

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad DAHLAB BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département Génie des Procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie de l'environnement

Thème

**Etude des procédés propres pour le
prétraitement des rejets liquides industriels
générés par les activités de Naftal**

Présenté par :

M. ELARBI RABAH Nouredine

M. LEKHAL Rami

Melle. MEBROUKI Maria

Devant le jury composé de :

Président : Pr. Aoudj Salah Eddine

Examineur : Pr. Alloune Rhiad

Encadreur : Pr. CHEKNANE Benamar

USD Blida

Co-encadreur : Pr. RIHANI Rachida

USTHB

Années universitaires 2024/2025

Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu qui, dans sa miséricorde, nous a accordé la santé, le courage, la volonté et la force nécessaires pour la réalisation de ce modeste travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon directeur de mémoire, le Professeur B. Cheknane, à l'Université de Blida, pour son soutien, sa bienveillance, son assistance, ses conseils et son engagement dans la réalisation de ce travail.

Je remercie également sincèrement le Professeur R. Rihani, Professeur à l'Université Houari Boumediene, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour son encadrement.

Nos remerciements vont également à tous les membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également sincèrement M. Ch. Sid Ahmed de Naftal pour toute l'aide qu'il nous a apporté.

Je remercie sincèrement Mme Salîha, Ingénieure de Laboratoire à l'Université Houari Boumediene pour son aide.

Enfin, j'adresse également mes remerciements à mes collègues du laboratoire, à tout le personnel ceux qui nous ont aidés, directement ou indirectement, à mener à bien ce travail.

دراسة العمليات التنظيفية لمعالجة النفايات السائلة الصناعية الناتجة عن أنشطة شركة نفطال

ملخص:

تتكون هذه الدراسة من المعالجة المسبقة لحماة الهيدروكربون/الماء المأخوذة من موقع شفة في البلدية عن طريق الموجات فوق الصوتية، لذلك، تم أخذ مدة التشعيع في الاعتبار بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء مقارنة بين تقنية الموجات فوق الصوتية وإشعاع الميكروويف يبدو أن استخدام الحماة الهيدروكربونية /الماء بنسبة 100 % يبلغ متوسط حجم الجسيمات ميكرومتر، أي أن الجسيمات كبيرة نسبيا بالإضافة إلى ذلك، تم الحصول على إجمالي تركيز الهيدروكربون 691.83 الأمثل عندما تم تشعيع حماة الهيدروكربون/الماء بالموجات فوق الصوتية لمدة 30 دقيقة، وتركيز الزيت المستخرج هو مجم/لتر، وتبقى هذه القيمة أعلى من تلك التي تم الحصول عليها عن طريق تشعيع الميكروويف وهو 3.644 5.901 مجم/لتر وهذا بعد 14 دقيقة من المعالجة المسبقة. باختصار، فضلت تقنية الموجات فوق الصوتية لخلط الماء والهيدروكربون الصلب استحلاب إجمالي الهيدروكربونات مقارنة بإشعاع الميكروويف.

الكلمات المفتاحية: المخلفات الصناعية، الهيدروكربونات، الموجات فوق الصوتية، إشعاعات الميكروويف.

Etude des procédés propres pour le prétraitement des rejets liquides industriels générés par les activités de Naftal

Résumé

Cette étude consiste à prétraiter une boue d'hydrocarbures/eau prélevée du site Chiffa de Blida par ultrasons, pour cela, la durée d'irradiation a été prise en considération. De plus, une comparaison entre la technique par ultrasons et l'irradiation par microondes a été réalisée. Il ressort que l'utilisation à 100% de boues d'hydrocarbures/eau présente une taille moyenne de particules de 691,83 μm , càd, les particules évoluent vers des particules relativement grosses. De plus, la concentration en hydrocarbures totaux optimale a été obtenue lorsque la boue d'hydrocarbures/eau a été irradiée par ultrasons durant 30 min, la concentration de l'huile extraite est de 5,901 mg/L, cette valeur reste supérieure à celle obtenue par irradiation microondes qui est de 3,644 mg/L et ce après 14 min de prétraitement. En somme, la technique par ultrasons du mélange solide-hydrocarbures-eau a favorisé la démulscification des hydrocarbures totaux par comparaison à l'irradiation microondes.

Mots clés: Rejets liquides, Hydrocarbures totaux, métaux lourds, Ultrasons, Microondes.

Study of own processes for the pretreatment of industrial liquid discharges generated by Naftal's activities

Abstract

In this study, a hydrocarbon/water sludge taken from the Chiffa site in Blida was pre-treated using ultrasound, with the irradiation time taken into account. In addition, a comparison was made between the ultrasonic technique and microwave irradiation. It was found that using 100% hydrocarbon/water sludge resulted in an average particle size of 691.83 μm , i.e. the particles evolved into relatively large particles. In addition, the optimum concentration of total hydrocarbons was obtained when the hydrocarbon/water sludge was irradiated by ultrasound for 30 minutes. The concentration of oil extracted was 5.901 mg/L, a value higher than that obtained by microwave irradiation, which was 3.644 mg/L, after 14 minutes of pre-treatment. In short, the ultrasound technique for the solid-hydrocarbon-water mixture improved the demulsification of total hydrocarbons compared with microwave irradiation.

Key words: Liquid discharges, Total hydrocarbons, heavy metals, Ultrasound, Microwaves.

SOMMAIRE

Remerciements	
Résumé	
Sommaire	
Abréviation	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique	
I.1.Introduction	3
I.2.presentation de l'entreprise NAFTAL	3
I.2.1. Définition	3
I.2.2. Historique	3
I.2.3. Missions	4
I.2.4. Produits commercialisés	4
I.2.4.1. Aviation	4
I.2.4.2. Marine	4
I.2.4.3. Carburants Terre	4
I.2.5. Infrastructures de la branche carburants	5
I.3. Pétrole brut.....	5
I.3.1. Récupération de pétrole brut	6
I.3.1.1. Production primaire	6
I.3.1.2. Production secondaire	6
I.3.1.3. Production tertiaire.....	6
I.3.2. Techniques de production des carburants	7
I.3.2.1. Distillation atmosphérique de l'unité 100	7
I.3.2.1.1. Essence	9
I.3.2.1.2. Gasoil	9

I.3.2.2. Distillation sous vide	9
I.4. Rejet, déchets et produits dangereux	10
I.4.1. Rejets des raffineries	10
I.4.2. Rejets issus des activités de NAFTAL	11
I.4.3. Caractérisations des rejets	12
I.4.3.1. Granulométrie	12
I.4.3.2. Teneur en humidité	12
I.4.3.3. Potentiel d'hydrogène (pH)	12
I.4.3.4. Perméabilité	12
I.4.3.5. Surface spécifique	13
I.4.3.6. Teneur en hydrocarbures totaux	13
I.4.3.7. Métaux lourds	13
I.4.3.8. Demande chimique en oxygène (DCO)	14
I.4.3.9. Demande biologique en oxygène (DBO)	14
I.4.4. Législation	15
I.5. Impact des rejets pétroliers sur l'environnement et la santé humaine	17
I.5.1. Impact sur l'atmosphère.....	17
I.5.2. Impact sur les sols	17
I.5.3. Impact sur les milieux aquatiques	17
I.5.4. Impact sur la santé humaine	18
I.6. Procédés de prétraitements des rejets pétroliers	18
I.6.1. Procédés physiques	18
I.6.1.1. Traitement par Centrifugation	18
I.6.1.2. Irradiation par ultrasons	19
I.6.1.3. Irradiation par micro-ondes.....	19
I.6.1.4. Flottation par mousse	20
I.6.2. Procédés chimiques	20

I.6.2.1. Prétraitement par tensioactif	20
I.6.2.2. Extraction par solvants	21
I.6.2.3. Prétraitement par oxydation	21
I.6.2.4. Prétraitement par électrocinétique.....	22
I.6.3. Procédés thermiques	22
I.6.3.1. Traitement par congélation et décongélation	22
I.6.3.2. Pyrolyse des boues	23
I.6.4. Procédés Biologiques	23
I.6.4.1. Bioremédiation.....	23
I.7. Conclusion	24

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

II.1. Introduction	25
II.1.1. NAFTAL carburant Chiffa 1098, Blida	25
II.2. Matière première et préparation de l'échantillon.....	25
II.2.1. Opération de séchage de la boue.....	26
II.2.2. Opération de Tamisage	27
II.2.3. Caractérisation de la matière première.....	28
II.2.3.1. Teneur en humidité	28
II.2.3.2. Masse volumique	28
II.2.3.3. Potentiel d'hydrogène (pH).....	28
II.2.3.4. Conductivité.....	28
II.4. Prétraitement-assisté de la boue sèche par ultrasons	29
II.5. Prétraitement-assisté de la boue sèche par micro-ondes	30
II.6. Analyses	30
II.6.1. Hydrocarbures totaux (ISO 9377)	30
II.6.1.1. Principe.....	-30
II.6.2. Métaux lourds (Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) ...	31

II.6.2.1. Principe	31
II.6.3. Caractérisation de la boue sèche par diffraction de rayons X (DRX)	32
II.6.3.1. Principe	32

Chapitre 3 : Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	34
III.2. Caractéristiques des Boues d'hydrocarbures	34
III.3. Granulométrie de la boue d'hydrocarbures	36
II.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	36
III.5. Prétraitement des boues d'hydrocarbures/eau par irradiation ultrasonique pour l'extraction des hydrocarbures totaux	39
III.6. Prétraitement des boues d'hydrocarbures/eau par irradiation ultrasonique pour l'extraction des métaux lourds.....	40
III.7. Irradiation des boues d'hydrocarbures/eau par microondes pour la d'émulsification des hydrocarbures	41
II.8. Irradiation des boues d'hydrocarbures/eau par microondes pour l'élimination des métaux lourds	42
II.9. Comparaison de l'irradiation des boues d'hydrocarbures/eau par microondes et ultrasons.....	43
Conclusion générale	45
Références bibliographiques	46

Abréviation

Abréviation

Abréviation	Signification
OMS	Organisation mondiale de la santé.
HCT	Hydrocarbures totaux.
ML	Métaux lourds.
ERDP	Entreprise Nationale de Raffinage et de Distribution de Produits pétroliers.
BTS	Basse Teneur en Soufre.
HAPs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques.
pH	Potentiel d'hydrogène.
FID	Détecteur d'ionisation de flamme.
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry.
DCO	Demande Chimique en Oxygène.
DBO5	Demande Biochimique en Oxygène.
MES	Matières en suspensions.
COV	Composés organiques volatils.
GES	Gaz à effet de serre.
NO_x	Oxydes d'azote.
SO	Dioxyde de soufre.
EOR	Traitement par tensioactifs.
CPG	Chromatographie en phase gazeuse.
ICP-OES	Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry.
DRX	Diffraction de rayons X.
IU	Irradiation ultrasonique.

Liste des figures

Figure I.1 : Implantation géographique des centres et dépôts Aviation, Marine et Carburants terre sur le territoire national.

Figure I.2 : Principaux types de pièges à pétrole.

Figure I.3 : Unité de distillation du pétrole brut U100.

Figure I.4 : Colonne de distillation du pétrole brut.

Figure I.5 : schéma de Procédé de collecte et de traitement des rejets liquides de Naftal

Figure I.6 : Les bacs de stockages des boues

Figure II.1 : Étuve à convection forcée de marque Memmert.

Figure I.2 : Matière première avant et après le séchage.

Figure II.3 : Tamiseur automatique de marque CISA modèle BA-200N.

Figure II.4 : Matière première avant tamisage

Figure II.5 : Matière première après tamisage

Figure II.6 : Multi paramètres pour la mesure du pH et de la conductivité.

Figure II.7 : Bain ultrason de marque JOANLAB.

Figure II.8. : Micro-onde de marque SAMSUNG

Figure II.9 : Chromatographie en phase gazeuse - Détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)

Figure II.10: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES

Figure II.11 : Diffractomètre à poudre Rigaku SmartLab

Figure III.1 : Granulométrie de la boue d'hydrocarbures/eau.

Figure III.2 : Diffractogramme de rayon X de l'échantillon irradiés par 15 min 30 C

Figure III.3 : graphe de l'intensité aux fonctions de degré 2Θ par MATCH.

Figure III.4 : Histogramme de l'extraction des hydrocarbures totaux après prétraitement d'une boue huileuse/eau par ultrasons.

Figure III.5 : Evolution des hydrocarbures totaux irradiés d'une boue huileuse/eau par micro-ondes.

Figure III.6 : Evolution de la concentration des métaux d'une boue huileuse/eau irradié par micro-ondes.

Liste des figures

Figure III.7 : l'évolution de la concentration en hydrocarbures totaux et en métaux d'une boue huileuse/eau irradiée par ultrasons et microondes.

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Valeurs limites des paramètres de rejets défluent liquides industriels.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des boues de gasoil.

Tableau III. 2 : Concentrations en métaux lourds d'une boue huileuse/eau prétraitée par ultrasons.

Introduction générale

L'environnement sain constitue un pilier fondamental pour la survie humaine, le développement et l'équilibre des écosystèmes. Au cours des dernières années, une dégradation accélérée des ressources naturelles a été observée, c'est pour cela, la communauté internationale a intensifié ses efforts via l'instauration des réglementations de plus en plus strictes et la mise en place des procédés innovants et durables pour protéger l'environnement et la planète. Cependant, malgré ces mesures, les déchets industriels demeurent une menace importante, notamment, les effluents chargés d'hydrocarbures, de métaux lourds et d'autres polluants.

Les rejets industriels liquides, en particulier, ceux renfermant des sédiments, des hydrocarbures, tels que : les essences, les gazoles, représentent une menace majeure pour l'environnement et la santé humaine. Ces composés, issus principalement des industries pétrolières, des raffineries, des activités dans les stations-service et lors de leur transport par l'entreprise Naftal. Ils sont considérés toxiques, persistants, et peuvent contaminer les sols, les eaux souterraines et les écosystèmes aquatiques. Leur présence dans l'environnement engendre des risques sanitaires considérables, incluant des troubles respiratoires, ils peuvent causer des maladies incurables. Face à ces enjeux, la recherche de méthodes efficaces pour traiter et valoriser ces rejets toxiques et dangereux, devient une priorité, surtout avec la nouvelle orientation du gouvernement Algérien qui vise à mettre en place des stratégies de traitement adaptées aux types de rejets afin de préserver l'environnement.

La présente étude a été réalisée conjointement entre les laboratoires Phénomènes de transfert, université Houari Boumediene et Chimie physique des interfaces des matériaux appliquées à l'environnement, université de blida ; son objectif principal consiste à prétraiter un mélange complexe de boue d'hydrocarbures/eau par ultrasons et microondes. Les paramètres clés extraits sont : les hydrocarbures totaux et les métaux lourds. La comparaison entre les deux procédés a été réalisée. Ce mémoire est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les rejets industriels et notamment, ceux issus des activités de Naftal, les sources de pollution, ainsi que les techniques de prétraitements les plus couramment utilisées, comme l'ultrasons, extraction par solvants, bioremédiation, ...etc. Le deuxième chapitre décrit les différents matériels, les produits et les méthodes utilisées pour la réalisation des expérimentations de prétraitements des boues d'hydrocarbures/eau. Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats de prétraitements des boues. Nous terminerons par une conclusion générale et les perspectives à ce travail.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

L'activité de stockage, de distribution et de commercialisation des produits pétroliers joue un rôle important dans le secteur industriel algérien. Les hydrocarbures, tels que le pétrole brut et ses dérivés, comme les essences, le gasoil, le kérosène et les lubrifiants sont omniprésents dans de nombreux procédés industriels, le secteur de transport, leur gestion inadéquate peut avoir de graves conséquences. Quant au stockage des produits pétroliers, il constitue une source de déchets de nature variée et souvent considérée comme dangereux. Ces déchets proviennent principalement des opérations de maintenance, de nettoyage des séparateurs eau/hydrocarbures, des rejets accidentels. Souvent, ces déchets sont chargés en hydrocarbures, graisses, métaux lourds, matières organique et inorganique. C'est pourquoi, ils constituent un risque majeur en raison de leur impact potentiellement dévastateur sur l'environnement et la santé humaine du fait qu'ils ne sont pas traités et valorisés. Cependant, une gestion adéquate de ces déchets peut contribuer à produire des substances énergétiques et aussi à atténuer ces effets néfastes, sur l'atmosphère, les milieux aquatiques, le sol et la santé humaine. De nombreux procédés ont été mis en place afin d'extraire les hydrocarbures et les métaux lourds contenant dans les boues pétrolières, nous citons à titre d'exemple, les techniques par ultrasons, microondes, la bioremédiation, et l'extraction par solvant, etc.

L'objectif de ce chapitre consiste à présenter une synthèse bibliographique des principaux travaux de la littérature concernant les rejets issus des activités de Naftal, leur impact sur l'environnement et la santé humaine. Les procédés de prétraitements des rejets pétroliers sont présentés dans ce chapitre.

I.2. Présentation de l'entreprise NAFTAL

I.2.1. Définition

NAFTAL est une entreprise nationale qui a pour mission principale, la distribution et la commercialisation des produits pétroliers sur le marché national. Elle possède plusieurs laboratoires de contrôle qualité qui permettent de vérifier la conformité de leurs produits. Parmi ces laboratoires, nous citons, le laboratoire central de Dar EL Beida qui est localisé à l'Aéroport Houari Boumediene à l'est d'Alger. C'est le premier distributeur de produits pétroliers en Algérie. L'appellation **NAFTAL** provient de deux termes, «NAFT» qui signifie le pétrole, et «Al» qui signifie Alger.

I.2.2. Historique

NAFTAL est une filiale de la SONATRACH, l'entreprise Nationale de Raffinage et de Distribution de Produits pétroliers (ERDP) a été créée conformément au décret N° 80/101 du 06 avril 1981. Elle est entrée en activité le 1^{er} janvier 1982, elle est chargée du raffinage et de la distribution des produits pétroliers.

En Août 1987, l'activité de « raffinage » est séparée de l'activité « distribution » et dévolue à une nouvelle entité NAFTEC.

NAFTAL est désormais chargée uniquement de la commercialisation et de la distribution des produits pétroliers et de ces dérivés.

En 1998, elle change de statut et devient une société par actions et considérée comme filiale à 100% de la SONATRACH.

I.2.3. Missions

Parmi les missions de Naftal, elle met à la disposition de la clientèle l'ensemble des produits pétroliers à travers son réseau station-service et par vente directe aux gros consommateurs sur tout le territoire national. Elle veille aussi au respect des exigences d'hygiène, de sécurité, de l'environnement et de la qualité des produits commercialisés.

I.2.4. Produits commercialisés

Différents produits sont commercialisés par l'entreprise Naftal, ils reposent sur les différentes activités générées, à savoir : l'aviation, la marine et Carburants Terre

I.2.4.1. Activité aviation

- ❖ Carburacteur jet-A1 destiné aux avions turboréacteurs ;
- ❖ Essence Avgas-100L, destiné aux moteurs d'avions à pistons ;
- ❖ Lubrifiants et graisses destinés à l'aviation civile et militaire.

I.2.4.2. Activité marine

- ❖ Fuel-oils Bunker C de haute viscosité (HS & LS), issus des importations et destinés aux navires et aux gros tonnages (moteurs lents...etc.) ;
- ❖ Fuel-oil BTS (Basse Teneur en Soufre), issu du pétrole Algérien et provenant des Raffineries Algériennes, destiné aux moteurs semi rapides ;
- ❖ Inters Fuel-oils de différentes viscosités, issus de mélanges de Fuel-oil (Bunker C et /ou BTS) et de Gas-oil ;
- ❖ Gas-oil,
- ❖ Lubrifiants et produits spéciaux Marine.

I.2.4.3. Carburants terre

- ❖ Gas-oil utilisé dans les véhicules, les engins et machines à moteurs diesel ainsi que les besoins domestiques (éclairage, chauffage, etc.) ;
- ❖ Essences utilisées dans les véhicules et engins à moteur thermique ou les moteurs à combustion interne [1].

I.2.5. Infrastructures de la branche carburants

NAFTAL possède des centres et des dépôts relatifs aux 3 activités :

- Activités Aviation : 28 centres et dépôts aviation qui sont opérationnels ;
- Activité Marine : 06 centres marines qui sont opérationnels ;
- Activité CBRT : 24 dépôts carburants terre ;
- 2000 stations-services ;
- 42 centres de distribution carburants ;
- 22 dépôts lubrifiants/pneumatiques ;
- 27 magasins lubrifiants/pneumatiques ;
- 15 centres bitumes ;
- 26 centres de conversion GPL carburants.

La répartition de ces centres et dépôts Aviation et Marine sur le territoire national est donnée sur la **figure I.1**.



Figure I.1 : Implantation géographique des centres et dépôts Aviation, Marine et Carburants terre sur le territoire national.

I.3. Pétrole brut

Le terme pétrole vient du mot grec « Pétra » roche et du latin « Oléum », huile qui signifie huile de pierre. C'est une huile visqueuse, sa couleur varie du jaune à la couleur noire. Il est à l'origine de la décomposition des végétaux et d'organismes marins, accumulés en l'absence d'oxygène sous la surface de la terre, ce qui fait cette matière organique s'est enrichie en carbone et en hydrogène. On le trouve généralement emprisonné sous une couverture de roches imperméables dans les vides de roches poreuses appelées réservoirs (figure I.2). Il est à souligner que la transformation en hydrocarbures commence à partir d'une température de 60°C, ce qui correspond à un enfouissement de 2 km. Si la distance de l'enfouissement est supérieure à 4 km et la température est supérieure à 150°C, le méthane se formera. Ces transformations sont très lentes et nécessitent plusieurs millions d'années.

Une fois formé, le pétrole est moins dense et est piégé dans la roche qui l'entoure. Par l'effet combiné de la pression et de la capillarité, il peut donc migrer à travers les strates rocheuses. Cette migration est stoppée par les roches imperméables et facilite sa concentration. Ces pièges sont à l'origine de la plupart des réservoirs actuels de pétrole.

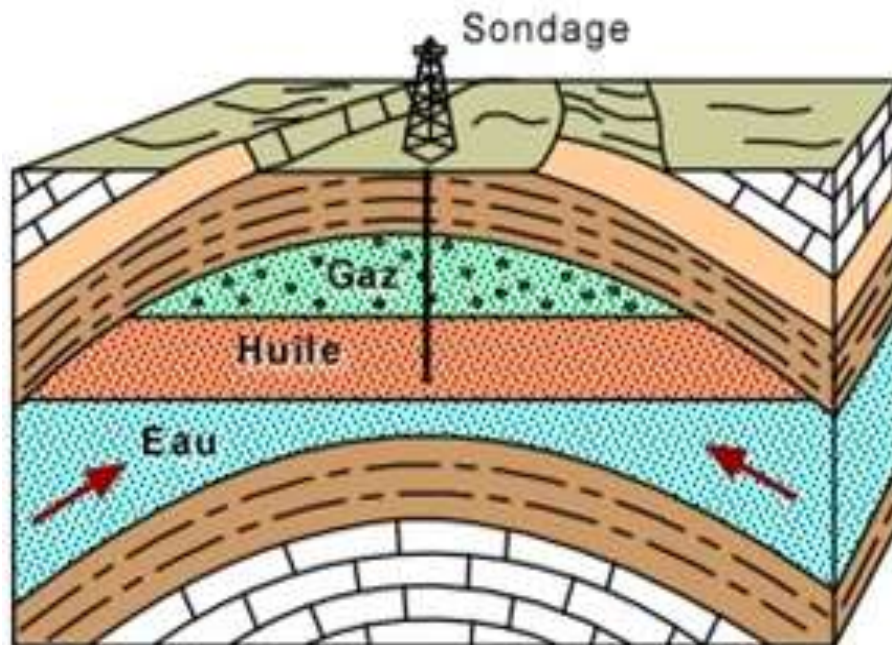


Figure I.2 : Principaux types de pièges à pétrole.

I.3.1. Récupération du pétrole brut

L'exploitation d'un gisement de pétrole brut se déroule selon les étapes suivantes :

I.3.1.1. Production primaire : elle consiste à générer au fond des puits une pression suffisamment inférieure à celle des réservoirs de sorte à ce que la pression de la couche est suffisante pour que le pétrole monte jusqu'à la surface et s'écoule à un débit suffisant. Après exploitation et au bout d'un certain temps, la pression du gisement chute rapidement ce qui ne permet pas de remonter le pétrole, dans ce cas, il ne peut y avoir qu'une récupération de 25%.

I.3.1.2. Production secondaire : le gaz sous pression est injecté à la base du gisement qui émulsionne le pétrole brut et le remonte à la surface en maintenant la pression dans le réservoir, Cette étape consiste à récupérer jusqu'à 30% de pétrole brut.

I.3.1.3. Production tertiaire : L'inconvénient de cette production est qu'elle est coûteuse et complexe. Elle consiste à modifier les propriétés de mobilité de l'huile dans le réservoir au moyen de procédés chimiques ou thermiques, elle permet de récupérer jusqu'à 20% d'un gisement [2]

I.3.2. Techniques de production des carburants

I.3.2.1. Distillation atmosphérique de l'unité 100

Cette unité est appelée aussi l'unité Topping, elle permet la distillation du pétrole brut provenant de Hassi Messaoud et aussi du condensât de Hassi R'Mel. La tour de distillation est une colonne cylindrique de 50 m de hauteur et de 6 m de diamètre, elle est montée verticalement et repose sur des pieds, son intérieur est divisé en 49 compartiments horizontaux appelés plateaux (figure I.3). Il est à souligner que cette colonne fonctionne sous une pression de 1,8 bars environ. La partie de la colonne où s'effectue l'alimentation est appelée « zone de flash ». La partie se trouvant au-dessus de la zone de flash s'appelle « zone de rectification ». La partie se trouvant au-dessous de la zone de flash s'appelle « zone d'épuisement » (figure I.4).

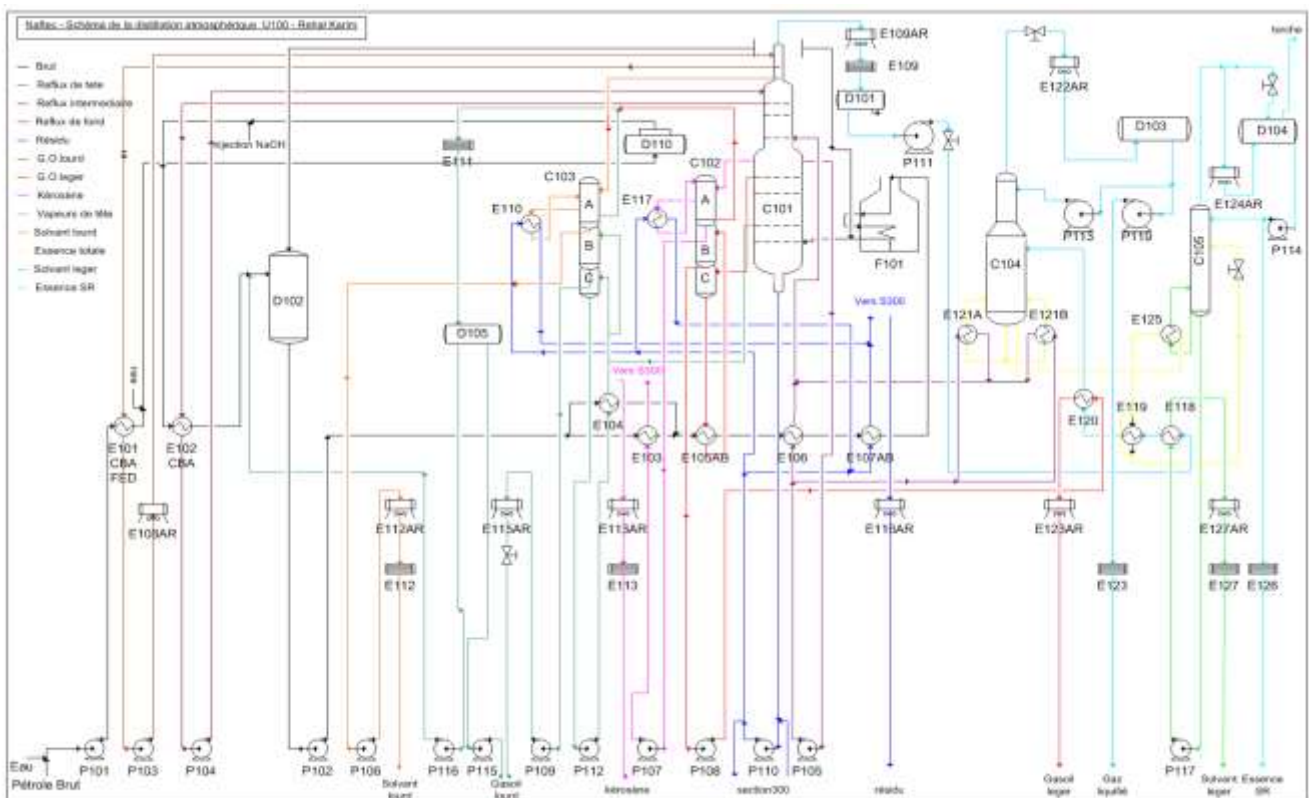


Figure I.3 : Unité de distillation du pétrole brut U100.

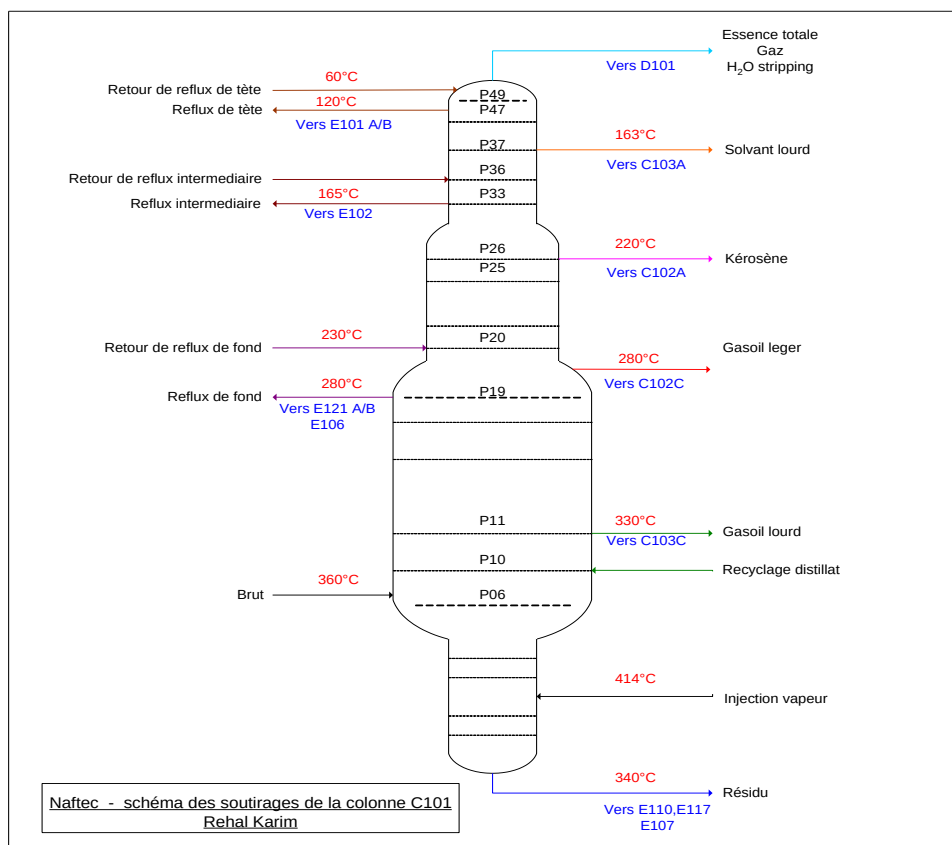


Figure I.4 : Colonne de distillation du pétrole brut.

Après dessalage, le pétrole passe dans un four où il est partiellement vaporisé à une température d'environ 360°C, puis introduit dans la zone d'expansion de la tour de distillation, appelée aussi zone de détente située sous le plateau n°7. Les fractions les plus légères, dont le point d'ébullition est le plus bas, s'élèvent jusqu'au sommet et sont extraites sous forme de vapeurs constituant l'essence totale. Les fractions ayant des points d'ébullition élevés et différents sont extraites aux différents plateaux de soutirage, les coupes soutirées sont données ci-après :

- Gasoil lourd
- Gasoil léger
- Kérosène
- Solvant lourd

La fraction liquide qui correspond aux produits plus lourds que le gasoil, qui n'est pas vaporisée à la température de sortie du four, passe au fond de la tour, c'est le résidu atmosphérique. Notons que la température en tête de la tour est réglée aux environs de 70°C et au fond à 340°C pour éviter le craquage des molécules lourdes [3-4]

I.3.2.1.1. Essences

Le terme « essences » désigne l'ensemble des carburants injectés dans les moteurs à allumage commandé. Ce sont des hydrocarbures légers dont la température d'ébullition varie entre 30°C et 200°C et elles sont composées de 4 à 10 atomes de carbone. Les essences commerciales contiennent : 20 à 50% d'aromatiques, 30 à 40% d'hydrocarbures saturés et 2,5 à 15% d'alcènes. Les essences peuvent être classées selon leurs indices d'octane, dans ce cas, on peut distinguer : les essences ordinaires, les supercarburants et les essences sans plomb. Ces dernières ont un indice d'octane élevé (≥ 95), souvent, elles sont injectées dans les véhicules modernes équipés de catalyseurs. Ce carburant réduit les émissions polluantes et optimise les performances du moteur grâce à sa formulation conforme aux normes environnementales strictes.

I.3.2.1.2. Gazoles

Le terme « gazole » désigne l'ensemble des carburants injectés dans les moteurs Diesel. Les gazoles sont des hydrocarbures plus lourds que ceux constituant les essences. Leurs températures d'ébullition sont comprises entre 250°C et 330°C pour la distillation atmosphérique et 400°C sous vide, ils correspondent à un enchainement de 11 à 70 atomes de carbone. Les gazoles sont composés généralement de 25 à 31% d'aromatiques, de 64 à 70% de paraffines et 2,5 à 5% d'oléfinés. Notons que les combustibles employés à bord des navires, qu'ils s'agissent de distillat ou de résidus, sont des carburants de différentes qualités, on peut différencier entre les uns et les autres par leur viscosité. Dans ce cas, trois carburants peuvent être distingués à savoir : le gazole, le diesel navire et le fuel lourd.

Le gazole léger est un distillat léger qui ne renferme pas de résidus de raffinage. Par contre, le diesel navire contient 5 à 10% de combustibles résiduels. Le fuel lourd est un mélange de résidus de raffinage et de distillats plus légers et ce pour atteindre la viscosité désirée. Il existe le fuel bunker C, sous forme de bunker C/380 et bunker C/ 180 que NAFTAL commercialise, destinés pour les gros navires.

I.3.2.2. Distillation sous vide

La distillation sous vide du résidu atmosphérique est une opération complémentaire de la distillation atmosphérique. Elle permet d'obtenir des distillats visqueux et un résidu plus lourd qui serviront de matières premières à la fabrication des huiles lubrifiantes. La colonne sous-vide comporte 22 plateaux (zone de rectification) qui est placée en série à la suite de la distillation atmosphérique, l'alimentation est le résidu chaud qui sort du fond de la tour atmosphérique, puis traverse le four où sa température passe à 394°C. La zone d'épuisement comporte 4 autres plateaux. Il est à souligner qu'une chute de pression est créée via une pompe à vide, si bien que la pression absolue qui règne au sommet de la colonne est de 32 mm Hg. Au niveau de l'alimentation, la pression absolue est de 100 mm Hg. Dans ce cas l'alimentation vaporisée, les vapeurs se dirigent vers la tête de la colonne, après condensation et refroidissement on obtient du gazole visqueux. Trois autres condensats sont retirés de la colonne de distillation [2], [5].

Le résidu sous vide contenant la majeure partie des impuretés (métaux, sels, soufre,...etc.) est utilisé dans la fabrication des bitumes ou charges dans d'autres procédés de transformation. Les résidus distillés sous vide conduisent aux coupes d'hydrocarbures suivant leur viscosité :

- En tête de la colonne on récupère une coupe de gasoil lourd ;
- En trois coupes formant des distillats de viscosité croissante ;
- En un résidu sous vide, noir et visqueux qui constitue une huile moteur très visqueuse qui peut servir pour la préparation des bitumes.

I.4. Rejets, déchets et produits dangereux

Les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité qui découle principalement de la variété des secteurs industriels (chimie, pharmacie, raffinage, métallurgie, textile, ...etc.), ainsi que les matières premières et les procédés de fabrications utilisés. Selon le type d'industrie, diverses matières polluantes peuvent être distinguées : les matières organiques et les graisses (abattoirs, industries agroalimentaires,...) ; les hydrocarbures (industrie pétrolières, transports...) ; les métaux (traitements de surface, métallurgie,...) ; les produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries,...) ; les eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques,...) ; les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs,...).

I.4.1. Rejets de l'industrie de raffinage

L'industrie de raffinage est un processus industriel qui permet via ces différentes unités de transformer le pétrole brut en différents produits commerciaux (carburants, bitumes, lubrifiants). Cependant, la complexité des différentes unités de raffinage, comme le traitement des effluents, les procédés de séparation, de désulfuration, les opérations de nettoyage, de maintenance, et de stockage génèrent des quantités considérables de polluants qui peuvent être sous forme gazeux (CO , SO_2 , ...), liquide (benzène, toluène, les mercaptans, ...) ou solide (les boues). Les boues sont issues de traitement des effluents liquides ou des rejets de nettoyage et de maintenance, elles se trouvent au fond des cuves, elles contiennent à la fois des composants organiques et des métaux lourds à des proportions variées : Zn (1299 mg/kg), Fe (60200 mg/kg), Cu (500 mg/kg), Cr (480 mg/kg), Ni (480 mg/kg) et Pb (565 mg/kg) [6].

L'élimination inappropriée des boues de pétrole dans l'environnement crée une menace majeure, comme des modifications importantes des propriétés chimiques et physiques des sols environnants, et par conséquent des changements morphologiques. Il est à souligner qu'une viscosité élevée des boues peut fixer les nutriments du sol dans les pores en créant une enveloppe hydrophobe conduisant à la réduction de la disponibilité de l'eau ainsi que l'échange entre l'eau et l'air dans le sol. Elles peuvent s'infiltrer dans le sol et atteignent les eaux souterraines, ce qui constitue une grave menace pour les systèmes aquatiques. En outre, la présence de boues dans l'environnement constitue une menace pour la santé humaine car elles contiennent des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), des métaux lourds, ...etc. Ces composés peuvent attaquer le système respiratoire, provoquer des allergies, etc [6].

I.4.2. Rejets des activités de Naftal

Les rejets issus des différentes activités de NAFTAL sont collectés dans un réseau central qui comporte plusieurs types de rejets, parmi lesquels, les eaux de pluie sont mélangées aux carburants comme l'essence, le gasoil et les huiles qui peuvent être déversés sur le sol, les eaux de nettoyage des bacs de stockage, les eaux récupérées après la purge des bacs de gasoils et même le sable utilisé pour le sablage des bacs de stockage est pollué par les hydrocarbures. Ces eaux seront acheminées vers le réseau à un seul décanteur. Après l'étape de décantation qui permet la séparation des différentes phases : huiles (essences, gasoils), eau, solide (boues). La phase huileuse est récupérée puis caractérisée. Quant à la boue, elle sera envoyée vers des bacs spéciaux pour le stockage de boue puis elles seront incinérées. (Figure I.5).

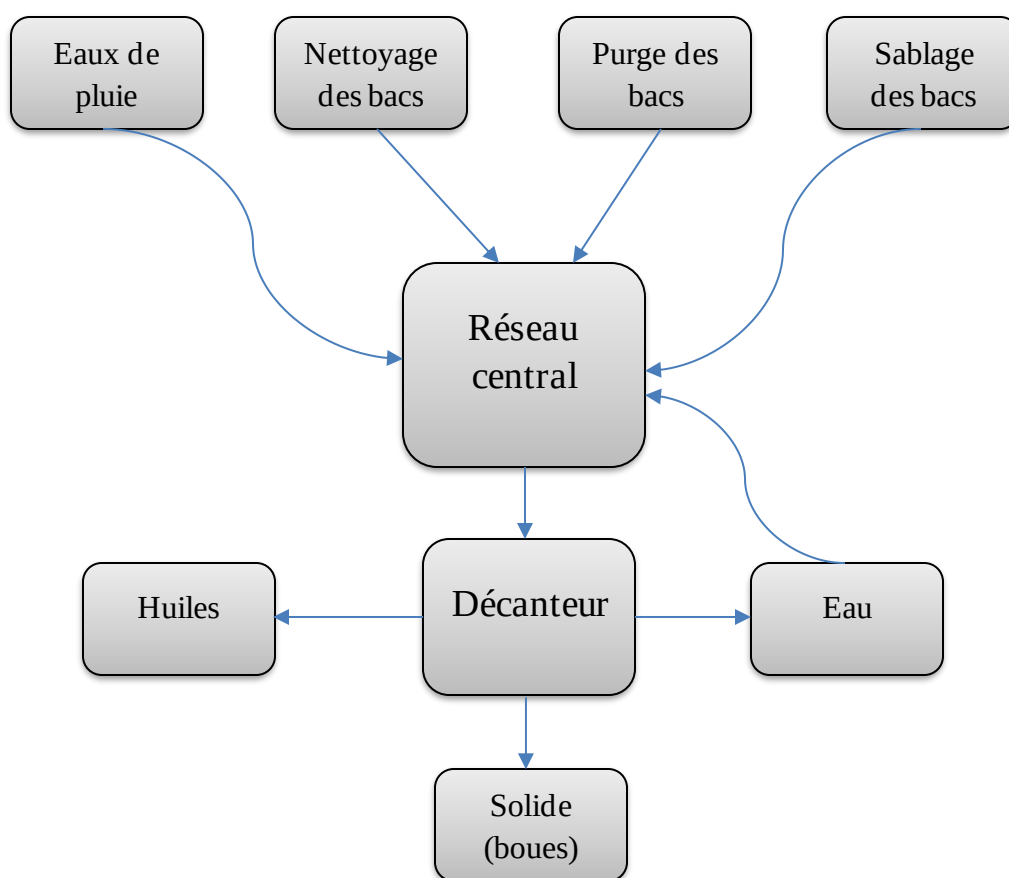


Figure I.5 : Procédés de collecte et de traitement des rejets de Naftal.



Figure I.6 : Bacs de stockages des boues.

I.4.3. Caractéristiques des rejets

I.4.3.1. Granulométrie

La granulométrie de la boue solide est la distribution des différentes tailles de particules présentes dans la boue. Il existe plusieurs techniques qui permettent la mesure de la granulométrie, les plus utilisées sont : la microscopie, le tamisage, le compteur Coulter, la sédimentation ...etc. Cependant, les procédés de tamisage-sédimentation restent les plus largement utilisés. Ils sont considérés comme l'une des caractéristiques physiques les plus fondamentales car ils font appel à la notion de structure et de texture. En effet, la proportion relative des différentes classes de particules dans la boue détermine sa texture. La connaissance de la texture est importante en ce qui concerne les propriétés thermiques ainsi que les possibilités d'échange de la phase gazeuse et de l'activité microbiologique dans les boues solides.

I.4.3.2. Teneur en humidité

L'humidité de la boue se définit comme étant la quantité d'eau présente à la surface de la boue et celle retenue au sein de la structure du solide et présente dans la partie de la boue située grâce aux interactions chimiques et physiques. Lorsque le taux d'humidité est élevé la perméabilité des boues solides aux gaz est souvent impactée et le transfert de l'oxygène est limité ainsi que le métabolisme microbien aérobie. Cependant, lorsque le taux est inférieur à 2%, la vitesse de biodégradation des composés organiques est limitée [7].

I.4.3.3. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH des boues solides est la mesure de la concentration des ions H^+ libres dans l'eau. C'est un paramètre qui peut influencer leur comportement environnemental, leur traitement ainsi que leur valorisation. L'acidité ou l'alcalinité des boues dépend de l'origine, de la composition et du procédé de traitement des boues. Les boues huileuses produites par les industries de raffinage contiennent des composés aromatiques considérées comme cancérogènes. L'acidité des boues huileuses (pH 1,5-3) est due à l'utilisation de l'acide sulfurique dans les procédés de raffinage des cires [6], [8].

Les boues alcalines (pH 6-9) se trouvent dans les fonds des bacs ou les boues de raffinerie où la neutralisation se produit pendant l'opération de stockage ou en raison du mélange avec des agents alcalins, comme la chaux (Johnson et Affam., 2019). Globalement, le pH affecte la disponibilité ou le déséquilibre des éléments nutritifs, leur toxicité possible, l'activité des organismes pathogènes ainsi que l'activité des micro-organismes [6], [8]

I.4.3.4. Perméabilité

La perméabilité est l'aptitude d'un milieu à se laisser traverser par les fluides (gaz, eau, huiles), sous l'action d'un gradient hydraulique. C'est la résistance du milieu à l'écoulement du fluide qui le traverse. Elle peut être mesurée par le coefficient de perméabilité (Rastogi., 2010). La perméabilité dans les boues de pétrole est faible en raison des particules fines, de la viscosité

élevée du pétrole et des interactions complexes entre les matières organiques et inorganiques. Cette propriété est importante pour améliorer l'efficacité des procédés de traitements et l'évaluation des risques environnementaux [9], [10].

I.4.3.5. Surface spécifique

Les milieux poreux présentent une grande surface interne due à la structure divisée de la matrice solide. Elle détermine les parties qui sont accessibles aux fluides traversant les pores. Elle permet d'évaluer l'efficacité d'un matériau poreux dans différentes applications, comme l'adsorption ou le transfert de matière. La surface spécifique volumique d'un milieu poreux est le rapport entre la surface totale des grains par unité de masse, elle s'exprime en m^2/g .

Les boues de pétrole présentent généralement une surface spécifique faible à modéré en raison de leur composition complexe (huile, eau, solides). A titre d'exemple, les boues dont la granulométrie est de $0,91 \mu\text{m}$ ont une surface spécifique élevée, facilitant ainsi l'adsorption et la réactivité des polluants [11].

I.4.3.6. Teneur en hydrocarbures totaux

Les hydrocarbures sont des mélanges complexes qui peuvent contenir des centaines d'hydrocarbures différents à des concentrations variables. Trois séries d'hydrocarbures peuvent être distinguées à savoir : la série aliphatique, la série cyclique et la série mixte. Les produits pétroliers contiennent aussi des traces de composés polaires, tels que : les mercaptans, les alcools, les phénols, etc. Cependant, les composés sulfurés se concentrent dans les fractions lourdes du pétrole brut qui renferment des composés organo- métalliques. Ces composés présentent plusieurs problèmes, parmi lesquels, nous citons, la corrosion. Par ailleurs, les hydrocarbures aromatiques sont stables, peu solubles, moins volatils, toxiques, ils possèdent un caractère mutagène les rendant persistants dans l'environnement.

Les hydrocarbures totaux désignent la concentration combinée de tous les composés organiques constitués principalement d'atomes d'hydrogène et de carbone dans un échantillon donné. La détermination de la concentration en hydrocarbures totaux dans les eaux est réalisée au moyen de la chromatographie en phase gazeuse via l'utilisation d'un détecteur d'ionisation de flamme FID selon la norme (ISO 9377). L'utilisation d'un détecteur FID permet de détecter toutes les liaisons carbone-hydrogène.

I.4.3.7. Métaux lourds

Les métaux sont omniprésents, bien que souvent indésirables, dans le pétrole brut et ses produits pétroliers raffinés. Leur présence, même à des teneurs de traces, peut avoir des effets néfastes importants sur les processus de raffinage, la qualité des combustibles fossiles, la capacité des équipements à fonctionner en toute sécurité et la conformité environnementale. La compréhension de leur origine, de leurs formes et de leurs impacts est cruciale dans l'industrie pétrolière. Il est à noter que les formes chimiques sous lesquelles les métaux dans les produits pétroliers sont présents ainsi que leur distribution entre formes organiques et inorganiques restent généralement mal connues en raison des difficultés à analyser ces composés.

L'analyse des métaux dans les produits pétroliers peut servir à quantifier la présence dans les carburants de métaux (le fer, le cuivre, le manganèse, le plomb et le chrome). Quant aux fluides de forage et les eaux saumures, ils peuvent contenir du sodium (Na), du potassium (K), du calcium (Ca), du magnésium (Mg) et du baryum (Ba). Globalement, ces rejets doivent avoir des teneurs inférieures à 1 mg/L, excepté pour le fer et le zinc, elle est de 3 mg/L. Les métaux peuvent être analysés par absorption atomique à four graphite, elle repose sur la préparation des échantillons (minéralisation, microémulsions, ...). Les échantillons sont dilués afin d'éviter la volatilité des produits pétroliers. Ces produits sont traités facilement du fait que la fraction volatile est progressivement éliminée grâce à une élévation en palier de la température du four, permettant l'élimination des composés organiques avant l'atomisation des métaux. Selon Reboucas et al. (2003), l'augmentation de la température jusqu'à 180 °C permet d'éliminer les composés les plus volatils tout en concentrant dans le tube graphite les métaux avant atomisation. Outre, l'absorption atomique, la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES). Cette technique repose sur l'excitation des atomes dans un plasma à haute température et la mesure de la lumière qu'ils émettent en retournant à leur état fondamental[12, 13].

L'analyse des carburants par cette technique présente l'inconvénient d'introduire dans le plasma des quantités importantes de solvants organiques volatiles ce qui déstabilise le plasma, et par conséquent, le dosage des métaux (Lienemann., 2005).

I.4.3.8. Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) exprime la quantité d'oxygène consommée par les oxydants chimiques et ce pour oxyder la matière organique, elle est exprimée en mg d O₂/L. C'est une mesure indirecte de la concentration de la matière organique. La méthode normalisée la plus utilisée consiste à oxyder l'échantillon par le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) en milieu acide et à l'ébullition. Le dosage de la quantité d'oxydant consommé permet de déterminer la concentration d'oxygène consommée et par conséquent, la DCO. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques mais également de sels minéraux oxydables comme les sulfures et les chlorures, même lorsque la croissance des microorganismes est inhibée en présence de composés toxiques.

I.4.3.9. Demande Biochimique en Oxygène

La DBO représente la quantité d'oxygène nécessaire à la dégradation de la matière organique par les microorganismes. Elle mesure la charge polluante d'origine carbonée. Elle donne une indication sur la qualité de l'effluent et de son degré de pollution. Elle est calculée en faisant la différence entre la teneur initiale en oxygène dissous et la teneur résiduelle dans l'effluent après incubation à l'obscurité pendant 5 jours à 20°C. Les valeurs de DBO₅ peuvent être très faibles pour des effluents peu biodégradables.

Ces deux paramètres sont complémentaires, ils sont liés par le rapport $K = DCO/DBO_5$ qui permet d'évaluer la biodégradabilité d'un effluent, il est donné ci-après :

- $K \leq 2,5$: effluent facilement biodégradable
- $2,5 \leq K \leq 5$: effluent moyennement biodégradable, il nécessite un traitement complémentaire.
- $K \geq 5$: effluent difficilement biodégradable [14].

I.4.4. Législation

Les normes de rejets industriels diffèrent selon les pays, les secteurs d'activité et les types de rejets. Elles varient selon les pays, les industries et les types de rejets. En général, elles définissent les valeurs limites pour divers paramètres, à savoir : la DCO, la DBO₅, les MES, le pH et la température, afin d'assurer la qualité des rejets. Ces normes ont pour objectif de protéger l'environnement et la santé des citoyens. Les valeurs limites des rejets des effluents liquides industriels en Algérie sont fixées par le décret N°6-141 (Tableau I.1)

Certains textes sont donnés ci-après :

Loi n° 01-19 (2001)

Loi relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets. Elle est modifiée et complétée par le décret exécutif n° 06-104 du 28 février 2006.

Ce texte définit les normes de catégorisation des déchets considérés comme dangereux et spéciaux dangereux, en spécifiant les différents critères (explosif, toxique, cancérigène, corrosif, etc.). Ces critères sont essentiels pour la classification des déchets et leur gestion conformément à la réglementation.

Loi n°03-10 (2003)

Ce texte relatif à la protection de l'environnement et au développement durable en Algérie. Il impose aux installations pétrolières des normes d'émissions (hydrocarbures, métaux lourds, SO₂) ainsi que l'obligation de traiter les déchets avant de les rejeter. Il intègre le concept de précaution et de l'économie circulaire en tant que priorités stratégiques de la politique environnementale du pays.

Décret exécutif n°06-141 Fixe les seuils limites pour les rejets liquides et solides et Exige des études d'impact environnemental pour tout nouveau projet [15,16].

Tableau I.1 : Valeurs limites des paramètres de rejets des effluents liquides industriels [15].

N	Paramètres	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites
1	Température	°C	30	30
2	pH	-	6.5-8.5	6.5-8.5
3	MES	mg/L	35	40
4	Phosphore total	mg/L	10	15
5	DCO	mg/L	120	130
6	DBO5	mg/L	35	40
7	Aluminium	mg/L	3	5
8	Substances toxiques bioaccumulables	mg/L	0.005	0.01
9	Hydrocarbures totaux	mg/L	10	15
10	Huiles et graisses	mg/L	20	30
11	Cadmium	mg/L	0.2	0.25
12	Cuivre	mg/L	0.5	1
13	Mercure	mg/L	0.01	0.05
14	Plomb	mg/L	0.5	0.75
15	Chrome	mg/L	0.5	0.75
16	Manganèse	mg/L	1	1.5
17	Nickel total	mg/L	0.5	0.75
18	Zinc total	mg/L	3	5
19	Fer	mg/L	3	5
20	Composés organiques chlores	mg/L	5	7

I.5. Impact des rejets sur la santé et l'environnement

L'industrie pétrolière génère annuellement environ 60 millions de tonnes de boues d'hydrocarbures sous différentes formes, solides, liquide, et gazeuse, ce qui la classe dans la catégorie de producteur de déchets dangereux. Ces rejets dangereux complexes renferment essentiellement des hydrocarbures (10-30 %), d'eau (15-80 %), des particules solides chargés de métaux lourds (15-80 %), de composés organiques toxiques (Hasan et al., 20224). C'est pourquoi, ils ne peuvent pas être rejetés directement dans la nature, leurs propriétés intrinsèques et leurs compositions dégradent notre écosystème, et nuisent à la santé humaine[17].

I.5.1. Impact des rejets pétroliers sur l'atmosphère

Les hydrocarbures comptent pour une part importante dans la pollution atmosphérique. Selon leur source et leur impact sur l'environnement, ils sont classés en deux groupes :

- Composés organiques volatils (COV) ;
- Gaz à effet de serre (GES).

Les réservoirs de stockage sont des sources d'émissions primaires, ils libèrent des composés dangereux comme le pentane, le cyclopentane et le toluène. Ces substances contribuent à la formation d'ozone et des aérosols organiques secondaires. En outre, les raffineries émettent des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), du dioxyde de soufre (SO₂), des oxydes d'azote (NO_x) et des particules solides. Ces composés se forment par combustion incomplète lors des procédés de traitement des boues, créant ainsi des précurseurs de pluies acides.

I.5.2. Impacts sur les sols

L'accumulation des hydrocarbures dans le sol peut causer de nombreux problèmes en raison de leurs mobilités et de leurs persistances dans l'environnement, parmi lesquels :

- Les hydrocarbures légers migrent facilement dans le sol et peuvent être transportés sur de grandes distances, et peuvent même atteindre les nappes d'eau souterraines.
- Les hydrocarbures lourds persistent longtemps dans le sol, et provoquent une toxicité certaine pour la santé humaine, et pour l'environnement.
- Les hydrocarbures peuvent dégrader la qualité du sol, en perturbant la rétention et la transmission de l'eau ou le cycle des substances nutritives des plantes, ils peuvent aussi affecter le degré d'aération du sol.
- Les hydrocarbures présents sur, ou dans le sol peuvent causer des problèmes d'ordre esthétique, notamment, une apparence désagréable et mauvaise odeur.

I.5.3. Impact sur les milieux aquatiques

- Formation de lixiviats : les métaux lourds (Ba, Zn, Cr, As, Ni) dans les boues dépassent les limites réglementaires de 2 à 10 fois. Lorsque la pluie percole les dépôts de boues, ces métaux se solubilisent et contaminent les eaux souterraines (Johnston et al., 2018).
- Emulsions d'hydrocarbures : La granulométrie fine permet aux boues huileuses de former des émulsions eau-huile stables qui résistent à la dégradation naturelle[18].

I.5.4. Impact sur la santé humaine

Les risques que présentent les rejets de produits pétroliers sont de deux ordres :

- a. Le risque pour les gaz et les liquides volatils d'asphyxie, d'incendie ou d'explosion, car la plupart des hydrocarbures sont inflammables.
- b. La toxicité (par inhalation, ingestion, contact cutané), qui est variable selon les produits pétroliers, parfois élevée, avec risque cancérigène.
- c. Les vapeurs d'hydrocarbures affectent différents organes : irritations des yeux et de la gorge, des organes respiratoires, troubles cardiaques, digestifs, ...[19].

I.6. Procédés de prétraitements des rejets pétroliers

La gestion appropriée des déchets pétroliers a reçu une attention particulière en raison de leur complexité et de leur nature dangereuse. Plusieurs approches ont été proposées afin de réduire la concentration des polluants dangereux ou de les rendre immobiles, puis par la suite, réduire l'impact environnemental et sanitaire de la matière nocive. Ces approches comprennent l'épandage/la mise en décharge, la photocatalyse, l'incinération, la solidification/stabilisation, l'extraction par solvant, le traitement par ultrasons, la pyrolyse, le prétraitement chimique et la biodégradation. Outre ces méthodes, d'autres techniques sont employées pour permettre le recyclage des hydrocarbures des boues de pétrole, nous citons à titre d'exemple, l'extraction par solvant, le traitement par centrifugation, la récupération assistée du pétrole par tensioactif (EOR), le traitement par gel et fusion, la pyrolyse des boues, ...etc.

Pour la plupart des méthodes de traitement, trois phases de gestion des déchets sont distinguées à savoir : la réduction de la production de boues pétrolières, la récupération du pétrole à partir des boues huileuses et l'élimination du pétrole non récupérable des boues. La première étape permet de prévenir et de réduire la production de boues de pétrole, tandis que, les deux autres phases se concentrent sur le traitement efficace des boues pétrolières brutes.

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes techniques de traitement des produits pétroliers, leurs avantages et leurs inconvénients seront mis en évidence.

I.6.1. Procédés physiques

I.6.1.1. Traitement par centrifugation

La centrifugation est une technologie de séparation physique efficace et largement utilisée pour le traitement des boues pétroliers et la récupération des hydrocarbures. En effet, les boues de pétrole sont entraînées à travers un équipement rotatif à grande vitesse et fortes forces centrifuges afin de séparer les différentes phases en fonction de leurs densités en une courte durée. Il est à noter que le prétraitement de la boue huileuse est effectué pour réduire sa viscosité et ainsi améliorer les performances de centrifugation et économiser de l'énergie. Les méthodes de prétraitements utilisées comprennent l'ajout d'agents, tels que : les solvants organiques, les agents désémulsifiant, et les produits chimiques, ...etc. Dans ce cas, le procédé

de traitement par centrifugation consiste à mélanger les agents de prétraitements avec les boues huileuses dans un réservoir de prétraitement afin de réduire la viscosité. Au cours du processus de centrifugation, l'eau est séparée de l'huile qui sera ensuite traitée pour éliminer les hydrocarbures aromatiques, tandis que l'huile sera séparée également du solide et de l'eau pour récupérer l'huile à l'aide d'un séparateur gravimétrique. En somme, la centrifugation est une méthode avancée, propre et efficace pour le traitement des boues de pétrole. Elle ne nécessite pas une consommation énergétique élevée. Cependant, elle reste coûteuse et pose des problèmes environnementaux (bruit et pollution)[20]

I.6.1.2. Irradiation par ultrasons

La technologie ultrasonique est une technologie propre et prometteuse pour traiter les boues huileuses et pour récupérer l'huile. Certains auteurs Gao et al. (2015) ont montré comment les conditions ultrasoniques affectent la séparation de divers composants de l'huile des boues de pétrole. Ces auteurs ont testé trois fréquences (25, 50 et 100 kHz) pour le traitement des produits pétroliers, il ressort que le traitement par ultrasons à une fréquence de 25 kHz permettait d'extraire le maximum de l'huile.

Dans ce procédé, des ondes ultrasonores sont utilisées pour générer une compression et une raréfaction dans la chambre de traitement. L'irradiation par ultrasons permet de séparer le solide du liquide d'une suspension concentrée, en diminuant la stabilité du mélange eau-huile. Au cours du processus d'irradiation ultrasonique, les ondes ultrasoniques se propagent dans le milieu en générant des compressions et des raréfactions, le cycle de compression exerce une pression positive sur le milieu en poussant les molécules ensemble, tandis que, le cycle de raréfaction exerce une pression négative en tirant les molécules les unes des autres.

La pression négative génère ainsi des microbulles qui, lorsqu'elles atteignent un niveau instable, s'effondrent violemment et provoquent des ondes de choc entraînant une augmentation de la température et de la pression. La cavitation conduit à l'augmentation de la température du système d'émulsion et à la diminution de sa viscosité, ce qui améliore le transfert de matière de la phase liquide vers la phase huileuse, ce qui entraîne la déstabilisation du mélange eau-huile. L'irradiation par ultrasons est plus efficace que d'autres méthodes dans le sens où elle peut nettoyer à la fois la surface des particules solides et pénétrer également dans différentes régions d'un système multi-phases. Le prétraitement par ultrasons reste une méthode efficace et écologique, il peut être réalisé en un temps court. Cependant, c'est une méthode coûteuse, et elle peut être limitée à cause de certains facteurs, tels que : la durée de traitement, la fréquence, la teneur en eau du mélange, la température, la taille des particules solides, ...etc [20-21].

I.6.1.3. Irradiation par micro-ondes

L'irradiation par micro-ondes est une technique de prétraitement avancée qui permet d'améliorer la récupération des huiles provenant des boues de pétrole. En perturbant la structure des boues et en libérant des composés organiques intracellulaires, elle améliore considérablement l'efficacité des processus d'extraction des huiles.

Le procédé par microondes consiste à appliquer l'énergie aux boues huileuses par interaction moléculaire à un champ électromagnétique, ce qui entraîne un chauffage rapide et efficace par rapport aux méthodes conventionnelles. Le chauffage provoque la désémulsification du mélange huile-eau, en augmentant la température du mélange huile/eau, ce qui conduit à la réduction de la viscosité et accélère la sédimentation des gouttelettes d'eau dans le mélange. Les hydrocarbures denses peuvent également être brisés par l'augmentation rapide de la température en hydrocarbures plus légers. Dans les boues huileuses, la phase interne est l'eau et elle peut absorber plus d'énergie micro-ondes que l'huile. L'absorption d'énergie dans la phase interne du mélange huile/eau entraîne l'expansion de l'eau, ce qui réduit le film interfacial du système huile-eau, et par conséquent, la séparation des phases est facilitée. La puissance d'irradiation optimale et le temps de traitement sont respectivement de 420 W et 12 s.

Les performances de l'irradiation par micro-ondes peuvent être limitées par certains facteurs, nous citons à titre d'exemple : la puissance des micro-ondes, la durée des micro-ondes, le type du tensioactif, le pH, et certaines propriétés des boues. Par comparaison aux techniques thermiques, l'irradiation par micro-ondes peut augmenter rapidement l'énergie des molécules dans le milieu, ce qui entraîne un chauffage de 4 à 6 fois plus rapide que les méthodes conventionnelles, atteignant le point d'ébullition en quelques minutes (Vialkova et al., 2021), ceci rend la méthode économe en énergie. Cependant, son application à l'échelle industrielle est limitée en raison des exigences en matière d'équipements et des coûts d'exploitation élevés [20], [22].

I.6.1.4. Flottation par mousse

La flottation par mousse est un procédé de séparation physico-chimique qui repose sur la différence d'hydrophobicité des systèmes pour éliminer l'huile et les solides en suspension des boues industrielles. Cette technologie de prétraitement est essentielle pour réduire les charges et récupérer les hydrocarbures. Elle permet de capter les gouttelettes du système huiles/solides fins. Ensuite, la purification de l'huile est obtenue par l'injection des bulles d'air dans une boue aqueuse, les gouttelettes huiles/solides fins subissent une opération de flottation puis seront collectées dans une couche de mousse. De l'air est injecté pour former de fines bulles d'air qui rencontrent les gouttelettes d'huile dans la boue, la diminution et la rupture du film d'eau entre les gouttelettes d'huile et la bulle d'air permettent aux gouttelettes d'huile de migrer vers les bulles d'air, puis le mélange de bulles d'air et de gouttelettes d'huile flotte à la surface de l'eau où l'huile accumulée peut être collectée séparément puis subir une opération de purification supplémentaire. Malgré que cette technique est efficace, le procédé de flottation par mousse peut être affecté par certaines propriétés des boues huileuses, comme la viscosité, la teneur en solides, la densité, le pH, la salinité, la température, la taille des bulles d'air,...etc.

I.6.2. Procédés chimiques

I.6.2.1. Traitement par tensioactifs (EOR)

Le traitement des boues pétrolières par tensioactifs consiste à améliorer la récupération des hydrocarbures et facilite le traitement des déchets dangereux en perturbant les émulsions stables entre l'huile, l'eau et les solides. Les tensioactifs sont des composés amphiphiles

contenant à la fois des groupes hydrophobes comme « queues » ce qui favorise la solubilisation de l'huile dans les micelles et des groupes hydrophiles comme « têtes » stabilisant les émulsions huile dans l'eau et par conséquent, la libération des hydrocarbures liés. Ces composés ont la capacité de s'adsorber aux interfaces huile-eau, ce qui réduit la tension superficielle ou la tension interfaciale entre différentes émulsions ainsi qu'entre les liquides et les solides, ce qui favorise l'élimination des polluants organiques. Parmi les tensioactifs les plus couramment utilisés pour le prétraitement des boues huileuses, nous citons, le dodécysulfate de sodium, le corexit 9527, l'afonic 1412-7, le triton X-100 et le tween 80. Il est à souligner que les tensioactifs anioniques peuvent permettre de récupérer jusqu'à 93% d'hydrocarbures [23].

I.6.2.2. Extraction par solvants

Les procédés d'extraction par solvants sont fréquemment utilisés pour dissoudre les molécules organiques volatiles et non volatiles des émulsions huile/eau. Dans ce procédé, les déchets huileux sont dissous dans des solvants seuls ou en mélanges à des proportions fixes afin d'assurer une miscibilité totale des phases. Afin de séparer l'huile du solvant, le mélange solvant/huile est ensuite soumis à une distillation (Hu et al. 2013). L'hexane et le xylène se sont avérés être des solvants efficaces pour la récupération des hydrocarbures à partir des boues de pétrole, ils peuvent atteindre jusqu'à 67,5 % d'efficacité de récupération, principalement, pour la gamme allant de C₉ à C₂₅ (Taiwo et Otolurin., 2009). Dans ce contexte, de nombreux solvants différents ont été signalés pour le traitement des boues huileuses (Gazineu et al. 2005). L'huile de térébenthine a été utilisée comme solvant pour le déshuilage, et il a été découvert que l'huile extraite représentait 13 à 53 % de la masse initiale de la boue huileuse (Gazineu et al., 2005). Certains auteurs (El Naggar et al., 2010) ont utilisé divers solvants pour séparer l'huile des boues de pétrole sèches et demi-sèches, y compris le naphta, le kérosène, le n-heptane, le toluène, le dichlorure de méthylène, le dichlorure d'éthylène et l'éther d'éthylique. Il ressort que le toluène a conduit à une meilleure récupération des hydrocarbures, elle est de 75,94%. En somme, l'extraction par solvant est une opération unitaire simple et efficace qui peut être réalisée sur une courte période. Néanmoins, à grande échelle, une faible efficacité et une grande variabilité ont été constatées. Il sera nécessaire de développer des méthodes alternatives pour compléter l'extraction par solvant afin d'améliorer ses performances [24-26]

I.6.2.3. Traitement par oxydation

Le traitement par oxydation est un processus de dégradation des contaminants organiques via l'utilisation des agents chimiques et autres agents d'oxydation. Dans le processus d'oxydation, des agents réactifs sont introduits dans les boues huileuses et le composé organique des boues huileuses sera oxydé en dioxyde de carbone et en eau ou en matières non dangereuses. Divers réactifs d'oxydation peuvent être utilisés à savoir : le réactif de Fenton, l'hypochlorite, l'ozone, l'irradiation ultrasonique, le permanganate et le persulfate. L'application de l'irradiation ultrasonique au processus d'oxydation des boues huileuses s'est également avérée efficace. Au cours du processus d'ultrasonication qui implique l'application d'énergie sonore pour agiter les particules dans les boues huileuses, des radicaux intermédiaires, tels que : l'hydrogène (H*), l'hydroxyle (OH*), l'hydroperoxyde (HO₂*) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) seront produits,

ce qui améliore la décomposition des hydrocarbures complexes en hydrocarbures simples à haute solubilité[20]

I.6.2.4. Méthode électrocinétique

Le prétraitement électrocinétique est un procédé qui améliore le traitement des boues huileuses complexes provenant des raffineries de pétrole, des eaux usées industrielles et des installations de traitement du pétrole. En appliquant un courant continu de faible intensité à travers des électrodes immergées dans les boues qui constituent un milieu perméable, ce qui entraîne le déplacement d'électrons de la région de concentration inférieure vers la région de concentration élevée, c'est-à-dire, la migration des particules colloïdales des boues et la phase solide vers la zone anodique. Cette technologie permet de surmonter les limites des méthodes conventionnelles (centrifugation, incinération) en brisant les émulsions, en solubilisant les hydrocarbures récalcitrants et en facilitant la déshydratation.

Les performances de la méthode électrocinétique peuvent être réduites en raison de divers facteurs, tels que : le pH, le potentiel électrique, la résistance et la distance entre les électrodes. Le procédé électrocinétique consomme moins d'énergie par comparaison à la centrifugation et à la pyrolyse. Cependant, il est important de préciser que les procédés électrocinétiques de traitement des boues huileuses ont été réalisés à l'échelle laboratoire, les performances et le coût à grande échelle nécessite au préalable une étude de scaling.

I.6.3. Procédés thermiques

I.6.3.1. Traitement par congélation et décongélation

La désémulsification est l'une des principales méthodes de récupération du pétrole à partir des boues de pétrole, par laquelle l'eau est séparée du pétrole. Le traitement par congélation/décongélation a été utilisé comme procédé de désémulsification efficace pour les boues de pétrole dans les régions froides. Le procédé de congélation et de décongélation implique deux mécanismes pour une désémulsification efficace. Le premier mécanisme est celui où la phase aqueuse du mélange gèle avant l'huile, l'expansion du volume des gouttelettes d'eau gelée entraîne la coalescence de l'eau, ce qui conduit à une désorganisation interne du mélange, puis l'huile gèle progressivement avec la diminution de la température. La tension interfaciale provoque la coalescence de la phase huileuse pendant la phase de décongélation, ce qui entraîne la séparation du mélange d'huile et d'eau en phases distinctes grâce aux forces gravitationnelles. Le deuxième mécanisme est celui où l'huile gèle avant l'eau ce qui entraîne le développement d'une cage solide, piégeant ainsi les gouttelettes d'eau pendant le processus de congélation. Les gouttelettes d'eau piégées gèlent lorsque les températures baissent, avec l'augmentation de leur volume, ce volume accru force l'ouverture de la cage d'huile, créant une phase mixte d'huile et d'eau qui peut être séparée par la force gravitationnelle. Ce procédé est adapté aux traitements des boues dans les régions froides où la congélation naturelle est possible, bien qu'elle ait ses limites en ce qui concerne : la température, la teneur en eau, la salinité de la phase aqueuse, la présence de tensioactif et la teneur en solides, etc.

I.6.3.2. Pyrolyse des boues

La décomposition thermique de la matière organique à haute température (500-1000 °C) dans un environnement inerte est appelée pyrolyse. Les hydrocarbures de poids moléculaire inférieur sont produits lors de la pyrolyse soit sous forme de condensat (liquide), soit sous forme de gaz non condensable. Le produit final est toujours du charbon, du liquide et des gaz en fonction des conditions opératoires (Zango., 2020).

Le procédé de pyrolyse produit des produits en phase fluide, ce qui facilite le stockage et le transport du pétrole récupéré. Il a également été constaté que le pétrole récupéré possédait des qualités et des propriétés similaires à celles des distillats de pétrole de faible qualité provenant des raffineries et pouvait être utilisé directement pour alimenter les moteurs diesels.

Certains auteurs (Shen et Zhang., 2003) ont constaté que le rendement en huile augmentait essentiellement de manière linéaire avec la température de pyrolyse, atteignant son maximum à 525 °C, mais diminuait brusquement au-delà de cette température en raison de la formation de réactions de décomposition secondaire et de la décomposition de l'huile en hydrocarbures plus légers et gazeux. Cependant, la pyrolyse peut être limitée par divers facteurs, tels que : la température, la vitesse de chauffage, les caractéristiques des boues et les additifs chimiques. De plus, si le mélange contenait de fortes concentrations en HAP, elle ne devient pas rentable [27-28].

I.6.4. Procédés biologiques

I.6.4.1. Bioremédiation

La bioremédiation est un procédé biologique destiné à traiter ou à dégrader les déchets pétroliers par des micro-organismes indigènes ou étrangers, elle est appelée aussi biopile. Lorsque les matières organiques sont ajoutées pour améliorer l'efficacité du procédé, elle sera appelée compostage. Elle est définie comme étant l'utilisation de processus biologiques pour dégrader, décomposer, transformer, et/ou essentiellement éliminer les contaminants. La neutralisation de la pollution organique doit atteindre des concentrations admissibles par la réglementation. Certains auteurs ont constaté que le traitement des boues huileuses par bioremédiation peut éliminer jusqu'à 80 % des hydrocarbures totaux en 11 mois de traitement dans une région où le climat est semi-aride, l'élimination de la moitié des boues huileuses s'est produite au cours des trois premiers mois (Marín et al., 2005).

Trois principales conditions sont essentielles pour la bioremédiation :

- 1) Présence d'un contaminant ;
- 2) Présence d'un accepteur d'électrons ;
- 3) Présence de micro-organismes qui sont capables de dégrader le contaminant Spécifique.

Il existe plusieurs approches de bioremédiation : celles qui utilisent directement les capacités métaboliques des microorganismes présents dans les environnements pollués, et qui correspondent à l'atténuation naturelle et à la biostimulation, et celles qui reposent sur l'introduction dans ces milieux de microorganismes présentant les capacités métaboliques nécessaires à la dégradation des polluants présents, que l'on appellera bio augmentation. En effet, l'atténuation naturelle consiste à laisser les bactéries endogènes présentes dans les milieux pollués à se développer naturellement afin d'assurer la biodégradation des composés xénobiotiques sans intervention humaine. La stimulation modifie les conditions environnementales par adjonction de nutriments, d'eau, de donneurs ou d'accepteurs d'électrons, afin d'améliorer les métabolismes épurateurs, et par conséquent, accélérer les processus naturels de dégradation de l'huile. Quant à la bio augmentation, elle consiste à ensemercer le milieu avec des microorganismes spécifiques à la dégradation des polluants présents, ce qui améliore le processus de dégradation de l'huile [29].

I.7. Conclusion

L'industrie du raffinage joue un rôle important dans l'approvisionnement énergétique dans le secteur du transport, mais aussi génère des quantités considérables de rejets qui sont classés dans la catégorie des déchets dangereux et constituent une préoccupation majeure en raison de son impact sur la santé humaine, l'environnement et les pertes économiques qu'elles peuvent causer. Les boues de fond des cuves sont d'une importance particulière parce qu'elles sont considérées comme un précieux combustible. Ces rejets dangereux complexes renferment essentiellement des hydrocarbures, d'eau, des particules solides chargés de métaux lourds, de composés organiques toxiques.

Plusieurs techniques sont proposées afin de réduire la concentration des polluants dangereux, elles comprennent : la photocatalyse, l'incinération, l'ultrasons, la bioremédiation, l'extraction par solvant, l'ajout de tensioactifs, ...etc. Toutefois, la diversité des activités de raffinage pousse les chercheurs à innover régulièrement dans ce domaine. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode ont également été abordés dans ce chapitre.

En étudiant les composants de ces polluants, nous avons pu proposer des procédés de traitement et de prétraitement dans le premier chapitre pour pouvoir tester ces procédés et techniques dans le deuxième chapitre et déterminer le procédé le plus approprié qui permet d'obtenir le meilleur taux d'élimination des hydrocarbures.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Ce chapitre consiste à présenter la démarche suivie pour déterminer d'une part, certaines caractéristiques d'une boue prélevée d'un centre de dépôt carburant Chiffa 1098, de la région de Blida, et d'autre part, d'étudier les techniques de prétraitements de boues permettant d'extraire l'huile et les métaux, à savoir : la technique par ultrasons, et par microondes. En outre, une description détaillée sur la préparation de la boue et le procédé de tamisage est donnée dans ce chapitre.

Cette étude s'est avérée nécessaire pour maîtriser le bon fonctionnement de l'installation de valorisation énergétiques des rejets issus des activités de Naftal. C'est pour cela, nous sommes intéressés à déterminer les paramètres clés suivants : l'indice d'hydrocarbures totaux, la teneur en métaux lourds, etc.

Par ailleurs, les méthodes de mesure et les techniques d'analyses utilisées sont décrites aussi dans ce chapitre.

II.1.1. NAFTAL carburant Chiffa 1098, Blida

Le site de Chiffa, alimenté par une canalisation de 50 km en provenance de la raffinerie d'Alger, constitue une infrastructure clé pour le stockage et la distribution d'essence et de gasoil.

Les infrastructures qui existent dans le site sont :

- Les unités de stockage et leurs spécifications techniques ;
- Les types de produits stockés (essence et gasoil) et leurs caractéristiques ;
- L'unité de pompage et ses différents systèmes de transfert ;
- La zone de distribution et ses dispositifs de contrôle des flux.

II.2. Matière première et préparation de l'échantillon

L'échantillon utilisé dans le cadre de ce travail, provient essentiellement des boues sédimentaires accumulées au fond des bacs de stockage des carburants du site NAFTAL carburant Chiffa 1098, Blida. Ces boues sont semi-solides et visqueuses, de couleur noire à marron foncé, dégageant une odeur forte en hydrocarbures, et de charge organique élevée.

Ces boues se sont déposées dans les cuves au cours du temps grâce à la décantation de particules solides, et de résidus issus des opérations de stockage et de manutention des hydrocarbures, de produits de corrosion des parois métalliques. Le prélèvement de la boue s'effectue lors de l'opération de maintenance des cuves de stockage qui se fait tous les 10 ans en les mettant hors service et en assurant une ventilation complète des cuves ce qui permet d'atteindre le fond des cuves en toute sécurité. Les prélèvements sont souvent effectués en prenant en considération, le centre, les parois, et le fond de la cuve afin d'obtenir un échantillon représentatif de la cuve de stockage. Les bous brutes après séchage sont données sur la figure II.2. Le séchage a été réalisé dans une étuve de marque Memmert (figure II.1), à une température de 70°C pendant au moins une semaine.

II.2.1. Opération de séchage de la boue

Les échantillons ont été séchés dans une étuve réglée à une température constante de 70 °C. Cette étape est fondamentale dans de nombreux domaines scientifiques et industriels. Cette procédure permet d'éliminer l'humidité résiduelle tout en préservant l'intégrité des matériaux sensibles à la chaleur et à garantir une masse sèche stable.



Figure II.1 : Étuve de marque Memmert.



Figure I.2 : Matière première avant et après le séchage.

II.2.2. Opération de Tamisage

Après l'opération de séchage, la mesure granulométrique a été réalisée au moyen d'un tamiseur automatique de marque (CISA modèle BA-200N), qui a fonctionné durant 15 min et qui disposait d'un empilement de tamis de classes allant de 180 μm à 1000 μm de taille. L'avantage d'utiliser le tamiseur est que la séparation en différentes classes de la boue sèche s'effectue grâce à la vibration du tamiseur qui permet la descente des particules de la boue sèche à travers les tamis jusqu'à atteindre le tamis de la maille désirée, et par conséquent, le passage

des particules par gravité est bloqué (Figure II.3). Les particules solides de tailles de 500 – 800 μm recueillies à la fin du tamisage, sont conservées dans des flacons en plastiques, à l'abri de la lumière et de l'humidité.



Figure II.3 : Tamiseur automatique de marque CISA modèle BA-200N.



Figure II.4 : Matière première
avant tamisage



Figure II.5 : Matière première
après tamisage

II.2.3. Caractérisation de la matière première

II.2.3.1. Teneur en humidité

La teneur en eau ou en humidité de la boue, exprimée sous forme de fraction massique, est déterminée d'après la méthodologie décrite par la norme NF X 31-102. Un échantillon de boue de masse connue est séché dans une étuve à une température de 105°C pendant une heure. La différence entre la masse de la boue avant et après le séchage représente la masse d'eau de la boue. La teneur en eau est alors calculée comme suit :

$$Hu \% = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100$$

Avec :

Hu : Humidité de la boue (%).

m_i : Masse initiale de l'échantillon (g).

m_f : Masse de l'échantillon après séchage à 105°C (g).

II.2.3.2. Masse volumique

La masse volumique de la boue a été déterminée à partir de la méthode du pycnomètre dont le principe consiste à combler les interstices existants entre les particules solides. La masse volumique du solide est définie comme étant le rapport de la masse du solide sur son volume, elle s'écrit : $\rho = \frac{m}{V}$

Avec :

ρ : la masse volumique.

m : la masse de la substance.

V : le volume occupé par cette masse.

II.2.3.3. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH est déterminé selon la norme AFNOR X 31-103. On met 5 g de boue dans un bécher de capacité égale à 100 ml, et on lui ajoute 50 ml d'eau distillée. On laisse agiter pendant une demi-heure à une vitesse de 100 tr/min à la température ambiante puis on effectue la lecture du pH à l'aide du pH-mètre.

II.2.3.4. Conductivité

C'est la mesure de la capacité d'une solution à laisser passer un courant électrique, cette capacité dépend des sels solubles dans l'eau et de la température de mesure. Dans ce travail, la solution préparée pour la mesure du pH, a été aussi utilisée pour la mesure de la conductivité en utilisant un conductimètre.



Figure II.6 : Multi paramètres pour la mesure du pH et de la conductivité.

II.4. Prétraitement-assisté de la boue d'hydrocarbures/eau par ultrasons

Afin d'augmenter l'accessibilité du solvant au sein des particules solides de la boue d'hydrocarbures/eau, un prétraitement-assisté par ultrasons a été utilisé. Pour cela, des particules de classe comprise entre 500 et 800 μm , à des fractions de 1, 5 et 10% w/v ont été retenues. Le dispositif expérimental utilisé est un bain ultrasonique de marque JOANLAB (Figure II.7). Des flacons de 500 ml contenant les différentes fractions sélectionnées dans de l'eau distillée ont été placées dans le bain. Le milieu a été irradié durant, 30 min avec un pas de temps de 5 min. Les expérimentations ont été menées pour différentes températures (30, 50 et 70°C) en mode continu à une fréquence de 40 kHz. En milieu liquide, le passage d'une onde sonore et plus particulièrement d'une onde ultrasonore provoque le phénomène de cavitation : des bulles de vapeur se forment puis disparaissent dans la solution.



Figure II.7 : Bain ultrasons de marque JOANLAB.

II.5. Prétraitement-assisté de la boue d'hydrocarbures/eau par micro-ondes

Le principe de traitement par micro-ondes repose principalement sur le chauffage diélectrique de l'eau. L'eau est une molécule polaire qui absorbe très efficacement l'énergie des micro-ondes. Les molécules d'eau dans les boues s'agitent et vibrent, générant de haute température.

La dilatation thermique des phases liquides et solides peut créer des micro-fractures dans la structure des boues, facilitant la libération des hydrocarbures, permettant une séparation physique améliorée. Pour cela un prétraitement-assisté par micro-ondes a été utilisé.

Les particules des boues de diamètre de classe entre 500 et 800 μm , à des fractions de 1, 5 et 10% w/v ont été retenues. Le dispositif expérimental utilisé est un micro-ondes de marque SAMSUNG (Figure II.8). Des flacons de 500 ml contenant les différentes fractions sélectionnées dans de l'eau distillée ont été placées dans le micro-ondes. La solution a été irradiée en utilisant 3 puissances 450W, 600W et 800W durant 14 min avec un pas de 2 min.



Figure II.8. : Micro-ondes de marque SAMSUNG.

II.6. Analyses

II.6.1. Hydrocarbures totaux (ISO 9377)

II.6.1.1. Principe

Afin de déterminer l'indice des hydrocarbures totaux par GC-FID, nous avons utilisé une technique d'extraction de l'échantillon par l'hexane, dont le point d'ébullition est compris entre 36°C et 69°C, non adsorbé par le florisil afin d'éliminer les substances polaires, et dont les temps de rétention sont compris entre ceux du n-décane et du n-tétracontane. Ensuite, l'analyse de l'échantillon purifié par CPG est réalisée en utilisant une colonne non polaire et un détecteur FID, ce qui permet de mesurer l'aire totale des pics, et par conséquent, l'indice des hydrocarbures totaux (Figure II.9).



Figure II.9 : Chromatographie en phase gazeuse - Détecteur à ionisation de flamme (GC-FID).

II.6.2. Métaux lourds (Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)

II.6.2.1. Principe

L'analyse atomique a été réalisée par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES). Cette technique repose sur l'excitation des atomes dans un plasma à haute température et la mesure de la lumière qu'ils émettent en retournant à leur état fondamental.

La lampe associée au métal lourd à examiner est placée dans le compartiment puis la flamme à travers laquelle le faisceau de la lampe sera traversé est allumée. Le filtrat est aspiré jusqu'à l'atomiseur à travers le nébuliseur et le faisceau de la lampe est absorbé par les atomes, ce qui permet de mesurer la concentration du métal.

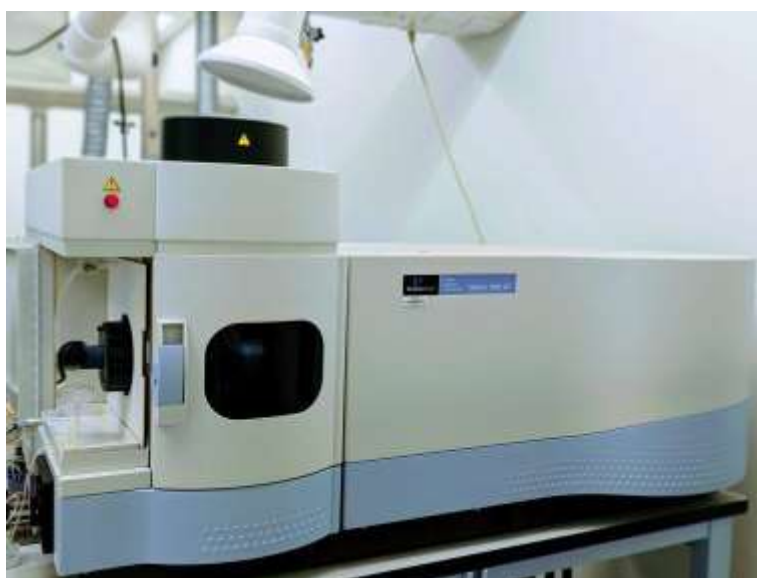


Figure II.10: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES.

II.6.3. Caractérisation de la boue sèche par diffraction de rayons X (DRX)

II.6.3.1. Principe

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, boues...) afin de présenter les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs.

La structure de la boue d'hydrocarbures est analysée par la technique de diffraction de rayons X (DRX) en employant un diffractomètre de marque Smartlab, Rigaku corp, Japon équipé

d'une anode fonctionnant à 40 kV et 50 mA ($\lambda = 1.540593\text{\AA}$) (Figure II.11). Les intensités sont mesurées dans une plage angulaire en 2θ allant de 5° à 90° avec un pas de mesure $2\theta = 0.01^\circ$.



Figure II.11 : Diffractomètre à poudre Rigaku SmartLab.

Chapitre 3

Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats de prétraitement d'une boue d'hydrocarbures prélevée du site Chiffa de Blida. Cette étape vise à réduire l'impact environnemental des rejets issus des différentes activités de nettoyages, de séparation, ... de Naftal. Il est à noter que le traitement et l'exploitation de ces boues de carburants reste la stratégie de cette entreprise nationale. Dans un premier temps, nous présentons certaines caractéristiques des boues de carburants, comme le pH, la masse volumique, le taux d'humidité, ...etc. Dans un deuxième temps, le prétraitement des boues de carburants par ultrasons et microondes sera présenté dans ce chapitre. L'objectif finale est d'apporter des solutions concrètes pour l'extraction des hydrocarbures totaux et des métaux lourds des boues d'hydrocarbures.

III.2. Caractéristiques des Boues d'hydrocarbures

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des boues de fonds de stockage des hydrocarbures, prélevée du site Chiffa de Blida sont récapitulés dans le tableau III.1. Il ressort de ce tableau que notre échantillon utilisé pour les expérimentations est constitué de particules de diamètre compris entre 500 et 800 μm et de masse volumique de 1517 kg/m^3 . La teneur d'humidité est de 9,78%. Le pH de la boue est de 7,26 ce qui signifie que la boue est neutre à légèrement basique et une conductivité modérée à une température de 22,5°C, elle est de 0,33 mS, ce qui suggère la présence dans cette boue des ions dissous et des métaux. La demande chimique en oxygène (DCO) de la boue d'hydrocarbures est de 377 $\text{mg O}_2/\text{L}$) ce qui démontre une charge organique élevée. L'analyse des métaux lourds bien que les concentrations en métaux tels que le Cd, le Mn, le Ni et le Zn restent inférieures aux seuils réglementaires, excepté pour le plomb, leur présence combinée à une forte charge organique complexe impose des contraintes qui peuvent engendrer des effets toxiques du milieu auquel ils seront rejetés. En outre, l'indice des hydrocarbures totaux pour la boue d'hydrocarbures est de 40,107 mg/L , elle est quatre fois supérieure à la valeur fixée par le décret 06-141 qui est de 10 mg/L . Ainsi, ces caractéristiques physico-chimiques des rejets de Naftal sont essentielles pour la mise en place de stratégies de traitements des boues d'hydrocarbures et pour garantir la conformité environnementale.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des boues d'hydrocarbures.

Caractéristiques	Boue
ρ (kg/m ³)	1517
pH	7,26
Conductivité (mS)	0,33
Taux d'humidité (%)	9,78
DCO (mg/L)	377
HCT (mg/L)	40,107
Cd (mg/L)	0.075
Cr (mg/L)	<1
Cu(mg/L)	0,078
Fe(mg/L)	<1
Mn(mg/L)	0,08
Ni(mg/L)	0,326
Pb(mg/L)	0,638
Zn(mg/L)	1,403
d(μ m)	500-800

III.3. Granulométrie de la boue d'hydrocarbures/eau

L'analyse granulométrique d'une boue huileuse dans de l'eau à une fraction de 10% est illustrée sur la figure III.1. Elle représente le pourcentage de distribution des particules de boues d'hydrocarbures/eau entre 0,01 et 1000 μm . Aucune particule n'a été détectée pour un diamètre inférieur à 0,01 μm . Nous remarquons que l'utilisation à 100% de boues d'hydrocarbures/eau présente un pic principal dans la gamme de taille entre 0,01 et 1000 μm , plus précisément une taille de particule de 691,83 μm , c'est-à-dire, les particules évoluent vers des particules plus grosses. Ceci est probablement dû à la méthode de lavage, de nettoyage et de stockage utilisées. Il est à noter que cette boue provenait de Naftal en période d'hiver où les températures étaient basses $< 18^{\circ}\text{C}$, selon certains auteurs, les basses températures risquent de modifier la structure de la boue ce qui entraîne la formation de particules grosses et denses. Des particules plus grosses, plus résistantes à la dégradation, sont donc susceptibles d'être à l'origine du changement de la distribution de la taille des particules. Globalement, la boue d'hydrocarbures/eau possède un profil granulométrique idéale pour les procédés de prétraitements.

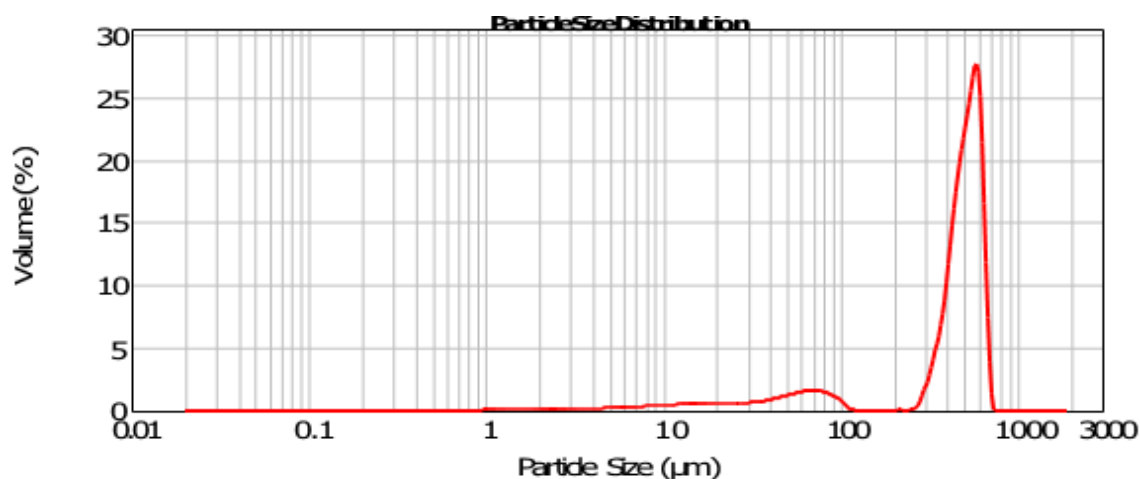


Figure III.1 : Granulométrie de la boue d'hydrocarbures/eau.

II.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X permettent d'examiner les caractéristiques cristallographiques des boues huileuses/eau durant le procédé de prétraitement. Les

résultats de cette analyse sont présentés sur la figure III.2. L'axe horizontal représente l'angle de diffraction (2θ) en degrés, avec des valeurs allant de 5° à 90° et les pics de diffraction apparaissent à des angles spécifiques, correspondant aux plans cristallins des échantillons analysés selon l'axe vertical, l'intensité des pics indique la quantité de rayonnement diffracté à chaque angle. Il ressort que les pics élevés suggèrent des phases cristallines bien définies. De plus, la présence de pics distincts confirme que l'échantillon a une structure cristalline et l'absence des pics larges suggère que l'échantillon n'est pas majoritairement amorphe. Il existe aussi d'autres composés comme le dioxyde de silicium (SiO_2) et le carbonate de calcium (CaCO_3).

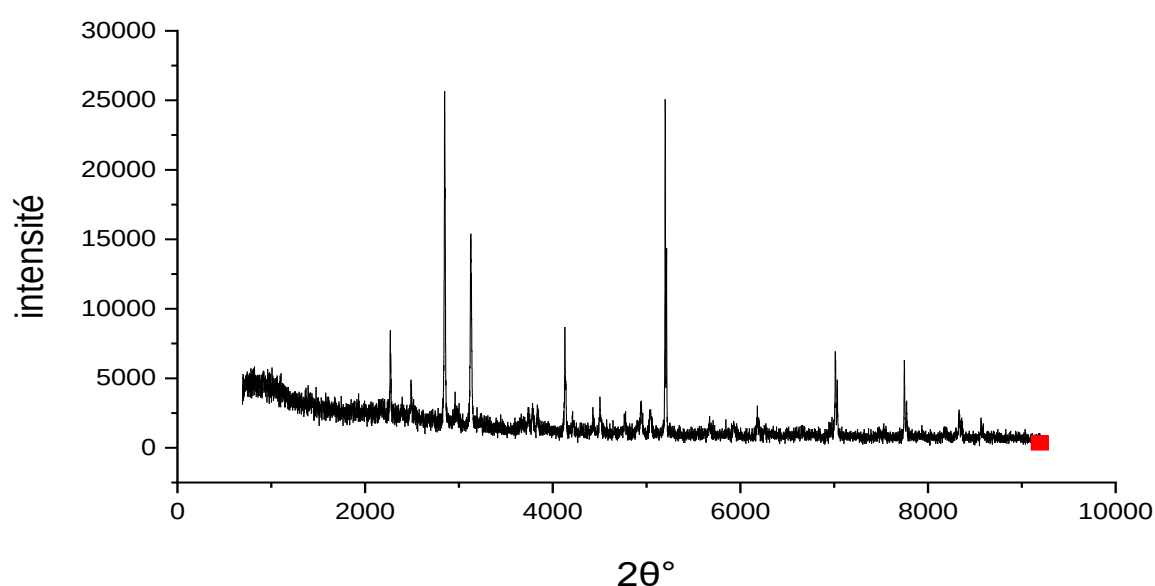


Figure III.2 : Diffractogramme de rayon X de la boue d'hydrocarbures/eau irradiée par ultrasons à 30°C et durant 15 min.

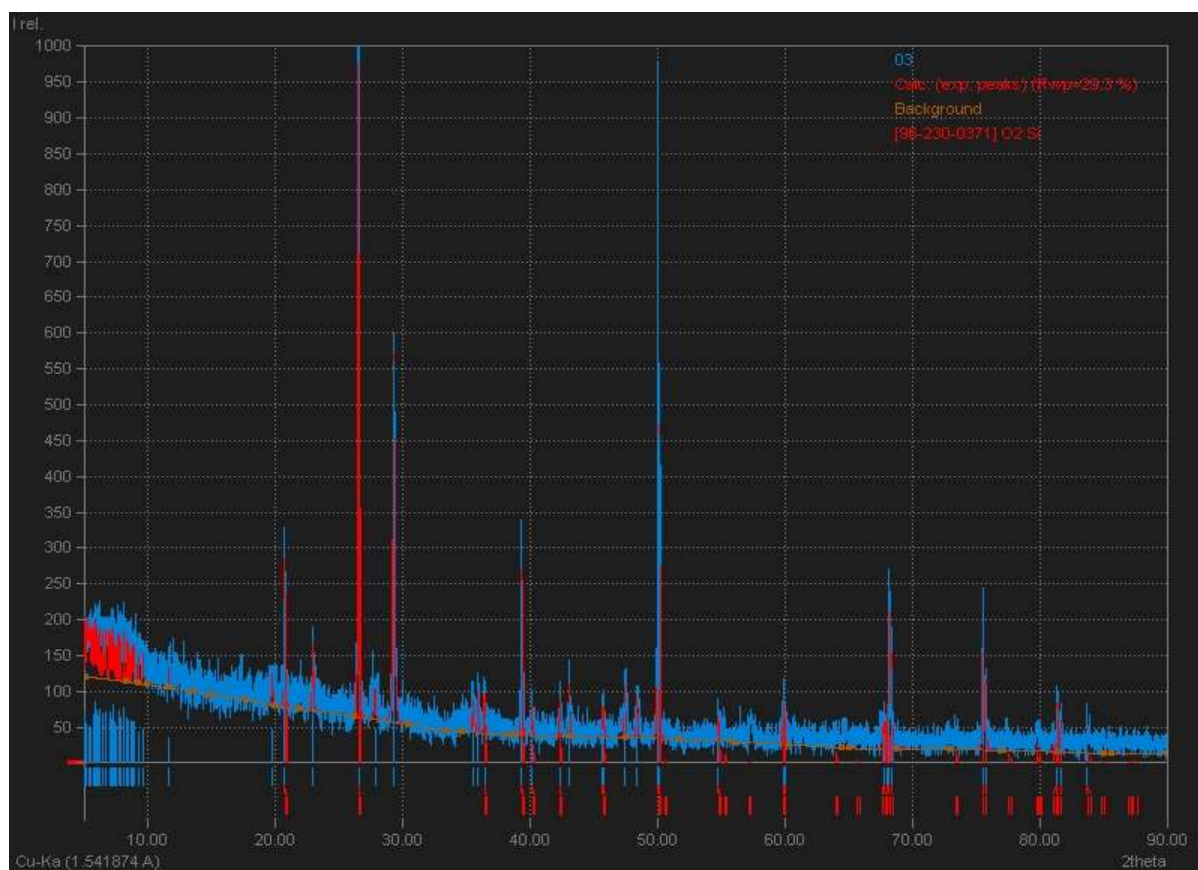


Figure III.3 : graphe de l'intensité aux fonctions de degré 2θ par MATCH.

III.5. Prétraitement des boues d'hydrocarbures/eau par irradiation ultrasonique pour l'extraction des hydrocarbures totaux

La figure III.4 présente l'histogramme des concentrations en hydrocarbures totaux en fonction du temps d'extraction avec irradiation ultrasonique (IU) à une fréquence de 40 kHz. L'irradiation ultrasonique des boues d'hydrocarbures dans de l'eau à une fraction de 10% et à une température de 30°C a permis d'extraire jusqu'à 2,288 mg/L de l'huile et ce après 5 min de sonication et 5,901 mg/L de l'huile après 30 min de sonication. Ces résultats vont dans le même sens que ceux obtenus par (Zhao et al., 2017). Ces auteurs ont constaté que lorsque le diamètre de la cuve est large ce qui accélère l'évacuation de l'huile en réduisant l'atténuation de la dispersion de l'onde ultrasonique. Durant le processus d'irradiation ultrasonique, les ondes ultrasoniques se propagent dans le milieu boue huileuse/eau en générant des compressions et des raréfactions, le cycle de compression exerce une pression positive sur le milieu en poussant les molécules les unes vers les autres, tandis que, le cycle de raréfaction exerce une pression négative en éloignant les molécules les unes des autres. La pression négative génère ainsi des microbulles qui, lorsqu'elles atteignent un niveau instable s'effondrent violemment et provoquent un choc qui se traduit par une température et une pression élevée. La cavitation entraîne une augmentation de la température du système d'émulsion huile/eau et une diminution de sa viscosité, ce qui favorise le transfert de masse de la phase liquide entraînant ainsi la déstabilisation du système boue huileuse/eau (Chung et Kamon., 2005). L'irradiation ultrasonique reste efficace par rapport à d'autres techniques d'extraction dans la mesure où elle peut nettoyer à la fois la surface des particules solides de la boue et pénétrer dans les différentes régions d'un système multiphasique (boue huileuse/eau) (Swamy et Narayana., 2001). Globalement, l'extraction d'une boue huileuse dépend du type de solvant, de la taille des particules, du rapport solvant/boue et de la durée du traitement [30-32].

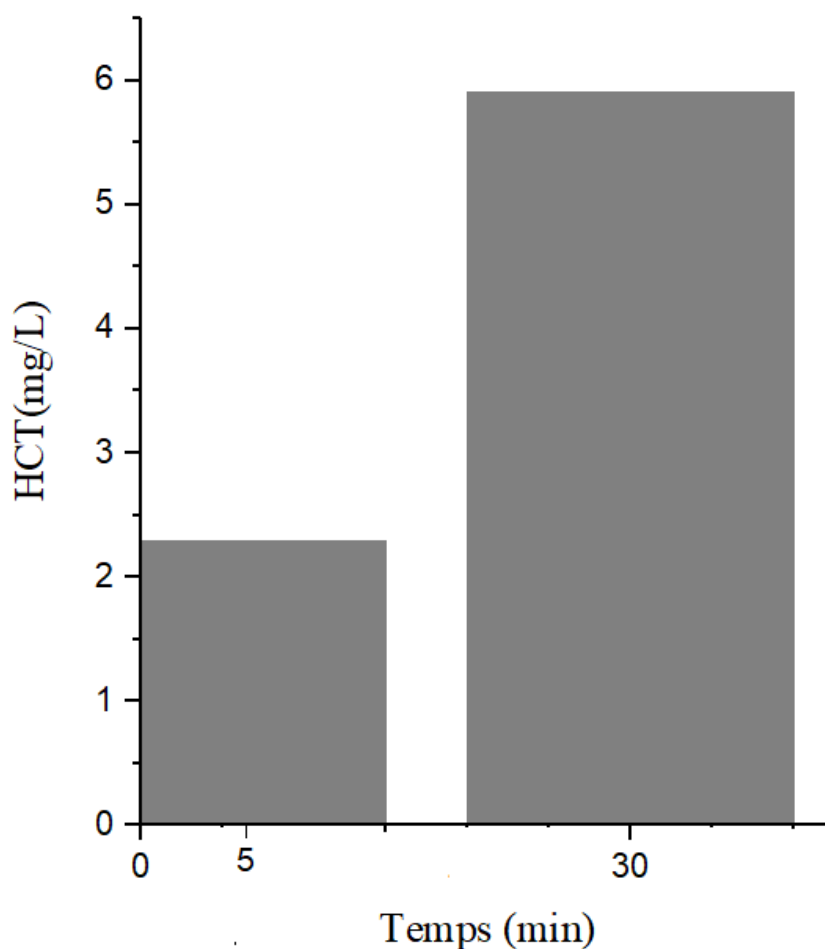


Figure III.4 : Histogramme de l'extraction des hydrocarbures totaux après prétraitement d'une boue huileuse/eau par ultrasons.

III.6. Prétraitement des boues d'hydrocarbures/eau par irradiation ultrasonique pour l'extraction des métaux lourds

Le tableau III.2 présente les concentrations en métaux lourds de la boue d'hydrocarbures/eau prétraitée par ultrasons à une fréquence de 40 kHz. Huit métaux lourds ont été décelés à des niveaux de concentrations variables et ce après 30 min d'irradiation ultrasonique d'une boue d'hydrocarbures/eau, il s'agit de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn. Nous remarquons que l'augmentation de la durée de sonication n'a pas permis d'améliorer la teneur des métaux extraits, les niveaux sont quasiment similaires, pour les métaux Cd, Cr, Ni et Pb. Alors que pour le Fe et le Zn, l'irradiation ultrasonique a permis d'extraire des teneurs plus élevées, les valeurs obtenues sont de 0,748 et de 1,443 mg/L, après respectivement 5 et 30 min de sonication et de 1,4 et 1,5 mg/L, respectivement. Dans ce cas, la cavitation a permis de déstabiliser le système

boue huileuse/eau en favorisation le transfert de matière vers la phase liquide, et par conséquent, la libération des métaux fer et Zinc. Les valeurs des concentrations des éléments toxiques sont conformes aux normes et ne dépassent pas les limites exigées par la réglementation (Décret N° 06-141), excepté pour le plomb et le Cr où les concentrations n'ont pas été détectées avec précision ce qui ne nous permet pas d'évaluer avec précision le niveau du risque en présence de ces éléments. Ces résultats mettent en lumière l'importance d'un prétraitement adapté des rejets industriels pour protéger efficacement l'environnement.

Tableau III. 2 : Concentrations en métaux lourds d'une boue huileuse/eau prétraitée par ultrasons.

Temps	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
5 (min)	0,115	<1	<1	0,748	0,043	0,175	<1	1,20
30 (min)	0,108	<1	0,03	1,442	0,014	0,181	<1	1,5
Valeur limite	0,2	0,5	0,5	3	1	0,5	0,5	3

III.7. Irradiation des boues d'hydrocarbures/eau par microondes pour la démulsi-fication des hydrocarbures

Les procédés par microondes peuvent être employés pour séparer les phases des systèmes complexes. Ces méthodes utilisent les interactions particulières des micro-ondes avec les molécules polaires, telles que l'eau, pour produire de la chaleur et transformer la structure de l'émulsion. La figure III.5 illustre l'évolution des hydrocarbures totaux après irradiation d'une boue d'hydrocarbures par microondes pour deux puissances 600 et 800 W. Nous remarquons que la concentration en hydrocarbures totaux augmente au cours du temps et ce pour les deux puissances sélectionnées. Elle est maximale pour une puissance de 600W et ce après 14 minutes d'irradiation par micro-ondes. Il ressort un effet positif sur la séparation solide-liquide-liquide en augmentant la température du mélange complexe dense, et par conséquent, accélère la sédimentation des gouttelettes d'eau dans les mélanges (Tan et al., 2007). Dans ce cas la d'émulsification des hydrocarbures totaux est relativement efficace par comparaison à la série d'expériences réalisées à une puissance fixe 800W. La valeur obtenue est de 3,644 mg/L alors que pour une puissance élevée, les valeurs des hydrocarbures totaux

varient de 1,740 à 0,293 mg/L. Cette reproduction difficile des points à une puissance élevée pourrait être due à la décomposition de certaines gammes d'hydrocarbures et de métaux à cause de la chaleur produite à haute température [33].

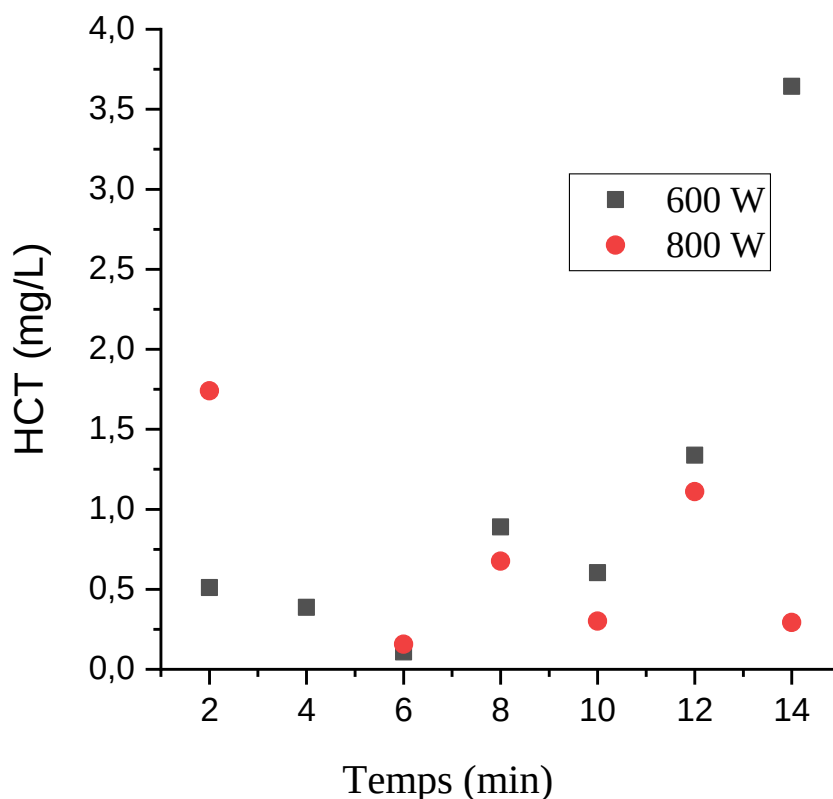


Figure III.5 : Evolution des hydrocarbures totaux irradiés d'une boue huileuse/eau par micro-ondes.

II.8. Irradiation des boues d'hydrocarbures/eau par microondes pour l'élimination des métaux lourds

L'extraction des métaux lourds des boues huileuses/eau par micro-ondes est une technique prometteuse qui combine l'effet thermique et non-thermique des micro-ondes pour améliorer l'efficacité de dissolution des métaux de différentes matrices solides dans des délais très courts par rapport aux méthodes conventionnelles. L'effet de la puissance de microondes sur l'extraction de métaux lourds d'une boue d'hydrocarbures/eau est donné sur l'histogramme de la figure III.6. Nous remarquons que l'irradiation microondes ne montre pas un effet significatif pour la séparation des métaux lourds de la boue d'hydrocarbures/eau, notamment, pour le cadmium et le nickel et ce durant toute la durée d'irradiation et pour les deux puissances sélectionnées. Cependant, elle est significative pour la séparation du fer pour une puissance de

600W et un temps d'irradiation de 12 min où la concentration atteinte est de 3,761 mg/L, elle reste légèrement supérieure à celle obtenue pour une puissance de 800 W et une durée d'irradiation de 14 min, elle est de 2,389 mg/L. Dans ce cas, la faible inertie de la phase continue, et la forte capacité thermique de la phase dispersée, imposent l'utilisation des puissances plus importantes, et par conséquent, entraînent des variations importantes de la température et de même le temps de chauffage. Il est à noter que le chauffage microondes est limité par les phénomènes de sédimentation. Les valeurs des concentrations des éléments toxiques sont conformes aux normes et ne dépassent pas les limites exigées par la réglementation (Décret N° 06-141). Globalement, l'irradiation de la boue huileuse/eau à une puissance de 600 W a stimulé la libération des métaux lourds des différentes fractions des liaisons chimiques, des émulsions, des sédiments, ... etc., et le niveau de pollution reste limité.

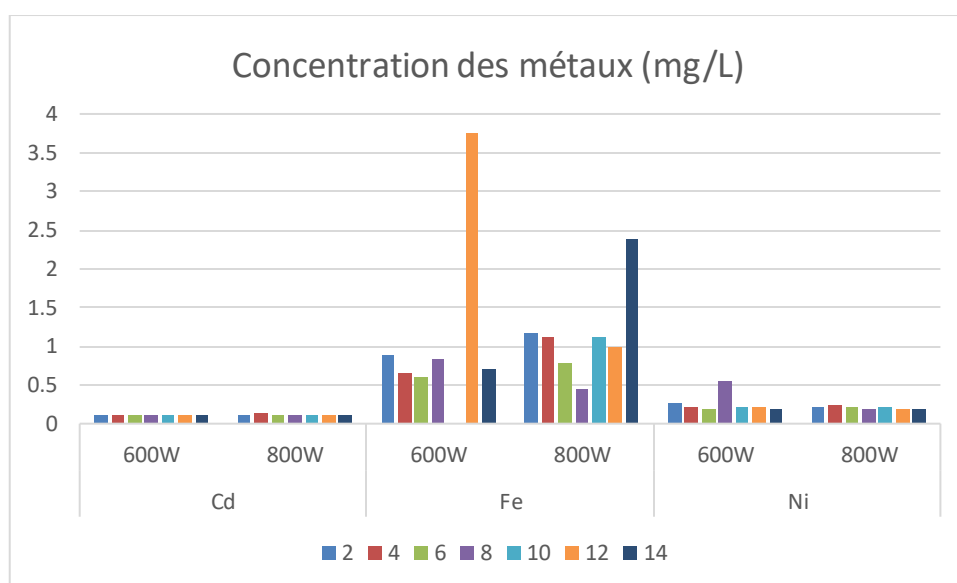


Figure III.6 : Evolution de la concentration des métaux d'une boue huileuse/eau irradié par micro-ondes.

II.9. Comparaison de l'irradiation des boues d'hydrocarbures/eau par microondes et ultrasons

Les procédés par micro-ondes et par ultrasons sont des techniques efficaces pour améliorer l'extraction de l'huile des systèmes complexes, ils fonctionnent selon des mécanismes différents. Le procédé par microondes utilise le rayonnement électromagnétique pour chauffer, perturber, et déstabiliser un système complexe, tandis que, les ultrasons utilisent la cavitation mécanique pour obtenir des effets similaires. La figure III.7 illustre l'évolution de la concentration en hydrocarbures totaux et en métaux d'une boue huileuse/eau irradiée par ultrasons et microondes. Nous remarquons que la concentration en hydrocarbures totaux

optimale a été obtenue lorsque la boue d'hydrocarbures/eau a été irradiée par ultrasons durant 30 min, la concentration de l'huile extraite est de 5,901 mg/L, cette valeur reste supérieure à celle obtenue par irradiation microondes qui est de 3,644 mg/L et ce après 14 min de prétraitement. Cependant, le procédé irradiation microondes à une puissance de 600W, et une durée de 12 min a permis de libérer plus de fer par comparaison à l'irradiation de la boue hydrocarbure/eau par ultrasons, la valeur atteinte est de 3,761 mg/L, alors qu'elle est seulement de 1,442 mg/L après 30 min de sonication. Globalement, la technique par ultrasons du mélange solide-hydrocarbures-eau a favorisé la d'émulsification des hydrocarbures totaux par comparaison à l'irradiation microondes. Quant à l'irradiation par microondes a stimulé la libération des métaux lourds, en particulier, du fer des différentes fractions des liaisons chimiques, des émulsions, des sédiments, ... Les procédés par microondes sont efficaces pour le traitement thermique des matrices complexes et le séchage mais elle reste consommatrice de l'énergie. Alors que la technique par ultrasons est efficace à la déstabilisation de système boue huileuse/eau en favorisation le transfert de matière ce qui permet de libérer les métaux, mais consomme moins d'énergie et la pénétration du solvant est limité par rapport à l'ultrason.

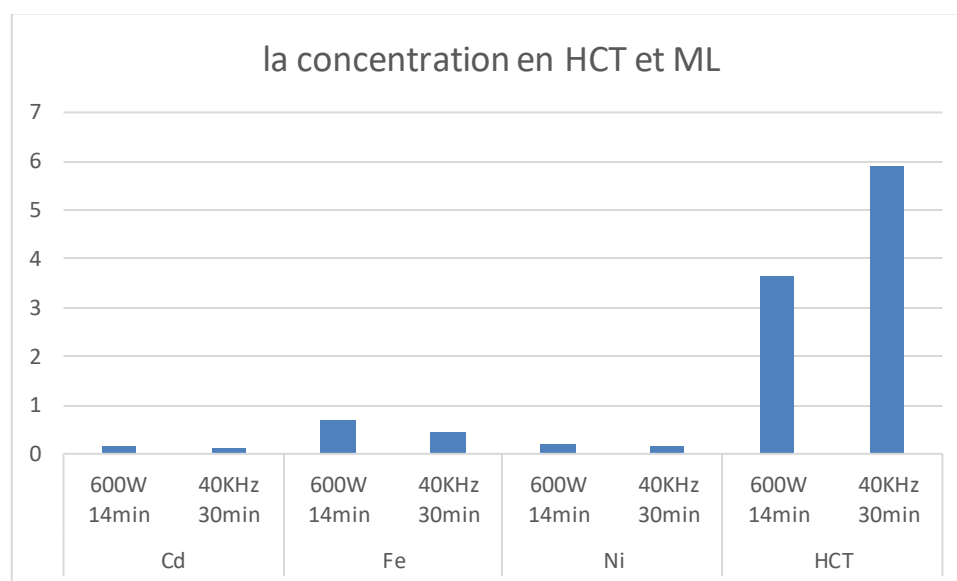


Figure III.7 : Evolution de la concentration en hydrocarbures totaux et en métaux d'une boue huileuse/eau irradiée par ultrasons et microondes.

Conclusion générale

Les rejets industriels, notamment, ceux liés à l'industrie pétrolière présentent un risque pour divers écosystèmes, et en particulier, pour la santé humaine. Ce sont des mélanges complexes qui peuvent renfermer les sédiments, les hydrocarbures, les métaux lourds, et la matière organique. En tenant compte de la nature organique des hydrocarbures, l'industrie pétrolière, y compris les opérations liées à l'approvisionnement et au stockage de carburants, présente certains enjeux environnementaux majeurs, parmi lesquels, nous citons la génération de quantités considérables de boues d'hydrocarbures considérées dangereuses et toxiques, elles résultent essentiellement, des opérations de nettoyage des fonds des bacs de stockage des carburants. Il ressort de ce travail que :

- Les boues des fonds de bacs de stockage des carburants du site Chiffa de Blida relevant de NAFTAL sont polluées par des composés organiques et des métaux lourds ;
- Cette boue d'hydrocarbures possède une faible teneur en humidité, un pH neutre à légèrement basique et une conductivité modérée à une température de 22,5°C, un niveau élevé de matière organique et une prépondérance de la phase minérale ;
- L'irradiation ultrasonique des boues d'hydrocarbures dans de l'eau à une fraction de 10% et à une température de 30°C a permis d'extraire jusqu'à 2,288 mg/L de l'huile et ce après 5 min de sonication et 5,901 mg/L de l'huile après 30 min de sonication ;
- Huit métaux lourds ont été décelés à des niveaux de concentrations variables et ce après 30 min d'irradiation ultrasonique d'une boue d'hydrocarbures/eau, il s'agit de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn.
- La concentration en hydrocarbures totaux optimale a été obtenue lorsque la boue d'hydrocarbures/eau a été irradiée par ultrasons durant 30 min, la concentration de l'huile extraite est de 5,901 mg/L, cette valeur reste supérieure à celle obtenue par irradiation microondes qui est de 3,644 mg/L et ce après 14 min de prétraitement.

L'étude entreprise mérite une poursuite. Il serait intéressant d'étudier :

- Couplages des techniques d'irradiation des boues ;
- Tester d'autres techniques de prétraitements des boues d'hydrocarbures.

Références bibliographiques

- [1] Bouzeboudja Ilyes “Elaboration d’un plan de maintenance préventive d’une motopompe.” Université ibn-Khaldoun de Tiaret.
- [2] “Simulation d’une unité de distillation sous vide,” 2024. [Online]. Available: www.fives-prosim.com
- [3] “RAFFINERIE D’ALGER Manuel opératoire Carburant (MO PROD 01)”.
- [4] “autorisé Fait Scse form Description de la raffinerie d’Alger”.
- [5] MAHDJOUB ARAIBI Nouredine, “La récupération assistée dans les gisements pétroliers” Université Kasdi M. Ouargla.
- [6] O. A. Johnson and A. C. Affam, “Petroleum sludge treatment and disposal: A review,” *Environmental Engineering Research*, vol. 24, no. 2, pp. 191–201, 2019, doi: 10.4491/EER.2018.134.
- [7] Ballerini.D, “Traitements biologiques des sols, Techniques de l’ingénieur.” 1999.
- [8] N. Sood and B. Lal, “Isolation of a novel yeast strain *Candida digboiensis* TERI ASN6 capable of degrading petroleum hydrocarbons in acidic conditions,” *J Environ Manage*, vol. 90, no. 5, pp. 1728–1736, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jenvman.2008.11.026.
- [9] G. Rastogi, S. Osman, P. A. Vaishampayan, G. L. Andersen, L. D. Stetler, and R. K. Sani, “Microbial Diversity in Uranium Mining-Impacted Soils as Revealed by High-Density 16S Microarray and Clone Library,” *Microb Ecol*, vol. 59, no. 1, pp. 94–108, Jan. 2010, doi: 10.1007/s00248-009-9598-5.
- [10] Y. Bao *et al.*, “Variations in Oil Occurrence State and Properties during High-Speed Stirring Treatment of Oily Sludge,” *Toxics*, vol. 12, no. 10, p. 711, Sep. 2024, doi: 10.3390/toxics12100711.
- [11] S. Zhang, J. Wu, Q. Nie, X. Duan, and X. Yi, “Environmental Risk Analysis Based on Characterization of Ground Oily Sludge,” *Materials*, vol. 15, no. 24, p. 9054, Dec. 2022, doi: 10.3390/ma15249054.
- [12] M. V. Reboucas, S. L. C. Ferreira, and B. de B. Neto, “Arsenic determination in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration using multiple injections,” *J Anal At Spectrom*, vol. 18, no. 10, p. 1267, 2003, doi: 10.1039/b306101a.
- [13] C. P. Lienemann, “Analyse de métaux traces dans les produits pétroliers, état de l’art,” *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 60, no. 6, pp. 951–965, Nov. 2005, doi: 10.2516/ogst:2005067.
- [14] Boutarfa Iman, “ANALYSE STATISTIQUE DE LA QUALITE DES EAUX BARRAGE KODIETMDAOUAR ” Université de Badji Mokhtar Annaba, 2021.

- [15] “Décret-exécutif-n°-06-141”.
- [16] Sizine Dyhia , Lasmi Djohra “Diagnostic d’état de gestion des aspects environnementaux en vue d’une mise en place d’un système de management environnemental” 2021 ,Université M. Maameri Tizi-Ouzou.
- [17] A. M. A. Hasan, R. S. Kamal, R. K. Farag, and M. E. Abdel-raouf, “Petroleum sludge formation and its treatment methodologies: a review,” Feb. 01, 2024, *Springer*. doi: 10.1007/s11356-023-31674-3.
- [18] J. E. Johnston, E. Lim, and H. Roh, “Impact of upstream oil extraction and environmental public health: A review of the evidence,” *Science of The Total Environment*, vol. 657, pp. 187–199, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.483.
- [19] Amira Saoula “Traitement des eaux usées de l’industrie pétrolier , Cas : station déshuilage” 2024, Université De Mohamed, ElBachir. El-Ibrahimi -Bordj Bou Arreridj.
- [20] O. A. Johnson and A. C. Affam, “Petroleum sludge treatment and disposal: A review,” *Environmental Engineering Research*, vol. 24, no. 2, pp. 191–201, 2019, doi: 10.4491/EER.2018.134.
- [21] Y. Gao, R. Ding, S. Wu, Y. Wu, Y. Zhang, and M. Yang, “Influence of ultrasonic waves on the removal of different oil components from oily sludge,” *Environ Technol*, vol. 36, no. 14, pp. 1771–1775, Jul. 2015, doi: 10.1080/09593330.2015.1010594.
- [22] E. Vialkova, M. Obukhova, and L. Belova, “Microwave Irradiation in Technologies of Wastewater and Wastewater Sludge Treatment: A Review,” *Water (Basel)*, vol. 13, no. 13, p. 1784, Jun. 2021, doi: 10.3390/w13131784.
- [23] L. Wei *et al.*, “Compound Cleaning Agent for Oily Sludge from Experiments and Molecular Simulations,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 49, pp. 33300–33309, Dec. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02286.
- [24] M. H. Paranhos Gazineu, A. A. de Araújo, Y. B. Brandão, C. A. Hazin, and J. M. de O. Godoy, “Radioactivity concentration in liquid and solid phases of scale and sludge generated in the petroleum industry,” *J Environ Radioact*, vol. 81, no. 1, pp. 47–54, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.jenvrad.2004.11.003.
- [25] G. Hu, J. Li, and G. Zeng, “Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review,” *J Hazard Mater*, vol. 261, pp. 470–490, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.07.069.
- [26] E. A. Taiwo and J. A. Otolorin, “Oil Recovery from Petroleum Sludge by Solvent Extraction,” *Pet Sci Technol*, vol. 27, no. 8, pp. 836–844, Jun. 2009, doi: 10.1080/10916460802455582.

- [27] L. Shen and D.-K. Zhang, “An experimental study of oil recovery from sewage sludge by low-temperature pyrolysis in a fluidised-bed ☆,” *Fuel*, vol. 82, no. 4, pp. 465–472, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00294-6.
- [28] M. U. Kankia, L. Baloo, B. S. Mohammed, S. B. Hassan, E. A. Ishak, and Z. U. Zango, “Review of petroleum sludge thermal treatment and utilization of ash as a construction material, a way to environmental sustainability,” *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, vol. 7, no. 12, pp. 68–81, Dec. 2020, doi: 10.21833/ijaas.2020.12.008.
- [29] J. A. Marin, T. Hernandez, and C. Garcia, “Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity,” *Environ Res*, vol. 98, no. 2, pp. 185–195, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.envres.2004.06.005.
- [30] K. M. Swamy and K. L. Narayana, “Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound,” *Ultrason Sonochem*, vol. 8, no. 4, pp. 341–346, Oct. 2001, doi: 10.1016/S1350-4177(01)00067-0.
- [31] H. Ik Chung and M. Kamon, “Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils,” *Eng Geol*, vol. 77, no. 3–4, pp. 233–242, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.enggeo.2004.07.014.
- [32] X. Zhao, X. Zhang, L. Liu, L. Fan, and D. Ge, “Effect of ultrasonic reactor and auxiliary stirring on oil removal from oily sludge,” *Environ Technol*, vol. 38, no. 24, pp. 3109–3114, Dec. 2017, doi: 10.1080/09593330.2017.1290146.
- [33] W. Tan, X. Yang, and X. Tan, “Study on Demulsification of Crude Oil Emulsions by Microwave Chemical Method,” *Sep Sci Technol*, vol. 42, no. 6, pp. 1367–1377, Apr. 2007, doi: 10.1080/01496390701193736.