagréable qu'ils communiquent à l'eau surtout lorsqu'il s'agit du chlorure de sodium. A partir d'une teneur de 50mg/l les chlorures sont susceptibles d'amener une corrosion dans les conduites d'évacuation et les ouvrages de traitement notamment pour les éléments en acier inoxydable (30).

Pour l'usage agricole,des teneurs élevées en chlorures peuvent représenter un facteur limitant pour certaines plantes.

Une concentration élevée peut affecter certaines analyses (cas de la DCO et de la DBO₅ par exemple).

Dans le cas du recyclage des eaux usées les chlorures de sodium échappent au traitement et il se produira un enrichissement de l'eau qui limite sa réutilisation .

VI-2-8 .Demande chimique en oxygène(D C O)

La demande chimique en oxygène est la quantité d'oxygène consommée par les matières chimiquement oxydables.Elle est exprimée en mg par litre d'échantillon.Cette détermination est effectuée par attaque oxydante brutale et énergétique.L'excès de l'oxydant est dosé en retour.

La DCO est une mesure précieuse car elle est insensible aux présences de toxiques et elle est reproductible pour l'évaluation des réducteurs minéraux ou organiques.Bien que presque la totalité des matières organiques ,qu'elles soient ou pas biodégradables,contenues dans les eaux naturelles ou usées sont mesurées par la DCO;il existe des matières organiques difficilement oxydables qui nécessitent l'ajout d'un catalyseur $Ag_2(SO_4)$ (30).

VI-2-9 .Demande biochimique en oxygène(D B O₅).

La demande biochimique en oxygène est un test qui vise à déterminer la quantité de matières organiques biodégradables en mesurant la quantité d'oxygène consommée par les divers microorganismes vivants responsables de la métabolisation des matières organiques présentes dans l'eau usée ,pendant une certaine durée. (27)

Par convention, la DBO est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation (DBO₅). Cette mesure a été faite par la technique respirométrique.

VI-2-10 .Oxydabilité au permanganate de potassium.

Ce paramètre regroupe toutes les substances capables d'être oxydées à la température d'ébullition, par le permanganate de potassium. Ce test permet d'apprécier la teneur en matières organiques en même temps que la présence d'autres substances réductrices.

Certaines matières organiques sont à l'origine de couleur et de mauvais goûts car elles favorisent le développement des microorganismes qui donnent des essences malodorantes en se fixant sur la parois de la canalisation .Une eau riche en matières organiques doit toujours être suspectée de contamination bactériologique ou chimique(9). Ce test est identique à celui de la DCO seulement l'oxydation est bien moins violente et n'est censée toucher que les réducteurs moyens.

VI-2-11 .Matières en suspension (M.E.S)

La présence dans l'eau de diverses substances solides constitue la période la plus importante et la plus apparente de la pollution .

Cette charge doit être éliminée pour éviter de nombreux inconvénients dont les principaux sont : obstruction de canalisation, abrasion des pompes ou d'organe de mesure, usure de matériels divers

La pollution due aux matières en suspension peut se manifester de 2 manières selon leur teneur en matières minérales et organiques :

- Un effet physique est mécanique dû à la suspension.
- Une action biochimique due à la partie organique qui nécessite de l'oxygène pour sa métabolisation. En effet, l'abondance des matières en suspension dans le milieu naturel en réduit la luminosité et, de ce fait, en baisse la productivité. Dans le même temps elle entraîne une chute de la quantité d'oxygène en freinant les réactions de photosynthèses qui contribuent à la réaération de l'eau. (17)

Ces mêmes matières en suspension affectent directement la vie aquatique en colmatant leurs branchies, elles peuvent conduire à l'esphyxie des poissons et en colmatant les zones de frai, elles affectent leur reproduction, etc...

VI- 2.12- Matières décantables

Le taux de matières sédimentables est exprimé en millilitres de boues par litre d'effluent pour une décantation de 2 heures. On place un litre de l'échantillon bien homogénéisé dans un cône gradué (cône d'Inhoff) et la valeur de boues est lue directement. Les matières non décantables sont celles qui restent dans le surnageant et vont donc être dirigées vers le procédé de traitement biologique ou chimique.

Les matières décantables ont un facteur commun avec les matières en suspension en ce qui concerne leur impact sur le milieu récepteur.

VI- 2.13- Matières volatiles en suspension (MVS)

Cette mesure permet d'apprécier grossièrement le poids des micro-organismes bien qu'il ne soit tenu compte que des matières organiques mortes et de synthèse. (31)

Comme il s'agit de l'évaluation la plus simple, elle est la plus utilisée.

VI- 2.14- Détermination des matières totales

Ce sont les matières déterminées par évaporation d'une eau brute tamisée, suivit par une calcination à $525 \pm 25 \text{ C}^\circ$ pendant 2 heures on obtient la fraction

minérales des matières totales dans la prise d'essai.

Par différenciation on obtient la fraction organique dans la prise d'essai

VI-2-15. Azote total .

L'action des différentes formes de l'azote vis-à-vis de l'environnement est très complexe. L'azote sous sa forme réduite (azote organique, azote ammoniacal) exige une demande en oxygène relativement importante pour son oxydation par voie biologique (4,7 mg d'oxygène pour un mg d'azote ammoniacal contre 2,6 mg d'oxygène pour un mg de carbone par exemple, pour la pollution carbonée biodégradable). La présence de tels composés se traduit donc par un appauvrissement de la teneur en oxygène dissous du milieu récepteur.

Des concentrations trop élevées en nitrates (NO_3^-) font courir à risque d'eutrophisation dans les lacs ou les d'eau à faible débit. De même la présence de nitrites (NO_2^-) dans les eaux d'alimentation humaine pose le problème de formation de nitrosamines, composés connus comme étant cancérigènes (32).

Le cycle de l'azote est synthétisé par une diversité de réactions biochimiques existant dans le milieu naturel. Le rejet dans ce même milieu des composés azotés implique leurs transformations et leurs réapparition dans ces milieux receptrices. Les principales formes de l'azote se trouvant dans le milieu naturel sont :

- Azote ammoniacal (NH_4^+).
- Azote total de Kjeldahl (organique + ammoniacal)
- Azote nitreux (NO_2^-).
- Azote nitrique (NO_3^-).

VI-2-16. Azote ammoniacal:

La présence de grandes quantités d'azote ammoniacal indique généralement une contamination récente par les matières organiques en décomposition. Une contamination bactériologique peut en résulter favorablement.

L'azote ammoniacal soit qu'il est sous sa forme ionisée (NH_4^+) ou non ionisée est assez souvent rencontré dans l'eau et traduit habituellement

un processus de dégradation incomplète de matière organique.
un processus de dégradation incomplète de matière organique.

L'ammoniaque contribue à la demande biochimique en oxygène : son oxydation en nitrites et nitrates peut développer les zones anaérobies et entraîner ainsi des goûts désagréables et provoque la corrosion des conduites.

La toxicité de l'ammoniaque est reconnue pour la forme nonionisée (milieu alcalin) dont la proportion dépend du PH et de la température (t en C°) et qui peut être calculer par la formule suivante :

$$\text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ \frac{1}{1 + 10^{(10-\text{pH}-0,03t)}} \quad (28)$$

L'action de l'azote vis à vis de l'environnement est très complexe. Elle résulte de l'appovrissement de la teneur en oxygène dissous du milieu récepteur.

Les sources d'azotes sont nombreuses dont les bains de picklage-pelannage sont la source principale de ce polluant au cours de la fabrication du cuir.

VI- 2.17- Huiles et graisses

Dans le travail des peaux de moutons, le dégraissage reste une opération très importante dont dépendent la qualité et l'aspect des peuseries-obtenues.

Le dégraissage des peaux de moutons a lieu sous deux aspects :

- Aspect chimique : la solubilisation des graisses naturelles de la peau par action du solvant (pétrole) en phase aqueuse
- Aspect physique : l'accessibilité de ces graisses aux agents dégraissants.

Ces graisses sont localisés dans trois régions topographiques différents des peaux de moutons :

- Coté fleur, dans les glandes sébacées.
- Au sein de la couche médiane (le derme)
- Coté chair, dans les tissus sous cutané.

Si les matières grasses des couches externes sont relativement accessibles (action chimique ou mécanique), il n'en est pas de même pour celle situées

au niveau du derme, . Ces dernières sont débarrassés de la peau au stade du picklé.

Les cellules graisseuses sont entourées d'une membrane protoplasmique qui est détruite par l'hydrolyse acide du bain de piklage.

Une partie des lipides est alors solubilisée par le solvant.

Au cours de la plupart des opérations les dérivées des corps gras, interviennent surtout comme agent de surface. suivant les cas, ils seront anioniques (huiles et graisses sulfonées , sulfatées et sulfitées) ou cationiques et même amphotères et non ioniques. (9)

Ces huiles et graisses causent des nuisances pour le milieu récepteur : Elle peuvent former un film surnageant empêchant le brassage des eaux et réduisant la photosynthèse.

VI-2-18 Sulfures

Laprésence de sulfure dans les effluents de tannerie-mégisserie peut être détectée qualitativement au papier à l'acétate de plomb.

Pour le dosage quantitatif, la méthode au ferricyanure de potassium et par iodométrie sont les plus utilisées.

VI-2-19 Chrome

Comme cité au chapitre IV, le chrome trivalent présent dans les eaux de tannerie est peu toxique (beaucoup moins toxique que les sulfures par ex.). Toutefois son évaluation peut servir à déterminer le volume des boues ou à étudier la possibilité de sa récupération.

VI 2-20 Pollution biologique

Bien qu'il n'existe aucune norme microbiologique sur le rejet des effluents dans l'environnement, on a contacté les spécialistes des maladies infectieuses à l'Ecole Nationale de Vétérinaire à Alger. L'information requise est que la maladie dûe aux bacilles charbonneux est très rarement rencontrée en Algérie pour le cas d'ovin ; on dit que "le mouton algérien est refractaire au charbon". En effet cette maladie ne figure pas dans les fiches de maladies infectieuses et parasitaires pouvant affectés les ovins en Algérie, recommandées par le centre pédagogique agricole à Alger. (33)

Lorsque l'eau, après utilisation, est rendu
au milieu naturel, elle ne doit pas compro-
mètre les usages ultérieurs, tant publics que
privés, qui seront faits de celui-ci .

(charte Européenne de l'eau)

Chapitre VII

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATIONS

VII-1- Résultats d'analyse:

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de notre département et au laboratoire de chimie-tannerie à l'ENIDIM (Boumèrdes). Les résultats des analyses obtenues sont résumés dans les tableaux AI à CII, que nous reportons dans les pages qui suivent. Vu le nombre élevé des paramètres étudiés et pour ne pas trop charger les tableaux, nous avons jugé utile de présenter certains paramètres dans un tableau séparé.

Nous rappelons que les différents prélèvements proviennent des points suivants:

- Point A : à la sortie de la trempe.
- Point B : à la sortie de l'atelier de tannage.
- Point C : à l'amont du collecteur principal.

L'échantillon numéro 5 représente un échantillon moyen des eaux résiduaires prélevées au cours d'une journée (de 6^H30 à 16^H) avec des fractions aliquotes du rejet à l'instant considéré.

Ech paramètre	Unité*	1	2	3	4	5	Moyenne
		18-4-87 11 ^H 45	5-5-87 6 ^H 30	12-5-87 11 ^H	19-5-87 15 ^H 30	2-6-87 6 ^H 30-16 ^H	
Température	°C	19	17	19	18,5	17-20	
pH		11,23	10,99	11,57	9,72	11,16	
TAC	°F	37,9	33,5	85	36	106	59,5
Conductivité	ms/cm	9,05	11,5	17,37	10,87	15,68	12,93
Chrome	mg/l	0,0	0,002	0,0	0,01	1,4	
Sulfure	mg/l	13,6	0,18	21,6	9,2	19,7	12,8
Fer	mg/l	0,6	1,8	0,5	. 1	. 1	
Chlorures	mg/l	2194	4177	17768	3118	5396	6530
Huiles et graisses	mg/l	51,9	16,6	192,0	43,0	11,6	63,0
Azote <u>total</u> ammoniacal	mg de N/l	/	23,8	115,8	13	67,2	
		10,9	9	6,5	8,2	17,6	12,14
D C O	mg de O ₂ /l	1200	2407,3	3720	1380	3365	2414
D B O ₅	mg de O ₂ /l	410	660	/	410	610	522,5
D C O / D B O ₅	/	2,92	3,64	/	3,36	5,5	3,8
Oxydabilité au KMnO ₄	mg de O ₂ /l	90,8	145	120	32	92,3	96

Tableau A1 : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements au niveau du point A .

Ech Paramètre	unité	1	2	3	4	5	Moyenne
		18-4-87 11 ^H ₄₅	5-5-87 6 ^H ₃₀	125-87 11 ^H	19-5-87 15 ^H ₃₀	2-6-87 6 ^H _{30-16^H}	
M ES	mg / l	1149	874	3268	774	1990	1611
M V S	mg / l	1564	1122	3488	652	2460	1857,2
M.T.S.	mg / l	5422	4187	12856	3240	11624	8545,8
Matières décantables	ml/l	25,6	0,8	56	1	48	26,2

Tableau A II : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements
au niveau du point A .

Ech Paramètre	Unité	1	2	3	4	5	Moyenne	
		18-4-87 11 ^H ₄₅	5-5-87 6 ^H ₃₀	12-5-87 11 ^H	19-5-87 15 ^H ₃₀	2-6-87 6 ^H ₃₀ -16 ^H		
Température	°C	22	22	24	20	21 - 24		
pH		9,98	3,54	8,45	6,22	6,78	--	
TAC	°F	39,7	0,0	30,0	18,3	19,6	2	
Conductivité	ms/cm	2,32	14	2,57	12,53	9,92	8,2	
Chrome	mg/l	118	1090	157	33	289	337,4	
Sulfure	mg/l	10,6	2,2	161	10,62	36,5	44,18	
Fer	mg/l	0,1	0,2	1,2	< 1	< 1	----	
Chlorure	mg/l	1006	4473	2923	2735	2251	2677	
Huiles et Graisses	mg/l	112,2	87,8	230,0	42,81	198,9	134,3	
Azote	Total	mg de	--	175,8	207,8	117	217,2	
	Ammoniacal	N/l	14,8	120	74	42	86,8	67,4
D C O	mg de O ₂ /l	1840	2322	2920	1450	6024	2911	
D B O ₅	mg de O ₂ /l	580	480	/	420	730	552,5	
D C O / D B O ₅	/	3,17	4,83	/	3,45	8,25	5	
Oxydabilité au KMnO ₄	mg de O ₂ /l	141,4	170	95	48	183	127,4	

Tableau B1 : Résultats des analyses effectuées sur des
prélèvements au niveau du point B .

Ech Paramètre	Unité	1	2	3	4	5	Moyenne
		18-4-87 11 ^H 45	5-5-87 6 ^H 30	12-5-87 11 ^H	19-5-87 15 ^H 30	2-6-87 6 ^H 30- 16 ^H	
M E S	mg/l	1896	470	976	1246	4598	1837,2
M V S	mg/l	4196	1912	976	1813	5260	2830
Matières total en solution	mg/l	7048	8010	2888	5331	13424	7340,2
Matières décantables	ml/l	36	4,4	8	6,2	42	19,3

Tableau B II : Résultats des analyses effectuées sur des
prélèvements au niveau du point B .

Ech Paramètre	Unité	1	2	3	4	5	Moyenne
		18-4-87 11 ^H ₃₀	5-5-87 6 ^H ₃₀	12-5-87 11 ^H	19-5-87 15 ^H ₃₀	2-6-87 6 ^H ₃₀ -16 ^H	
T	°C	19	21	23	19	21	
pH		9,36	5,34	6,59	7,87	8,48	--
T A C	°F	16,2	4,2	14,05	17,85	46,9	19,8
Conductivité	ms/cm	2,7	3,5	5,95	2,11	6,5	4,15
chrome	mg/l	72	167	124	2,78	93	91,75
Sulfure	mg/l	25,7	17,2	21,6	8,5	29	20,4
Fer	mg/l	3,1	10,1	0,2	0,3	0,7	---
Chlorure	mg/l	1438	3550	6177	1691	1386	2848,4
Huiles et Graisses	mg/l	159	168,2	171,3	32,54	110,7	128,3
Azote <u>Total</u> Ammoniacal	mg de	50	72	32	144	74,5	74,2
	N/l	66,2	32	17,9	7,8	60,7	32,9
D C O	mg de O ₂ /l	2680	2036	1680	1120	4140	---
D B O ₅	mg de O ₂ /l	490	350	570	620	380	562
D C O / D B O ₅	/	5,46	5,81	2,94	1,80	5,3	4,26
Oxydabilité au KMnO ₄	mg de O ₂ /l	262	115	70	46	212	141

Tableau CI : Résultats des analyses effectuées sur des prélèvements
au niveau du point C .

Ech Paramètre	Unité	1	2	3	4	5	Moyenne
		18-4-87 11 ^H ₄₅	5-5-87 6 ^H ₃₀	12-5-87 11 ^H	19-5-87 15 ^H ₃₀	2-6-87 6 ^H ₃₀ -16 ^H	
M E S	mg/l	2690	423	2724	1204	2744	1957
M V S	mg/l	4292	719	2068	1026	4536	2528,2
Matières total en solution	mg/l	7652	8320	6869	7642	7924	7681,4
Matières décantables	ml/l	56	2,6	60	12	58	37,7

Tableau C II : Résultats des analyses effectuées sur des
prélèvements au niveau du point C .

VII -2- Normes des rejets:

Les normes de rejet des eaux usées urbaines et industrielles diffèrent, parfois, d'un pays à un autre. En Algérie, l'agence nationale de la protection de l'environnement (A.N.P.E) et le centre d'étude et de réalisation en urbanisme (URASE) adoptent des normes de rejet proches de celles fixées par l'O.M.S, le tableau (7) montre en plus des normes nationales celles de l'O.M.S, la France et la Suisse (9) relatives à certains paramètres.

Paramètre	Unité	URBASE-ANPE	O.M.S	France	Suisse
Température	°C	30	30	30	30
pH		6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5
M E S	mg/l	20	2.0	30	20-39
D B O ₅	mgO ₂ /l	30	30	40	25
D C O	mgO ₂ /l	90	90	120	
Huiles et graisses	mg/l	20			20
Oxydabilité (KMnO ₄)	mgO ₂ /l				80
Chrome total	mg/l	0,1		0,1	2
Sulfure	mg/l				1
Fer	mg/l	1			1
Conductivité	ms/cm			2	
Chlorures	mg/l				100

Tableau (7) : Normes des rejets des effluents industriels dans le milieu naturel.

VII-3- Interprétations:

Bien que les échantillons prélevés ne représentent qu'un nombre relativement réduit, les résultats obtenus nous donnent une approche aussi bien qualitative que quantitative de la pollution engendrée par la mégisserie de Rouiba.

Nous constatons d'abord qu'à tous les niveaux des rejets il y a pollution importante atteignant parfois des valeurs alarmantes.

En se référant aux valeurs données dans les tableaux résumant les analyses effectuées nous tirons pour les divers paramètres les conclusions suivantes:

* LES ODEURS:

Les odeurs proviennent en général des produits chimiques, des matières organiques en décomposition, de protozoaires ou d'organismes aquatiques(28). La présence d'une odeur désagréable à la sortie de la trempe(A) provient essentiellement du sérum de sang.

Au niveau du point B, on sent l'odeur du pétrole étalé comme agent de dégraissage.

* LA COULEUR:

La couleur présente non seulement un caractère polluant et affecte l'esthétique d'un milieu mais présente certains inconvénients au niveau des analyses physico-chimiques telles que les titrations avec indicateurs (chlorures, sulfures etc).

Les eaux de la tannerie-mégisserie de Rouiba sont colorées différemment. Selon leur origine, elles sont marron clair à la sortie de la trempe (point A sur la figure 7).

Cette teinte est provoquée par l'existence du sang à ce niveau.

Les eaux bleues-vertes à la sortie du tannage traduisent la couleur du chrome trivalent. La nuance de couleur varie dans les deux

cas en fonction de la dilution apportée.

* LA TEMPERATURE:

Les rejets de l'unité sont généralement tempérés, leur température voisine de 20°C ne présente aucune action néfaste sur l'environnement.

* Le pH :

L'importance de ce paramètre résulte du fait qu'il conditionne un grand nombre d'équilibres physico-chimico-biologiques.

Dans la tannerie il s'agit surtout des équilibres suivants:



Suivant la valeur du pH il peut y avoir formations de produits toxiques tels que H_2S et NH_3 .

Au niveau des rejets de trempe (point A) les eaux sont basiques et dépassent souvent les normes tolérées. Au point B le pH des rejets se rapproche de la neutralité car à ce niveau il y a mélange des eaux acides du tannage avec une partie des eaux basiques émanant des ateliers du travail de rivière.

Au niveau du collecteur principal le pH connaît comme au point B certaines fluctuations et tend à être basique. Ce pH semble être déterminé par celui du point B. Ainsi on a par exemple:

Echantillon 2		Tableau BI	pH= 3,54
		Tableau CI	pH= 5,34
Echantillon 4		Tableau BI	pH= 6,22
		Tableau CI	pH= 7,87

*TITRE ALCALIMETRIQUE COMPLET (TAC):

Le calcium présent dans les eaux de pelanage, de déchaulage confert à ces rejets un TAC moyennement élevé et risque d'accélérer les processus d'entartrage. Dans les eaux du collecteur le TAC reste plus ou moins à des valeurs admissibles.

* CONDUCTIVITE :

Les sels dissous (Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , Cr^{3+} , S^{2-} et NH_4^+) sont en grandes quantités et se traduisent dans les rejets de l'atelier de rivière et celui du tannage par des conductivités qui sont parfois 15 fois plus élevées que la norme qui est de 1 ms/cm.

A remarquer une plus faible conductivité, mais toujours plus élevée que les normes de rejet, au niveau du collecteur principal qui est dû principalement à la dilution issue du rinçage et des installations sociales et sanitaires .

* CHLORURES :

En quantité très importante, on les trouve au niveau du point A où s'effectue le reverdissage des peaux; ainsi les peaux salées libèrent de grandes quantités de NaCl.

les chlorures bien que considérés comme étant non toxiques (NaCl est 14000 fois moins toxique que le chrome hexavalent) doivent tout de même être limités car au delà d'une teneur de 10g/l de NaCl on observe une certaine toxicité vis-à-vis de la croissance (multiplication) et du pouvoir oxydant des micro-organismes.

* SULFURES:

Lors de l'opération de pelanage une partie des sulfures est absorbée

par la peau et une faible proportion se trouve dans les rejets.

Du fait que les eaux usées du pelanage sont évacuées aussi bien sur le point A que sur le point B, on retrouve donc les sulfures dans tous les points des prélèvements à des teneurs très fluctuantes.

L'échantillon moyen (échantillon n°5) du collecteur principal contient 29 ppm des sulfures: Ceci donnerait l'équivalent d'une toxicité d'environ 6 ppm de chrome hexavalent. Ainsi les eaux de tannerie de par leur teneurs élevées en sulfures doivent être considérées comme étant très toxiques et dangereuses pour l'émissaire. Le tableau(8) rassemble les résultats des tests sur Daphnies effectués sur les principaux produits utilisés en tannerie-mégisserie.

Produit	Cr ₂ O ₇	Cr ⁶⁺	Na ₂ S	S ²⁻	Cr ³⁺	Mimosa	NaCl	Wite-sprit
Eq /Kg	840	2400	210	500	28	3	0,17	1880

Tableau(8): Toxicité sur Daphnies des différents produits utilisés en tannerie (35).

En se référant au chromate de potassium, une comparaison de la toxicité des divers produits par rapport au chrome hexavalent est donnée dans le tableau(9).

Cr ⁶⁺ / S ²⁻	=	4,8
Cr ⁶⁺ / Cr ³⁺	=	85
Cr ⁶⁺ / Mim	=	820
Cr ⁶⁺ / NaCl	=	14000
S ²⁻ / Cr ³⁺	=	18

Tableau(9): Toxicité rapportée au Cr⁶⁺ de différents produits utilisés en tannerie (35).

* LE CHROME TRIVALENT:

Ce métal lourd présent dans les eaux usées de l'unité provient uniquement des opérations de tannage qui utilisent un sel de chrome trivalent. Une partie du chrome est absorbée et est fixée sur la peau et donc disparaît du bain d'une manière définitive, l'autre partie est rejetée lors du vidange du bain de tannage qui est généralement très mal épuisé.

Les prélèvements au niveau du point A qui collecte les rejets d'avant-tannage ne contiennent pas de chrome ce qui est confirmé par les analyses.

Au point B et au collecteur principal on enregistre des teneurs en chrome trivalent très élevées et ce particulièrement lorsque le prélèvement coïncide avec l'évacuation des baigns de tannage (voir les résultats des échantillons 3 et 4).

Le chrome III qui est 85 fois moins toxique que le chrome VI (voir tableau 9) provoque une teneur de 200 mg/l et si l'effluent ne contient pas d'autre polluants, une inhibition de 50 % du processus biologique des boues activées (35).

Si nous considérons maintenant l'échantillon n°2 du collecteur principal (tableau C I) avec la pollution partielle donnée par les paramètres suivants:

S^{2-} : 17,2 ppm ; Cr^{3+} : 167 ppm ; N_{total} : 52 ppm ; pH : 5,34 .

Nous pouvons nous imaginer l'effet toxique alarmant qu'engendre les seules eaux de cette unité.

La nécessité d'une désulfuration et d'une déchromatation s'impose d'elle même .

* MATIERES EN SUSPENSION ET MATIERES DECANTABLES:

Les matières en suspension issues en grande partie des opérations d'épilage et d'écharnage des peaux entraînent ainsi les poils, les débris des peaux et les matières qui sont fixées sur la peau avant et après le dépouillement, se répartissent sur tous les rejets.

Leurs valeurs très élevées vont contribuer à une énorme formation de boues lors des traitements ou à des dépôts dans les conduites d'évacuation.

Il n'y a d'autre part pas de relation entre les matières en suspension et les matières décantables qui diffèrent largement aussi bien du point de vue de leur composition chimique que de leur propriétés physiques.

La forte présence de matières organiques à tous les niveaux est bien mise en évidence par les matières volatiles en suspension qu'on trouve à des teneurs très élevées caractérisant d'habitude les rejets de tannerie-mégisserie.

Les matières en suspension et les matières décantables présentent de plus fortes concentrations en matières minérales contenant des éléments toxiques .

Dans tous les prélèvements, les échantillons sont en outre caractérisés par des grandes quantités de matières dissoutes.

* LES HUILES ET GRAISSES :

Les eaux résiduaires rejetées, si elles sont introduites dans un emmissaire doivent, en général, contenir au maximum 10 mg d'huile et graisses/litre et en cas de déversement dans un égout jusqu'à 20 mg/l

Pour le point C, ces matières sont en quantités remarquables; ceci du fait de convergence en ce point de différents effluents de l'unité, en effet, l'extraction de ces matières à l'hexane ou au trichloro-éthylène nous a permis d'obtenir une écume (masse moussante de graisse).

L'ajout d'une quantité de 20 à 50 % en volume d'éthanol à chaud (T 70°) permet de dissocier les composés lipidiques de ceux protéiques qui deviennent en suspension. Ces derniers sont éliminés par simple filtration.

Ces matières grasses se trouvent à des teneurs très élevées, dépassant le seuil d'acceptabilité surtout au niveau du A et du point C. Ces teneurs élevées à des charges en DCO très importantes.

* LA POLLUTION AZOTÉE :

Comme déjà cité l'azote à l'état réduit (azote organique et azote ammoniacal) se traduit dans le milieu récepteur par un appauvrissement de la teneur en oxygène dissous. En milieu alcalin l'azote ammoniacal sous la forme NH_3 est particulièrement toxique sur les poissons.

L'azote que nous rencontrons dans les rejets de la tannerie de Rouiba se trouve sous forme organique issue des matières et des protéines de la peau et sous forme ammoniacal issue des produits chimiques, (NH_4Cl utilisé lors du picklage).

Les milieux des opérations de tannage étant très réducteurs (S^{2-} ...), nous n'avons pas jugé utile de doser l'azote sous sa forme oxydée (NO_3^- et NO_2^-). Signalons enfin que généralement la nitrification est un processus qui intervient après une longue période et qu'il n'y avait donc

pas de risque de perturbations sur les valeurs de la DBO_5 . En résumant les résultats obtenus, nous constatons que l'azote Kjeldahl (azote organique + azote ammoniacal) est en proportion deux à trois fois plus élevée que l'azote ammoniacal et que la plus forte teneur se retrouve au niveau de B par suite des opérations de pelanage et dégraissage.

Globalement l'Unité rejete une pollution azotée très importante qui par suite de la diversité des réactions biochimiques existante dans le milieu naturel et régis par le cycle de l'azote, peut se transformer en une pollution d'azote oxydé (NO_3^- , NO_2^-) et participe aux phénomènes connus de désoxygénation et d'eutrophisation.

* LA POLLUTION OXYDABLE :

Les deux paramètres de base qui servent à quantifier cette pollution sont la DCO et la DBO_5 . Il existe en réalité, outre ces deux paramètres, plusieurs types de demande en oxygène qui caractérisent les différences de biodégradabilité des effluents de tannerie. Les matières oxydables (MO) sur un échantillon après décantation de deux heures sont données par la formule suivante :

$$MO = \frac{DCO + 2 \cdot DBO_5}{3} \quad (37)$$

Une comparaison entre la DCO, les matières oxydables et l'oxydabilité au $KMnO_4$ montre qu'une part importante des matières existantes dans ces effluents est difficilement oxydable.

Le rapport DCO / DBO_5 exprime la biodégradabilité des substances polluantes; il informe donc sur le type de traitement convenable à choisir.

Ce rapport peut atteindre la valeur de 10 pour les eaux résiduares de la tannerie (9). Il est beaucoup moins inférieur pour les effluents homogénéisés comme l'illustre le tableau (CI).

Une explication rationnelle de ce phénomène de rapport élevé est souvent liée à un ou plusieurs des effets suivants :

- Manque de bactéries ou de leur acclimatation .
- Manque d'éléments nutritifs .
- Manque d'oxygène .
- pH loin de la neutralité .

Or la durée que passent les eaux de trempe diluées dans la bache peut favoriser un développement bactérien , aussi la charge polluante est riche en protéine constituant un bon apport en éléments nutritifs (azote) .

La mesure de la DBO₅ a été effectuée en pH neutre avec et sans dilution les valeurs sont toujours proches . L'existence des substances inhibitrices, telles que le chrome et les sulfures, a donc un effet direct sur la croissance bactérienne et fait que les valeurs obtenues sur la DBO₅ sont plus faibles qu'en elles ne le sont en réalité . Par suite, on peut très clairement vérifier la toxicité des sulfures et du chrome . Cette toxicité vient principalement des sulfures de sodium, du solvant du dégraissage et de l'agent tensio-actif ajouté au niveau du reverdissage ; aux quels s'ajoutent la salinité et le chrome trivalent qui ont une incidence direct sur le DBO₅ . L'azote ammoniacal sous sa forme non dissociée, comme nous l'avons marqué auparavant est plus toxique.

Vu que les prélèvements ont été effectués à des temps différents du jour, il est logique que les résultats diffèrent parfois même énormément .

L'échantillon N°5 pris dans des intervalles de temps étalés sur 9 heures et qui ont coïncidé l'évacuation des bains de pelain et du picklage-tannage paraît plus représentatif et caractérise la pollution de l'unité qui s'élève, en amont du collecteur principal jusqu'à :

- 583 Kg / t en MES et 963,9 Kg / t en MVS :

- 294,5 Kg / t en Chlorures.
- 879,7 Kg / t en DCO.
- 165,7 Kg / t en DBO₅ .

En effet, ces résultats sont souvent plus ou moins proches de la moyenne, dans le cas contraire elles sont dûes aux rejets de l'atelier de fourrure qui a repris récemment son travail (après le 12-05-1987). Cet atelier utilise pratiquement tous les produits employés dans les ateliers de rivière et de tannage , autres que les sulfures de sodium, seulement en quantité moindre .Aussi, à ne pas oublier le raccordement du laboratoire et du réfectoire qui a été fermé (Ramadhan) .

VII-4- Essais de détoxication: Récupération du chrome et désulfuration:

VII-4-1- Récupération du chrome:

Actuellement la tannerie de Rouiba dispose de quatre foulons fonctionnels ayant un volume de 5m^3 chacun. En moyenne on évacue deux bains de tannage par jour. L'analyse quantitative de ce bain a donnée une teneur résiduelle en chrome de $5,48\text{g/l}$. D'autre part les sels de chrome que cette unité utilise lors de l'opération de tannage sont importés. Ainsi on est confronté à un problème double, perte d'un potentiel financier irrécupérable et surcharge inutile du milieu récepteur par un polluant plus ou moins toxique. C'est dans ce contexte que s'inscrit l'essai de récupération du chrome au laboratoire.

L'étude a porté sur un litre d'échantillon aux caractéristiques suivantes:

- chrome III: $5,48\text{g/l}$.
- pH = 3,6
- couleur: vert foncé.

Après précipitation par NaOH à 30% et décantation le surnageant présente les caractéristiques suivantes:

- chrome III: 10 mg/l .
- pH = 8,4.
- couleur: incolore.

La consommation en réactif précipitant s'élève à $29,8\text{ml}$ pour atteindre une efficacité de traitement de 99,8%. Il découle que cette récupération contribue nettement à la diminution des teneurs en chrome. Toutefois, il faut signaler que les réactions de basification et d'acidification provoquent la formation de sels qui sont entraînés

dans les eaux résiduaires .En fait, on sépare le chrome mais on ne diminue pas dans les même proportions la concentration saline des bains rejetés. Le schéma d'installation proposé est donné par la figure (8).

VII-4-2- Estimation économique.

L'opération du tannage à l'unité consomme 3% en poids des peaux du sulfate de chrome de basicité 33°Sch et 5% de basicité 50°Sch. Le prix actuel d'un kilogramme du premier revient à 3,45 DA et celui du deuxième à 4,56 DA; soit 4,1 DA en moyenne. Si chaque foulon contient 2500 kg de peaux et 2000 l d'eau, Avec une teneur de 5,48 g de chrome par litre on aura 22 kg de chrome chaque jour .

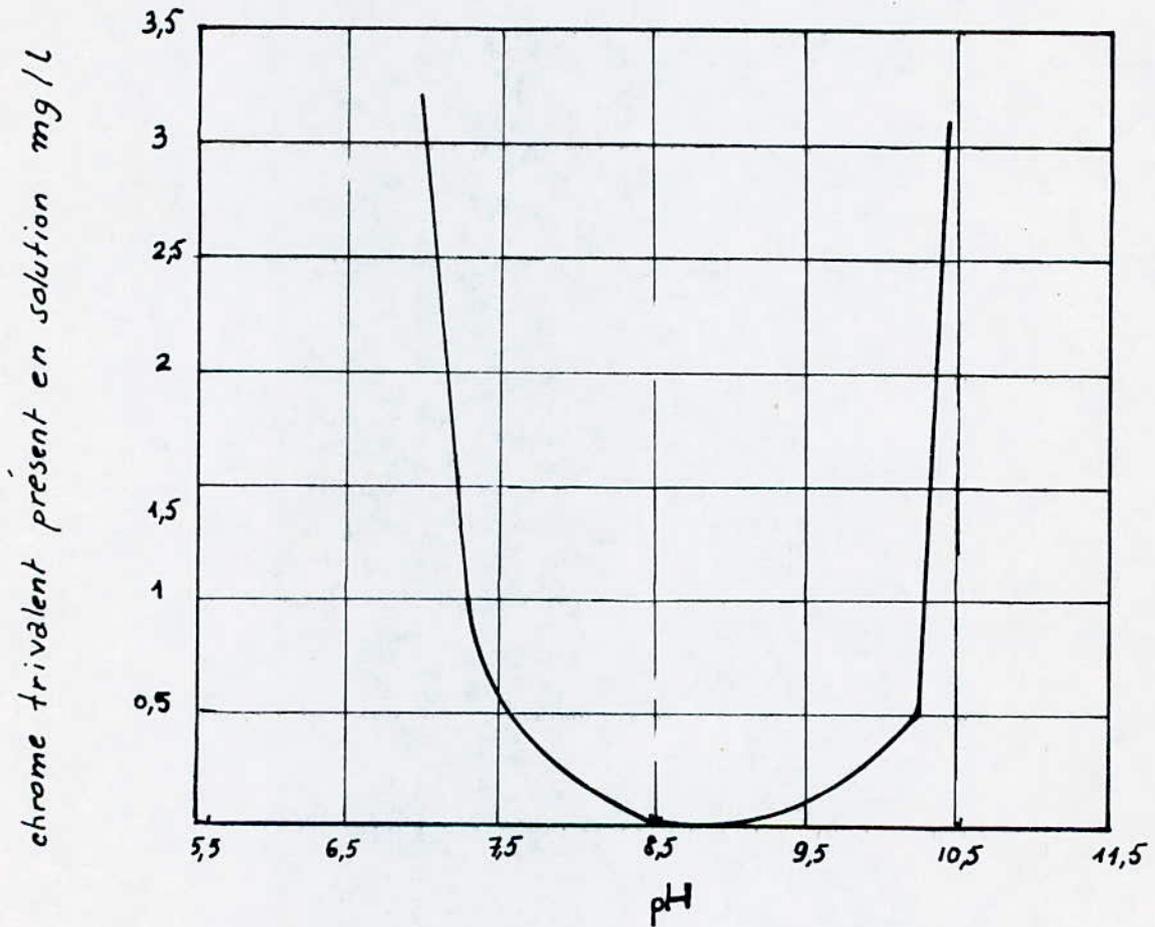
En tenant compte de la basicité de chaque sel on aura environ 57 kg de sel de chrome qui reviennent à 233,7 DA. Si on évalue les pertes de toutes sortes (lavage, filtration, fuites, etc...) à 10% (le rendement à l'échelle industrielle n'atteint jamais 99,8%) les gains journaliers tendent vers 210 DA. Malgré qu'on doit retrancher le prix des réactifs utilisés lors du récipitation (NaOH) et du redissolution (H_2SO_4) et qui sont produits en Algérie donc reviennent probablement moins cher , le procédé du recyclage est justifié économiquement tout en prenant en considération la sauvegarde du patrimoine naturel.

VII-4-3- Désulfuration:

Comme les bains de pelanage ne sont que partiellement épuisés (40% des sulfures sont consommés) (34) leur toxicité est remarquable. Une désulfuration est nécessaire en tête de chaque traitement.

C'est dans cet ordre d'idée qu'on a effectué l'expérience suivante au laboratoire.

On a pris 3 échantillons d'eau résiduaire au niveau des points A et B.



Solubilité de l'hydroxyde de chrome
en fonction du pH.

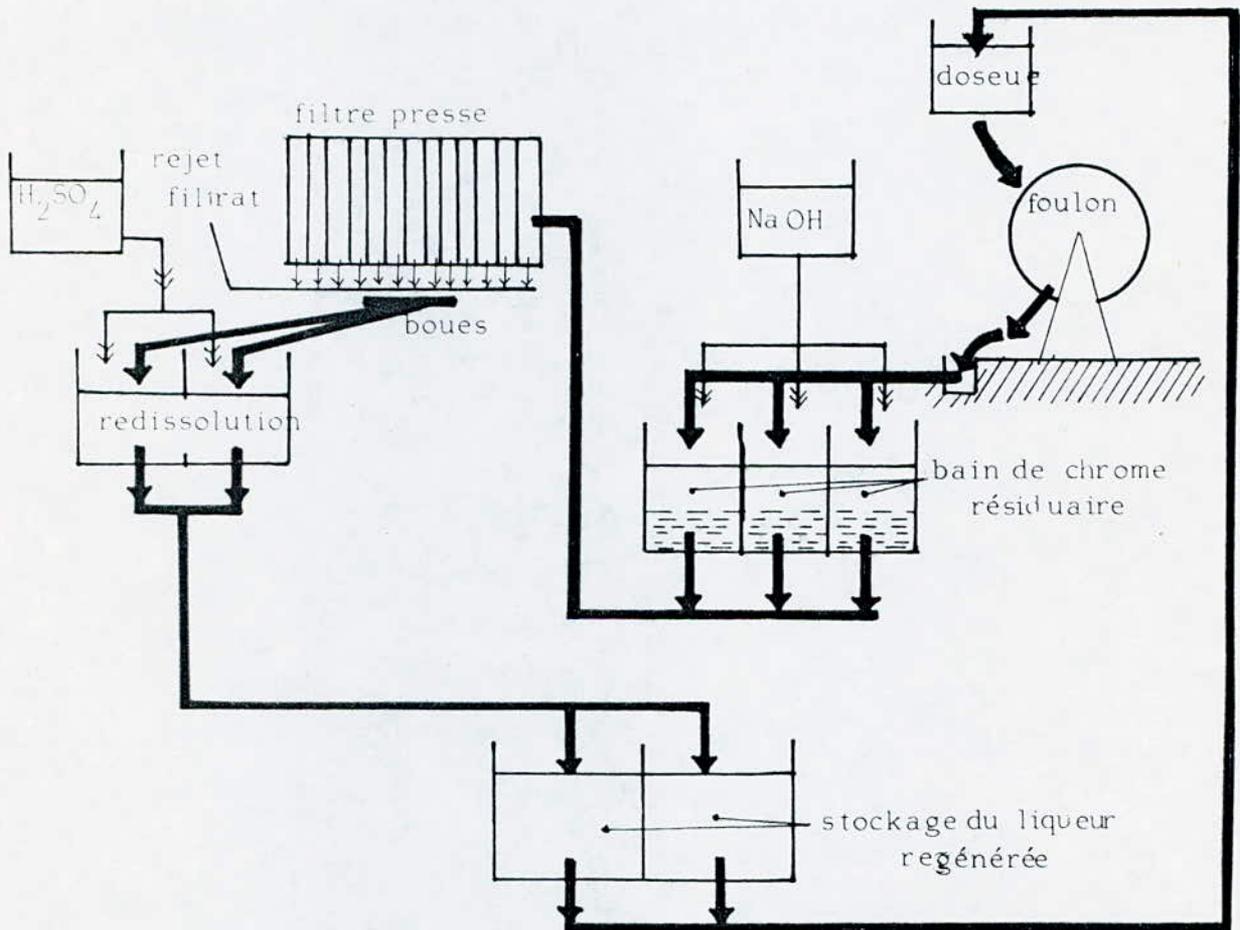


Fig 8 - Vue schématique d'une installation de récupération de chrome par précipitation.

- Echantillon I au point A.
- Echantillon II au point B.
- Echantillon III au point B.

Aux échantillons I et II on a ajouté un catalyseur ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) à raison de 0,5 g/l, et on a aéré tous les trois à l'aide d'une air surpressée. Comme c'est indiqué au tableau (6) on a déterminé le taux d'élimination des sulfures pour chaque échantillon.

échantillon	teneur en sulfure (mg)			efficacité
	sans aération	3 heures d'aération	6 heures d'aération	
I	19,7	7,2	0,0	100%
II	29,0	8,5	0,0	100%
III	29,0	13,1	1,2	96 %

Tableau (6): Taux d'élimination des sulfures par aération avec ou sans catalyseur. (sur l'échantillon n°5)

l'effet du catalyseur est remarquable : Il augmente la vitesse d'oxydation et permet donc de réduire les quantités d'air nécessaires ou la durée des opérations. Des essais d'optimisation de la dose du catalyseur doivent être entreprises.

La nature n'est pas un bien inépuisable,
mais un bien rare, non plus gratuit, mais de
plus en plus couteux à protéger, et non plus
eternel, mais temporaire .

(Saint Marc P.)

Chapitre VIII

CHOIX DU PROCEDE DE TRAITEMENT

La dépollution des effluents de tannerie-mégisserie est délicate et coûteuse; ceci à cause du volume important des eaux à traiter et de la grande variété des composés polluants qu'elles contiennent. Si les traitements de ces effluents sont d'une nécessité évidente pour protéger l'environnement, il est certes aussi intéressant de récupérer les substances incriminées plutôt que les faire disparaître, pour revaloriser sous une forme quelconque.

C'est le but de traitements préventifs (désulfuration et déchromage) qui s'imposent chaque fois que l'idée de traitement a lieu .

Suivant la variété des techniques actuelles de traitement plusieurs procédés de traitement plus ou moins coûteux peuvent être envisagés . En espérant choisir les solutions les plus simples et moins onéreuses, nous proposons deux schémas de traitement pour cette unité .

VIII -1 Premier schéma de traitement :

VIII-1-1 Traitement préventifs (désulfuration et déchromage)

VIII-1-2 Prétraitements:

VIII-1-2-1 Dégrillage : C'est une opération classique d'épuration .

Elle permet de séparer les déchets d'une taille qui dépasse les 3 cm véhiculés par les effluents qui peuvent être des carcasses, des rognures, des rayures, voire des morceaux de peau ou de peau entière ainsi que le feutrage de la laine, une grille composée de bareaux droits en aciers inclinés de 60 à 80 degrés par rapport à l'horizontale et a nettoyage manuel permet de protéger le reste de la station d'épuration .

VIII-1-2-2 Déssablage - Déshuilage :

Le déssablage a pour but d'extraire des eaux brutes venant de la rivière les sables qui s'attachent à la laine . Et les particules minérales pour éviter les dépôts dans les canaux et les conduites, protéger les pompes et éviter le surcharge de la station .

Les huiles et graisses étant généralement plus légers que l'eau tendent à remonter en surface .

Cette opération peut se faire dans un bassin rectangulaire à chaîne racleuse permettant de récupérer les huiles et graisses ainsi que les matières flottantes en haut et les matières solides en bas .

VIII-1-3 Traitements primaires :

VIII-1-3-1 Homogénéisation : Cette opération permet :

- De régulariser le débit .
- De provoquer une auto-neutralisation et une auto-floculation des effluents .

- Éviter le sur dimensionnement des ouvrages .

Elle entraîne ainsi 3 obligations fondamentales : (7)

- Il faut accélérer le processus de mélange pour uniformiser complètement la qualité du rejet .
- Il faut éviter le dépôt des M E S dans ce bassin .
- Il faut éviter toute fermentation anaérobie susceptible de se développer dans un milieu insuffisamment aéré . Un équipement d'agitation par air surpressée est recommandé dans ce cas .

VIII-1-3-2 Coagulation-floculation :

Elles permettent la diminution des matières toxiques qui peuvent gêner le traitement biologique ultérieur .

La coagulation consiste à introduire dans le bassin un produit capable de décharger les colloïdes généralement électronégatifs, présentes dans l'eau, et de donner naissance à un précipité .

La floculation est l'agglomération des colloïdes déchargés suite à une série de collisions successives de particules . Elle est favorisée par une agitation mécanique.

L'adjuvant coagulant le plus souvent utilisé est le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ qui en plus de son prix de revient assez bas il précipite aussi les sulfures .

Pour ces eaux les flocculants conseillés sont les polyélectrolytes organiques les moins fortement anioniques .

VIII-1-3-3 Décantation primaire :

L'effluent homogénéisé , additionné ou non de flocculants et coagulants est alors introduit dans le décanteur permettant le dépôt contrôlé des particules .

L'effluent initial est donc séparé en deux phases : le surnageant qui est rejeté directement dans le collecteur pour poursuivre son traitement secondaire au niveau de la station d'épuration communal.

VIII-1-3-4. Traitement des boues :

Les boues de décantation sont hydratées et ne peuvent pas être manipulées qu'après une séparation par flottation .

Ce traitement a pour objectif essentiel : la réduction du volume et du pouvoir fermentescible de ces boues . Cette réduction se fait en deux stades:

- L'épaississement: à la suite de cette phase, les boues de tannerie-mégisserie sont réduites de 2 à 5 fois pour atteindre en 24 heures 8 à 12% en matières sèches (80 à 120 g/l) (5).

- La déshydratation: la technique des lits de séchage n'est pas coûteuses et facile; puisque l'ensoleillement et le climat les permettent en Afrique du nord.

* Remarque : Dans ce cas de figures il est conseillé de séparer les eaux de trempe et les traiter dans le chenal d'oxydation qui existe déjà, après une séparation convenable du eau de pelain

VIII -2 Deuxième schéma de traitement :

* Traitements préventifs .

(Désulfuration et déchromage)

* Prétraitement :

- Un dégrillage : Un dégrilleur au niveau de chacu'un des ateliers de tannage et de fourrure ainsi qu'au niveau du réfectoire doivent être faite comme celui existant au niveau de la trempe .

- Tamisage : l'efficacité de tamis vibrants est marqué pour l'élimination des poils .

- Déssablage-dégraissage .

* Traitement primaire .

- Homogénéisation

- Coagulation floculation .

* Traitement biologique par boues activées .

Ce procédé biologique utilise les micro-organismes de nature bien étudiée, provoquant la dégradation des matières organiques . Cette dernière est favorisée par voie aérobie . On introduit l'effluent dans un bassin aéré par air surpressée pour maintenir la masse bactérienne constamment en suspension .

Remarque : Une étude de recyclage des eaux de l'unité doit avoir lieu en vu de réduire la consommation .

Fig 8 - schéma de traitement n° 1

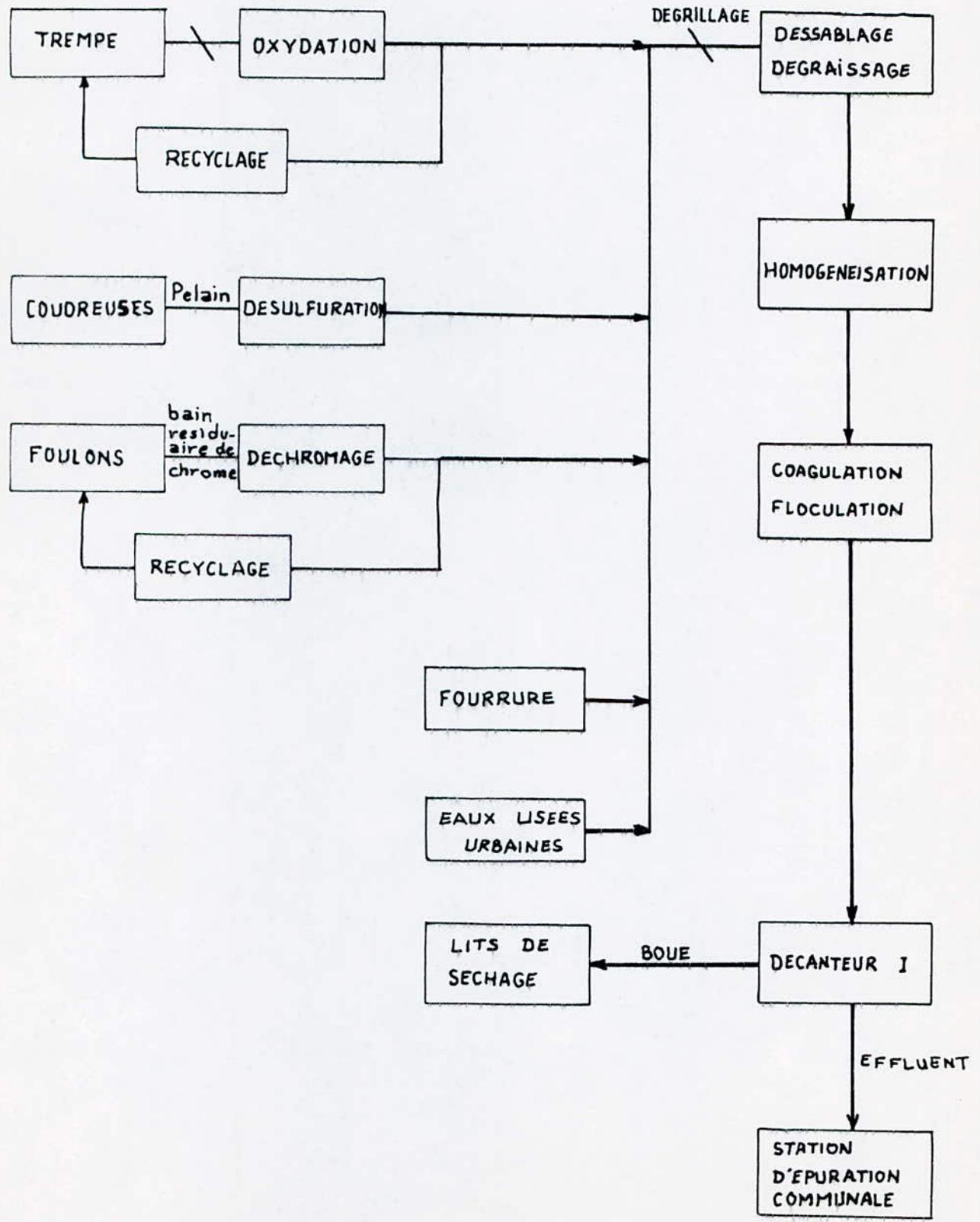
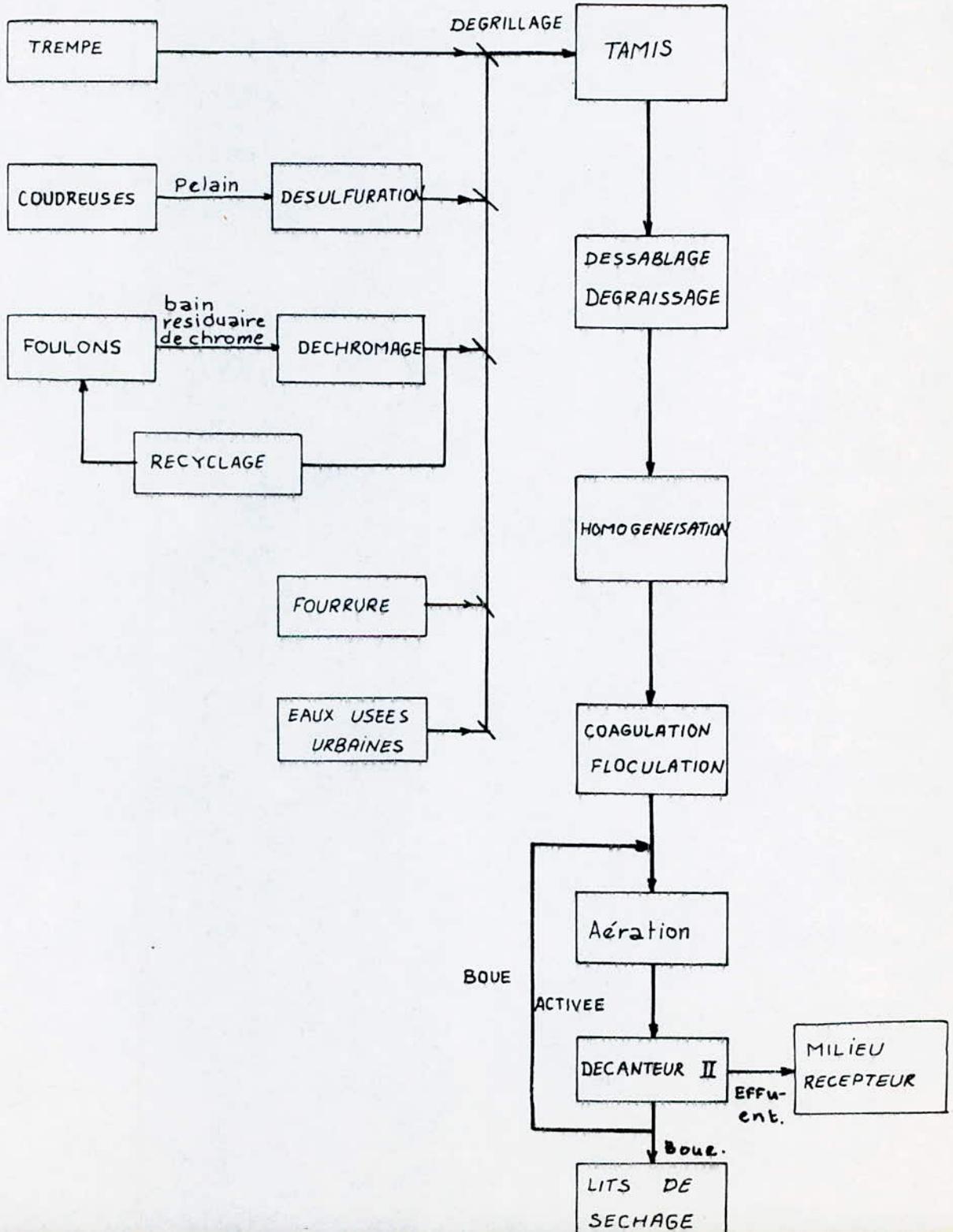


Fig 9

Schéma de traitement n°2.



CONCLUSIONS
ET
RECOMMANDATIONS

Le travail effectué, bien que modeste vu le temp imparti et les moyens disponibles, nous a donné de précieuses indications sur la composition générale et le type de pollution engendrée par les eaux résiduaires de l' ENIPEC . Nous avons pu constater que :

- Le volume des rejets est très important .
- Le taux des matières oxydables, dont le rejet direct provoque une consommation plus ou moins totale de l'oxygène dissous dans le milieu receveur est très important et contient de grandes quantités de matières organiques .
- Les matières en suspensions et décantables pouvant être déposées par l'effluent sont très élevées .
- La toxicité des effluents engendrée principalement par les sulfures et en faible proportion par le chrome trivalent est alarmante .
- La salinité, qui peut conduire à l'inhibition partielle de l'activité bactérienne d'un milieu, atteint un niveau très élevé .
- En fin une pollution azotée non négligeable qui à long terme peut changer l'état naturel du lac récepteur .

Nous avons ensuite mis l'accent sur l'importance de deux traitements préliminaires à caractère préventif et plus ou moins facile à réaliser, qui réduisent d'une manière considérable la toxicité des effluents de l'unité .

Bien que ces essais n'ont été effectués qu'au niveau du laboratoire sur de petites quantités et en nombre réduit, nous pouvons affirmer que les résultats obtenus sont concluants, aussi bien du point de vue dépollution que du point de vue économique .

Nous avons ensuite dans un dernier point proposé deux possibilités de traitement global de ces effluents où l'intégration de la technique de prévention de lutte contre le gaspillage et la pollution est facile à réaliser

et où l'épuration des effluents amputés des bains les plus fortement chargés sera allégée . Ainsi l'efficacité de la station d'épuration augmentera et sa taille sera réduite .

Il reste toute fois à étendre les analyses à d'autres paramètres (élimination effective des solvants, de l'azote etc...) et à étudier d'autres contraintes pour opter vers la variante la plus rentable .

Il convient aussi de signaler que, comme dans tout rejet industriel, le choix et la maîtrise des produits utilisés, la récupération ou le recyclage des bains et la valorisation des déchets sont des remèdes efficaces pour pallier à une destruction inévitable des cours d'eaux et des milieux récepteurs .

Ainsi et compte tenu de la centralisation industrielle dans la region de Rouiba-Reghaïa, nous suggerons les recommandations suivantes:

- Controle de la qualité des peaux importées et verifier leurs contamination par le bacille de charbon .
- Meilleure maitrise des quantités des produits chimiques ajoutés au niveau de chaque opération .
- Réduire dans la mesure du possible les quantités d'eaux utilisées dans le rinçage .
- Séparation des eaux de pelain en vue de leur désulfuration .
- Récupération des bains de chrome .
- Intensifier les approches inter-entreprise et industrie-université afin de diminuer les investissements pour les traitements des rejets (exemple du sulfate de fer récupéré chez 'ANABIB' et qui peut être utilisé comme catalyseur de désulfuration chez "ENIPEC", vente des déchets de peaux à l'industrie de la colle etc...) .

- Etudier la faisabilité du recyclage des bains de pelains, récupération des protéines, recyclage des huiles et graisses et valorisation des boues.
- Entamer le plutôt possible la construction de la station d'épuration dont les travaux de Génie-civil devraient commencer courant avril 1985.

A N N E X E S

* La détermination des M E S .

Principe: La filtration de la prise d'essai est suivie d'un séchage jusqu'à poids constant dans l'étuve à 105 °C. La pesée différentielle du filtre détermine les M E S .

* La détermination des matières totales et M V S . (28)

- Evaporer un échantillon v d'eau brute tamisée.
- Porter le résidu à l'étuve à 105°C pendant 2 Heures.
- laisser refroidir au dessiccateur et peser. Soit Y le poids de l'extrait sec à 105°C.
- Calciner ensuite dans un four à 525°C \pm 25°C. pendant 2 heures.
- Laisser refroidir au dessiccateur et peser . Soit Y' le poids du résidu calciné .

Y: le poids des matières totales dans la prise d'essai.

Y': le poids de la fraction minérale des matières totales dans la prise d'essai.

Y-Y': le poids de la fraction organique des matières totales dans la prise d'essai.

* La détermination de l'Alcalinité. (28)

Principe: La titration des hydrogénocarbonates, carbonates et hydroxydes présentes dans l'eau permet d'évaluer l'agressivité de cette eau.

* La détermination des chlorures par la méthode de MOHR. (28)

Principe: Les chlorures sont dosés en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. L'apparition de la ^{Couleur} rouge caractéristique du chromate d'argent indique la ^{Fin} de la réaction.

* L'oxydabilité au permanganate de potassium à chaud. (28)

Principe: On se propose d'apprécier la teneur en matières oxydables en même temps que la présence d'autres substances réductrices.

* La détermination de la DCO .(28)

Principe: Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans sont oxydées par un excès de dichromate de potassium, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent (catalyseur) et de sulfate de mercure; ce dernier doit garder un rapport $\text{Hg}(\text{SO}_4)/\text{Cl}$ voisin de 10. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium.

* La détermination de la DBO_5 . (28)

Principe: Cette mesure est faite à l'aide d'un respiromètre placé dans un dispositif approprié permettant de conserver la température à 20°C .

* La détermination des huiles et graisses (38,39)

1-Principe : Les graisses sont extraites de l'échantillon acidifié à pH5 par du trichloroéthylène et dosées gravimétriquement après évaporation du solvant.

2- Réactifs et matériel.

- Ampoules à décanter.
- Trichloroéthylène chimiquement pur.
- Acide chlorhydrique chimiquement pur;

3-Mode opératoire.

- Placer dans une ampoule à décanter un litre d'eau à analyser.
- Acidifier à l'acide chlorhydrique jusqu'à pH5 pour hydrolyser les savons et casser les émulsions éventuelles.
- Ajouter 100 ml du trichloroéthylène y compris la quantité du reigage du récipient qui contenait l'échantillon (25 ml).
- Agiter pendant 30 mn.
- Laisser reposer jusqu'à séparation des phases . Récupérer la phase organique.
- Ajouter 100 ml du trichloroéthylène à la phase aqueuse et refaire l'expérience.
- Pour une troisième fois ajouter 50 ml du solvant et refaire l'expérience.
- Récupérer les trois phases organiques dans un bécner:C'est une masse bitumineuse qui contient des graisses et des protéines.
- Ajouter 20 à 40 % du méthanol et chauffer à une température inférieure à 70° pour ne pas évaporer les huiles et graisses; les protéines se séparent des graisses.Elles sont éliminées et séparées par filtration.
- Récupérer le filtrat contenant les huiles et graisses et solvants dans un ballon pesé préalablement.
- Distiller jusqu'à évaporation complète des solvants (t 70°C)
- Refroidir le ballon contenant que les huiles et graisses.

4-Résultats

Par différenciation on obtient le nombre de mg des huiles et graisses par litre d'eau analysée:

* Dosage colorimétrique de l'azote ammoniacal avec l'usage du réactif
d'Indophénol (40)

1-Principe: L'ammoniaque réagit avec le réactif d'Indophénol en milieu alcalin pour donner un produit bleu qui se prête au dosage photométrique. La présence de tartrate empêche la formation des sels de calcium et de magnésium en ce milieu.

2-Réactifs utilisés:

a-Réactifs de stockage à l'obscurité et à froid :

-Solution I: 8g de phénol blanc cristalin dans l'alcool éthylique q.s.p 100 ml d'eau distillée.

-Solution II: 3 g de Nitroprussiate de sodium q.s.p. 100 ml d'eau distillée. Diluer au 1/10 (0,8%)

-Solution III Tampon: 60 g de trisodium citrate dihydraté plus 5g d'hydroxyde de sodium q.s.p 500 ml d'eau distillée.

-Solution IV: Hypochlorure de sodium (1 à 1,2 %)

b-Réactifs pour le travail du même jour :

-Réactif "A": 3 volumes de I + 2 volumes de II .

-Réactif "B": 4 volumes de III + 1 volume de IV .

3-Mode opératoire .

a-Courbe d'étalonnage.

Apartir d'une solution étalon NH_4Cl ayant une concentration en azote ammoniacal de $10\mu\text{g/ml}$ on forme les solutions suivantes.

	1	2	3	T
concentration en $\text{NH}_3\text{-N}$ $\mu\text{g/ml}$	10	20	30	00
volume d'étalon	1	2	3	00
eau distillée ml	39	38	37	40
réactif "A" ml	5	5	5	5
réactif "B"	5	5	5	5

b- expérience.

- Dans un erlenmeyer; effectuer une prise d'essai de 2 ml (ne

dépassant pas 30 μg d'azote ammoniacal) de l'échantillon à analyser

- Ajouter 38ml d'eau distillée .
- Ajouter le réactif "A" et agiter immédiatement .
- Ajouter le réactif "B" et agiter rigoureusement tout de suite :
- Laisser reposer à l'ombre pour 1heure (virage en bleu) .
- A température de 25 à 30°C , mesurer la densité optique à une longueur d'onde $\lambda = 630\text{nm}$.

4- Résultats :

Se référer au courbe d'étalonnage pour déduire la concentration de l'azote ammoniacal dans l'échantillon .

* Détermination du Chrome par dosage photométrique d'absorption
atomique (30)

1- Principe:est basé sur l'introduction de l'énergie rayonnante avec la matière. Dans les atomes et les molécules, il existe des niveaux d'énergie successifs et discontinus. Une radiation de fréquence n'est absorbée que lorsque l'énergie qui lui est associée correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux.

$$W = E_1 - E_0 = h \nu \quad \text{ou} \quad h : \text{constante de Planck} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

On fournit à l'atome (ou la molécule) la radiation qu'il est capable d'absorber ($\lambda = 357,9 \text{ nm}$ pour le chrome). Il devient donc dans un état excité E_1 . Les électrons tendent à revenir à l'état fondamental et leur surplus d'énergie est émis sous forme de radiations.

La radiation est émise par une source externe avec une intensité I_0 ; en traversant la flamme, elle est partiellement absorbée par l'élément. Cette intensité décroît exponentiellement avec la concentration de la substance absorbante (loi de BEER) la flamme ne sert donc ici qu'à dissocier les combinaisons chimiques et à vaporiser l'élément sous forme atomique.

$$I_t = I_0 \exp(-kc).$$

I_0 : intensité de la lumière avant la traversée de l'échantillon.

I_t : intensité de la lumière transmise.

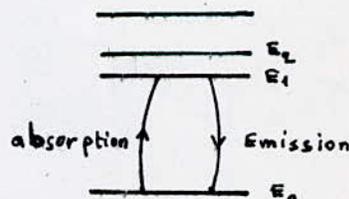
C : Concentration de la substance absorbée.

$$\text{d'où } \ln \frac{I_0}{I_t} = -kC \text{ et } \ln \frac{I_0}{I_t} = kC.$$

La grandeur $\ln \frac{I_0}{I_t}$ est appelée absorbance (Abs). Elle croît linéairement avec la concentration $\text{Abs} = k \cdot C$

Le photomètre d'absorption atomique nous permet, en se référant à la courbe d'étalonnage dont les concentrations ne dépassant pas le domaine de BEER:

- Soit d'obtenir directement la concentration de l'échantillon.
- Soit de donner la valeur "absorbance" ; de la courbe d'étalonnage " $\text{Abs} = f(\text{concentration})$ " on détermine la concentration.



1- Mode opératoire:

* Courbe d'étalonnage:

- Mettre 1,5 ml de HNO_3 d'eau distillée .
- Ajuster le tout à 1000 ml. Dans cette solution 1 ml correspond à à 0,1 mg de chrome .

Dans le domaine de 0,1 à 5 mg/l, la loi de BEER est respectée pour le dosage du chrome.

Dilution	500	200	50	20
Concentration mg/l	0,2	0,5	2	5

* Détermination du soufre en sulfure par iodométrie. (41)

1 - Principe: La détermination iodométrique du soufre en sulfure commence par fixer le soufre sous forme de sulfure de zinc. Le soufre ainsi lié est oxydé en soufre élémentaire au moyen d'une solution d'iode acidulée.

2- Réactifs:

- Une solution d'acétate de zinc 2%: 2g de dihydrate d'acétate de zinc plus quelques gouttes d'acide acétique 1N q.s.p 100 ml d'eau distillée.
- Une solution phosphatée 0.01 N D'iodate de potassium: 600 ml d'acide phosphorique ($d=1,7$) sont ajoutés à 100 ml de solution d'iodate de potassium 0,1 N , compléter à 1L avec l'eau distillée
- Iodure de potassium p.a, en cristaux .
- Solution d'amidon à 1% (soluble) .
- Solution de thiosulfate de sodium 0,01N .

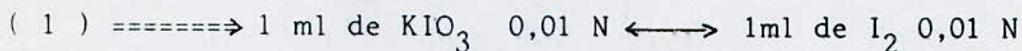
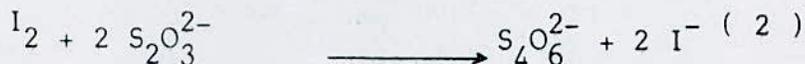
3- Mode opératoire:

- Introduire dans un erlenmeyer 10 ml de la solution d'acétate de zinc .
- Ajouter un volume V d'échantillon (environ 200ml) qui vient d'être prélevé est qui doit contenir au moins 0,2 mg de soufre en sulfure .
- Laisser reposer jusqu'à ce que la température de la solution soit *ambiante* .
- Ajouter quelques cristaux d'iodure de potassium et les dissoudre en tournant tout le temps.
- Ajouter 10 à 20 ml (selon la quantité du sulfure attendue) de solution phosphatée 0,01 N d'iodate de potassium .

-Après avoir ajouter encore 5 ml de solution d'amidon ;effectuer le titrage avec la solution de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration persistante .

4- Calcul .

Les réactions suivantes ont lieu :



d'où 1ml de KIO_3 0,01 N 1 ml de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 0,01 N

dans l'échantillon , l'exès d'iode a consommé v ml de thiosulfate; d'après la réaction: $\text{S}^{2-} + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}$

1,269 mg I_2 = 0,16mg S^{2-} et à 1ml de la solution 0,01 N d' I_2

correspond à 1ml de solution de thiosulfate.

Le volume V du thiosulfate versé correspond au même volume d'iode consommé.

La concentration en mg de S^{2-} /l est donné: $v \cdot 0,16 \cdot \frac{1000}{V}$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. W. Eckenfelder ; L'eau dans l'industrie ; Ed Tec et Doc , Paris (1943) .
- (2) Ministère de l'hydraulique, de l'Environnement et des forêts. Marais de Reghaia , plan d'action anti-pollution (1985).
- (3) Quillet ; Dictionnaire encyclopedique ; Vol II, Paris (1983).
- (4) Office Allemand de coopération technique , traitement des eaux résiduares industrielles, Tunis (1981) .
- (5) F. Meinck; H. Stooff, H. Kohlschutter; les eaux résiduares industrielle Ed Masson et Cie , Paris (1970).
- (6) J. Bernard et J. Gobilliard; Cuirs et peaux, Presse universitaire de France .
- (7) N. Aloy, A. Folachier et B. Vullierment ; les eaux residuares de de tannerie-mégisserie. Technique de l'eau et l'assainissement (TEA) N° 380 - 381 France (1978).
- (8) Uranus ; La tannerie au début du XX^{eme} siecle, Revue technique des industries du cuirs .(RTIC) N°9 (1986).
- (9) Aloy A.; A. Folachier et B. Vullierment; Tannery and pollution Ed CTC France (1976) .
- (10) M. C. Carré et C. Jullian, La pollution bactérienne d'un effluent de tannerie . Techni-cuir (TC) N°4 (1975) .
- (11) Ecole Française de tannerie, Rivière (1982).
- (12) M^{me} A. Folachier, La pollution en tannerie-mégisserie et méthodes préventives possibles . TC N°4 (1975).
- (13) R. Bouteilain, G. Pecqueraux; Aspects nutritionnels et économique de l'emploi des déchets non tannés dans l'alimentation animale, TC N°6 (1976).
- (14) P. Hamel, P. Bataille, R. Faucher; Les déchets du cuirs : un matériau plein de promesses .TC N°6 (1980).
- (15) Roy G. H.Elliot, Valorisation des sous produits de la proteine des paux du petit et gros bétail et du cuir des industries de tannerie . RTIC juin 1979 .
- (16) F. Tombetti, G. Ferraioly, Possibilité d'obtenir d'énergie à partir des déchets de tannerie TC N°2 (1980) .
- (17) A. Vullierment et Mc. Carré, Ecotoxicité en milieu aquatique , type eau douce des produits utilisés en tannerie TC N°4 (1983)
- (18) Pascal P. Nouveau traité de chimie minérale Tome 14

- (19) M. Petrov, L. Mikhilev; Chimie minérale
Ed Mir (1979) URSS .
- (20) B. Nekrassov; Chimie minérale,
Ed Mir URSS
- (21) Association Française pour l'étude des eaux, CNIDE, Les micro-polluants minéraux dans les eaux continentales
Rapport N°6 chrome- cuivre- nickel (1974)
- (22) Winnacker K. , Technologie minérale TIV , Les combinaisons du chrome
- (23) Boutria S. , Contribution à l'étude de la pollution de la zone industrielle de Rouiba- Reghaia cas de la mégisserie de Rouiba, polycopié janvier 1986 ENP
- (24) L. E. Boura, Nocivité des produits chimiques utilisés en tannerie-mégisserie ; TC N°4 (1983).
- (25) M^{me} A. Folacher et S. Aourousseau, Le recyclage du chrome
TC N°4 (1975) .
- (26) Kerbach R., Cours de pollution atmosphérique ENP (1986) .
- (27) Eckenfelder W. W., Gestion des eaux usées urbaine et industrielle
Ed Lavoisier Tec et Doc Paris (1981).
- (28) J. Rodier, L'analyse de l'eau ,Ed 7 Dunod, Paris (1984).
- (29) Degrément, Memento technique de l'eau, Paris (1978).
- (30) Monique Tardat, Henry, Chimie des eaux Ed Le griffon d'argile inc , Canada (1984) .
- (31) R. Thomazeau, Stations d'épuration : eaux potables, eaux usées
Ed Tec et Doc (1981) .
- (32) A. Vullierment, L'azote dans les effluents de tannerie
TC N°10 (1981) .
- (33) Centre technique agricole, Fiches principales des maladies d'ovins en Algérie Alger (1986) .
- (34) Etude des problèmes de la pollution des tannerie-mégisserie en Tunisie CNCC (1981) .
- (35) A. Folachier, H. Souejouent, La pollution due aux composés toxiques et aux sels dissous TC N°8 (1976) .
- (36) R. Weinner ,Epuration des eaux résiduaires dans la transformation et la galvanisation des métaux Ed Eyrolles, Paris (1974) .
- (37) B. Vulliermet, LE point sur la pollution oxydable en tannerie
TC N°8 (1976) .
- (38) Bligh, E. G. Dyer W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification , Can J. Biochemical Physiol
37 911-917 .

- (39) Drabikowski W., Dominas H. et Dabrowska M.; Lipid pattern of rabbit skeletal muscle, *Acta Biochimica, Poland* Poland 13 , 11-24 (1966).
- (40) Dowgiallo A., Simplified photométric methods of détermination of ammonia and Kjeldahl nitrogen in biological materials , *Pol Arch Hydrobiol, Poland* (1984).
- (41) Office Allemand de coopération technique S.A.R.L.
W.Fresenius; W. Schneider; Méthodes pour l'analyse des eaux T3 (1977).

