الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB BLIDA

Faculté de Technologie

Département de Génie Des procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité: Génie chimique

Intitulé du mémoire

Étude d'efficacité de coagulants et Floculants dans le traitement des eaux huileuses (Champ RHOURDE-NOUSS)

Réalisé par :

Encadré par :

AISSANI Dina

Mr. A. YKRELEF

CHEBLI Feriel

Année universitaire: 2022-2023

Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu le bon dieu qui nous a donné le courage et la bonne volonté pour réaliser ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance envers notre Encadrant Monsieur **YKRELEF Adel** Docteur à l'université de Saad Dahleb Blida 1 au département de génie des procédés de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé et l'intérêt qu'il a accordé à nos travaux de recherches.

Notre plus grand respect se dirige aux professeurs de notre département de génie des procèdes pour leurs participations et leurs dévouements durant cette période.

Ainsi, nous adressons notre Gratitude, notre remercîments les plus sincères à Monsieur Saad Saoud Younes Chef de Service du département TCF pour le temps qu'il a bien voulu nous consacrer, partagé ses connaissances et expériences dans ce milieu tout en nous 'accordant sa confiance et une large indépendance dans l'exécution de nos recherches et à toute l'équipe du centre de Recherche et de développement BOUMERDESS, qui par leurs paroles, leur écrits, leur conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions durant notre stage.

Nos plus vifs remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté de nous lire et d'évaluer notre travail.

En dernier lieu, nous remercions toutes les personnes qui de près ou de loin nous ont aidés, encouragé, pour l'élaboration de ce travail.

Merci à tous

Dédicaces

Nous dédions ce modeste travail a :

Nos chers parents qui nous ont toujours soutenus tout au long de notre cursus scolaire et universitaire, qui ont cru en nous et ont su avoir les bons mots dans les pires moments;

Nos frères et sœurs pour tout l'amour qu'ils nous apportent au quotidien ; Nos très chers amis qui nous poussent chaque jour vers le haut et nous soutiennent quoi qu'il arrive.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو المساهمة في معالجة المياه الزيتية الموجودة في منطقة الرورد-نوس، بهدف منع تلوث المياه الجوفية بواسطة الوسائل الكيميائية، باستخدام مواد تكوين التخثر/التلبد الأكثر شيوعًا في السوق لتحسين إزالة المواد المعلقة. يتم استعادة المياه المعالجة وإعادة حقنها في آبار النفط لزيادة استرداد النفط، مما يجعل المياه الزيتية المعالجة تتحول إلى مياه حقن لأبار إنتاج النفط. تشير التحاليل الكيميائية إلى تحقيق كفاءة تصل إلى مستوى يقارب %98

الكلمات المفتاحية: التخثر/التلبد، المياه الزيتية، التطهير، الحقل النفطي، العكارة،

Résumé

L'objectif de ce travail consiste à contribuer au traitement des eaux huileuses qui se trouvent au niveau du bourbier de la région RHOURDE-NOUSS afin qu'il évite d'affecte la nappe phréatique par voie chimique en utilisant coagulants/ floculants les plus répandu au marché pour une meilleure élimination de matière en suspension, dont la récupération de ces eaux traitées et le réinjecté dans les puits du pétrole pour améliorer la récupération du pétrole, donc l'eau huileuse après traitement devient une eau d'injection dans les puits de production de pétrole. Les analyses chimiques montrent une efficacité à atteindre un taux près de 98 %.

Mots clé: coagulation/floculation, l'eau huileuse, clarification, gisement, turbidité.

Abstract

The objective of this work is to contribute to the treatment of oily water present in the mud pit of the RHOURDE-NOUSS region, in order to prevent it from contaminating the groundwater through chemical means, using the most commonly used coagulants/flocculants available in the market for better removal of suspended matter. The recovered treated water is then reinjected into the oil wells to enhance oil recovery, thereby transforming the treated oily water into injection water for oil production wells. Chemical analyses demonstrate an efficiency level approaching 98%.

Key words: coagulation/floculation, oily water, clarification, deposit, turbidity.

Table des matières

Remercieme	ents
Dédicaces	
Résumé	
Table des m	atières
Liste des abi	réviations
Liste des fig	ures
Liste des tab	leaux
Introduction	ı générale1
Chapitre 1 :	
Présentation	générale de la direction régionale RHOURDE-NOUSS2
1.1. Inti	roduction2
1.2. Des	cription du champ du RHOURDE NOUSS2
1.2.1.	Situation géographique
1.2.2.	Historique
1.2.3.	Description du champ de RHOURDE-NOUSS
1.2.4.	Description du complexe de RHOURDE-NOUSS 5
1.3. Les	installations de traitement
1.3.1.	Description générale de l'usine de traitement de gaz UTG (phase A) : 6
1.3.2.	Description de la phase CSC (Centre de Séparation et de Compression):
1.3.3.	Description générale de l'usine de traitement phase B (GPL) :
1.3.4.	Description de la phase CPF (Centre processing and facility):
1.4. Cen	tre de production8
1.5. Div	ision maintenance8
1.5.1.	But de la division maintenance
Chapitre 2:	Synthèse bibliographique
2.1 Tra	itement des eau industrielles9
2.1.1 Int	roduction9
2.1.2 Cla	urification9
2.1.3 Co	agulation et floculation 10
2.1.4 La	décantation
2.1.5 Fil	tration21
2.1.6 Mé	íthodologie22
2.2 Plan d'	expériences
2.2.1 Géné	ralité sur plans d'expérience : 24

2.2.2 Analyse de variance (ANOVA) :
2.3. Quelques Travaux expérimentaux réalisés :
Chapitre 3 : Méthodes et Techniques Expérimentale
3.1. Appareillage28
3.2. Analyses physico-chimique
3.2.1. Détermination expérimentale des propriétés physico-chimique de l'eau de rejet : 28
3.2.2. Analyses granulométrique
3.2.3. Indice hydrocarbure
3.3. Procédure expérimentale :
3.3.1. Jar Test
3.3.2. Mesure de pH:
3.3.3. Mesure de turbidité
3.4 Phase de conception pour le plan d'expériences 39
Chapitre 4 : résultats et discussions
4.1. Introduction:
4.2. Détermination expérimentale des propriétés physico- chimique de l'eau : 41
4.2.1. Les analyses chimiques de l'eau de rejet du pétrole :41
4.2.2. Indice Hydrocarbure dans l'eau
4.2.3. Analyse granulométrique (Avant le traitement)43
4.2.4. Test de coagulation\ floculation
4.2.5 Analyse granulométrique après le traitement avec coagulant et floculant 1 47
4.3. Plan d'expériences
4.3.1. Phase traitement pour le premier coagulant et floculant49
4.3.2. Phase traitement pour le deuxième coagulant et floculant 56
4.4. Comparaison entre coagulant-floculant 1 et coagulant-floculant 2 : 61
Conclusion Générale63
Références
ANNEXE

Liste des abréviations

DF degré de liberté kilomètre Km SS Somme des carrés mètre m la variance MS °C degré Celsius F test de Fisher mm/an millimètre par an P probabilité RN Rhourde Nouss d Diamètre de la sphère d'attraction des Sm^3/j standard mètre cube par jour particules m^3/j mètre cube par jour G Gradient de vitesse t/j tonne par jour Nombre de particules par unité de n CSC Centre de Séparation et de Compression volume **CPF** Centre processing and facility TAC Titre Alcalin Complet GPL gaz de pétrole liquéfié Rpm revolutions per minute QH Quartzite de Hamra Min minute Haoud Elhamra HEH partie par million ppm **MES** matières en suspension NTU Nephelometric turbidity unit Vs vitesse de sédimentation milligramme par litre mg/l G accélération meq milliéquivalent masse volumique de la particule ρ_{s} indice d'hydrocarbure HC masse volumique du liquide ρ_1 micromètre μm diamètre de la particule d EDTA acide éthylènediaminetétraacétique viscosité dynamique du liquide η RSM Response Surface Modeling $cm^3/1$ centimètre cube par litre MLR Régression linéaire multiple millimètre mm PLS Moindres carrés partiels MVS matières volatiles en suspension \mathbb{R}^2 Coefficient de régression J Probabilité de rencontre des particules. O^2 coefficient de prédiction

Liste des figures

FIGURE 1- 1: SITUATION GEOGRAPHIQUE DE LA REGION RHOURDENOUSS	2
FIGURE 1- 2: ORGANIGRAMME DE LA DIRECTION REGIONALE DE RHOURDENOUSS	3
FIGURE 1- 3 : SCHEMA GLOBAL DU COMPLEXE DES USINES DE RHOURDE NOUSS	6
FIGURE 2- 1: SCHEMA REPRESENTANT L'OPERATION PAR COAGULATION-FLOCULATION	
FIGURE 2- 2: TEMPS DE DECANTATION DES PARTICULES	
FIGURE 2- 3: STRUCTURE DES COLLOÏDES	
FIGURE 2- 4: RESULTANTE DE L'INTERACTION ENTRE DEUX PARTICULES	
FIGURE 2- 5: EMPRISONNEMENT DES PARTICULES DANS LES FLOCS PENDANT LA DECANTATION	16
FIGURE 3- 1: DOSAGE DE FER	30
FIGURE 3- 2: DOSAGE DE CHLORURE	31
FIGURE 3- 3: GRANULOMETRIE A LASER DE TYPE LA 950.	35
FIGURE 3- 4: APPAREIL DU JAR TEST	37
FIGURE 3- 5: PH METRE WTW INOLAB 740	38
FIGURE 4- 1:INDICE HYDROCARBURE DANS L'EAU	42
FIGURE 4- 2: HISTOGRAMME DE LA DISTRIBUTION DES DIFFERENTES PHASES GRANULOMETRIQUES D'UN	
ECHANTILLON D'EAU AVANT LE TRAITEMENT.	
FIGURE 4- 3: L'EFFET DU PH SUR LA TURBIDITE	_
FIGURE 4- 4: L'EFFET DU PREMIER COAGULANT SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 5: L'EFFET DU PREMIER FLOCULANT SUR DE LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 6: HISTOGRAMME DE LA DISTRIBUTION DES DIFFERENTES PHASES GRANULOMETRIQUES D'UN	
ECHANTILLON D'EAU – APRES TRAITEMENT AVEC COAGULANT ET FLOCULANT 1	
FIGURE 4- 7: LA VALEUR DE R ² ET Q ² EN FONCTION DE REPONSE (TURBIDITE)	
FIGURE 4- 8: L'EFFET DE PH SUR LA TURBIDITE FIGURE 4- 9: L'EFFET DE COAGULANT 1 SUR LA TURBIDITE	52
FIGURE 4- 10: L'EFFET DE FLOCULANT 1 SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 11: L'EFFET D'INTERACTION ENTRE PH ET COAGULANT 1(X2) SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 12: L'EFFET D'INTERACTION ENTRE PH ET FLOCULANT 1 (X3) SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 13: L'EFFET D'INTERACTION ENTRE COAGULANT 1 ET FLOCULANT 1 (X3) SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 14: GRAPHIQUE DE CONTOUR 4D POUR LE PREMIER COAGULANT ET FLOCULANT	
FIGURE 4- 15: LA VALEUR DE R ² ET Q ² EN FONCTION DE REPONSE (TURBIDITE)	
FIGURE 4- 16: EFFET DE PH SUR LA TURBIDITE FIGURE 4- 17: EFFET DE COAGULANT 2 SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 18: EFFET DE FLOCULANT 2 SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 19: EFFET D'INTERACTION ENTRE PH ET COAGULANT 2(X4) SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 20: EFFET D'INTERACTION ENTRE PH ET FLOCULANT 2 (X5) SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 21: EFFET D'INTERACTION ENTRE COAGULANT 2ET FLOCULANT 2 (X5) SUR LA TURBIDITE	
FIGURE 4- 22: GRAPHIQUE DE CONTOUR 4D POUR LE DEUXIEME COAGULANT ET FLOCULANT	
FIGURE 4- 23 : HISTOGRAMME DE COAG-FLOC1 ET COAG-FLOC2 EN FONCTION DE L'EFFICACITE	61
FIGURE 4- 24: HISTOGRAMME DE COAG-FLOC1 ET COAG-FLOC2 EN FONCTION DE TURBIDITE	61

Liste des tableaux

TABLEAU 1- 1 : RESEAUX COLLECTES	5
TABLEAU 2- 1 : LES ZONES DE PREDOMINANCE DES HYDROXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM	17
TABLEAU 2- 2: LES FACTEURS INFLUENTS DANS CHAQUE PHASE	23
TABLEAUS A TABLEAUS/ABSASSIVACE	20
TABLEAU 3-1: TABLEAU D'APPAREILLAGE	
TABLEAU 3-2: DOMAINE EXPERIMENTALE ET NIVEAU	
TABLEAU 3- 3: DEFINITIONS DES FACTEURS	
TABLEAU 3- 4: LA MATRICE AVEC LE PLAN BOX BEHNKEN	40
TABLEAU 4- 1: SYNTHESE DES RESULTATS D'ANALYSE D'INDICE HYDROCARBURE DANS L'EAU	42
TABLEAU 4- 2: SYNTHESE DES RESULTATS D'ANALYSE (PARAMETRES STATISTIQUES)	
TABLEAU 4- 3: CONDITIONS OPERATOIRES UTILISE POUR LES TESTS EFFECTUES	
TABLEAU 4- 4: RESULTATS DE LA TURBIDITE EN FONCTION DE PH	
TABLEAU 4- 5: RESULTATS DE TURBIDITE EN FONCTION DE COAGULANT 1	
TABLEAU 4- 6: RESULTATS D'ESSAI EN FONCTION DE FLOCULANT 1	
TABLEAU 4- 7: SYNTHESE DES RESULTATS D'ANALYSE (PARAMETRES STATISTIQUES)	48
TABLEAU 4- 8: RESULTATS DE LA TURBIDITE POUR LE PH, LE PREMIER COAGULANT ET FLOCULANT	
TABLEAU 4- 9: LISTE DES COEFFICIENTS DE FACTEURS	50
TABLEAU 4- 10: LES RESULTATS DE TABLEAU D'ANOVA POUR LE PREMIER COAGULANT ET FLOCULANT	51
TABLEAU 4- 11: RESULTATS DE LA TURBIDITE POUR LE DEUXIEME COAGULANT ET FLOCULANT	56
TABLEAU 4- 12: LISTE DES COEFFICIENTS DE FACTEURS	57
TABLEAU 4- 13: LES RESULTATS DE TABLEAU D'ANOVA POUR LE DEUXIEME COAGULANT ET FLOCULANT	57

Introduction générale

L'eau ne peut être considérée comme un simple produit commercial. Elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégée. Défendue et traitée comme telle, elle est une ressource vitale pour l'homme, sa survie, sa santé son alimentation ; elle l'est également pour ses activités agricoles, économique et la qualité de son environnement en dépend étroitement. Cependant, elle est le réceptacle universel de tout type de pollution. Le premier constat (que n'importe qui d'entre nous pourrait faire) est de dire que «la science avance et l'environnement recule ».

Les puits producteurs de pétrole, les usines de traitement de gaz et les raffineries produisent quotidiennement de grandes quantités d'eaux contaminées par des hydrocarbures, des particules solides et des matières en suspension (MES). Il existe à l'heure actuelle une vaste gamme de technologies et de techniques de traitement pouvant servir au traitement des eaux industrielles. Un grand nombre de ces techniques, ont été mises au point et appliquées.

Dans le cadre de la mise en application de la politique de l'entreprise relative à la protection de l'environnement, le groupe SONATRACH s'est attelé très tôt à la mise en œuvre d'un programme ambitieux visant à éliminer si non réduire au maximum tous les impacts environnementaux significatifs liés à ses activités et services, conformément aux textes législatifs en vigueur (loi no 83-03 02/1983, relative à la protection de l'environnement. [1]

L'objectif de ce travail consiste donc à appliquer un traitement très connu au monde de l'industrie, qui est le traitement des eaux industrielles (huileuses) par la technique physico-chimique coagulation-floculation, puis à optimiser les paramètres d'efficacité qui peuvent influencer sur l'exactitude des résultats en tenant compte de l'aspect économique et écologique par le respect des normes contractuels recommandé.

Le présent manuscrit est composé de quatre chapitres. Le premier chapitre, donne une description générale du champ du RHOURDE NOUSS. Dans le deuxième chapitre nous présentons deux parties, dans la première partie nous parlons sur le pétrole, et la deuxième partie nous présentons les principales techniques de traitement des eaux industrielles. Dans le troisième chapitre nous allons parler des Méthodes et Techniques expérimentales utilisées. Le quatrième chapitre est consacré à l'exploitation des résultats des essais de traitement des eaux avec interprétation. Enfin on termine par une conclusion qui résume les différents résultats trouvés.

Chapitre 1 : Présentation générale de la direction régionale RHOURDE-NOUSS

1.1.Introduction

SONATRACH opère, en effort propre ou en partenariat avec des compagnies pétrolières étrangères, des gisements parmi les plus importants du monde dans différentes régions du Sahara algérien : Hassi Messaoud, HassiR'Mel, HassiBerkine, Ourhoud, Tin Fouyé Tabankort, Rhour de Nouss, In Salah et In Amenas. [2]

Ce chapitre se focalise sur la région de Rhourde Nouss, qui vise à produire des hydrocarbures et à assurer leur traitement en vue de l'expédition des différents produits issus, tels que le gaz sec, le condensat, le GPL et l'huile.

1.2.Description du champ du RHOURDE NOUSS

1.2.1. Situation géographique

La région de RHOURDE-NOUSS fait partie de la Wilaya d'ILLIZI, elle est située à 350 Km au Sud-est de OUARGLA, à 1200 Km au Sud-est d'ALGER et à 270 Km au Sud-est de HASSI MESSAOUD. Elle est reliée à la route nationale N3 (OUARGLA-ILLIZI) par une bretelle de 30 km goudronnée.



Figure 1-1: Situation géographique de la région RhourdeNouss

La Direction Régionale de RHOURDE-NOUSS se trouve à la lisière de l'ERG ORIENTAL avec une alternance de HAMADA (ou GASSI) et d'ERG (ou SIOUF) de direction généralement Nord/Sud.

- L'altitude moyenne est située à 275m par rapport au niveau de la mer.
- Son climat est désertique (sec avec un très faible taux d'humidité).
- Ecart important de température entre l'hiver et l'été (-5°C à 55°C).

- Elle enregistre une pluviométrie très faible (2 à 4 mm/an).
- Terrain accidenté vu la position de la région (limite de l'erg oriental).
- Fréquence importante des vents de sable.

La région de RHOURDE NOUSS est composée de plusieurs champs (Gisements) sur un rayon de 100 Km par rapport au siège de la direction régionale qui est située dans le champ de RHOURDE-NOUSS centre. [3]

On présente ci-dessous l'organigramme de la direction régionale de Rhourde Nouss

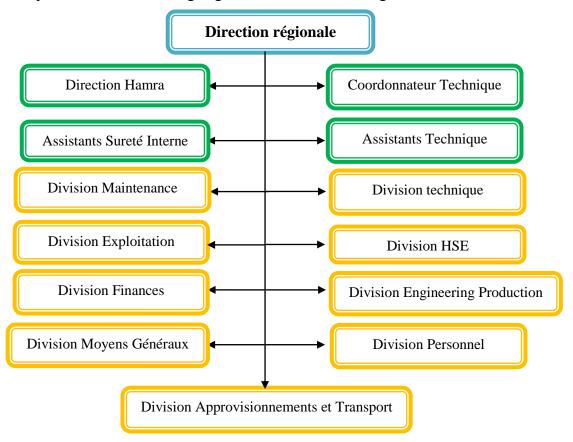


Figure 1-2: organigramme de la direction régionale de RhourdeNouss

1.2.2. Historique

Premiere découverte de gaz à RHOURDE NOUSS en 1956. Le premier puits RN1 (RHOURDE NOUSS 1), foré en 1962, a mis en évidence la présence de gaz riche en condensât au niveau de plusieurs réservoirs.

Apres la découverte de l'huile sur le puits RN4 un centre de traitement d'huile a été construit et mis en exploitation en 1966. Quatre grandes étapes ont ponctue le développement de la région de RHOURDE NOUSS :

- 10 Mai 1966 : Mise en service du Centre de traitement d'huile.
- 28 Janvier 1988 : Démarrage de l'usine (phase A).

- 14 Juin 1989 : Mise en service de Rhourde Adra.
- 24 Avril 1992 : Mise en service de Rhourde Hamra.
- 29 Mai 1992 : Mise en service de RhourdeChouff.
- 16 Juin 1995 : Démarrage de l'usine de HAMRA.
- 23 Mai 1996 : Première expédition de GPL (HAMRA).
- 13 Août 1999 : extension de la phase A par un cinquième train d'une capacité de 10.250 millions SM³/j de gaz.
- Fin Février 2000 : Démarrage Usine GPL (Phase B) d'une capacité de traitement de 48 millions de m³/j pour la production de 3800 t/j du GPL.
- 06 Mars 2000 : Première expédition de GPL (RhourdeNouss).

La région de RHOURDE NOUSS a été la première unité de SONATRACH à avoir installé un système DCS au niveau de HAMRA en 1995 (transmission de données en real time).

- 24 Février 2012 : Démarrage Un centre de séparation et de compression et pour la production d'huile CSC. [3]
- 2014 : lancement de l'usine CPF

1.2.3. Description du champ de RHOURDE-NOUSS

Les principaux champs mis en exploitation sont :

- RHOURDE-NOUSS centre.
- RHOURDE-NOUSS Nord-est.
- RHOURDE-NOUSS sud-est.
- RHOURDE-NOUSS sud-ouest.
- RHOURDE-CHOUFF.
- RHOURDE-ADRA.
- RHOURDE-HAMRA.
- HAMRA.

D'autres champs, de moindre importance, ont été découverts et seront développés dans le futur, il s'agit de :

- Champ de Rhourde Hamra Sud-est.
- Champ de Rhourde-Nouss 3.
- Champ de Mouilah.
- Champ de Meksem.
- Champ de Draa Allai.

- Champ d'Elketaia.
- Champ de RhourdeAdra Sud-est. [3]

1.2.4. Description du complexe de RHOURDE-NOUSS

charge et produits :

La capacité globale de RHOURDE NOUSS est portée à :

✓ Gaz brut : 50 millions SM ³/j.

✓ Réinjection : 32 millions SM³/j gaz sec.

✓ Commercialisation : 20 millions SM ³/j.

✓ GPL: 3000 T/j.

✓ Condensât : 3000 T/j.

✓ Pétrole brute : 500T/j. [4]

> Réseaux collectes :

Cette production est assurée par un certain nombre de collectes et manifolds.

Manifolds Diamètre Collectes Puits Longueurs (km) Phase A 6 à 20 09 81 162-UTG 26 275-GT Phase B 8 à 14 05 10 32 154 CPF 6 à 16 03 05 23 141 51 disponible CSC 4 à 14 08 20 348 13 fermé

Tableau 1-1: Réseaux collectes

> Activités :

La région de Rhourde Nouss est dotée d'un centre de traitement d'huile avec une capacité de traitement de 2000 m³/j de brut. Ce centre est le doyen des unités industrielles à RhourdeNouss depuis qu'il a été mis en service en 1966. Un projet consistant en une unité des gaz torchés est en voie de réalisation. Le complexe de traitement et de recyclage du gaz naturel de Rhourde Nouss a pour but de séparer et récupérer le GPL (Gaz Pétrolier Liquéfié) et le condensât dissous dans le gaz naturel brut, des usines ont été conçues à cet effet :

- Usine traitement de gaz (phase A) : elle dispose d'une unité de traitement de gaz et récupération de condensât, et d'une unité de compression pour le recyclage du gaz.
- Usine récupération de GPL (phase B): elle consiste à récupérer le GPL et les traces de condensât.

- Usine de traitement d'huile (CSC) : elle consiste à séparer l'huile, l'eau et le gaz, et à envoyer le brut vers HEH (Haoud El Hamra) et le gaz vers la phase A.
- Usine de traitement de gaz (CPF): elle consiste à enlever le CO₂ du gaz par absorption avec l'amine et la déshydratation de ce dernier. [4]

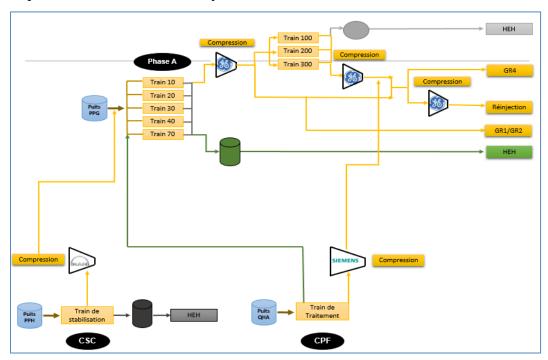


Figure 1-3: schéma global du complexe des usines de Rhourde Nouss

1.3. Les installations de traitement

1.3.1. Description générale de l'usine de traitement de gaz UTG (phase A) :

➤ Objectif de l'usine :

Cette usine traite le gaz brut au niveau des 5 trains avec une capacité de 10 million Sm³/j identique chacun comporte un ensemble des équipements pour but de : réaliser une bonne séparation afin de récupérer le maximum du condensât (c5+), assurer la compression du gaz (partie HP) vers la phase B et le recyclage du gaz sec traité (c1 et c2) vers la réinjection et l'expédition. Le cinquième train (U-70) fait seulement le traitement de la partie haut pression «HP» du gaz brut. [5]

Cet unité est produit actuellement 2300 T/j du condensât et 39,5 millionsm³/j de gaz sec, avec un stockage est composé de trois bacs ON spec de 12500 m³ pour chacun et un bac OFF spec de 2500 m³.

Les unités de l'usine phase A :

L'usine est constituée principalement des unités suivantes :

- Unité 02 : unité commune de séparation préliminaire.
- Unités 10/20/30/40 et 70 : trains de traitement de gaz.

- Unité 80 : unité de production d'air.
- Unité 82 : unité de fuel gaz.
- Unité 83 : unité de stockage.
- Unité 84 : unité de production d'eau potable et eau de service.
- Unité 85 : unité de traitement des eaux huileuses.
- Unité 86 : unité de production N2. [3]

1.3.2. Description de la phase CSC (Centre de Séparation et de Compression):

Le Centre de Séparation et de Compression (CSC) a pour but de séparer l'huile, l'eau et le gaz provenant des 33 puits dans l'unité 500. Ils sont regroupés suivant leur niveau de pression et sont connectés à trois séparateurs pour séparer le gaz et le condensat. Les gaz provenant de la ligne de tête des trois séparateurs de différentes pressions (MP, BP, TBP) sont comprimés dans le système de compression pour obtenir la pression de batterie à l'usine de gaz RhourdeNouss, qui est de 83 bars eff. Les condensats récupérés au séparateur TBP sont expédiés au dessaleur de brut, et puis sont envoyé vers la colonne de stabilisation ; après le traitement, le brut dessalé et stabilisé provenant de la colonne est stocké dans le bac de stockage de brut dans le système 22 avant expédition. L'objectif prioritaire de cette installation est la production d'huile. [3]

Cet unité est produit actuellement 6,7 million sm³/j de gaz sec PPG, 1,3 million sm³/j de gaz associé PPH et 500 t/j de l'huile, avec un stockage est composé de deux bacs ON spec de 500 m³ pour chacun et un bac OFF spec de 1200 m³.

1.3.3. Description générale de l'usine de traitement phase B (GPL) :

Objectif des installations :

Les installations de l'usine de GPL sont conçues pour récupérer les GPL contenus dans le gaz de vente produit par les installations de la phase A.

Le gaz résiduaire est renvoyé aux installations de la phase A pour être dirigé vers ta vente ou la réinjection. Quant au GPL produit, il est envoyé dans un pipeline vers HAOUDH ELHAMRA. Le condensât résultant du fractionnement est renvoyé aux installations de la phase A. [3] Cet unité est produit actuellement 2100 T/j du GPL.

Composition d'usine GPL :

- ✓ L'usine de GPL est composée de :
- Trois trains de fractionnement de GPL.
- ✓ Une aire de stockage et d'expédition de GPL composée de :
- Trois sphères de GPL on-spec de 500 m³ chacune.
- Une sphère de GPL off-spec de 500 m³.

- ✓ Une station de compression de gaz pour restituer son énergie de pression pour le renvoyer à la phase à la même pression de départ.
- ✓ L'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine GPL provient de la centrale électrique de HAMERA la puissance nécessaire est de 15 MW. [3]

1.3.4. Description de la phase CPF (Centre processing and facility):

La nouvelle installation de traitement de Quartzite de Hamra (QH) est conçue pour traiter 11 millions Sm³/jour de gaz provenant de 33 puits de production dans quatre (4) champs, dans la région de RhourdeNouss.

L'usine a une production nominale de 10 millions Sm3/jour et produit du gaz résiduaire sec et un contenu de CO₂ inférieur à 2,0 % molaire. Le gaz d'exportation est envoyé vers le gazoduc GR4 du réseau de transport TRC. [5] Cet unité est produit actuellement 480 T/j du condensât et 3,9 million sm³/j de gaz sec.

1.4. Centre de production

- Préambule
- Description de procédé du traitement d brut
- Description de procédé de traitement de gaz
- Description du procédé de réinjection de gaz
- Description du procédé de déshuilage [6]

1.5.Division maintenance

La division maintenance a une mission très essentielle dans la région de Rhourde Nouss, elle veille sur :

- La planification, le développement, l'organisation et la mise en œuvre des services de maintenance pétrolière.
- L'exécution des services de maintenance nécessaires au bon fonctionnement des installations.
- L'assurance du bon déroulement des grandes révisions de ces installations. [7]

1.5.1. But de la division maintenance

- Prolonger la durée de vie du matériel.
- Assurer le bon fonctionnement du matériel.
- Diminuer le temps d'arrêt en cas de panne. [7]

Chapitre 2 : Synthèse bibliographique

2.1 Traitement des eau industrielles

2.1.1 Introduction

Grande consommatrice d'eau, l'industrie pétrolière et gazière génère aussi beaucoup d'eau issue de l'extraction du pétrole et du gaz. Ces industries peuvent être réutilisées les eaux industrielles après traitement et/ou rejettent leurs eaux polluées (eaux huileuses) souvent directement dans l'environnement (rivières, nappes, mer) et il est donc impératif pour elles de traiter ces effluents afin de prévenir toute pollution.

Le principal problème des eaux industrielles, c'est qu'il est propre à chaque industrie et par conséquent, il est nécessaire d'adapter les processus de traitement des eaux à chaque industrie. Ces eaux contiennent généralement une grande diversité de polluants, notamment des polluants chimiques à l'état solide ou dissout.

Les principaux polluants de ces eaux sont classés en plusieurs catégories : les métaux lourds, les toxines organiques, les matières azotées, les huiles et les graisses, les matières phosphorées, les matières organiques et matières en suspension.

2.1.2 Clarification

La clarification est l'élimination des matières en suspension (MES), des matières colloïdales et des macromolécules susceptibles de communiquer à l'eau une turbidité ou une couleur indésirables. Il s'agit de matières organiques aussi bien que minérales, et les organismes vivants du phytoplancton (algues) et du zooplancton entrent également dans cette définition. On peut distinguer deux catégories de procédés [8].

a. Traitements physiques

Ils sont appliqués lorsqu'il s'agit d'une simple séparation mécanique solide-liquide, sans introduction de réactifs [8] :

- dégrillage automatique ;
- tamisage (vide de maille de l'ordre de 1 mm);
- micro tamisage (vide de maille de l'ordre d'une dizaine de micromètres) ;
- dessablage;
- débourbage;
- déshuilage.

Dans le domaine du traitement des eaux naturelles, ces procédés ne constituent en général qu'un préalable à un traitement physicochimique ou biologique.

b. Traitements physico-chimiques

Ils sont nécessaires pour clarifier les eaux contenant des colloïdes, c'est-à-dire la quasi-totalité des eaux superficielles, certaines eaux de sources issues de terrains karstiques, certaines eaux profondes contenant des acides humiques en pseudo solution colloïdale, etc. La clarification se subdivisera en trois étapes [9]

- coagulation : déstabilisation des particules colloïdales et formation de micro micelles constituées d'hydroxyde métallique et de colloïdes ;
- floculation : rassemblement des micro-micelles sous forme séparable de la phase aqueuse ;
- *séparation* des phases solide et liquide.

2.1.3 Coagulation et floculation

La coagulation et la floculation sont les processus qui permettent l'élimination des colloïdes. La coagulation consiste à les déstabiliser. Il s'agit de neutraliser leurs charges électrostatiques de répulsion pour permettre leur rencontre. La floculation rend compte de leur agglomération en agrégats éliminés par décantation et/ou filtration. [10]

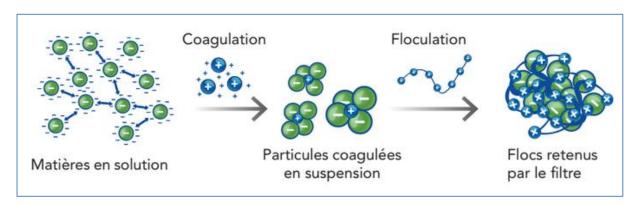


Figure 2-1: schéma représentant l'opération par coagulation-floculation

2.1.3.1 Les particules en suspension

Les particules en suspension qui se retrouvent dans les eaux usées sont le résultat de l'activité humaine, qu'elle soit domestique, industrielle, artisanale ou encore agricole. [11]

Les matières en suspension peuvent être d'origine minérale (sables, limons, argiles...) ou, organique (produits de la décomposition des matières végétales ou animales, acides humiques). Par ailleurs, d'autres composés (les micros—organismes) tels que bactéries, plancton, algues et virus sont responsables, en particulier, de la turbidité et de la couleur. [14]

Les M.E.S exprimées en milligrammes par litre, sont mesurées par pesée après filtration ou centrifugation et séchage à 105°C. Les procédés de séparation par filtration font appel, soit à des disques en fibres de verre, soit à des couches d'amiante dont la mise en œuvre fait partie

intégrante du mode opératoire. La méthode par centrifugation est plus particulièrement réservée au cas où les méthodes par filtration ne sont pas applicables par suite d'un risque élevé de colmatage des filtres. Les matières en suspension comprennent :

Les matières décantables

Elles correspondent aux M.E.S. qui se déposent au repos pendant une durée fixée conventionnellement à 2 heures. Les matières décantables, exprimées en cm³/l, sont mesurées par lecture directe du volume occupé au fond d'un cône de décantation par le décantas.

> Les matières colloïdales

Elles représentent la différence entre les M.E.S. et les matières décantables. La taille des particules correspondantes est approximativement comprise entre 10⁻⁸ et 10⁻² mm.

Par ailleurs, les matières en suspension sont constituées de matières minérales et de matières organiques, ou matières volatiles en suspension (M.V.S.) une approche des matières organiques est donnée par l'essai de calcination à 525 °C, mais ne saurait être très précise dans la mesure où le traitement thermique de l'échantillon testé s'accompagne toujours d'une décomposition simultanée, partielle ou totale, de certains sels minéraux (bicarbonates, chlorures, nitrates, ...). [13]

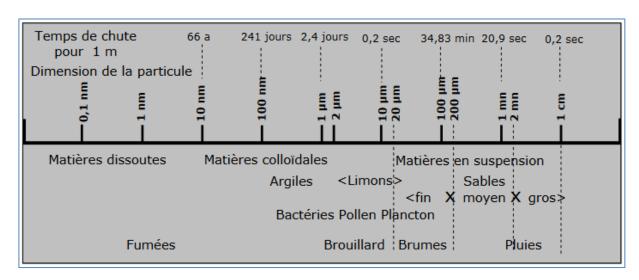


Figure 2-2: Temps de décantation des particules [10]

La figure (2-2) indique le temps de décantation de différentes particules en fonction de leur dimension.

On observe qu'à densité égale, les particules plus petites ont une durée de chute plus longue. Cela conduit à l'impossibilité pratique d'utiliser la décantation seule pour éliminer le maximum de particules. Cette remarque est surtout valable pour les colloïdes, c'est-à-dire les particules dont la taille est comprise entre 10⁻⁶ m et 10⁻⁹ m. [10]

2.1.3.2 Structure

Ces fines particules, ou colloïdes, ont une taille inférieure au micron, ce qui rend leur surface spécifique élevée. Il en résulte que les phénomènes superficiels comme les forces électrostatiques de répulsion et/ou d'attraction jouent un rôle prépondérant dans leur stabilité. Elles possèdent plusieurs couches comme le montre la Figure (2-3). La première couche qui se situe à la surface du colloïde est chargée négativement. Ces charges attirent les ions positifs (+) en solution dans l'eau. Ceux-ci sont liés aux colloïdes et forment donc la couche liée, aussi appelée couche de Stern.

Cette couche attire à son tour les anions de charge négative (–) et une faible quantité de cations. C'est la couche diffuse ou encore couche de Gouy. Il existe donc deux couches ioniques, l'une liée à la particule lors de ces déplacements dans son milieu, l'autre se déplaçant indépendamment de la première et avec un certain retard.

Entre ces deux couches existe un potentiel de Nernst, qui peut varier en fonction de la distance par rapport à la surface du colloïde. Comme les cations qui constituent la couche de Stern sont uniformément répartis, le potentiel de Nernst décroît linéairement au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface du colloïde. Le mélange hétérogène des charges qui se trouvent dans la couche de Gouy résulte en une variation non linéaire du potentiel de Nernst.

On appelle potentiel zêta (ζ) la valeur que prend le potentiel de Nernst à l'interface entre les deux couches. Il prend une valeur négative étant donné que les colloïdes sont chargés négativement. Il en découle que les colloïdes à zêta négatif se repoussent fortement.

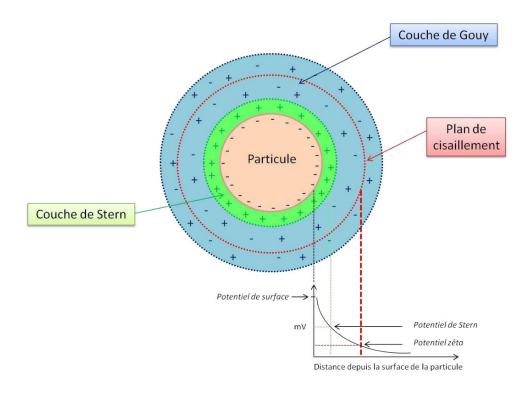


Figure 2-3: structure des colloïdes [11]

Ces colloïdes en suspension sont donc très stables et récalcitrants à toute agglomération. Plus zêta est négatif, plus la solution est stable et donc la décantation difficile. Pour annuler ces forces de répulsion, il faut donc annuler le potentiel zêta. [11]

2.1.3.3 Phénomène de coagulation

La coagulation :

Les particules colloïdales en solution sont « naturellement » chargées négativement. Ainsi, elles tendent à se repousser mutuellement et restent en suspension. On dit qu'il y a stabilisation des particules dans la solution. La coagulation consiste dans la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives. On utilise, pour ce faire, des réactifs chimiques nommés coagulants. Le procédé nécessite une agitation importante. Les coagulants sont des produits capables de neutraliser les charges des colloïdes présents dans l'eau. Le choix du coagulant pour le traitement de l'eau de consommation doit tenir compte de l'innocuité du produit, de son efficacité et de son coût.

Le type de coagulant et la dose ont une influence sur :

- La bonne ou la mauvaise qualité de l'eau clarifiée,
- Le bon ou le mauvais fonctionnement de la floculation et de la filtration,
- Le coût d'exploitation.

Il existe deux principaux types de coagulant :

- Les sels de fer (chlorure ferrique)
- Les sels d'aluminium (sulfate d'aluminium) [10]

Pour obtenir une bonne coagulation, il est nécessaire d'effectuer une série de tests sur l'eau à traiter pour déterminer :

- La valeur optimale du pH
- Le coagulant le mieux adapté
- La quantité optimale de coagulant
- Le temps optimal de coagulation
- Le temps de séparation des particules coagulées [14]

Les coagulants

Les sels d'acides forts et de bases faibles :

- ✓ polychlorures basiques d'aluminium Al_n(OH)_mCl_(3n-m)
- ✓ polychlorosulfates basiques d'aluminium (WAC, WAC HB...) Al_n(OH)_m (SO₄)_k Cl_(3n-m-2k)
- ✓ polyhydroxychlorosulfates (ou silicates) d'aluminium, etc...
- ✓ sulfate d'aluminium Al₂ (SO₄)₃,18H₂O
- ✓ chlorure ferrique (trichlorure de fer) FeCl₃

Les sels suivants sont essentiellement utilisés pour les eaux industrielles :

- ✓ sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$;
- ✓ sulfate de cuivre CuSO₄;
- ✓ chlorosulfate de fer Fe₂ (SO₄)₃FeCl₃, 18H₂O

Les sels de bases fortes et d'acides faibles : l'aluminate de sodium NaAlO₂ nH₂O n'est guère cité que pour la théorie. [15]

• Forces mises en jeu :

Ces colloïdes subissent essentiellement deux types de forces dans leur milieu aqueux. Il s'agit des forces d'attraction de type Van der Waals, électriques liées aux tensions superficielles dans le milieu, et des forces de répulsion de type électrostatique présentes à leur surface.

En fonction de la distance entre elles, deux particules en suspension sont soumises à des forces de répulsion, résultante des charges négatives à leur surface. L'énergie potentielle d'interaction entre ces particules est la résultante de l'énergie d'attraction de Van der Waals et de l'énergie de répulsion électrostatique, comme le montre la Figure (2-4).

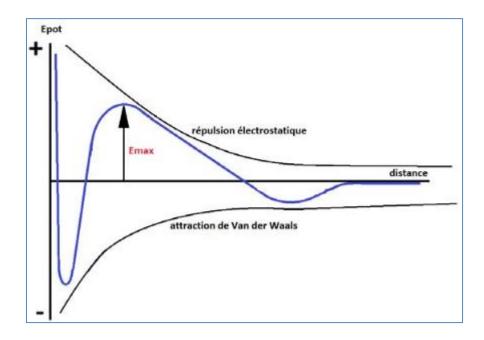


Figure 2-4: Résultante de l'interaction entre deux particules [11]

Quand les particules sont fort éloignées les unes des autres, l'interaction est quasi nulle. Sous l'effet du mouvement brownien, ou d'une agitation, la distance qui les sépare diminue. Cette énergie devient négative. Si la distance continue à diminuer, les forces de répulsions deviennent plus importantes. L'énergie de répulsion prend une valeur maximale à un niveau qui correspond à l'énergie d'activation aussi appelée barrière d'énergie, E_{max} . Plus sa valeur est élevée, plus la solution de matière en suspension est stable. Tout l'enjeu est d'abaisser cette barrière en ajoutant à la solution des cations susceptibles de déstabiliser l'équilibre en neutralisant la charge négative à la surface des particules par adsorption sur ces dernières. [11]

Déstabilisation des colloïdes

En faisant varier certains paramètres électrochimiques, il est possible de diminuer le potentiel zêta et donc les forces de répulsion. Cela a pour conséquence d'augmenter l'influence des forces de types Van der Waals et donc de permettre l'agglomération des particules.

Pour diminuer le potentiel zêta, il existe plusieurs solutions :

- Ajuster le pH pour atteindre le point de charge nulle des particules ;
- Augmenter la salinité du milieu pour comprimer la couche diffuse ;
- Neutraliser la charge de surface par des cations polyvalents ;
- Adsorber les colloïdes sur des polymères chargés à longue chaine. [11].

Pour la déstabilisation des particules colloïdales on peut en outre les emprisonner, lorsqu'on ajoute en quantité suffisante des coagulants, habituellement des sels de métaux trivalents, Al₂(SO₄)₃ou FeCl₃, on obtient un précipité appelé floc. Lorsque le pH de l'eau est situé dans une plage acide ou neutre, le floc, constitué de molécules de Al(OH)₃ ou de Fe(OH)₃, possède habituellement une charge positive. La présence de certains anions et de particules colloïdales accélère la formation du précipité. Les particules colloïdales jouent le rôle de noyaux lors de la formation du floc ; ce phénomène peut entraîner une relation inverse entre la turbidité et la quantité de coagulant requise (fig.2.5). En d'autres mots, une concentration importante de particules en suspension peut entraîner une diminution de la quantité de coagulant nécessaire. [16]

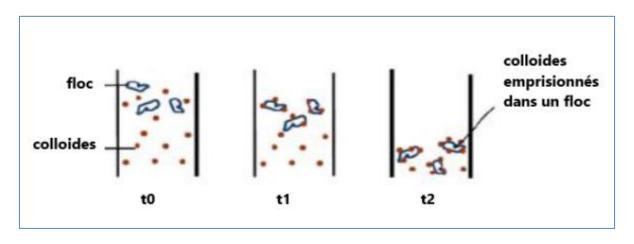


Figure 2-5: Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation [16]

2.1.3.4 Le phénomène de floculation

La floculation :

La floculation est l'ensemble des phénomènes aussi physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « flocs ». Ce phénomène est réversible, c'est à dire que l'on peut casser ces agrégats, en agitant fortement le liquide, pour retrouver la solution de colloïdes initiale. Par ailleurs, la floculation est une étape dont on s'en sert dans un but de faciliter la séparation solide-liquide suite à l'étape de coagulation. [17]

Principe

Une fois les colloïdes déstabilisés, elles sont aptes à se rencontrer et former des flocs. Leur taux d'agglomération dépend de la probabilité de contact, donc de l'agitation du milieu, comme le montre l'équation, qui doit être suffisante pour permettre un mélange homogène, mais sans détruire les flocs formés. Smoluchowski [18] a démontré que la probabilité de rencontre des particules dues au transport par gradient de vitesse est :

$$J = \frac{4}{3}Gd^3n^2$$

Avec:

J = Probabilité de rencontre des particules.

G = Gradient de vitesse $[s^{-1}]$

d = Diamètre de la sphère d'attraction des particules [m]

 $n = Nombre de particules par unité de volume [<math>m^{-3}$]

Rôle du pH

Les flocs sont des précipités d'hydroxydes de métaux. Leur formation et leur stabilité dépendent donc du pH. Les zones de prédominance des hydroxydes de fer et d'aluminium sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 2-1 : les zones de prédominance des hydroxydes de fer et d'aluminium [3]

Forme prédominante	рН
Al(OH) 3	5,8 à 7,2
Fe(OH) 3	5,5 à 8.3

De plus, dans ces gammes de pH, les formes dissoutes Fe³⁺ et Al³⁺ sont quasi inexistantes. On minimise donc :

- les risques sanitaires par contamination de l'eau (Al³⁺)
- la pollution colorée (Fe³⁺)
- la corrosion du réseau du fait de l'existence de Ferro bactéries et de phénomènes d'oxydoréduction. [3]

■ Influence du Titre Alcalin Complet (TAC)

L'alcalinité de l'eau est sa capacité à neutraliser un acide. Plus le TAC est élevé, plus l'eau est basique. [11]

Le coagulant, qui doit être très rapidement dispersé dans l'eau à traiter, réagit avec les bicarbonates, contenus dans l'eau (alcalinité) pour former un floculat d'hydroxydes métalliques de structure complexe résultant de leur tendance à la polymérisation.

L'alcalinité de l'eau doit, par conséquent, être suffisante pour provoquer la décomposition du coagulant. Dans le cas contraire, on ajoute simultanément de la chaux ou, plus rarement, du carbonate de sodium. [15]

Les floculants

Les floculants ou adjuvants de floculation sont, dans leur grande majorité, des polymères de poids moléculaire très élevé. Ils peuvent être de nature minérale, organique naturelle ou organique de synthèse. [10]

Il existe trois classes de polymères floculants. Ils peuvent être non ioniques, anioniques ou cationiques. Les chaines macromoléculaires portent des groupements chargés ou non, réparties le long de la chaine. Ils se présentent, à l'état sec, comme des poudres ou granulés, ou peuvent être sous forme liquide. Les groupements actifs de ce polyélectrolyte sont des sels quaternaires. Par l'intermédiaire de ces groupements ammonium, une décharge électrique est provoquée dans la solution et les colloïdes, encore légèrement chargés négativement, viennent s'adsorber à l'interface solide-liquide. Il s'agit d'une réaction irréversible. Cela résultera en une annulation presque complète du potentiel zêta, engendrant l'agglomération des particules, sous une faible agitation du milieu. Le polymère s'étend (grâce aux forces de répulsion des groupements chargés positivement le long de sa chaine), et crée des ponts entre les particules colloïdales et ainsi les rassemble pour former des agrégats plus denses et aptes à décanter.

2.1.4 La décantation

C'est la phase au cours de laquelle les gros agglomérats sont séparés de l'eau traitée, on peut distinguer trois types d'appareils, ceux où :

- la séparation est acquise par chute des agglomérats jusqu'au contact d'une surface fixe ;
- la séparation s'obtient par contact avec un lit fluidisé de boues préformées ;
- la décantation est accélérée par un lest de micro sable dans les appareillages les plus récents. [19]

2.1.4.1 Définition

La décantation est la méthode la plus fréquente de séparation de MES et des colloïdes, mais ces derniers devront être préalablement rassemblés sous forme de floc après les étapes de coagulation- floculation qui permettra d'obtenir l'eau clarifiée d'un côté et les boues (particules colloïdales initial+ floc) de l'autre, on utilise en générale l'action de la pesanteur sur les particules en suspension et l'on recueille ensuite l'eau claire à la partie supérieure de l'appareil alors qu'on soutire les boues sédimentées dans la partie inférieure.[19]

2.1.4.2 Type de décantation

Selon la concentration en solides et la nature des particules (densité et forme), on distingue quatre types de décantation.

1a décantation des particules discrètes :

Ce type de décantation (dite discrète ou individuelle) est caractérisé par le fait que les particules conservent leurs propriétés physiques initiales (forme, dimension et densité) au cours de leur chute, la vitesse de chute est indépendante de la concentration en solides ; c'est pourquoi les lois de newton et de Stokes s'appliquent ici. On retrouve ce type de décantation dans les dessaleurs. [19]

La décantation des particules floculants :

Ce type de décantation est caractérisé par l'agglomération des particules au cours de Leur chute, les propriétés physiques de ces particules (Forme, dimension, densité et Vitesse de chute) sont donc modifiées pendant le processus. On retrouve ce type de décantation dans les décanteurs des usines de traitement des eaux et dans les décanteurs secondaires des usines d'épurations. [19]

La décantation freinée :

Ce type de décantation est caractérisé par une concentration élevée de particules, ce qui entraîne la formation d'une couche de particules et par conséquent, l'apparition d'une démarcation nette entre les solides décantés et le liquide surnageant. On retrouve ce type de décantation dans la partie profonde des décanteurs. [19]

La décantation en compression de boue :

Dans ce type de décantation, les particules entrent en contact les unes avec les autres et reposent sur les couches inférieures. Dans cette zone, le phénomène de consolidation est relativement lent. On retrouve ce type de décantation dans les épaisseurs de boues par gravité. [19]

2.1.4.3 Types de décanteurs

On distingue trois types:

Les décanteurs raclés classiques :

La suspension est introduite au centre de l'ouvrage à un niveau tel qu'il ne puisse y avoir une perturbation des boues sédimentées ou en voie de sédimentation. La reprise du liquide interstitiel s'effectue en surface vers les goulottes de déversement, tandis que les boues sédimentées sont évacuées périodiquement dans le fond de la zone de stockage du décanteur. [19]

Les décanteurs floculateurs :

Dans les quels les opérations de floculation et de séparation sont réalisées dans un même ouvrage. La floculation est assurée dans la partie centrale de l'ouvrage. Les eaux à traiter sont introduites dans la zone de mélange par une conduite d'amenée située dans le fond du bassin. Dans cette zone, un brassage homogène est assuré au moyen d'agitations de conception variable suivant le type d'appareil. Bien souvent, dans la partie supérieure de la zone de réaction, des chicanes sont mises en place pour freiner le mouvement de rotation engendré par le dispositif de mélange. La zone de séparation est disposée en périphérie et le liquide débarrassé de ses matières en suspension ou colloïdes remonte en surface vers une goulotte de déversement. Les boues se déposent et se concentrent sous l'action de la pesanteur et sont dirigées au moyen de bras racleurs au centre, avant d'être reprises par pompage pour évacuation.[19]

Les décanteurs lamellaires :

Ce type d'ouvrage connaît un certain renouveau depuis quelques années en raison de gain de surface au sol qu'ils permettent de réaliser.

L'idée principale est basée sur le fait que la charge superficielle d'un décanteur qui exprime le rapport du débit traversier horaire à la surface de décantation. Ainsi toute particule ayant une vitesse de chute supérieure à la charge superficielle également dénommée vitesse ascensionnelle V, sera captée dans le décanteur, par contre, les particules ayant une vitesse de chute V' inférieur à la vitesse ascensionnelle seront éliminées dans le rapport V' /V. [19]

2.1.4.4 Problèmes de décantation

Les plus fréquents peuvent être :

- Présence de sable : un dessablage préliminaire évitera l'envasement du décanteur.
- Fortes pointes de matières en suspension : suivant le cas, on choisira un appareil statique raclé de préférence à un décanteur accéléré ou bien on parlera un débourbeur (pré décanteur spécialement conçu à cet effet précédé ou non d'une injection de coagulant) en amant d'un appareil accéléré à contact de boues.
- Variations brutales de température : du fait des courants de convection qu'elle engendre,
 elles engendrent, elles provoquent des départs de boues si l'eau n'est pas parfaitement

répartie dans l'appareil (dans une usine, il faut donc éviter d'utiliser l'eau brute comme échangeur de chaleur avant une phase de décantation, surtout si cet échange thermique présente des paramètres variables).

 Abondance d'algues : les bulles gazeuses qu'elles émettent provoquent des remontées de boues, un pré chloration, un pré ozonation et (ou un traitement simultané au charbon actif en poudre entravent ces phénomènes. [19]

2.1.4.5 Vitesse de sédimentation

La sédimentation des matières en suspension dans un liquide obéit à la loi de Stokes :

$$v_s=rac{g}{18.\,\eta}(
ho_s-
ho_l)d^2$$

Avec:

Vs : Vitesse de sédimentation [m/s]

g: Accélération [m/s2]

 ρ_s : Masse volumique de la particule [km/m3]

 ρ_l : Masse volumique du liquide [kg/m3]

d: Diamètre de la particule [m]

η: Viscosité dynamique du liquide [kg/m.s]

Cette dernière montre que la vitesse de chute d'une particule est proportionnelle à la différence des masses volumiques entre la particule et le liquide et au carré du diamètre de la particule. Par conséquent, tout phénomène qui augmente le diamètre des particules, comme la floculation et/ou la coagulation favorise la sédimentation [11].

2.1.5 Filtration

La filtration est un procédé destiné à clarifier un liquide qui contient des MES en le faisant passer à travers un milieu poreux constitué d'un matériau granulaire. En effet, il subsiste de très petites particules présentes à l'origine dans l'eau brute ou issues de la floculation. La rétention de ces particules se déroule à la surface des grains grâce à des forces physiques. La plus ou moins grande facilité de fixation dépend étroitement des conditions d'exploitation du filtre et du type de matériau utilisé. L'espace inter granulaire définit la capacité de rétention du filtre. Au fur et à mesure du passage de l'eau, cet espace se réduit, le filtre se colmate. Les pertes de charge augmentent fortement. Il faut alors déclencher le rétro lavage.

La filtration permet une élimination correcte des bactéries, de la couleur et de la turbidité. Tout filtre est composé de trois parties. On retrouve le fond, le gravier support et le matériau filtrant. Le premier élément doit être solide pour supporter le poids de l'eau, du sable et du gravier. Il doit permettre la collecte et l'évacuation de l'eau filtrée, le plus souvent par des bosselures incorporées, et la répartition uniforme de l'eau de lavage. Le gravier a pour rôle de retenir le sable et d'améliorer la distribution de l'eau de lavage dans le filtre.

Le lavage des filtres est réalisé en inversant le sens d'écoulement de l'eau. C'est pourquoi cette opération est souvent appelée : rétro lavage. Le sable est mis en expansion et les impuretés, moins denses que les grains de sable, sont décollés par les phénomènes de frottement inter granulaires. La vitesse de l'eau de lavage à contre- courant est limitée du fait des pertes possibles de matériau. On injecte donc de l'air pour augmenter les turbulences afin de décoller efficacement les particules de flocs fixées sur les grains. Durant la filtration, le filtre s'encrasse et, par conséquent, la perte de charge augmente. Il faut veiller à ne pas dépasser la perte de charge maximale admissible déterminée lors de sa conception. Pour conserver un encrassement acceptable du filtre, il faut augmenter la « hauteur de couche » de celui-ci. Le temps pendant lequel on maintient un filtrant clair (eau filtrée) est proportionnel à cette « hauteur de couche ». [10]

2.1.6 Méthodologie

Jar-tests:

Les jar-tests sont une simulation à petite échelle de ce qui se passe en station de traitement lors de la coagulation/floculation. Ces tests permettent d'évaluer différents paramètres de ce processus comme :

- Le dosage de produits chimiques ajoutés ;
- Les temps nécessaires pour la floculation et la coagulation ;
- Les vitesses d'agitation du milieu.

Ainsi, il est possible de déterminer leurs valeurs optimales pour l'amélioration des performances de la station. Un banc de jar-test est composé de 6 béchers d'un litre chacun, tous muni d'un axe au bout duquel se trouve une pale rotative. Les axes sont reliés à un même moteur, ce qui permet de maintenir la même vitesse dans chaque bécher.

Le test passe par 3 phases distinctes :

• Il y a d'abord la phase de coagulation, qui nécessite une vitesse relativement rapide (~ 100 rpm). Elle requiert l'ajout d'un coagulant (alun – Sulfate d'aluminium sous

forme aqueuse) d'une certaine concentration. Quand le contact entre le coagulant et l'eau est efficace, la solution d'eau et de particules en suspension est déstabilisée ; les charges de répulsions sont annulées, et les particules peuvent alors s'attirer.

- Ensuite vient la phase de floculation, qui nécessite une vitesse plus lente (~40 rpm), pour permettre un contact suffisent, mais sans casser les flocs en formation. Elle requiert l'ajout d'un agent floculant (polymère) d'une certaine concentration, souvent basse. Les particules en suspension, préalablement déstabilisées, sont alors adsorbées sur le polymère, et forment des flocs d'une densité assez élevée pour décanter.
- Pendant la phase de décantation, la vitesse d'agitation est nulle, pour permettre la sédimentation des matières en suspension floculées. Une fois la phase de décantation effectuée, le surnageant, débarrassé d'une grande partie des MES (Matières en Suspension) qui sont maintenant dans le fond du bécher, est prélevé et analysée. La concentration des MES est mesurée et comparée à la concentration en MES avant traitement. Si nécessaire, une mesure de la turbidité, de l'alcalinité et de la conductivité est effectuée avant et après traitement. [11]

• Facteurs influents

Pour pouvoir étudier la coagulation/floculation qui a lieu dans un décanteur primaire après ajout de produits chimiques, il a tout d'abord fallu déterminer les différents facteurs qui influencent cette dernière. Huit facteurs ont été identifiés, comme indiqué dans le Tableau :

Tableau 2-2: Les facteurs influents dans chaque phase[11]

	Facteurs
Phase rapide (Coagulation)	 Vitesse de coagulation
	 Temps de coagulation
	 Concentration d'alun
	 Temps d'ajout du polymère
Phase lente (Floculation)	Vitesse de floculation
	 Temps de floculation
	 Concentration du polymère
Autres	Caractéristique de l'eau : Température, concentration en
	MES, turbidité, pH, conductivité, etc.

Les vitesses de coagulation et de floculation sont celles d'agitation du milieu pour chaque phase. Les temps de coagulation et de floculation sont ceux nécessaires à ce que la coagulation et la floculation aient lieux. La caractéristique de l'eau est considérée comme une boite noire sur laquelle on ne peut pas agir. Il s'agit des valeurs de température, concentration en Mes, turbidité, pH, conductivité, etc. qui sont des caractéristiques de l'eau brute, avant traitement. [11].

2.2 Plan d'expériences

2.2.1 Généralité sur plans d'expérience :

Les plans d'expérience sont utiles dans beaucoup de domaines d'études. Ils permettent d'organiser de manière optimale des expérimentations. Ainsi, il est possible d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences, donc en un minimum de temps et avec réduction du coût. Les plans d'expérience sont donc utiles quand on cherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt et des variables explicatives, aussi appelés facteurs. Les facteurs sont quantitatifs et les valeurs prises par ces facteurs sont appelées niveaux. Le lien entre la réponse et les facteurs s'exprime selon l'équation suivante :

$$y = f(x_i)$$

a) Cas d'utilisation des plans d'expériences :

Un Plan d'expérience permet à l'expérimentateur de manipuler plusieurs entrées pour déterminer leurs effets sur la sortie de l'expérience ou du processus.

- Les ingénieurs seront en mesure d'identifier les facteurs qui ont le plus d'impact sur le processus et ceux qui ont le moins d'influence sur les résultats du processus c.-à-d déterminer et quantifier les effets clés (effets principaux et effets des interactions) dans un processus donné. Ce qui permet une éventuelle réduction du nombre de facteurs à considérer en négligeant certains parmi ces facteurs.
- En utilisant correctement les plans d'expériences, le nombre d'essais ou de tests peut être considérablement réduit. Un plan d'expériences robuste peut faire gagner du temps et du coût lors d'une étude expérimentale.
- Les plans d'expériences permettent aussi de modéliser la réponse en fonction des différents facteurs ce qui définit une relation mathématique entre la réponse et ces facteurs et de fournir des informations statistiques sur la qualité du modèle obtenu (degré de son

prédictibilité, robustesse, adéquation, etc.). Cette modélisation permet de répondre à des questions du genre :

- ➤ Dans quels paramètres le processus offrirait-il des performances acceptables ? (Optimisation)
- Quelle sera la réponse du processus sous une configuration donnée des facteurs ? (Prédiction) [20]

b) Classes des plans d'expériences :

Les plans de criblages

Dont l'objectif est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée en un minimum d'expériences.

- Les plans de surface de réponse (RSM)

Dont l'objectif est de trouver une relation mathématique (modèle) qui lie les réponses mesurées aux variables associées aux facteurs soit via une démarche mathématique analytique ou purement matricielle. Ce modèle peut être aussi utilisé à des fins d'optimisation du processus étudié. [21]

c) Les modèles de plans d'expériences

- Régression linéaire multiple (MLR): Avec la régression linéaire multiple, les coefficients du modèle sont calculés pour minimiser la somme des carrés des résidus, c'est-à-dire la somme des écarts au carré entre les valeurs observées et ajustées de chaque réponse. La méthode de régression des moindres carrés donne de petites variances pour les coefficients et de petites erreurs de prédiction. Il est important de noter que la MLR correspond séparément à une réponse à la fois et suppose donc qu'elles sont indépendantes. [22]
- Moindres carrés partiels (PLS): PLS traite de nombreuses réponses simultanément, en tenant compte de leurs covariances. Cela vous donne un aperçu de la façon dont tous les facteurs affectent toutes les réponses. PLS a été largement décrit dans la littérature, donc seule une brève description est donnée ici.
- ➤ PLS trouve la relation entre une matrice Y (variables de réponse) et une matrice X (termes du modèle).
- ➤ PLS contient la solution de régression multiple comme cas particulier. Avec une réponse unique ou des modèles différents, et un nombre donné de dimensions PLS, les coefficients de régression PLS sont identiques à ceux obtenus par régression multiple.

Le modèle PLS consiste en une projection simultanée des espaces X et Y sur un hyperplan de faible dimension avec de nouvelles coordonnées T (résumant X) et U (résumant Y), puis reliant U à T.

Cette analyse a les deux objectifs suivants :

- Pour bien approximer les X et Y.
- Maximiser la corrélation entre X et Y dans l'espace projeté (entre u et t). [22]

2.2.2 Analyse de variance (ANOVA) :

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. [21] Elle partitionne la variation totale de la réponse (somme des carrés SM, SS, corrigée de la moyenne) en une composante due au modèle de régression et une composante due aux résidus. [22]

La statistique la plus importante de l'analyse de la variance est la valeur de Probabilité P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0.05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0.01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif.

On définit le coefficient de détermination R² comme étant la fraction des variations de la réponse expliquée par le modèle seul. Le R² est donc une mesure de la qualité du modèle qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. S'il est proche de 1, le modèle permet de retrouver les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

Pour qu'il y ait un bon pouvoir de prédiction, Q^2 doit être le plus proche de 1. Si $Q^2 > 0,5$ alors on peut considérer que le pouvoir de prédiction est bon. Si $Q^2 > 0,9$, alors le pouvoir de prédiction est excellent. Si Q^2 est négatif, alors aucune prédiction n'est valable. [23]

2.3. Quelques Travaux expérimentaux réalisés :

- Belarbi et al. [24] Ont démontré que la variable la plus importante à prendre en considération au moment de la coagulation est le pH. Ils ont remarqué que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau.
- Beaudry [25], a trouvé que la plage du pH optimal est la plage à l'intérieur de laquelle la coagulation a liu suffisamment rapidement, cette étude a été confirmée par Moussaoui en 2009 [26], et Larakeb 2015 [27].
- Hernandez de León [10] a trouvé que la turbidité est un paramètre influant sur le bon fonctionnement du procédé de coagulation. Elle est principalement due à la présence de particules de diamètre de 0,2 à 5 micromètre.
- Ahmed et Benhaddou [28] ont conclu que l'augmentation de la quantité de coagulant ne varie pas de façon linéaire en fonction de la turbidité. Lorsque la turbidité est très élevée, la quantité de coagulant nécessaire est relativement faible, car la probabilité de collision entre les particules est très élevée. Par contre, lorsque la turbidité est faible, la coagulation est difficile.
- M. SEKIOU.F.[29] après plusieurs tests effectués a trouvé que le choix du coagulant influence les caractéristiques de la coagulation, autrement dit, les finalités de traitement, même si l'alun est le coagulant le plus utilisé. Il peut être avantageux de le remplacer par un autre coagulant ou de mettre de l'adjuvant selon les caractéristiques de l'eau à traiter. On ne peut choisir un coagulant et en déterminer la concentration optimale qu'après essai au laboratoire vu la complexité du phénomène.

Chapitre 3 : Méthodes et Techniques Expérimentale

Avant de nous lancer dans la présentation et la discussion des différents résultats obtenus au cours de notre étude, il nous parait impératif de décrire les diverses méthodes expérimentales et analytique suivies. Ainsi, nous présenterons dans ce chapitre la composition et la préparation des solutions. Ensuite, les méthodes de dosage de différents paramètres physico-chimiques, ainsi que le protocole expérimental de la méthode de coagulation-floculation par les essais de jar-test.

3.1. Appareillage

Les appareils utilisés sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau 3-1: Tableau d'appareillage

Utilisation pour			
mesurer la masse (poudre).			
mesurer la concentration en ion H ⁺ de l'eau,			
déterminer l'indice d'hydrocarbure			
la détermination de la granulométrie (Taille de particules)			
Déterminer la concentration optimale pour le processus de			
coagulation floculation. mesurer de la turbidité.			

3.2. Analyses physico-chimique

3.2.1. Détermination expérimentale des propriétés physico-chimique de l'eau de rejet :

Les échantillons d'eau sont prélevés au niveau de la région de RHOURDE-NOUSS, et sont donc prélevés et acheminés aux laboratoires de traitement des eaux du CRD.

Nous avons effectué différentes méthodes pour déterminer la concentration des anions et des cations. Ces analyses se justifient par les actions et les interactions des paramètres cidessous énumérés.

La méthode Electrométrique :

Pour le pH:

Des valeurs basses (pH acide) de pH augmentent la solubilité des dépôts, mais augmente aussi la corrosivité de l'eau. Des valeurs élevées (pH basique) diminuent cette corrosivité, mais augmentent les risques de formation des dépôts.

La méthode Complexométrique :

<u>Pour (Ca⁺⁺) et (Mg⁺⁺)</u>: Se combinent facilement avec les carbonates CO_3 pour former des matières en suspensions ou des dépôts.

a) Dosage de calcium

Mode opératoire :

- Dans un bécher verser 10ml d'eau
- Ajouter 5ml de la solution de NaOH
- Ajouter 5 gouttes de triéthanolamine
- Mettre le bécher sous agitation en ajoutant la solution d'EDTA jusqu'à la couleur devient violet
- Noter le volume V1 de l'EDTA

Expression des résultats

La teneur en ion calcium est déduite de l'expression suivante :

$$[Ca^{+2}](mg/l) = \frac{v_1 * N * d * M}{PE}$$

Avec:

V₁: Volume d'EDTA versé en "ml".

N: Normalité de la solution d'EDTA.

d: Facteur de dilution.

PE: Prise d'essai de l'eau à analyser en ml.

M: Masse molaire du calcium en mg.

b) <u>Dosage de magnésium</u>

Mode opératoire

- Dans un bécher verser 10ml d'eau
- Ajouter 5ml de la solution tampon et une pincée d'indicateur coloré.
- Ajouter 5 gouttes de TEA
- Mettre le bécher sous agitation en ajoutant la solution d'EDTA jusqu'au virage de la couleur mauve au bleu
- Noter le volume V₂ de l'EDTA

Expression des résultats

La teneur en magnésium est déduite par l'expression suivante :

$$[Mg^{+2}](mg/l) = \frac{(v_2 - v_1) * N * d * M}{PE}$$

Avec:

V1: Volume d'EDTA en "ml "nécessaire au titrage du Ca²⁺.

V2: Le volume d'EDTA en "ml" nécessaire au titrage du Ca²⁺ et Mg²⁺

N: Normalité de la solution d'EDTA (0.01).

d : Facteur de dilution.

PE: Prise d'essai de l'eau à analyser (20ml).

M: Masse molaire du magnésium en mg.

c) <u>Pour le (Fe²⁺) et (Fe³⁺) :</u> La précipitation des composés du Fer (Fe₂O₃, FeS, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃) peut provoquer des bouchages.

Mode opératoire

- verser une quantité d'eau dans un erlenmeyer et ajouter 10 gouttes d'acide chlorhydrique (HCl)
- chauffer le mélange jusqu'à l'ébullition
- ajouter 5 gouttes d'acide nitrique et laisser bouillir pour oxyder le Fer ensuite refroidir le mélange.
- Ajouter quelques gouttes d'acide sulfosalicylique jusqu'à atteindre une coloration brune
- titrer l'EDTA jusqu'à disparition de la coloration brune
- noter le volume V d'EDTA versé



Figure 3-1: dosage de Fer

Expression des résultats :

$$(Fe^{+2})\left(\frac{mg}{l}\right) = \frac{N*V*D*10^3*M}{PE}$$

Avec:

V: Volume d'EDTA utilisé en "ml"

N : Normalité de la solution d'EDTA (0.01)

d : Facteur de dilution.

PE: Prise d'essai (50ml).

M: Masse molaire du fer en mg.

La méthode argentimétrique :

Pour (Cl:): Anion majeur dans les eaux salées, il est corrosif et peut précipiter sous formes de NaCl et provoquer des bouchages.

Mode opératoire

- Verser 10ml d'eau dans un bécher
- Ajouter 4 gouttes de K₂CrO₄
- Mettre le bécher sous agitation
- Débuter le titrage avec la solution d'AgNO₃ jusqu'au virage de la couleur jaune au rouge brique.
- Noter le volume V versé



Figure 3-2: dosage de chlorure

Expression des résultats

$$[Cl^-](mg/l) = \frac{v * N * d * M}{PE}$$

Avec:

V: Le volume d'AgNO₃ versé en (ml).

N: Normalité de la solution d'AgNO₃ (0,1 N).

d: Facteur de dilution.

PE: Prise d'essai (10 ml).

M: Masse molaire de chlorure en milligramme

La méthode gravimétrique :

Pour (SO_4^{-2}) :

Cet anion a une grande affinité pour les cations (Ca²⁺, Ba²⁺ et Sr²⁺) pour former des dépôts insolubles.

Dosage des sulfates

Mode opératoire

- verser une quantité d'eau dans un bécher et ajouter l'indicateur coloré et 2ml de d'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à obtention de la couleur rose
- chauffer le mélange sans atteindre l'ébullition, ajouter goutte à goutte sous agitation
 20ml de la solution BaCl₂
- Retirer le bécher de la plaque chauffante et le laisser décanter pendant 1h.
- Filtrer le mélange par un papier filtre sans cendre purifié à l'acide pour réduire au maximum la quantité de matière minérale comme les oxydes de silicium, magnésium ou aluminium pour ne pas influer les résultats de l'analyse.
- Le filtre contenant le précipité est transféré dans un creuset en platine préalablement lavé, chauffé puis pesé.
- Le creuset et son contenu sont mis au four à 850°C pendant 30 minutes, puis refroidi dans un dessiccateur pendant 5 min, pour enfin, être pesé.

Expression des résultats :

$$(SO_4^{2-}) (mg/l) = \frac{\Delta p * 10^3 * 411,52}{PE}$$

ΔP.10³ : Masse du précipité en milligramme.

PE: Prise d'essai de l'eau à analyser en (ml).

411,52 : Le rapport Masse molaire des sulfates SO4 2- / Masse molaire du BaSO4

Dosages de baryum

Mode opératoire

 Verser l'échantillon dans un bécher avec 5 gouttes de H₂O₂ et porté à ébullition sur une plaque chauffante jusqu'à dégagement total de H₂O₂. - Ajouter 5 gouttes d'ammoniaque et laisser le mélange bouillir encore 2 minutes. Une fois

que la solution ait refroidi, procéder à une filtration à l'aide d'un papier filtre.

- fixer le pH du filtrat récupéré jusqu'à 4.6 avec un tampon (CH₃COOH + CH₃COONH₄).

- ajouter 10 ml de K₂CrO₄ et réchauffer la solution pendant 10 mn sur une plaque

chauffante puis la laisser reposer pendant 1heure.

- laver un verre fritté avec une solution diluée de HCl puis avec de l'eau distillée et le

sécher dans une étuve à 105°C pendant 30 mn.

- Le Mettre ensuite, dans un dessiccateur pendant 20 mn, pour enfin le peser et noter son

poids vide m1. la solution est filtrée à travers le verre fritté à l'aide du système de

filtration sous vide, tout en lavant plusieurs fois le bécher avec une solution diluée de

K₂CrO₄ pour récupérer le maximum de dépôts.

- Le verre fritté est mis à l'étuve à 105°C pendant 30 mn puis dans le dessiccateur pendant

20 mn pour le refroidir et enfin le peser et noter le poids m₂.

Expression des résultats :

$$(Ba^{+2}) (mg/l) = \frac{(m_2 - m_1) * 10^3 * M}{PE}$$

Avec:

m₁: masse du verre fritté vide

m₂: masse du verre fritté après filtration

PE: prise d'essai en (ml)

M :masse atomique du $Ba^{2+}*10^3/masse$ molaire du BaCor

Extrait sec : L'importance de ces analyses consiste à révéler la composition chimique et la

teneur des ions dans les eaux de rejet.

Mode opératoire

- Prendre une quantité de fluorure de sodium NaF dans une capsule anti-grimpante.

- Introduire la capsule dans l'étuve et sécher à 105°C pendant une heure.

- Refroidir la capsule au dessiccateur puis la peser, soit P1 le poids de (la capsule +

NaF).

- Prélever une prise d'essai de 10 ou 20 ml d'eau à analyser et l'introduire dans la

capsule.

- Agiter avec précaution pour faire dissoudre le fluorure de sodium.

- Faire sécher à l'étuve jusqu'à évaporation complète de l'eau.

33

 Maintenir à l'étuve pendant 20 à 30 min, après constat d'évaporation totale. Refroidir au dessiccateur puis peser. Soit P2, le poids de (la capsule + NaF + résidu sec).

Expression des résultats

L'extrait sec ou le résidu sec exprimé en mg/l :

Extrait sec
$$(mg/l) = \frac{(P_2 - P_1) * 10^3}{PE}$$

P₁: Poids en mg de la capsule + NaF.

P₂: Poids en mg de la capsule + NaF+ résidu sec.

PE: Prise d'essai d'eau à analyser en (ml)

3.2.2. Analyses granulométrique

• Principe:

Le principe de cette méthode de caractérisation dimensionnelle repose sur la diffraction de la lumière lorsque celle-ci entre en interaction avec une particule (diffusion simple). En effet, la variation d'indice entre la particule et le milieu entraîne une diffraction du faisceau incident (monochromatique) dont l'angle de déviation est considéré comme uniquement dépendant du rayon de la particule (plus exactement de la courbure de la surface de la particule). Plus la taille de la particule augmente et plus elle a tendance à diffracter la lumière vers de faibles angles par rapport à la direction du rayon incident.

A l'inverse, plus la taille de la particule est petite et plus l'angle de déviation du faisceau par rapport au faisceau incident est important. Le phénomène est alors appelé diffusion lorsque les particules ont des diamètres inférieurs au micron. Les courbes obtenues s'expriment en pourcentage volumique et l'aire totale de chacune d'entre elles est normalisée. La représentation en volume est plus adaptée aux systèmes poly-disperses que les modes de représentation en nombre ou en surface, car ceux-ci surestiment les plus fines particules. La représentation volumique, qui est la plus utilisée, tend à surestimer, quant à elle, les plus grosses particules. [30]

• L'équipement utilisé :

L'analyse des échantillons a été réalisée à l'aide d'une granulométrie à Laser de type **LA 950** (Fig. 3.3) qui est un kit composé des éléments suivants :

- ➤ Un analyseur, comprenant principalement un générateur de source laser, deux possibilités d'analyses (voie humide et voie sèche), une façade de convergence de lumière, 87détecteurs (capteurs) et une carte électronique d'interface.
- ➤ Deux échantillonneurs (voie humide et voie sèche)
 - La voie liquide avec une gamme granulométrique de 0.01 microns jusqu'à 3000 microns
 - La voie sèche avec une gamme granulométrique de 0.1 microns jusqu'à 3000 microns
- ➤ Un logiciel de calcul de conception OPEXCEL



Figure 3-3: Granulométrie à laser de type LA 950.

Méthodologie :

Les statistiques de la distribution sont calculées d'après les résultats, en utilisant les dérivés D [m,n]:

- D (v, 0,1), D (v, 0,5) et D (v, 0,9) sont des mesures standards de percentiles de l'analyse.
- **D(v, 0,5)**: est la taille de particules pour laquelle 50% de l'échantillon à une taille inférieure et 50% de l'échantillon à une taille supérieure à cette taille et également connue sous le nom de MMD (Mass Median Diameter).
- **D** (**v**, **0,1**): est la taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.
- **D** (**v**, **0,9**): est la taille de particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.
- **Le span** : est la mesure de la largeur de la distribution, plus cette valeur est faible plus la distribution est étroite. La largeur se calcule par la formule suivante :

D (0.9) – D (0.1)/
$$D$$
 (0.5)

3.2.3. Indice hydrocarbure

Mode opératoire :

1) Etape de l'extraction :

- Verser 1 litre de l'échantillon dans un flacon en verre
- Ajouter 4 ml de HCl pour acidifier a pH= 2
- Ajouter 50 ml de solvant (l'hexane)
- Mettre sous agitation pendant 30 minutes
- Transvaser la solution dans une ampoule à décanter afin de récupérer l'hexane contenant les hydrocarbures

2) Etape de la purification :

- Dans un dispositif de récupération ajouter 2g de sulfate de sodium après ajouter 2g de silicate de magnésium on les dispose superposer
- Ajouter 100 ml de la solution de l'hexane contenant les hydrocarbures
- Récupérer 10ml dans un tube à centrifuger

3) Etape de concentration :

- Placer le tube à centrifuger dans un évaporateur rotatif a une température 60°C pour la condensation et la récupération de l'hexane
- Récupérer 1ml de l'extrait purifié dans un Vial
- Analyser cette quantité dans une chromatographie phase gazeuse

3.3. Procédure expérimentale :

Dans le but d'étudier le phénomène de la coagulation-floculation et l'optimisation des paramètres qui l'influent, nous avons effectué des séries d'essais sur Jar test en laboratoire. Le Jar Test est un appareil couramment utilisé pour les essais de coagulation-floculation. Il est composé de 6 postes à vitesse réglable de 0 à 300 tr/min, un régulateur de vitesse et une minuterie.

3.3.1. Jar Test

Le Jar-test est un appareil qui permet de déterminer la concentration optimale du coagulant pour le processus de coagulation floculation. Toutes les doses sont exprimées en poids de produits commerciaux (solution ou poudre).

La technique consiste à l'évaluation du degré de clarification qu'il est possible d'atteindre avec les eaux troubles en utilisant les produits Coagulants/Floculants.

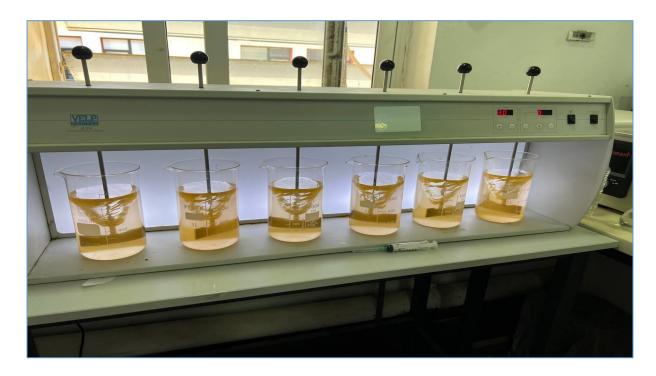


Figure 3- 4: Appareil du jar test

Le mode opératoire de cet appareil se fait selon le protocole suivant :

- Bien laver les six (6) béchers et s'assurer qu'il ne reste aucune trace de détersif;
- Préparer les béchers contenant une prise d'essai de 700 ml de l'eau à clarifier ;
- Placer les béchers sur les postes du Jar Test ;
- Ajouter l'ammoniaque a différentes valeurs de pH
- Ajouter avec la micropipette le produit coagulant a différentes doses a 300 Rpm après
 10 minutes d'agitation ajouter le produit Floculant avec la micropipette a différentes doses avec une vitesse de 60 Rpm
- Les Flocs se mettent à sédimenter, La durée de sédimentation peut varier de 5 à 30 minutes
- Mesurer la turbidité.

3.3.2. Mesure de pH:

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre WTW inolab 740)



Figure 3-5: pH Mètre WTW INOLAB 740

Mode opératoire :

- Dans un bécher verser 25 ml d'eau
- Rincer la sonde avec de l'eau distillée et la mettre dans un bécher pour mesurer le pH
- Agiter avec l'agitateur magnétique jusqu'à le pH mètre affiche la valeur de pH et elle se stabilise

3.3.3.Mesure de turbidité

La mesure de la turbidité permet de déterminer la qualité de l'eau. La clarté et la transparence de celle-ci sont l'image d'une haute qualité. Cette mesure se base sur le principe de l'interaction entre une onde lumineuse incidente et une particule en suspension qui engendre principalement des phénomènes de diffusion, réflexion, absorption et réfraction.

Elle se mesure en NTU (Nephelemetric Turbidity Unit), unité de turbidité néphélométrique. Cette unité est utilisée lorsque la mesure s'effectue en lumière diffusée à 90°, à une longueur d'onde de 860 nm. Il existe d'autres unités de mesure, comme le FTU (Formazine Turbidity Unit), FNU (Formazine Nephelometric Unit), FAU (Formazine Attenuation Unit), etc. [31]

L'appareil utilisé est un turbidimètre HACH 2100N, la précision de l'appareil est de \pm 2% pour des valeurs de turbidité entre 0,01 et 1 000 NTU. La comparaison entre la turbidité de l'eau usée non traitée et la turbidité après traitement donnera la diminution de la turbidité, donc l'efficacité du traitement.

Mode opératoire :

- Prélever l'eau clarifiée à la même profondeur, de chaque bécher, à l'aide d'une pipette de 20ml
- Mesurer la Turbidité de cette eau à l'aide d'un Turbidimètre

- Calculer l'efficacité du coagulants et Floculant Aux différentes doses
- Déduire la dose optimale du coagulants et floculants : dose avec laquelle nous avons obtenus la meilleure efficacité.

Expression des Résultats :

L'efficacité du coagulant et Floculant à une dose donnée est déduite de l'expression Suivante :

$$E (\%) = \frac{(T_0 - T_1)}{T_0} 100$$

Où:

 T_1 : Turbidité de la Solution en présence d'une dose donnée du coagulant et Floculant exprimée en NTU

 T_0 : Turbidité de la solution en absence du coagulant et Floculant (Essai à blanc) exprimée en NTU

3.4 Phase de conception pour le plan d'expériences

Définir la problématique

Etude de l'efficacité de 2 différents coagulants et floculants dans le traitement d'eau.

Recensement des facteurs

Les paramètres ayant une influence sur le traitement d'eau

- Coagulants
- Floculants
- pH
- vitesse et temps d'agitation
- temps de décantation
- la température

> Choix des facteurs

Tableau 3-2: domaine expérimentale et niveau

pH	Coagulant (ppm)	Floculant (ppm)
[3-7]	[50-100]	[40-60]

Nous allons utiliser le logiciel MODDE 6 pour la conception du plan d'expériences et le traitement des résultats. Il calcule les coefficients du modèle mathématique et il prédit les réponses en fonction des variables de contrôle.

> définitions de facteurs

Tableau 3-3: définitions des facteurs

Coagulant-floculant1	Coagulant-floculant 2	Paramètres fixes
X1:pH	X1 : pH	
X2 : concentration de	X4 : concentration de	Vitesse d'agitation : 300 Rpm
coagulant 1	coagulant 2	Temps d'agitation : 10 min
	_	Temps de décantation : 10 min
X3 : concentration de	X5 : concentration de	Vitesse d'agitation : 60 Rpm
floculant 1	floculant 2	Temps d'agitation : 10 min
		Temps de décantation : 30 min

Recensement des réponses

> Définition de réponse

C'est la turbidité et c'est une variable de sortie donc on la nomme Y

Choix de l'objectif

Dans notre cas nous avons seulement 3 facteurs donc nous allons utiliser RSM

Choix du modèle et du plan expérimental

Après le choix de l'objectif, le modèle que nous avons choisi est quadratique et le plan que nous allons choisir est Box-Behnken parce qu'il contient un minimum d'essais.

Tableau 3- 4: la matrice avec le plan box Behnken

Essais	pН	Coagulant	Floculant
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Ce tableau présente le nombre d'expérience à réaliser en fonction du nombre de facteurs pour notre plan d'expérience. Dans notre expérience on a 3 facteurs : le pH [3 ; 7], la dose de coagulant [50 ; 100] ppm et le dernier facteur est le floculant [40 ; 60] ppm. Ce qui nous amène à 15 essais par plan de Box Behnken.

Une réponse a été étudiée, c'est la turbidité (NTU)

Chapitre 4 : résultats et discussions

4.1.Introduction:

Ce chapitre présente des essais d'analyses des eaux huileuses dans le cadre d'une étude sur la réinjection des eaux rejetées par les complexes industriels.

L'étude comporte les aspects suivants :

- L'analyse chimique ;
- Indice Hydrocarbure dans l'eau avant le traitement avant le traitement ;
- distribution des phases granulométriques d'eau avant et après le traitement ;
- Détermination optimale :
 - Du pH;
 - De la dose de coagulant et floculant ;

4.2. Détermination expérimentale des propriétés physico-chimique de l'eau :

4.2.1. Les analyses chimiques de l'eau de rejet du pétrole :

Nous avons effectué différentes méthodes pour déterminer la concentration des anions et des cations. (Cités en chapitre 3).

Les résultats de ces analyses sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau 4-1: Analyses physico-chimique de l'eau de rejet du pétrole RN

Paramètres	Eau de RN			
pH sure site	3,96 à 32°C			
pH a 20°C	2,3	35		
Cations	mg/l	méq/l		
Ca ⁺⁺	23897,70	1194,89		
Mg ⁺⁺	4225,60	347,50		
Na ⁺	33875,00	1472,83		
K ⁺	900,00	23,08		
Ba ⁺⁺	650,00	4,73		
Fe ⁺⁺	1970	70,55		
\sum cations	65518,3	3113,58		
Anions	mg/l	méq/l		
Cl ⁻	141826,23	3999,95		
CO ₃	0,00	0,00		

HCO ₃ -	0,00	0,00		
SO ₄	0,00	0,00		
\sum anions	141826,23	3999,95		
Salinité (NaCl) en %	2340	012,9		
Extrait sec mg/l	319560			

Les résultats obtenus montrent que l'eau est caractérisé par un pH acide, donc l'eau porte un caractère acide ce qui explique que les carbonates et les bicarbonates sont nuls, une concentration très importante en Ca²⁺ et Mg²⁺, une quantité remarquable de 1970 mg/l de Fe²⁺, Nous observons aussi une concentration importante en Cl⁻, Ces valeurs sont toutes hors normes pour la réinjection et même pour l'environnement, ce qui nécessite un traitement adéquat.

4.2.2. Indice Hydrocarbure dans l'eau

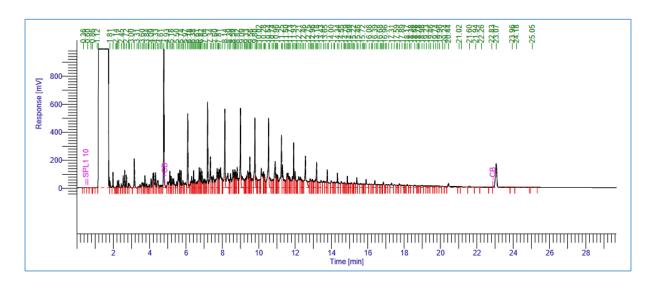


Figure 4- 1:Indice Hydrocarbure dans l'eau

Tableau 4-1: synthèse des résultats d'analyse d'indice hydrocarbure dans l'eau

Temps (min)	Surface (uV*sec)	Hauteur (uV)	Indice HC mg/l
13,860	47101964,23	$1,43.\ 10^7$	4,9107

4.2.3. Analyse granulométrique (Avant le traitement)

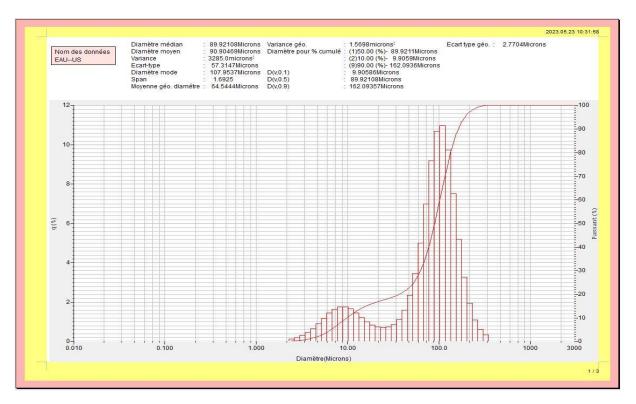


Figure 4- 2: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques d'un échantillon d'eau avant le traitement.

Tableau 4- 2: synthèse des résultats d'analyse (Paramètres statistiques)

Échantillons	Gamme granulométrique		Ø Moyen	Span		
	(μm)	Particules Fines à10% (μm)	Médianes Particules		(μm)	
Échantillon d'eau	2,59 – 344,20	9,90	89,92	162,09	90,90	1,69

L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence de la population de grains varie entre 2,59µm et 344,20µm avec une taille médiane de 89,92µm, sur l'intervalle [2,59 ; 26,11] µm, Nous avons des Matières colloïdales qui sont des Limons et sur l'intervalle [26,11 ; 344,20] µm, les matières en suspension sont considérées comme des Sables fins et des sables moyens. Globalement, l'ensemble de courbes granulométriques montre une prédominance de la fraction comprise entre 2,59 et 344,20 µm.

4.2.4. Test de coagulation\ floculation

La technique utilisée pour évaluer la performance des produits coagulant/ floculant est la méthode du Jar test. La technique consiste à l'évaluation du degré de clarification qu'il est possible d'atteindre avec les eaux troubles.

Dans le but de localiser la valeur optimale du pH et les rapports des doses floculant et coagulant ; On a effectué plusieurs tests d'efficacité de ces produits et on a trouvé différents résultats, les résultats sont représentés sur les tableaux/graphes suivants :

4 Conditions opératoires

Tableau 4- 3: Conditions opératoires utilisé pour les tests effectués

,	Température	
	21,3 °C	
	Coagulants	
Temps d'agitation/ Vitesse	10 min	300 Rpm
temps de décantation		10 min
	Floculants	
Temps d'agitation/ Vitesse	10 min	60 Rpm
temps de décantation		30 min

L'effet du pH sur la turbidité

Tableau 4- 4: Résultats de la turbidité en fonction du pH

Bécher	1	2	3	4	5	6	7
(V=700 ml)	(BLANC)						
NH ₄ OH (ml)	0	0,7	1,1	1,7	1,5	2,0	2,3
pН	3,11	5,02	5.55	5.70	6.01	6.50	7,08
Coag 1 (ppm)	0				50		
Floc 1 (ppm)	0				30		
Turbidité (NTU)	264	148	52,80	49,40	27,40	25,55	35,90
Efficacité %	-	43,94	80,00	81,29	89,62	90,32	86,40

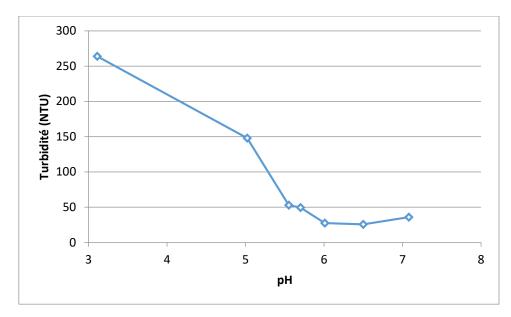


Figure 4- 3: effet du pH sur la turbidité

↓ L'effet du coagulant 1 sur la turbidité

Tableau 4-5: Résultats de turbidité en fonction de coagulant 1

Bécher	1	2	3	4	5	6	
(V=700 ml)	(BLANC)						
NH ₄ OH (ml)	0	1,4					
pН	3		5,5				
Coag 1 (ppm)	0	30	40	50	60	70	
Floc 1 (ppm)	0			40			
Turbidité (NTU)	245	53,90	39,70	27,90	25,10	10,00	
Efficacité %	-	78,00	83,80	88,61	89,76	95,92	

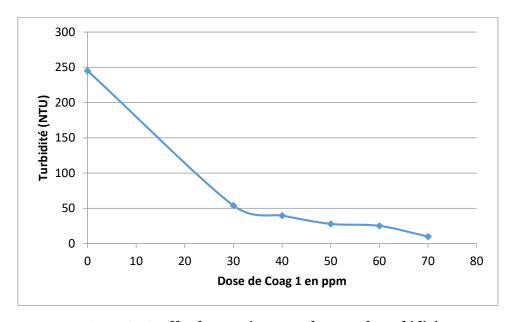


Figure 4- 4: effet du premier coagulant sur la turbidité

L'effet du floculant 1 sur la turbidité

Tableau 4- 6: Résultats d'essai en fonction de floculant 1

Becher (700 ml)	Blanc	1	2	3	4	5	6
pН	1	5,5					
Coag 1(ppm)	-	50					
Floc 1(ppm)	-	3	10	20	30	40	50
Turbidité (NTU)	300	55,00	48,00	45,10	39,70	21,60	22,80
Efficacité (%)	-	81,67	84,00	84,97	86,77	92,80	92,40

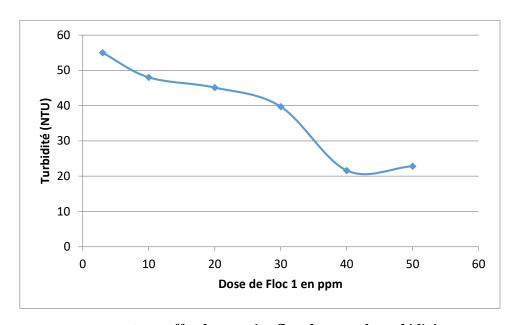
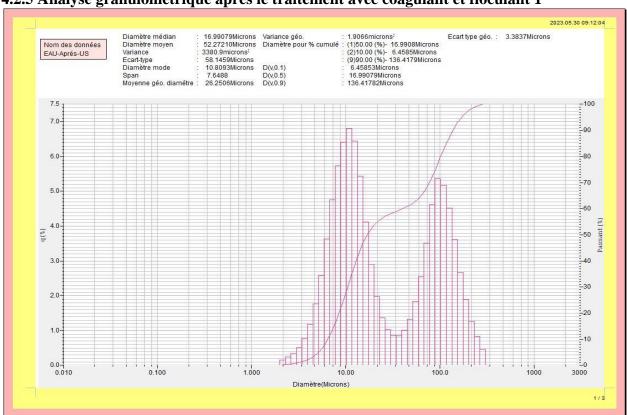


Figure 4- 5: effet du premier floculant sur la turbidité



4.2.5 Analyse granulométrique après le traitement avec coagulant et floculant 1

Figure 4- 6: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques d'un échantillon d'eau – Après traitement avec coagulant et floculant 1.

L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence de la population de grains varie entre $2,26\mu m$ et $300,51\mu m$ avec une taille médiane de $16,99\mu m$,

Nous remarquons qu'après le traitement la quantité de grains sur le premier intervalle augmente ce qui nous permet de constater que le traitement avec ce coagulant et floculant sur les matières colloïdales à un contre effet.

$$2,59 \ \mu m < P_1 < 26,11 \rightarrow 10\% \ vers 90\%$$

Sur le deuxième intervalle, nous avons une diminution de quantité de grains importante et nous pouvons constater que les ions ont un diamètre allant entre 26,11 et 344,20 µm sont éliminés avec un rapport remarquable. ce qui nous amène à dire que ce coagulant et floculant ont eu un bon effet sur les matières en suspensions.

$$26,11 \, \mu m < P_2 < 344,20 \rightarrow 90\% \, vers \, 65\%$$

 P_1 : entre 2,59µm et 26,11µm

P₂: entre 26,11μm et 344,20μm

Tableau 4-7: synthèse des résultats d'analyse (Paramètres statistiques)

Échantillons	Gamme granulométrique (µm)	Percentiles			Ø Moyen (µm)	Span
		Particules Fines à 10% (µm)	Particules Médianes à 50% (µm)	Grosses Particules à 90% (µm)		
Échantillon d'eau	2.26 – 300.51	6.54	16.99	136.41	52.27	7.64

✓ Interprétation des résultats :

Au vu de ces résultats obtenus par les essais de coagulation/floculation on peut déduire que :

- Le pH est la variable la plus importante dans le processus de coagulation / floculation et le type de réactifs utilisés. Dans ce cas pour une bonne élimination de la turbidité, le pH optimal se situe entre 5 et 7.
- D'après les figures 3.3 et 3.4 On remarque bien que l'addition d'une dose de 10 ppm du coagulant a provoqué la diminution de la valeur de la turbidité d'une façon remarquable, avec l'augmentation de la concentration du coagulant ces valeurs continuent à diminuer jusqu'à la dose de 70 ppm ou la turbidité à augmenter.
- Les résultats ont été reproductibles pour les eaux, l'efficacité peut atteindre 95,92 % c'est à dire la coagulation / floculation et donc un traitement fondamental qui élimine la turbidité qui se trouve dans l'eau.
- D'après ces résultats, on peut dire que la dose optimale de floculant est à partir de 40 ppm,
 et la dose de coagulant supérieure de 50 ppm.
- On comprend de cela que la surdose en coagulant provoque la restabilisation des particules colloïdales ainsi la disponibilité de leurs sites diminue et empêche la formation des ponts inter particulaires [32] et on aura donc une eau très chargée en coagulant avec une mauvaise clarification. Et cela nous confirme que la dose optimale du coagulant est 70 ppm.

4.3. Plan d'expériences

Les plans d'expérience sont utiles dans beaucoup de domaines d'études. Ils permettent d'organiser de manière optimale des expérimentations. Ainsi, il est possible d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences, donc en un minimum de temps et avec réduction du coût.

4.3.1. Phase traitement pour le premier coagulant et floculant

4.3.1.1. Réaliser les essais et enregistrement des réponses

Tableau 4-8: résultats de la turbidité pour le pH, premier coagulant et floculant

Essais	pН	Coagulant 1	Floculant 1	Turbidité	Efficacité
					%
1	3	50	50	77	74,33
2	7	50	50	21,7	92,77
3	3	100	50	34,9	88,37
4	7	100	50	13,6	95,47
5	3	75	40	96,2	67,93
6	7	75	40	6,5	97,83
7	3	75	60	11,3	96,23
8	7	75	60	5,3	98,23
9	5	50	40	13,5	95,5
10	5	100	40	10,3	96,65
11	5	50	60	19,2	93,6
12	5	100	60	13,5	95,5
13	5	75	50	12	96
14	5	75	50	8,63	97,12
15	5	75	50	9,17	96,94

✓ Interprétation

Ce tableau présente les différents doses de pH, coagulant et floculant 1, on trouve une turbidité supérieure de 5,3 et inferieure de 96,2 avec une efficacité de 98,23%, 67,93% respectivement.

Et ces résultats nous permettent de faire la modélisation.

4.3.1.2. Modélisation:

❖ Le calcul des paramètres s'effectue par la méthode Régression linéaire multiple (MLR), Les valeurs de R² et Q² en fonction de réponse sont montrées dans l'histogramme suivant:

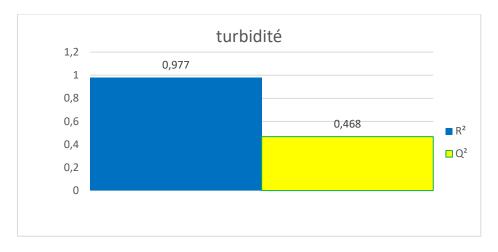


Figure 4- 7: la valeur de \mathbb{R}^2 et \mathbb{Q}^2 en fonction de réponse (turbidité)

✓ Interprétation

Le résultat de la modélisation : $R^2 = 0,997$ donc le modèle est bien corrélé par rapport au modèle mathématique calculé et $Q^2 = 0,468$ il se rapproche d'un bon pouvoir prédictive.

❖ la liste des coefficients pour écrire le modèle mathématique :

Tableau 4-9: liste des coefficients de facteurs

turbidité	Coefficients
Constant	9,933
X1	-21,538
X2	-15,906
X3	-18,169
X1*X1	12,765
X2*X2	14,102
X3*X3	7,127
X1*X2	8,5
X1*X3	20,925
X2*X3	16,413

- Pour déterminer les différents effets, on écrit premièrement le modèle mathématique, ce dernier permet de tracer les courbes d'effet :

$$Y = 9,933 - 21,538 X_1 - 15,906 X_2 - 18,169 X_3 + 12,746 X_1 + X_1 + 14,102 X_2 + X_2$$

$$+7,127 X_3*X_3 + 8,5 X_1*X_2 - 20,925 X_1*X_3 + 16,413 X_2*X_3$$

Les effets principaux : 21,538 ; 15,906 ; 18,169

Les effets quadratiques : 12,746 ; 14,102 ; 7,127

Les effets interaction double (entre les facteurs) : 8,5 ; 20,925 ; 16,413

Remarque:

D'après le modèle mathématique on trouve que le facteur le plus influent est le **pH**.

4.3.1.3. Analyse statistique (table d'ANOVA) :

Tableau 4- 10: les résultats de tableau d'ANOVA pour le premier coagulant et floculant

Ecart	DF	SS	MS	F	P
Total	14	18214,9	1301,06		
Constant	1	8223,18	8223,18		
Total corrigé	13	9991,7	768,592		
Régression	9	9759,31	1084,37	18,6651	0,006
Résiduel	4	232,384	58,0961		
D'ajustement	2	225,832	112,916	34,4652	0,028
Expérimentale pure	2	6,55246	3,27623		

✓ Interprétation :

Les résultats de l'expérience vont être traités statistiquement en utilisant l'analyse de variance (ANOVA).

Ce tableau montre les degrés de liberté (DF), la somme des carrés (SS), la variance (MS), le test de F et la probabilité (P). Il a noté qu'une faible probabilité (P <0,05) renseigne sur la signification statistique de la source sur la réponse correspondante.

D'après le tableau de l'ANOVA, les résultats des tests statistiques, exprimés en valeurs de F et P, permettent de valider le modèle mathématique calculé.

4.3.1.4. Etude des effets

Suite à l'étude de modélisation réalisée, les modèles obtenus nous ont permis de tracer les différentes courbes d'effet, nous permettant la détermination de l'effet de chaque facteur sur la réponse étudiée.

Les effets principaux :

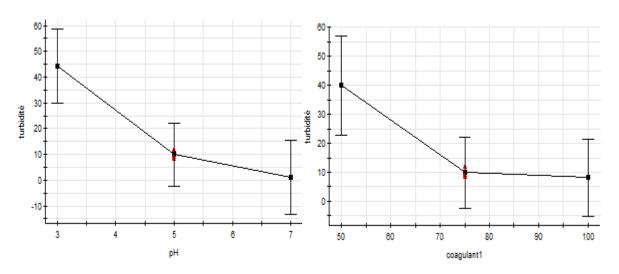


Figure 4- 8: l'effet de pH sur la turbidité Figure 4- 9: l'effet de coagulant 1 sur la turbidité

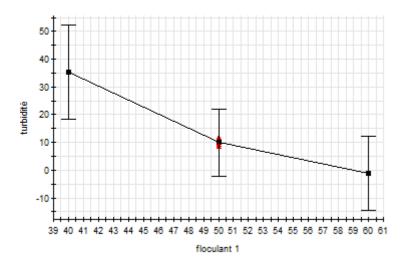


Figure 4- 10: l'effet de floculant 1 sur la turbidité

D'après le graphe de pH en fonction de la turbidité on peut remarquer que la valeur de la turbidité diminue d'une façon considérable, jusqu'à atteindre une valeur minimale de 1 NTU a un pH = 7.De même, en ce qui concerne l'utilisation du coagulant, nous remarquons une diminution considérable de la turbidité jusqu'à atteindre une valeur minimale de 10 NTU a une dose du coagulant 75 ppm. Cependant, l'augmentation de la quantité de coagulant de 75 ppm à 100 ppm n'a aucun effet sur la turbidité. Ainsi nous concluons que plus on ajoute en quantité de floculant plus on obtient une meilleure turbidité.

D'après la bibliographie [33], cela est dû à ce que les particules du coagulant déstabilisent les colloïdes négativement chargés présents dans l'eau à traiter, en neutralisant les charges qui génèrent les forces de répulsion entres colloïdes.

Les effets interactions

a. L'effet du pH sur l'efficacité du coagulant 1 :

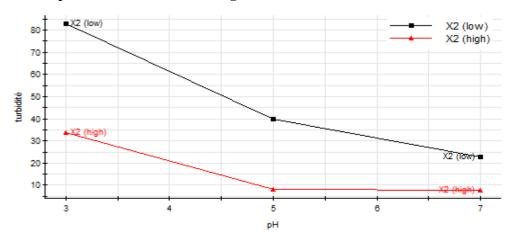


Figure 4- 11: L'effet d'interaction entre pH et coagulant 1(X2) sur la turbidité

Lorsque le pH de l'eau inferieure de 5, l'utilisation d'un faible ou d'une forte quantité de coagulant entraîne une diminution significative de la turbidité. Cependant, lorsque le pH est augmenté jusqu'à 7, l'effet sur la turbidité n'est pas aussi remarquable, en particulier avec une forte quantité de coagulant. L'interaction entre le pH et la quantité de coagulant est importante : lorsque la quantité de coagulant est faible, le pH joue un rôle significatif en réduisant considérablement la turbidité. Cependant, lorsque la quantité de coagulant est élevée, a partir d'un pH de 5 la turbidité devient constante, ce qui montre que la quantité de coagulant a une influence sur l'efficacité du pH. En outre, lorsqu'on utilise la quantité maximale de coagulant, un pH de 5 est optimal pour réduire la turbidité.

b. L'effet du pH sur l'efficacité du floculant 1 :

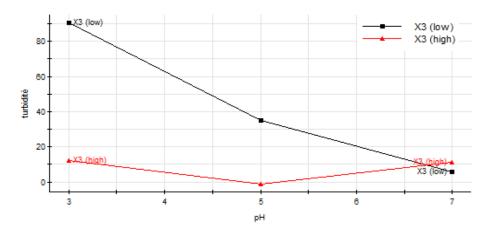


Figure 4- 12: L'effet d'interaction entre pH et floculant 1 (X3) sur la turbidité

L'abaissement de la turbidité est significatif à faible valeur de pH (entre 3 et 5) lorsque la quantité de floculant est faible, mais il n'est pas considérable avec une grande quantité de floculant. En augmentant le pH jusqu'à 7, nous observons un abaissement significatif de la turbidité avec une faible quantité de floculant, mais un effet inverse se produit avec une forte quantité de floculant. Lorsque la quantité de floculant est faible, l'effet du pH est notable, mais lorsque la quantité de floculant est élevée, un pH de 5 inverse l'effet du pH sur la turbidité, entraînant une augmentation de celle-ci. Le pH optimal est de 5 lorsque la quantité maximale de floculant est utilisée. Lorsque la quantité de floculant est faible, le pH joue un rôle important en réduisant considérablement la turbidité. Nous observons donc une forte interaction entre le pH et la quantité de floculant.

c. L'effet du coagulant1 sur l'efficacité du floculant 1 :

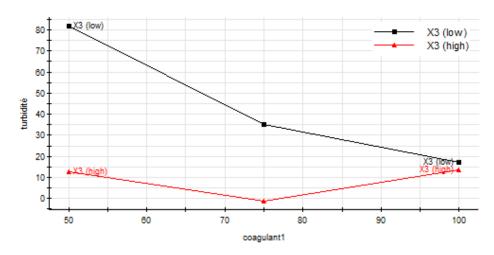


Figure 4- 13: L'effet d'interaction entre coagulant 1 et floculant 1 (X3) sur la turbidité

À une faible valeur de coagulant, comprise entre 50 et 75 ppm, nous observons une diminution considérable de la turbidité avec une faible quantité de floculant, tandis qu'une grande quantité de floculant n'entraîne pas une réduction significative de la turbidité. En augmentant la quantité de coagulant jusqu'à 100 ppm, nous constatons une diminution légèrement considérable de la turbidité avec une faible quantité de floculant, mais un effet inverse se produit avec une grande quantité de floculant. Lorsque la quantité de floculant est faible, l'effet du coagulant est notable, mais lorsque la quantité de floculant est élevée, un coagulant de 75 ppm inverse l'effet du coagulant sur la turbidité, entraînant une augmentation de celle-ci. Lorsque la quantité maximale de floculant est utilisée, le coagulant optimal pour réduire la turbidité est de 75 ppm. En présence d'une faible quantité de floculant, le coagulant joue un rôle significatif en réduisant considérablement la turbidité. Il existe donc une forte interaction entre la quantité de coagulant et la quantité de floculant.

d. Graphique de contour

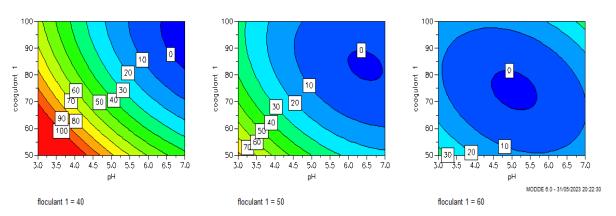


Figure 4- 14: graphique de contour 4D pour le pH, premier coagulant et floculant

Lorsqu'une quantité élevée de floculant est utilisée, les niveaux de turbidité diminuent considérablement. Cependant, il est important de noter qu'il existe un risque d'obtenir l'effet inverse si les valeurs du pH, du floculant et du coagulant sont augmentées au-delà d'un certain point. Cette situation entraînerait une augmentation de la turbidité plutôt qu'une réduction. Pour atteindre les meilleurs résultats, il est recommandé de maintenir un pH de 7 et d'utiliser une quantité de coagulant de 100 ppm ainsi qu'une quantité de floculant de 40 ppm. Cela représente l'essai optimal pour obtenir une turbidité réduite de manière efficace et éviter les effets indésirables liés à des valeurs excessives de pH, de floculant et de coagulant.

4.3.2. Phase traitement pour le deuxième coagulant et floculant

4.3.2.1. Réaliser les essais et enregistrement des réponses

Tableau 4-11: résultats de la turbidité pour le deuxième coagulant et floculant

Essais	pН	Coagulant 2	Floculant 2	Turbidité	Efficacité
1	3	50	50	62,7	79,1
2	7	50	50	21,2	92,93
3	3	100	50	69,3	76,9
4	7	100	50	20,9	93,03
5	3	75	40	102	66
6	7	75	40	35	88,33
7	3	75	60	54,6	81,8
8	7	75	60	19,3	93,57
9	5	50	40	36	88
10	5	100	40	52	82,67
11	5	50	60	34 ,9	88,37
12	5	100	60	59,2	80,27
13	5	75	50	60,5	79,83
14	5	75	50	59,7	80,1
15	5	75	50	59	80,33

Ce tableau présente les différentes doses de coagulant et floculant 2, on trouve une turbidité supérieure de 19,3 et inferieure de 102 avec une efficacité de 93,57% et 66% respectivement.

4.3.2.2. Modélisation:

❖ Le calcul des paramètres s'effectue par la méthode Régression linéaire multiple (MLR). Les valeurs de R² et Q² en fonction de réponse sont montrées dans l'histogramme suivant :

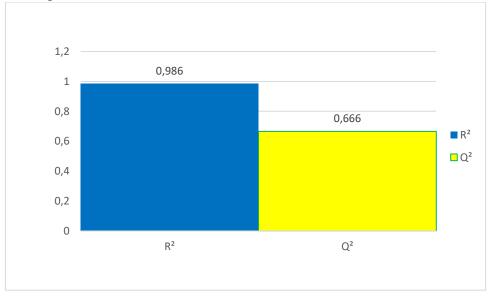


Figure 4- 15: la valeur de \mathbb{R}^2 et \mathbb{Q}^2 en fonction de réponse (turbidité)

✓ Interprétation :

Le résultat de la modélisation : $R^2 = 0.986$ donc le modèle est bien corrélé par rapport au modèle mathématique calculé, $Q^2 = 0.666$ il a d'un bon pouvoir prédictive.

❖ la liste des coefficients pour écrire le modèle mathématique :

Tableau 4- 12: liste des coefficients de facteurs

turbidité	Coefficients
Constant	59,733
X1	-24,025
X4	-0,625
X5	-13,575
X1*X1	1,946
X4*X4	-18,154
X5*X5	-8,954
X1*X4	-1,725
X1*X5	7,925
X4*X5	-10,825

- Pour déterminer les différents effets, on écrire premièrement le modèle mathématique, ce dernier permet de tracer les courbes d'effet :

$$Y = 59,733 - 24,025 X_1 - 0,625 X_4 - 13,575 X_5 + 1,946 X_1*X_1 - 18,154 X_4*X_4 - 8,954 X_5*X_5 - 1,725 X_1*X_4 + 7,925 X_1*X_5 - 10,825 X_4*X_5$$

- Les effets principaux : 24,025 ; 0,625 ; 13,575
- Les effets quadratiques : 1,946 ; 18,154 ; 8,54
- Les effets interaction double (entre les facteurs): 1,725; 7,925; 10,825
- d'après le modèle mathématique on trouve que le facteur le plus influent est le pH.

4.3.2.3. Analyse statistique (table d'ANOVA) :

Tableau 4-13: les résultats de tableau d'ANOVA pour le deuxième coagulant et floculant

Ecart	DF	SS	MS	F	P
Total	14	40526	2894,72		
Constant	1	33721,9	33721,9		
Total corrigé	13	6804,14	523,395		
Régression	9	6706,35	745,15	30,4807	0,002
Résiduel	4	97,7866	24,4467		
D'ajustement	2	96,66	48,33	85,7929	0,012

Expérimentale pure	2	1,12667	0,5633	

D'après le tableau de l'ANOVA, les résultats des tests statistiques, exprimés en valeurs de F et P, permettent de valider le modèle mathématique calculé.

4.3.2.4. Etude des effets

Les effets principaux :

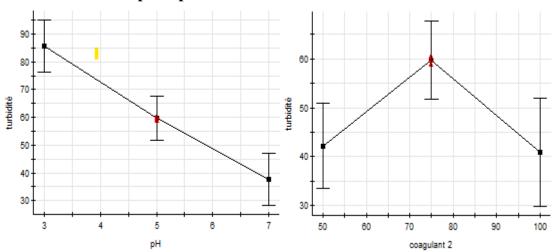


Figure 4- 16: effet de pH sur la turbidité Figure 4- 17: effet de coagulant 2 sur la turbidité

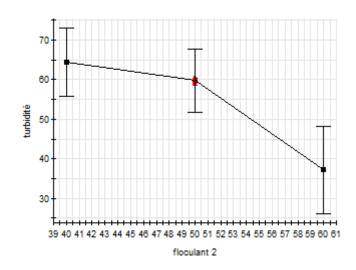


Figure 4- 18: effet de floculant 2 sur la turbidité

A partir du premier graphe nous pouvons dire qu'il y'a une diminution directe et considérable de la turbidité jusqu'à atteindre 35 NTU a un pH=7, qui est neutre et qui nous donne une bonne turbidité. Quant au coagulant, il commence à faire effet sur la turbidité de 75 jusqu'à 100 Ppm, ainsi nous concluons que plus on ajoute en quantité de floculant et de coagulant plus on obtient une meilleure turbidité.

Les effets interactions :

a. L'effet du pH sur l'efficacité du coagulant 2 :

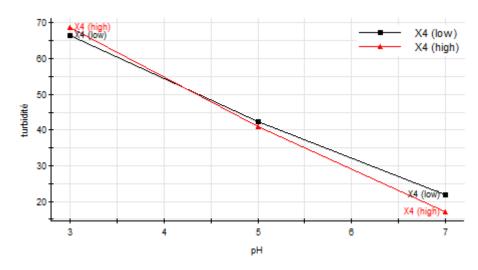


Figure 4- 19: effet d'interaction entre pH et coagulant 2(X4) sur la turbidité

L'augmentation du pH jusqu'à 7 entraîne une diminution significative de la turbidité, que ce soit avec une faible ou une forte quantité de coagulant. Lorsque la quantité maximale de coagulant est utilisée, le pH optimal se situe à 7. Il n'y a pas d'interaction entre le pH et la quantité de coagulant, ce qui signifie que le pH n'affecte pas l'efficacité du coagulant, indépendamment de la quantité utilisée.

b. L'effet du pH sur l'efficacité du floculant 2 :

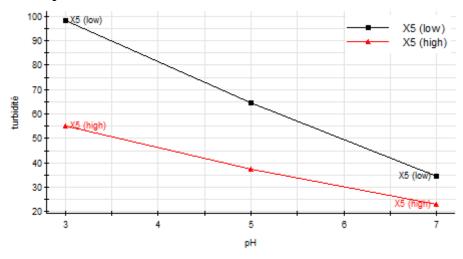


Figure 4- 20: effet d'interaction entre pH et floculant 2 (X5) sur la turbidité

L'abaissement de la turbidité est significatif à la fois avec une faible et une forte quantité de floculant lorsque le pH est bas, entre 3 et 5. En augmentant le pH jusqu'à 7, nous observons une diminution légèrement considérable de la turbidité avec une forte quantité de floculant, tandis que l'effet du pH reste significatif lorsque la quantité de floculant est faible. Le pH

optimal pour obtenir une efficacité maximale avec la quantité maximale de floculant est de 7. De même, lorsqu'on utilise une faible quantité de floculant, le pH optimal est également de 7. Dans tous les cas, l'utilisation d'une forte quantité de floculant, indépendamment du pH, permet d'obtenir une valeur minimale de turbidité. Nous observons une faible interaction entre le pH et la quantité de floculant.

c. L'effet du coagulant 2 sur l'efficacité du floculant 2 :

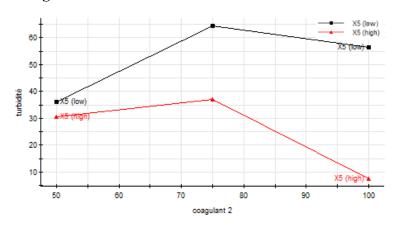


Figure 4- 21: effet d'interaction entre coagulant 2et floculant 2 (x5) sur la turbidité

Lorsque la quantité de coagulant est faible, entre 50 et 75 ppm, nous observons une augmentation significative de la turbidité, en particulier avec une faible quantité de floculant. Cependant, lorsque la quantité de floculant est élevée, cette augmentation n'est pas considérable. En augmentant la quantité de coagulant jusqu'à 100 ppm, nous constatons que l'abaissement de la turbidité n'est pas significatif avec une faible quantité de floculant, mais il devient considérable avec une quantité élevée de floculant. Lorsque la quantité de floculant est élevée, l'effet du coagulant est plus prononcé, tandis que lorsqu'elle est faible, les coagulants de 50 à 100 ppm ne parviennent pas à réduire efficacement la turbidité. Ainsi, la quantité de floculant influence l'efficacité du coagulant. Pour obtenir une efficacité maximale avec la quantité maximale de floculant, une quantité optimale de coagulant de 100 ppm est recommandée. D'autre part, lorsque la quantité de floculant est faible, la quantité optimale de coagulant est de 50 ppm.

Une forte interaction existe entre le floculant et le coagulant, ce qui souligne l'importance de leur combinaison et de leur dosage approprié pour atteindre les meilleurs résultats en termes de turbidité.

d. Graphique de contour

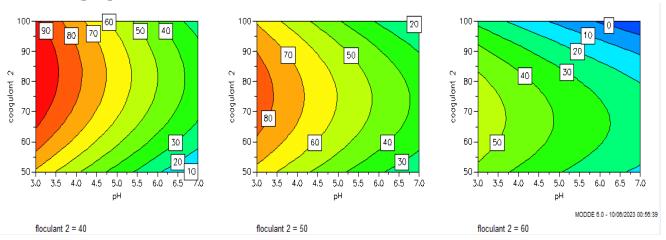


Figure 4- 22: graphique de contour 4D pour le deuxième coagulant et floculant

En analysant attentivement cette figure, il est évident que des valeurs élevées de floculant, de coagulant et de pH entraînent des valeurs de turbidité réduites. Par conséquent, nous pouvons conclure que les conditions optimales de l'essai sont un pH de 7, une concentration de 100 ppm de coagulant et une concentration de 60 ppm de floculant. Ces paramètres semblent produire les résultats les plus favorables en termes de réduction de la turbidité.

4.4. Comparaison entre coagulant-floculant 1 et coagulant-floculant 2 :

Nous avons choisi la meilleure efficacité pour les 2 coagulants et floculants, essai 8 a un pH 7 avec une dose de 75 ppm de coagulant et 60ppm pour le floculant.

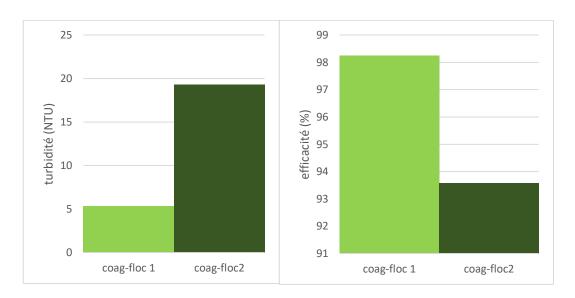


Figure 4- 24 : histogramme de coag-floc1 et coag-floc2 en fonction de turbidité

Figure 4- 23 : histogramme de coag-floc1 et coag-floc2 en fonction de l'efficacité

Ces histogrammes présentent la turbidité et l'efficacité en fonction de coagulants et Floculants pour les deux cas.

Nous pouvons conclure, à partir de l'analyse des résultats obtenus, que l'utilisation d'une dose de 75 ppm du premier coagulant, 60 ppm du premier floculant et un pH de 7 permet d'obtenir un traitement efficace de notre eau huileuse, avec un taux d'efficacité de 98%.

Conclusion Générale

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire traitement des eaux, du centre de recherche et de développement de l'entreprise SONATRACH CRD.

Les eaux huileuses sont trouble, contiennent des particules colloïdales non décantées chargées négativement, ces charges négatives rendent les particules colloïdales non décantables par la présence de forces de répulsion, donc nous avons utilisé des coagulants et Floculants commerciaux afin d'éliminer les matières en suspension, fer et l'huile dans le but d'augmenter la production du brut.

Les analyses physico-chimiques, l'analyse granulométrique et l'indice d'hydrocarbure des eaux huileuses avant le traitement donnent des résultats hors normes pour la réinjection, ce qui nécessite un traitement adéquat, les essais effectués ont permis d'obtenir les résultats suivants :

- L'eau de région du champ pétrolier RHOURD-NOUSS est chargée en matière dissoutes,
 elle se caractérisé par un pH acide = 3.
- Après le traitement, nous remarquons que la quantité de grains P₁(2,59 μm < P₁ < 26,11) augmente. Par contre, sur le deuxième intervalle, nous avons une diminution importante de quantité de grains, nous pouvons constater que les ions ont un diamètre allant entre 26,11 et 344,20 μm sont éliminés avec un rapport remarquable. Ce qui nous amène à dire que ce coagulant et floculant ont eu un bon effet sur les matières en suspensions.</p>
- Le pH est la variable la plus importante dans le processus de coagulation / floculation et le type de réactifs utilisés. Dans ce cas pour une bonne élimination de la turbidité, le pH optimal se situe entre 5 et 7.
- Avec une dose de 75 ppm du premier coagulant, 60 ppm du premier floculant et à un pH=
 7, nous obtenons un bon traitement de notre eau avec une efficacité de 98%.
- Les résultats des analyses obtenus après le traitement de notre eau avec coagulant floculant, montrent clairement l'élimination des matières en suspension, fer et l'huile, et on obtient une eau qui répond vraiment aux normes recherchées.
- La coagulation / floculation élimine la plupart des substances dissoutes, pour le traitement, on pourra lui réunir les conditions optimales pour son élimination maximale, qui peuvent être parfois différentes de celle qui nécessite l'élimination de la turbidité, donc comme non seulement un traitement de clarification mais également comme un traitement d'affinage et d'élimination spécifique.

Références

- [1] M.REKIS et A.REZEG «Dimensionnement d'un ballon bi-phasique de récupération décondensât à l'UTBS», Mémoire de Master, université Mohamed khider biskra, Algérie (2012).
- [2] Site de sonatrach : https://sonatrach.com/presentation
- [3] F.ZOUAGHI et L.HAMDANE « traitement des eaux contaminées par produits pétroliers : cas du complexe de RHOURDE-NOUSS » ; mémoire de master ; université l'arbi ben mhidioum el bouaghi ; 2016
- [4] L.Makhlouf, N.TALHI « étude de boucle de vitesse dans la turbine a gaz contrôlé par le système MarkVIe cas de SONATRACH » ; mémoire de master ; université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou ; 2018
- [5] N.ALLAL, A.BOUGOFFA et A.ALSBRI « influence de l'effluent du Quartzit de Hamra (QH) sur les équipements de production au niveau de la région du RhourdeNouss » ; mémoire de master ; université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued ; 2018
- [6] L.ZEGHIB, N.AOUINE et A.ABABSA « étude de procédé de déshuilage de l'unité de GASSI TOUIL » ; mémoire de master ; université echahid hamma lakhdar Eloued ; 2019
- [7] M.W.BOUKENS et S.GUENNOUN « étude thermodynamique de la turbine à gaz type MAN THM 1304 » ; mémoire master ; université de aboubakr belkaid tlemcen ; 2019
- [8] D.GAUJOUS. La pollution du milieu aquatique. Ed. Tec & doc. Paris 1995
- [9] C. LAMOTTE, Pollution de la nappe par hydrocarbures a Décines (69), BRGM, 2003
- [10] H.R HERENANDEZ. « Supervision et diagnostic des procédés de production d'eau potable » ; thèse de doctorat ; l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse,2006
- [11] M.MUJAWAMARIYA « Optimisation de la décantation primaire par ajoutde produits chimiques Jar-Tests » mémoire de master ; Institut Supérieur Industriel de Bruxelles, 2012
- [12] I.BELKHIARI « Contribution à l'étude comparative de deux coagulants de la graine de Moringa Oleifera et le sulfate d'aluminium dans le traitement des eaux de surface du barrage de Tichy-Haf et des eaux usées de la STEP de Souk-El-Tenine-Bejaia » ; mémoire de master, Université de Bejaia, 2019
- [13] A.MIZI « traitement des eaux de rejet d'une raffinerie- région de Bejaia et valorisation de déchets oléicoles » ; thèse de doctorat ; université de badji mokhtar Annaba Algérie ; 2006
- [14] P.WITHEIR TOME 1. Raffinage et génie chimique
- [15] HUGUES GODART, Eaux de distribution clarification, technique d'ingénieur, C5 199
- [16] H.GADRI « Effet De Coagulants A Base De Fer Sur L'épuration Par Coagulation Floculation Des Eaux Usées Provenant De Rejet De La Wilaya De BISKRA » ; Mémoire de Master ; Université Mohamed khider Biskra ; 2019
- [17] T MASMOUDI. « Incidence de la minéralisation sur l'élimination du mercure par deux procédés physico-chimiques Application à deux effluents résiduaires » ; thèse doctorat ; Université Mohamed Khider –Biskra
- [18] Boeglin, J. Traitement physico-chimique de la pollution insoluble, Techniques de l'ingénieur, 2002.G1270
- [19] M. MOUMENI « Traitement des eaux huileuses par coagulation/ floculation » ; mémoire de master ; école nationale polytechnique

- [20] M.S.DAAS « cours de plans d'expériences» ; université freres mentouri constantine 1 ; faculté des sciences de la nature et de la vie, département de biologie appliqué 2019.
- [21] S.CHELHA, A.HADJ ALI « Analyse expérimentale et statistique de la consommation d'énergie d'un réfrigérateur domestique » ; thème de master en génie mécanique ; université de blida 1 ; 2022
- [22] Microsoft Word MODDE_12_User_Guide
- [23] H. ANGELLIER « Thèse doctorat. Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications aux composites ». Université Grenoble 1, 2005.
- [24] Hassan Belarbi, Emilio Molina, Yusuf Chisti.A. Process Biochemistry 35 (2000) 951–969
- [25] Beaudry J. P., (1984). « Traitement des eaux, Ed. Le Griff on d'argile INC, Canada.P27-41
- [26] MOUSSAOUI F., (2009). « Essais du traitement des lixiviats de la décharge de Wilaya de Saida par coagulation floculation ». Mémoire d'ingénieur en chimie industrielle, option : génie de l'environnement, université de Saida
- [27]LARKAB M., (2015). « Elimination du Zinc par adsorption et par coagulation floculation», thèse de doctorat LMD en hydraulique, université de Biskra
- [28] AHMED AMMAR Y. Benhaddou M. (2010). Etude expérimentale de la coagulation floculation par le sulfate d'alumine des matières en suspension. Mémoire d'ingénieur d'état en hydrogéologie. Université Abou Bakr Balkaid. Tlemcen.
- [29] M. SEKIOU.F,"Effet de la nature des particules solides disperses et des conditions de formation du floc sur l'efficacité de la floculation" Mémoire de Magister en hydraulique. Ecole Nationale Supérieure de l'hydraulique, 2001
- [30] FANNY COULON « Contribution à l'étude des sédiments marins lors d'opérations de dragage portuaire Re-Sédimentation et mobilisation de la pollution organique » thése de doctorat, Université de Montpelier 2 Science et technique languedoc, 2014
- [31] PELLETIER, C., Mesure de la turbidité, Techniques de l'ingénieur, 2009, Réf : 2350
- [32] CHERIF L, l'influence de la coagulation-floculation et décantation sur le prétraitement des eaux saumâtres, mémoire de master, d'état Hydraulique, Université de Tlemcen, Année2012.
- [33] BOURSALI I. (2011). Etude expérimentale de la coagulation-floculation par le sulfate ferrique et le chlorure ferrique des matières en suspension. Mémoire d'ingénieur d'états en géologie. Université Abou Bakr Balkaid. Tlemcen

ANNEXE
Tableau A : résultats de la turbidité en fonction de pH

Becher (700 ml)	1	2	3	4	5	6
NH ₄ OH (ml)	0	0.7	1.1	1.7	1.5	2.3
pН	3.15	5.02	5.55	5.7	6.01	6.5
Coag 0(ppm)	0		50			
Floc 0(ppm)	0		30			
Turbidité	270	48.7	144	52,2	50,03	43,4
(NTU)						
Efficacité	0	81,96	46,66	80,66	81,47	83,92

Tableau B : résultats de turbidité en fonction de coagulant $\mathbf{0}$

Becher (700 ml)	1	2	3	4	5	6
pН	3		6			
Coag 0(ppm)	0	40	50	60	65	70
Floc 0(ppm)	0		30			
Turbidité	263	55	51,5	37,9	41,12	102
(NTU)						
Efficacité	0	79,08	80,41	85,93	84,36	61,21

Tableau C : résultats d'essai en fonction de floculant

Becher (700 ml)	1	2	3	4	5	6
pН			6			
Coag 0(ppm)			50			
Floc 0(ppm)	3	10	15	20	30	40
Turbidité (NTU)	80	71,1	66,6	64	58,5	41,19
Efficacité	73,33	76,3	77,8	78,66	80,5	86,27

Tableau D: Résultats de mesure granulométrique à laser d'un échantillon d'eau avant le traitement.

Diamètre (Microns)	Passant q (%)	Cumul Passant (%)
2,269	0	0
2,599	0,111	0,111
2,976	0,183	0,294
3,409	0,289	0,582
3,905	0,438	1,02
4,472	0,638	1,658
5,122	0,884	2,542
5,867	1,159	3,701
6,72	1,423	5,124
7,697	1,63	6,754
8,816	1,744	8,498
10,097	1,749	10,246
11,565	1,634	11,881
13,246	1,428	13,308
15,172	1,192	14,5
17,377	0,978	15,478
19,904	0,817	16,294
22,797	0,719	17,013
26,111	0,687	17,699
29,907	0,724	18,423
34,255	0,846	19,269
39,234	1,096	20,365
44,938	1,568	21,934
51,471	2,321	24,255
58,953	3,448	27,703
67,523	4,975	32,677
77,34	6,98	39,657
88,583	9,165	48,822

101,46	10,665	59,486
116,21	10,954	70,441
133,103	9,724	80,164
152,453	7,502	87,666
174,616	5,166	92,832
200	3,259	96,092
229,075	1,918	98,009
262,376	1,068	99,077
300,518	0,593	99,67
344,206	0,33	100
394,244	0	100

Tableau E : Résultats de mesure granulométrique à laser d'un échantillon d'eau – Après traitement avec coagulant et floculant 1.

Diamètre (Microns)	Passant q (%)	Cumul Passant (%)
2,269	0,146	0,146
2,599	0,223	0,369
2,976	0,335	0,704
3,409	0,503	1,207
3,905	0,76	1,966
4,472	1,156	3,122
5,122	1,747	4,869
5,867	2,573	7,442
6,72	3,613	11,056
7,697	4,741	15,796
8,816	5,724	21,52
10,097	6,404	27,923
11,565	6,795	34,718
13,246	6,433	41,151

15,172	5,419	46,57
17,377	4,112	50,682
19,904	2,888	53,57
22,797	1,959	55,529
26,111	1,353	56,882
29,907	1,007	57,889
34,255	0,845	58,734
39,234	0,837	59,571
44,938	1	60,571
51,471	1,315	61,886
58,953	1,821	63,706
67,523	2,535	66,242
77,34	3,491	69,733
88,583	4,614	74,347
101,46	5,352	79,699
116,21	5,149	84,848
133,103	4,5	89,349
152,453	3,595	92,944
174,616	2,66	95,604
200	1,864	97,468
229,075	1,253	98,721
262,376	0,822	99,543
300,518	0,457	100
344,206	0	100