

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

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie d'environnement

Intitulé du mémoire

**Caractérisation des rejets liquides industriels
générés par les activités de la société Naftal**

Présenté par :

Melle. Krelouf Maha

Melle. Mekki Aya

Devant le jury :

Président : Pr. Aoudj Salah Eddine
Examineur : Dr. Alloune Rhiad CDER
Promoteur : Pr. CHEKNANE Benamar
Blida 1

Co-promoteur : Pr. RIHANI Rachida
USTHB

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce mémoire, nous remercions Dieu le tout puissant, de nous avoir donné la volonté, la patience et la santé qui nous ont aidés tout au long de notre parcours pour arriver à l'aboutissement de ce travail.

Nous remercions tous les membres de l'équipe de l'entreprise Naftal, et les ingénieurs spécialement Monsieur Sidahmed Chaiba qui nous a aidés avec les informations nécessaires pendant la durée de notre stage, nous leur remercions aussi d'avoir assuré d'excellentes conditions de travail.

Nous exprimons toute notre gratitude à Mr Salaheddine Aoudj . Maître de nous avoir présidé . Nous adressons aussi notre profond remerciement à Mr. Alloune , d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous remercions aussi tous les membres de l'équipe de Laboratoire des Phénomènes de Transfert USTHB, spécialement l'ingénieur de Laboratoire Madame Saliha qui nous a aidés avec les informations nécessaires pendant la durée de notre stage, nous leur remercions aussi d'avoir assuré d'excellentes conditions de travail.

Un grand merci à notre encadreur Pr CHEKNANE Benamar et Co-encadreur Pr. RIHANI Rachida, de l'Université de SAAD DAHLAB BLIDA 1 et de l'Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene, USTHB. Nous les remercions vivement pour leur patience, leur disponibilité et surtout, leurs conseils judicieux qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nos remerciements vont également à notre cheffe de département, Génie des Procédés, ainsi qu'au Responsable de Master 2, option Environnement, Mr. BADIS Abdelmalek. Nos remerciements vont aux membres de jury qui ont accepté d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier tous les membres de notre famille pour leur patience, leur encouragement, leur gentillesse et le soutien qu'ils nous ont donné tout au long de la réalisation de ce travail.

DEDICACES

Au Nom d'Allah, le tout
miséricordieux, Le très
miséricordieux.

Je dédie ce modeste travail :

*A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidés et
Encouragés durant toutes mes études.

* A mon frère Mohamed.

* A mes sœurs Manel et Imane.

* A tous les membres de ma famille.

*A tous mes amis et mes proches.

*A tous ceux que j'aime et je respecte.

Krelouf Maha

DEDICACES

Au Nom d'Allah, le tout
miséricordieux, Le très
miséricordieux.

Je dédie ce modeste travail :

*A mes très chers parents qui m'ont beaucoup aidés et
Encouragés durant toutes mes études.

* A mon frère Mohamed Amine.

* A mes sœurs Rania et Kaouther.

* A tous les membres de ma famille.

*A tous mes amis et mes proches.

Mekki Aya

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحليل المخلفات الصناعية الناتجة عن أنشطة شركة نفطال (الشركة الوطنية لتوزيع المنتجات البترولية) بعد تحديد أثرها البيئي عادةً ما تكون المخلفات السائلة من الصناعات البترولية ملوثة بالهيدروكربونات والمعادن الثقيلة وملوثات أخرى وقد تم تحديد خصائصها، فضل التحليل الفيزيائية والكيميائية (الطلب الكيميائي للأكسجين (COD)، والطلب الكيميائي للأكسجين (BOD5)، ودرجة الحموضة (pH)، والمعادن، وغيرها)، للتحقق من مطابقتها للأظمة البيئية.

تُظهر هذه النتائج تحليلاً لبعض معيير التلوث، مما يستدعي تحسين أنظمة المعالجة الحالية، ويُقترح حلولاً لتحسين إدارة التلوث السائلة ونقل البصمة البيئية لشركة نفطال.

يساهم هذا البحث في صناعة أكثر استدامة ويقدم سبلًا "للتحسين البيئي" على المخلفات الصناعية.

الكلمات المفتاحية: المخلفات الصناعية، التلوث البيئي، التقييم البيئي.

Abstract

This study consists of analysing two sludges from Naftal's operations. The sludge was taken from the Chiffa 1098 fuel centre in Blida and the Naftal CBR 16A fuel centre in El Harrach. The sludge was characterised using a range of analytical techniques, including Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis, elemental analysis, organic load, total hydrocarbons, heavy metals, and so on. These results showed that the elemental analysis of the two sludges revealed the significant presence of hydrogen and oxygen, indicating the presence of various organic molecules containing hydrogen and oxygen atoms. The total hydrocarbon values for the BB and BBM sludges are 40.107 mg/L and 22.52 mg/L respectively, which are above the 10 mg/L limit set by Algerian regulations.

The concentrations of toxic elements comply with standards and do not exceed the limits required by regulations (Decree No. 06-141), except for lead in BB sludge, where the concentration exceeds the standard at 0.638 mg/L, which could cause serious environmental pollution.

Keywords :Industrial discharges, Naftal, water pollution, characterization, environmental standards.

Résumé

Cette étude consiste à caractériser deux boues issues des activités de l'entreprise Naftal. Ces boues ont été prélevées du centre carburant Chiffa 1098, Blida et du centre carburant Naftal CBR 16A d'El Harrach. Cette caractérisation a été réalisée via différentes techniques d'analyses à savoir : la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique, analyse élémentaire, la charge organique, les hydrocarbures totaux, les métaux lourds,...etc. Ces résultats ont montré que l'analyse élémentaire des deux boues a révélé la présence importante d'hydrogène et d'oxygène, ce qui indique la présence de diverses molécules organiques contenant des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Les valeurs des hydrocarbures totaux pour les boues BB et BBM, sont de 40,107 mg/L, et de 22,52 mg/L, respectivement, ces valeurs sont supérieures à la valeur limite 10 mg/L fixée par la réglementation Algérienne.

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 de la boue BB où la concentration dépasse la norme, elle est de 0,638 mg/L, ce qui peut causer une sérieuse pollution de l'environnement.

Mots-clés : Rejets industriels, Naftal, Boues d'hydrocarbures, Caractérisation, Techniques d'analyses.

Sommaire

Résumé

Introduction générale

Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique

I.1 Introduction	1
I.2 Industrie du raffinage	1
I.2.1. La distillation atmosphérique.....	1
I.3 Présentation de l'entreprise NAFTAL	2
I.3.1 Missions et activités principales de NAFTAL.....	3
I.4 Produits commercialisés.....	4
I.4.1 Caractéristiques techniques des produits commercialisés	4
I.5 Infrastructures de la branche carburante	8
I.6 Rejets des produits pétroliers	9
I.7 Caractérisation des rejets pétroliers	11
I.8 Législation.....	14
I.9 Impact des rejets sur la santé et l'environnement	15
I.10 Les normes de rejets	17
I.11 Conclusion	19

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

II.1 Introduction.....	20
II.2 Site de prélèvement des échantillons	20
II.2.1 Matière première et préparation de l'échantillon.....	21
II.2.2 Opération de séchage de la boue	23
II.2.3 Opération de tamisage.....	23
II.3 Caractéristiques des rejets liquides issus de l'activité de Naftal	24
II.3.1 Paramètres physico-chimique	24
II.3.1.1 Mesure du pH et de la conductivité	24
II.3.1.2 Masse volumique	25
II.4 Méthodes d'analyse de l'analyse élémentaire et thermique de la boue	25
II.4.1 Analyse élémentaire CHNSO.....	25
II.4.2 Analyse thermogravimétrique (TGA).....	26
II.5 Analyses par spectroscopie ou diffraction	26
II.5.1 Fluorescence X (XRF)	26
II.5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	26
II.5.3 Diffraction de rayons X (DRX)	27
II.5.4 Microscope électronique à balayage (MEB)	27

II.5.5 Dosage de la matière organique	27
II.5.6 Teneur en eau ou humidité.....	28
II.5.7 Granulométrie par diffraction laser.....	29
II.5.8 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	30
II.5.9 Hydrocarbures totaux (ISO 9377)	30
II.5.10 Métaux lourds (Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES).....	31
II.6 Conclusion	31

Chapitre 3 : Résultats et discussion

III.1 Introduction.....	32
III.2 Caractéristiques des rejets liquide usées de l'activité de Naftal.....	32
III.2 .1 Paramètres physico-chimiques.....	32
III.2.1 .1 Caractéristiques des boues	32
III.2.1 .2 Taux d'humidité	33
III.2.2 Analyse élémentaire CHNSO.....	34
III.2.3 Demande chimique en oxygène (DCO).....	35
III.3 Analyses par spectroscopie ou diffraction	35
III.3.1 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF).....	35
III.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	37
III.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.3.4 Microscopie Électronique à Balayage (MEB).....	39
III.4 Méthodes d'analyse thermique.....	40
III.4.1 Résultats d'ATG (Analyse Thermogravimétrique)	40
III.4.2 Métaux lourds et hydrocarbures totaux	41
III.3.1 Résultats de MES (Matières En Suspension).....	42
III.4.3 Résultats de MS (Matière Sèche)	43
III.4.4 Résultats de MO (Matière Organique).....	43
III.5 conclusion	44

Liste des figures

Figure I.1: Unité de distillation atmosphérique	2
Figure I.2 Produits commercialisés par l'entreprise NAFTAL	7
Figure I.3 : Implantation géographique des centres et dépôts Aviation, Marine et Carburants terre sur le territoire national	8
Figure II. 1 : stockage et distribution des produits de Naftal	21
Figure II. 2: bac de stockage des boues	22
Figure II.3: la matière . a . avant séchage .b. après séchage.....	23
Figure II.4 : Tamiseur automatique de marque CISA modèle BA-200N.....	24
Figure II.5 : multi paramétrés mesure le PH et conductivité.....	25
Figure II.6: avant calcination.....	28
Figure II.7: Après calcination.....	28
Figure II.8: Dessiccateur	29
Figure II.9: Colorimètre de marque DRB 200 pour la mesure de la DCO.....	30
Figure III.1 : Evolution temporelle du taux d'humidité des boues BB et BBM	34
Figure III.2: Spectre FTIR des boues BB et BBM.....	37
Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X des boues BB et BBM.....	38
Figure III.4 : Images MEB des boues BB et BBM.....	39
Figure III.5: Thermogramme ATG de l'échantillon de BB	40
Figure III.6: Thermogramme ATG de l'échantillon de BBM.....	41

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques des essences.....	4
Tableau I.3 : Caractéristiques du GPL.....	5
Tableau I.2 : Caractéristiques du Gas-oil.....	6
Tableau I.4 : Type de rejets pétroliers en Algérie.....	10
Tableau I.8 : Valeurs limites des paramètres de rejets des effluents liquides industriels Algériennes.....	17
Tableau I.6 : Normes des rejets industriels selon l’OMS.....	19
Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des boues BB et BBM.....	33
Tableau III.2 : Composition élémentaires des boues BB et BBM.....	35
Tableau III.3 : DCO des boues BBM.....	35
Tableau III.4 : Analyse XRF pour l’échantillon BB.....	36
Tableau III.5 Analyse XRF pour l’échantillon BBM.....	36
Tableau III.6 : Métaux lourds et hydrocarbures totaux pour les boues BB et BBM.....	42
Tableau III.6 : MES (des boues BBM et BB.....	42
Tableau III.7 : MS des boues BBM et BB.....	43
Tableau III.8 : MO des boues BBM et BB.....	43

Liste des abréviations

GPL : Gaz de pétrole liquéfié

MES: Matières en suspension.

DCO : Demande chimique en oxygène.

°C : Degré Celsius.

pH: Potentiel d'hydrogène.

GD : Gestion directe.

GL: Gestion libre.

FIFO: First In, First Out.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

BB : Boue de Blida.

BBM : Mélange de boues du site de Blida et d'El-Harrach

d: densité.

Hu : Humidité de la boue.

XRF : fluorescence X.

IR-TF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

DRX : Diffraction de rayons X.

MEB : Microscope électronique à balayage.

MO : Matière organique.

C_a : Teneur en cendres.

MS : Matières sèche.

Introduction générale

La pollution industrielle désigne la contamination de l'environnement résultant directement des activités industrielles, telles que : les usines, les centrales électriques, les raffineries, les mines, ...etc. Elle représente l'un des défis environnementaux les plus importants et les plus complexes de l'ère moderne, lié en particulier, au développement économique et au progrès technologique depuis la révolution industrielle.

Les opérations d'exploration et de production du pétrole génèrent le plus souvent des quantités considérables de déchets, notamment, des fluides de forage, des eaux usées pétrolières, des boues de station d'épuration, des effluents pétroliers et des boues de fond de cuves. Une raffinerie de pétrole ayant une capacité de production de 105 000 fûts par jour génère environ 50 tonnes de boues huileuses par an [1], ce qui se décante au fond des réservoirs et dans d'autres équipements de stockage sont appelés « boues ». Ces dernières sont composées des hydrocarbures, des asphaltènes, de la paraffine, de l'eau et des solides inorganiques tels que : le sable, les sulfures, le fer et les oxydes de fer. Les hydrocarbures sont le principal composant des boues pétrolières. La formation des boues de pétrole est généralement causée par le refroidissement des produits pétroliers en dessous du point de trouble, l'évaporation des fractions légères, et l'introduction d'eau pour former des émulsions.

Les boues d'hydrocarbures bruts constituent un défi majeur pour l'industrie pétrolière en raison de leurs effets corrosifs et contribuent à réduire la capacité de stockage du pétrole. L'effet économique comprend le coût de l'élimination des boues, la dépense la plus importante étant la taxe d'élimination des matériaux non respectueux de l'environnement. C'est pourquoi, la caractérisation, physique, physico-chimiques et chimiques des rejets industriels, notamment, ceux générés par les activités de l'entreprise nationale de distribution de produits pétroliers, Naftal est crucial pour déterminer leur composition, leur charge polluante, évaluer leur impact sur l'environnement et la santé humaine et aussi de mettre en place des stratégies de traitement adaptées aux types de rejets.

La présente étude a été réalisée conjointement entre les laboratoires Phénomènes de transfert et Chimie physique des interfaces des matériaux appliquées à l'environnement; son objectif principal consiste à caractériser des boues issues des activités de l'entreprise Naftal. Ces boues ont été prélevées du centre carburant Chiffa 1098, Blida et du centre carburant Naftal CBR 16A d'El Harrach. Une comparaison des caractéristiques physiques, chimiques et physico-

Chimiques a été réalisée pour les deux boues.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les rejets industriels et notamment, ceux issus des activités de Naftal, les sources de pollution, ainsi qu'un aperçu sur les techniques les plus couramment utilisées pour caractériser les rejets pétroliers.

Le deuxième chapitre décrit les différents matériels, les produits et les méthodes d'analyses exploités pour la réalisation de la caractérisation des boues issues des activités de Naftal.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats de caractérisation des boues.

Nous terminerons par une conclusion générale et les perspectives à ce travail.

C HAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Annuellement, les diverses opérations de l'industrie pétrolière produisent jusqu'à environ 60 millions de tonnes de boues pétrolières [2]. Selon certains auteurs [3], ces quantités restent les plus importantes de l'industrie pétrolière, mais malheureusement, elles entravent le plus souvent le fonctionnement de l'industrie pétrolière et elles ont un impact préjudiciable sur l'environnement et la santé humaine. C'est pourquoi, le traitement et la désémulsification des boues pétrolières font partie des solutions prometteuses et économiques. En outre, l'extraction de l'huile des boues peut placer les boues parmi les carburants à base de pétrole. La 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. Ce travail consiste à présenter les différentes techniques d'analyses les plus couramment utilisées pour la caractérisation de boues sédimentaires issues des différentes activités de Naftal [4].

I.2 Industrie du raffinage

I.2.1 Distillation atmosphérique

La distillation atmosphérique est un procédé qui consiste à séparer les fractions des hydrocarbures dans le pétrole brut. Son fonctionnement est basé sur la différence des températures d'ébullition de chacune des coupes de pétrole. Les produits les plus légers à basse température d'ébullition sont récupérés en haut de la colonne et les plus lourds (haute température d'ébullition) se concentrent en bas de la colonne [5].

Les hydrocarbures les plus lourds restent liquide et les molécules de faible masse ou moyenne passent à l'état de vapeur et s'élèvent dans la colonne [5]. Au cours de leurs montées, elles seront condensées et reviennent à l'état liquide puis elles seront collectées à différents étages, appelées aussi plateaux. A chaque étage de la colonne de distillation correspond une température moyenne située entre les points de rosée (condensation) et de bulles (vaporisation) des produits que l'on souhaite récupérer (Fig. I.1). A partir de la colonne de distillation, on obtient :

- Un produit de tête (gaz non condensable, GPL, essence totale).

- Trois coupes latérales (kérosène, gasoil léger, gasoil lourd).
- Un résidu atmosphérique au fond de la colonne.

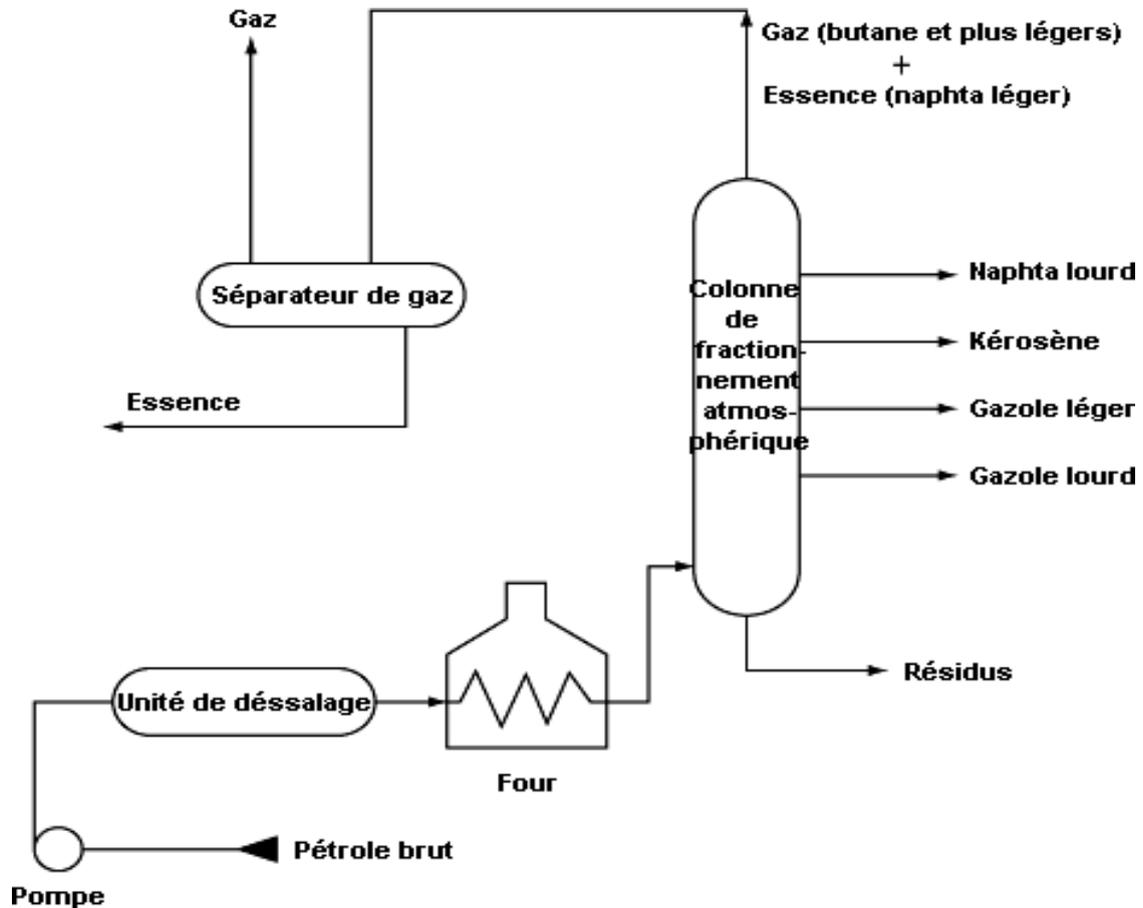


Figure I.1: Unité de distillation atmosphérique.

I.3 Présentation de l'entreprise NAFTAL

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 permet 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.

A partir de 1998 ; NAFTAL change de statut est devient à 100% filiale de SONATRACH. NAFTAL assume deux grandes fonctions :

- Fonction logistique qui comprend la circulation de tous les flux physiques du producteur à l'utilisateur : transport, livraison, stockage et manutention ;
- Fonction commerciale qui englobe la gestion du réseau, la vente, les actions promotionnelles.

I.3.1 Missions et activités principales de NAFTAL

Naftal est une entreprise nationale, elle est chargée des activités liées de transport, de stockage, de distribution, de commercialisation, de promotion et de développement des produits pétroliers de la société, ses principales activités sont :

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.

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.

Activité CBRT

- ❖ 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.

I.4 Produits commercialisés

NAFTAL propose plusieurs gammes de produits aux différents clients, à des prix différenciés selon les ventes réalisées. Cette méthode encourage les clients à acheter en gros, ce qui leur permet de bénéficier de prix avantageux. Différents produits sont commercialisés par l'entreprise Naftal, ils reposent sur les différentes activités générées, à savoir : l'aviation, la marine et CBRT (Carburants Bitumes Rabais et Trafic).

I.4.1 Caractéristiques des produits commercialisés

➤ Essence

C'est un liquide inflammable, issu de la distillation du pétrole brut, elle est injectée dans les moteurs à combustion, plus précisément les moteurs à allumage commandé. C'est un mélange d'hydrocarbures (des molécules de C4 à C12), comprenant des paraffines (alcane), des oléfines (alcènes), des naphènes (cycloalcanes) et des aromatiques. Les additifs, tels que : les alcools, le benzène, le MTBE peuvent être ajoutés pour améliorer les propriétés de combustion de ces carburants [6]. Les essences commercialisées en Algérie sont : essence normale (carburant plombé), essence sans plomb (indice d'octane 95-98), super essence (indice d'octane 96). Le tableau I.1 donne quelques caractéristiques des essences.

Tableau I.1 : Caractéristiques des essences [22].

Caractéristiques	Limites	Méthodes d'essai	Valeurs moyennes
Densité	6.090-0.740	ASTM D 1298	0,700
Tension de vapeur à 37.8°C (Psi)	11 max	ASTM D5191	9.5
Corrosion lame à la lame de cuivre	1A min	ASTM D 130	1A

Paraffines (% vol)	60 min	ASTM D 5443	70.72
Oléfines (% vol)	Traces	ASTM D 5443	0
Naphtènes +aromatiques (% vol)	40 max	ASTM D 5443	29.28
Teneur en soufre	50 max	ASTM D 5453	11
Distillation	Pi : 35 min	ASTM D86	36
	PF : 175 max		164

- **Gaz de pétrole liquéfié (GPL)**

Le gaz de pétrole liquéfié constitué principalement de propane et de butanes (n-butane, isobutane). La récupération liquide de ces gaz à température ambiante se fait sous une pression de plusieurs bars. Il peut être stocké jusqu'à 13 bars. Les caractéristiques du GPL sont données dans le tableau I.2 [6].

Tableau I.2 : Caractéristiques du GPL [22].

Propriété	Propane	Butane
Odeur	Caractéristique	Caractéristique
Masse volumique	$\geq 0,502$ kg/l à 15°C.	$\geq 0,559$ kg/l à 15°C.
Pression de vapeur relative à 50°C	Comprise entre 11,5 et 19,3 bars	Inférieure ou égale à 6,9 bars
Teneur en soufre	$\leq 0,0005$ % en poids	
Composés sulfurés		Absence de réaction à l'essai de plombite de sodium
Corrosion à lame de cuivre	1 b maximum	
Teneur en eau	Indetectable par l'essai au bromure de cobalt	Absence d'eau séparable par décantation
Evaporation	Teb finale ≤ -15 °C	Teb finale $\leq +10$ °C

L'absence de plomb et de soufre dans le GPL le rend très peu polluant. De plus, sa nature gazeuse à l'entrée du moteur de véhicule élimine l'action de lavage des parois des cylindres avec diminution appréciable du phénomène d'usure, augmentant ainsi la durée de vie du moteur [6].

• Gasoil

Le gasoil, aussi appelé gazole ou diesel, est l'un des principaux produits de la distillation du pétrole brut. Il est constitué principalement d'hydrocarbures saturés et de composés aromatiques. C'est un carburant injecté dans les moteurs à allumage par compression. Il est utilisé principalement comme carburant et moyen de chauffage, il représente une source permanente de pollution. Le tableau I.3 donne quelques caractéristiques des gasoils [6].

Tableau I.3 : Caractéristiques du gasoil [22].

Caractéristiques		Limites	Méthodes d'essai	Valeurs moyennes
Densité à 15°C		0.810-0.860	ASTM D 1298	0.840
Distillation (°C)	65%	250mini	ASTM D 86	298
	90%	350 max		350
	PF	390 max		374
Point d'écoulement (°C)	1/11 au 31/03	-12max	ASTM D 97	-12
	1/04 au 31/10	-7 max		-9
Viscosité à 20°C (cSt)		9 max	ASTM D 445	5.1
Point d'éclair (°c)		55 min	ASTM D 93	73
Teneur en Cendre (% poids)		TND	ASTM D 482	TND
Teneur en eau (% vol)		TND	ASTM D 95	TND

Teneur en soufre (% poids)	0.25max	ASTMD 5453	0.06
Indice de Cétane	48min	ASTMD 976	52

NAFTAL commercialise une large gamme de produits pétroliers et énergétiques en Algérie, dont les principaux sont:

1. Carburants Automobiles : Essence Normale, Essence Super, Essence Sans Plomb
2. Carburants spéciaux : GPL, Carburant Aviation, Carburant Marine
3. Bitumes
4. Lubrifiants
5. Autres Produits : Pneumatiques et Kérosène

NAFTAL assure la distribution de ces produits à travers son réseau de stations-service et ses centres de distribution en Algérie.

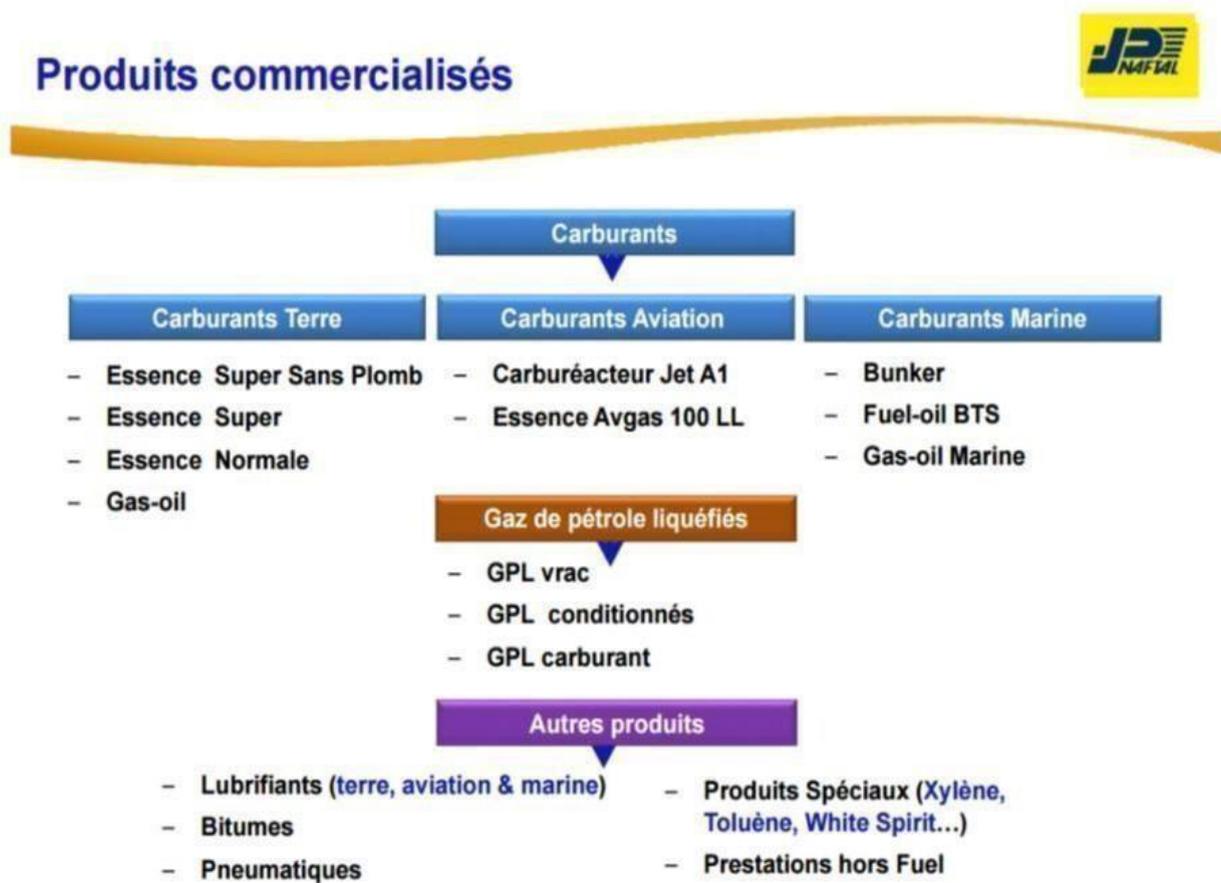


Figure I.2 Produits commercialisés par l'entreprise NAFTAL.

I.5 Infrastructures de la branche carburante

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.3.



Figure I.3 : Implantation géographique des centres et dépôts aviation, marine et carburants terre sur Le territoire national.

❖ Transport et distribution

NAFTAL assure le transport et la distribution de ses produits aux clients Selon la demande et les besoins de sa clientèle, NAFTAL propose deux options de distribution, à savoir : la livraison par Naftal et la récupération de la commande par le client. Ces options offrent une flexibilité aux clients, lui permettant de choisir la méthode de distribution qui convient le mieux à ses besoins spécifiques.

I.6 Rejets des produits pétroliers

L'industrie de raffinage consiste à convertir le pétrole brut en différents produits commerciaux, comme les essences, le gasoil, les lubrifiants, etc., grâce à ces différentes unités. L'opération de stockage des rejets permet de stocker des quantités considérables de polluants, qui peuvent être la matière organique, des hydrocarbures, les métaux lourds, ...etc. C'est pourquoi, ces rejets sont considérés comme dangereux. Ces boues sont issues de traitement des effluents liquides ou des rejets de nettoyage et de maintenance, elles se trouvent au fond des cuves.

➤ Rejets, déchets et produits dangereux

Le déchet est défini comme une substance, un matériau, un produit dont le détenteur est obligé de l'abandonner. Selon la loi algérienne n° 01-19 du 12 décembre 2001 et l'article L541-1 du Code de l'Environnement, un déchet est « tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, destiné à l'abandon » [7].

Contrairement aux rejets, les déchets sont généralement collectés, stockés, triés, traités ou valorisés. Seuls les déchets dits ultimes sont véritablement inutilisables et nécessitent un stockage sécurisé afin d'éviter toute contamination environnementale.

La réglementation algérienne distingue trois grandes catégories de déchets :

- **Déchets ménagers et assimilés** : issus des foyers et activités commerciales ou artisanales, similaires aux déchets domestiques (organiques, emballages, textiles).

- **Déchets spéciaux** : nécessitant un traitement spécifique, incluant :

- Déchets industriels banals, comme les chutes de bois, les plastiques, les cartons.....etc.

- Déchets industriels spéciaux, ils contiennent des substances toxiques ou polluantes, les boues hydrocarburées, les solvants, les métaux lourds.

- Déchets ménagers spéciaux, notamment, les déchets dangereux présents dans les déchets ménagers (aérosols, peintures, piles, insecticides).

- **Déchets inertes** : ils ne subissant aucune transformation chimique, physique ou biologique lors de leur dépôt, ils sont issus des activités de construction, de démolition ou d'extraction minière [8].

➤ Produits dangereux

Les produits dangereux sont des produits chimiques seuls ou en mélanges qui peuvent exercer une influence néfaste sur la santé humaine ou l'environnement (irritations, brûlures, etc.).

❖ Effluents issus des activités pétrolières

Les effluents issus des activités pétrolières sont des rejets hétérogènes issus des procédés d'extraction, de raffinage et de transformation des hydrocarbures, ils contiennent des concentrations élevées en hydrocarbures, en huiles, en graisses, en matières en suspensions et par la présence de composés toxiques, tels que : les sulfures, les métaux lourds et aussi de polluants organiques (Tableau I.4).

Cette variété de polluants et la concentration en hydrocarbures requiert une approche spécifique pour le choix d'un procédé adapté pour le traitement de ce type de rejets. Par exemple, l'adoption d'un traitement biologique couplée à une valorisation (engrais, biogaz, etc.) nécessite l'utilisation des effluents qui contiennent une fraction organique élevée.

Tableau I.4 : Type de rejets pétroliers en Algérie.

Type de Rejet	Caractéristiques	Exemples	Référence Algérienne
Rejets liquide S	Eaux usées chargées en hydrocarbures, boues, produits chimiques.	Effluents de raffineries, eaux de lavage.	Décret 06-141
Rejets Gazeux	Émissions de SO ₂ , NO _x , COV (composés organiques volatils).	Gaz de torchère, fumées de raffineries.	Décret 13-218
Rejets solides	Déchets pétroliers (catalyseurs usés, boues de forage).	Résidus de forage, déchets de maintenance.	Loi 01-19

I.7 Caractérisation des rejets pétroliers

Afin de choisir les techniques d'intervention les plus appropriées pour traiter une pollution, il est impératif de déterminer les caractéristiques des rejets, nous citons ci-après les plus importantes :

➤ **Granulométrie**

La granulométrie de la boue solide est la distribution des différentes tailles de particules présentes dans la boue.

On peut recourir à plusieurs méthodes pour mesurer la taille des particules solides, à savoir : la microscopie, le tamisage, le compteur Coulter,...etc. Toutefois, les méthodes de tamisage et de sédimentation demeurent les plus couramment employées. 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 texture de la boue peut être déterminée par la proportion relative des différentes classes de particules qu'elle contient. Il est à noter que la Texture est un facteur essentiel pour comprendre les propriétés thermiques, les échanges de phase gazeuse et l'activité microbologique dans les boues solides.

➤ **Teneur en humidité**

L'humidité de la boue est caractérisée par la quantité d'eau présente à la surface de la boue et celle retenue dans la structure du solide. Lorsque le taux d'humidité est élevé, la perméabilité des boues solides aux gaz est souvent impactée et le transfert de matière est affecté ainsi que le métabolisme des microorganismes. Il est à noter que pour des faibles taux d'humidité, la vitesse de biodégradation des composés organiques est limitée [9].

➤ **Potentiel d'hydrogène (pH)**

Le pH des boues solides représente l'évaluation de la teneur en ions H^+ libres dans l'eau. C'est un facteur susceptible d'affecter leur comportement écologique, leur gestion et leur valorisation. Le caractère acide ou alcalin des boues est déterminé par leur origine, leur composition et la méthode de traitement employée. Les boues huileuses générées par les industries de raffinage renferment des composés aromatiques jugés cancérigènes. L'acidité des boues huileuses (pH 1,5-3) est attribuée à l'emploi de l'acide sulfurique lors des processus de raffinage des cires [10].

Les boues alcalines (pH 6-9) sont présentes dans les fonds des cuves où une neutralisation s'effectue lors du stockage ou à la suite de l'ajout des agents alcalins, comme la chaux [11].

➤ **Conductivité**

La conductivité électrique des boues pétrolières est une propriété physico-chimique importante influencée par leur composition complexe, l'hétérogénéité des phases et les conditions environnementales. La conductivité dépend principalement de la mobilité des ions dans la boue, qui est régie par la teneur en eau, les constituants ioniques (les sels et les métaux), les composants organiques et la température.

La conductivité est exprimée en Siemens par mètre (S.m-1) [12].

➤ **Perméabilité**

La perméabilité du milieu est une caractéristique cruciale qui permet d'optimiser l'efficacité des processus de traitement et l'appréciation des risques environnementaux [13].

La perméabilité est la capacité d'un matériau à permettre le passage de fluides (gaz, eau, huiles), sous l'effet d'un gradient hydraulique. C'est la résistance du milieu à la circulation du fluide qui le traverse. La perméabilité des boues de pétrole est souvent réduite en présence de particules fines, d'une viscosité élevée du pétrole et des interactions complexes entre les substances organiques et inorganiques.

➤ **Teneur en hydrocarbures totaux**

Les hydrocarbures sont des mélanges complexes qui peuvent contenir des centaines d'hydrocarbures différents à des concentrations variables. 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.

➤ 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.

➤ Température

La température de l'eau est un facteur écologique important, qui contrôle plusieurs processus comme (La solubilité des sels, La détermination du pH, Le fonctionnement des systèmes d'épuration) [12].

➤ Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) indique le volume d'oxygène utilisé pour l'oxydation de la matière organique par les oxydants chimiques, elle est donnée en mg d'O₂/L. Elle permet de déterminer la concentration en matière organique. La technique employée repose sur l'oxydation de l'échantillon par le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) en milieu acide et à l'ébullition. La quantité d'oxydant utilisée permet de calculer la concentration d'oxygène consommée et, par conséquent, la DCO. Elle permet de quantifier la présence des composés organiques mais également de sels minéraux oxydables dans l'échantillon [7].

➤ **Demande Biochimique en Oxygène (DBO)**

La demande biologique en oxygène indique la quantité d'oxygène requise pour que les microorganismes décomposent la matière organique. Elle mesure la charge polluante d'origine carbonée. Cette analyse fournit une indication sur la qualité de l'effluent et de son niveau de contamination. Elle est déterminée en faisant la différence entre la teneur initiale en oxygène dissous et la teneur résiduelle dans l'effluent, et ce après une incubation à l'abri de la lumière pendant cinq jours à une température de 20°C.

I.8 Législation

Face à l'accroissement des enjeux de pollution et de l'impact environnemental qui ne cessent d'augmenter, en particuliers, pour ceux issus des industries de raffinage, l'Algérie a instauré un cadre juridique de plus en plus strict qui permet de contrôler la gestion des déchets industriels et d'encourager la mise en place des procédés innovants de valorisation durables des rejets industriels. 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 [15]. 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].

I.9 Impact des rejets sur la santé et l'environnement

Chaque année, l'industrie de raffinage du pétrole brut produit des quantités considérables de boues d'hydrocarbures ce qui la classe dans la catégorie de producteurs de déchets dangereux. Ces déchets présentent des risques néfastes sur l'environnement, la santé des personnes et l'économie.

A) Effets sur la santé humaine

L'influence des matières dangereuses et des déchets toxiques sur la santé humaine dépend principalement des voies d'exposition qui peuvent être directes et indirectes. A titre d'exemple, l'exposition aux hydrocarbures et aux métaux lourds, par inhalation ou ingestion, accroît les dangers

De cancers et d'intoxications de longue durée. Le risque d'asphyxie et d'incendie, liés aux gaz et aux liquides volatils ou d'explosion étant donné que la majorité des hydrocarbures sont inflammables.

B) Effets sur l'environnement

Les méthodes actuelles de manipulation et de traitement des boues et des déchets de forage présentent des risques environnementaux notables.

1. Pollution de l'air :

Les hydrocarbures comptent pour une part importante dans la pollution atmosphérique. Selon leur source et leur impact sur l'environnement, ils sont causés par les émissions industrielles de COV, NO_x, SO_x et de fines particules. La fermentation des déchets organiques dans les décharges génère du méthane CH₄, un gaz qui contribue à l'effet de serre et donc à l'accentuation du réchauffement planétaire. Ces contaminants causent des pathologies respiratoires, cardiovasculaires et oncologiques, diminuant l'espérance de vie des personnes qui les entourent.

2. Pollution de l'Eau :

L'accumulation de substances toxiques affecte la biodiversité et engendre un risque pour la chaîne alimentaire, menaçant ainsi la santé humaine et animale car ils contiennent des hydrocarbures, des solvants et des métaux lourds qui contaminent les nappes et les écosystèmes aquatiques. Lorsque la pluie percole les dépôts de boues d'hydrocarbures, ces métaux se solubilisent et contaminent les eaux souterraines.

3. Pollution des Sols :

Cette pollution est due à l'enfouissement des déchets, notamment pétroliers et toxiques, altérant leur structure et leur fertilité et l'infiltration de substances polluantes dans les sols cultivables compromet la production agricole et propage des toxines dans l'environnement. Il est à souligner que 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.

- Évaporation : Les composés volatils peuvent être libérés dans l'air, L'élimination par combustion incontrôlée pollue l'atmosphère en libérant des métaux lourds [11].
- Dissolution : Infiltration d'hydrocarbures solubles dans les nappes phréatiques.
- Sédimentation : formant des agrégats difficilement biodégradables.
- Dégradation microbienne : Bien que certains composés soient biodégradables, leur dégradation peut être lente et dépendre des conditions environnementales.
- Les huiles usées ne sont pas biodégradables.

C) Autres risques potentiels

- Risque d'incendie : la présence de produits inflammables dans la boue peut entraîner des incendies.
- Problèmes de propreté : la gestion des zones de travail peut être entravée par des accidents.
- Détérioration des équipements : l'utilisation de boues peut nuire à la durabilité des équipements.

I.10 Normes de rejets

❖ Normes internationales

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.5) et selon l'OMS dans le tableau.

Tableau I.5 : Valeurs limites des paramètres de rejets des effluents liquides Industriels selon la norme Algérienne [20].

Paramètre	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeurs limites
Température	°C	30	30
pH	-	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5
MES	mg. L ⁻¹	35	40
Azote kjeldahl	mg. L-1	30	40
Phosphore total	mg. L-1	10	15
DCO	mg. L-1	120	130
DBO5	mg. L-1	35	40
Aluminium	mg. L-1	3	5
Substance toxique Bioaccumulables	mg. L-1	0,005	0,01
Cyanure	mg. L-1	0,1	0,15
Fluore et composes	mg. L-1	15	20
Indice de phénol	mg. L-1	0,3	0,5
Hydrocarbure totaux	mg. L-1	10	15
Huiles et graisses	mg. L-1	20	30

Synthèse bibliographique

Cadmium	mg. L-1	0,2	0,25
Cuivre total	mg. L-1	0,5	1
Mercure totale	mg. 1L-1	0,01	0,05
Plomb total	mg. L-1	0,5	0,75
Chrome total	mg. L-1	0,5	0,75
Etain total	mg. L-1	2	2,5
Manganèse	mg. L-1	1	1,5
Nickel total	mg. L-1	0,5	0,75
Zinc total	mg. L-1	3	5
Fer	mg. L-1	3	5
Composé organique	mg. L-1	5	7
Chlorer			

Tableau I.6 : Normes des rejets industriels selon l’OMS [21].

Caractéristiques	Normes
Ph	6,5 – 9,5
DBO5 (mg. L ⁻¹)	< 30 mg. L-1
DCO (mg. L ⁻¹)	< 90 mg. L-1
MES (mg. L ⁻¹)	< 20 mg. L-1
NH4 (mg. L ⁻¹)	< 0,5 mg. L-1
NO2 (mg. L ⁻¹)	1 mg. L-1
NO3 (mg. L ⁻¹)	< 1 mg. L-1

I.11 Conclusion

Ce chapitre a repris des définitions concernant les rejets pétroliers issus des industries de raffinage et des différentes activités de Naftal. Les paramètres qui influencent ces rejets à savoir : les hydrocarbures totaux, les métaux lourds, la demande chimique en oxygène, le pH,...etc., ont été abordés dans ce chapitre. Les impacts de ces rejets sur la santé humaine et sur l’environnement. En outre, les normes en vigueur concernant ces rejets ont été présentées dans ce chapitre.

C HAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1 Introduction

Ce chapitre consiste à présenter la démarche suivie pour déterminer les caractéristiques chimiques, physico-chimiques, physiques de deux boues sédimentaires issues des bacs de stockage carburants de Naftal, à savoir : une boue prélevée du centre carburant Chiffa 1098, Blida et un mélange de deux boues prélevées du centre carburant Naftal CBR 16A d'El Harrach et du centre carburant Chiffa 1098, Blida. Cette caractérisation a été réalisée via différentes techniques d'analyses à savoir : la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique, l'analyse élémentaire,...etc. En outre, une description détaillée concernant la préparation de la boue et le procédé de tamisage est donnée dans ce chapitre.

Cette étude s'est avérée nécessaire pour l'évaluation des voies de valorisation énergétiques des rejets issus des activités de Naftal.

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

II.1 Site de prélèvement des échantillons

Le centre carburants NAFTAL de Chiffa jouit d'un emplacement géographique stratégique qui lui permet d'approvisionner en carburants plusieurs wilayas, telles que : Blida, Tipaza, Médéa, Chlef, Djelfa et Ain Oussara. Au niveau du laboratoire de NAFTAL Chiffa, deux types de produits pétroliers sont analysés à savoir : les essences (super et normale) et le gas-oil. Le centre dispose d'une capacité de stockage totale de 33 720 m³ et il est ravitaillé par un pipeline de 10 pouces le reliant à la raffinerie d'Alger [19].

Le site comprend diverses infrastructures essentielles, parmi lesquelles, 10 réservoirs de stockage répartis en 8 bacs qui datent de l'époque coloniale et 2 plus récents, mis en service en 1984. Le centre est également équipé de deux pomperies carburants, d'une gare de racleur, de quatre postes de chargement pour camions-citernes (24 bras de chargement) et de deux postes de chargement pour wagons-citernes (8 bras) (Figure II.1).

Afin d'assurer la sécurité du centre, il est doté d'une salle pomperie incendie, d'un transformateur électrique de 1 000 kVA, d'un forage avec château d'eau, d'un réseau d'eau et d'un réseau émulsifiant, ainsi qu'une réserve d'eau de 1 200 m³.

Le site comprend également un bâtiment technique avec une salle de contrôle, un laboratoire, une fosse de décantation pour récupérer les produits rejetés et une flotte de camions de distribution. La salle de contrôle, considérée comme le « cerveau du site », supervise toutes les opérations de pompage, de stockage et de livraison (remplissage des camions). Enfin, le magasin sert d'espace de stockage pour les échantillons de produits analysés.

Ces installations modernes et bien organisées permettent au centre de NAFTAL Chiffa de jouer un rôle clé dans la distribution et le contrôle des carburants à l'échelle régionale.



Figure II. 1 : Stockage et distribution des produits de Naftal.

II.2 .1 Matière première et préparation de l'échantillon

La matière première utilisée dans ce travail est une boue sédimentaire récupérée au fond des cuves de stockage de carburants du site NAFTAL carburant Chiffa 1098, Blida. Ces boues

Sont pâteuses, de couleur noire à marron foncé, dégagent une odeur forte en hydrocarbures, et de charge organique élevée. Elles contiennent des résidus de différents types de carburants : essence, gasoil, lubrifiants usagés. Ces boues se sont accumulées dans les réservoirs de stockage au cours du temps suite à la décantation de particules solides, et de résidus provenant des opérations de stockage et de manutention des hydrocarbures, de nettoyage des cuves, de produits de corrosion des parois métalliques et d'autres composés provenant de la raffinerie. Le prélèvement de la boue est réalisé lors des cycles d'entretien des cuves de stockage des boues ce qui nécessite leurs mises hors service (Figure II.2). Il est à souligner que durant cette opération, les cuves sont ventilées afin d'éliminer les fractions volatiles présentes dans la cuve. Afin d'assurer un prélèvement représentatif de la cuve, les prélèvements des échantillons ont été réalisés selon trois points de la cuve à savoir : le centre, les parois, et le fond. Il est à noter que le temps de stockage dans la cuve varie selon l'activité du site, et peut atteindre plusieurs mois. Lorsque la cuve atteint le trop plein, les boues sont soit transférées dans une fosse de stockage secondaire, soit évacuées vers des installations spécialisées pour leur traitement. Ces cuves de stockage jouent un rôle essentiel pour éviter que les polluants ne soient relâchés directement dans l'environnement.



Figure II. 2: Bac de stockage des boues.

II.2.2 Opération de séchage de la boue

La déshydratation de la boue consiste à mettre en contact la matière première avec une source de chaleur, cette dernière permet de libérer l'eau contenue dans la matière première par évaporation. Il est à souligner que durant l'opération de séchage et sous l'effet de gradient de concentration, l'eau diffuse jusqu'à la surface de la matière première sous forme liquide et/ou sous forme vapeur. La boue brute a été mise dans une étuve de marque Memmert à une température de 70°C pendant au moins une semaine, puis elle a été conservée dans des boîtes en plastiques à l'abri de la lumière pour une utilisation ultérieure (Figure II.3).



Figure II.3: Matière première : a. Avant séchage, b. après séchage.

II.2 .3 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 d'hydrocarbures

S'effectue grâce à la vibration du tamiseur qui permet la descente des particules de la boue d'hydrocarbures 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.4 mettre). Les particules solides de taille 500 à 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.4 : Tamiseur automatique de marque CISA modèle BA-200N.

II.3 Caractéristiques des rejets issus de l'activité de Naftal

II.3.1 Paramètres physico-chimiques

II.3 .1 .1 Mesure du pH et de la conductivité

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 de marque MP521. Quant à la conductivité, elle mesure 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 avec le même multi paramètres (Figure II.5).



Figure II.5 : Multi paramètres pour la mesure du pH et de la conductivité.

II.2 .1 .2 Masse volumique

C'est la mesure de la masse par rapport au volume, elle s'exprime en « g/cm³ ». Cette propriété est utilisée par l'industrie pétrolière pour distinguer les hydrocarbures légers des lourds. Elle est influencée par la température [14].

$$\rho = \frac{ms - mv}{me - mv} \quad (1)$$

Avec :

ρ : Masse volumique

ms : Masse de solide (g).

mv : Masse du récipient vide (g).

me : Masse de l'eau (g).

II.3 Méthodes d'analyse élémentaire et thermique de la boue

II.3.1 Analyse élémentaire CHNSO

L'analyse élémentaire CHNSO, aussi appelée analyse élémentaire organique ou microanalyse, est une technique d'analyse qui permet de déterminer les proportions de carbone "C", d'hydrogène "H", d'azote "N", de soufre "S" et d'oxygène "O" présents dans un échantillon. Cette technique fiable et permet d'évaluer la pureté et la composition

Chimique de l'échantillon. Elle est utilisée sur plusieurs types d'échantillons, des substances solides, liquides, volatiles et visqueuses. Elle permet aussi de déterminer la structure moléculaire de la substance prélevée et la caractérisation chimique des composés organiques [15].

II.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température sous une atmosphère contrôlée. Cette analyse est réalisée à l'aide d'une balance de précision placée dans un four à température programmée pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. Cette technique permet d'identifier les différentes étapes de décomposition de la matière première. Le comportement thermique de la boue d'hydrocarbures a été étudié par thermogravimétrie à l'aide de l'équipement Q600 SDT (TA Instruments, USA). Environ 30 mg de chaque échantillon, a été chauffé de la température de 10 à 900°C à une cadence de 10°C par minute sous une atmosphère azotée.

II.4 Analyses par spectroscopie ou diffraction

II.4.1 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

L'analyse XRF a été réalisée en utilisant un spectromètre de fluorescence X de marque type WDXRF, opérant à une tension de 50 kV, un courant de 40 mA et un faisceau ayant un diamètre de 100 μm . Les spectres XRF ont été obtenus à partir de la surface des boues d'hydrocarbures avec un pas de 10 μm dans un environnement sous vide. Les cartes élémentaires 2D générées à partir des spectres ont permis de visualiser la distribution des éléments, chaque couleur représente un élément spécifique et sa concentration, les zones en arrière-plan indiquent l'absence d'élément ou la présence de régions vides [16].

II.4.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres ont été enregistrés en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) à l'aide d'un appareil FT/IR-4X, équipé d'une platine ATR avec cristal de diamant à réflexion unique. Les mesures ont été réalisées dans une plage de 400 à 4000 cm^{-1} , avec 32 scans et une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse précise les différentes liaisons chimiques détectées dans les échantillons [16].

II.4.3 Diffraction de rayons X (DRX)

Un diffractomètre à rayons X (SmartLab, Rigaku Corp., Japon) a été utilisé pour analyser les propriétés cristallines des boues. Le rayonnement Cu K α , d'une longueur d'ondes de 1,5444 Å, a été généré par une anode fonctionnant à 40 kV et 50 mA. Les balayages angulaires ont couvert une plage de 3° à 90°, avec des pas de 0,01°. Le système de mesure est équipé d'un goniomètre vertical θ -2 θ en configuration Bragg Brentano, avec un détecteur à scintillation. Selon la loi de Bragg, la diffraction se manifeste lorsque la différence de trajet entre deux rayons diffractés correspond à un multiple entier de la longueur d'ondes :

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda \quad (2)$$

Où λ représente la longueur d'ondes, θ désigne l'angle de diffraction, d la distance réticulaire, et n l'ordre de diffraction. L'analyse des pics diffractés a permis de calculer le rapport cristallin et détermine la proportion de la structure cristalline par rapport à l'amorphe.

II.4.4 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les morphologies de boues préparées ont été observées par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie dispersive d'énergie à l'aide d'un appareil Thermo Fisher scientific de modèle Axia Chemi SEM. Avant les prises d'imageries, les échantillons ont subi directement dans l'appareil, l'analyse a été effectuée à une tension d'accélération de 3.0 kV.

II.4.5 Dosage de la matière organique

La matière minérale (MM) de la boue qui peut être récupérée une fois que la matière organique a été totalement extraite. Elle est déterminée par calcination de l'échantillon dans un four à une température de 550°C pendant 3 heures jusqu'à l'obtention d'une couleur grise, claire ou blanchâtre. Ensuite, le creuset est refroidi dans un dessiccateur pendant une heure avant d'effectuer la pesée de la MM (Figures II.6-II.7). Le pourcentage de la matière organique est déterminé selon l'équation suivante :

$$MO\% = \frac{M_1 - M_2}{PE} \times 100 \quad (3)$$

Soit :

MO% : matière organique.

M_1 : masse de creuset avec prise d'essai, g.

M_2 : masse de creuset contenant les cendres, g.

PE : masse de la prise d'essai, g.

La teneur en cendres (C_d), exprimée en %, et elle est calculée comme suit :

$$C_d\% = 100\% - MO\% \quad (4)$$



Figure II.6: Avant calcination.



Figure II.7: Après calcination.

II.4.6 Teneur en eau ou humidité

La teneur en eau, exprimée en fraction massique, est déterminée selon la norme NF X 31-102, qui détermine l'humidité résiduelle des échantillons préparés. Un échantillon de boue brute de masse connue est séché dans une étuve de marque Memmert à une température de 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante de la boue (Figure II.8). La différence entre la masse de la boue avant et après l'opération de séchage représente la masse d'eau contenue dans la boue.

La teneur en eau est alors calculée comme suit :

$$Hu \% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (5)$$

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).

$$\text{Matière sèche (\%)} = 100 - Hu\% \quad (6)$$



Figure II.8: Dessiccateur.

II.4.7 Granulométrie par diffraction laser

La granulométrie par diffraction laser permet de déterminer la taille de particules présentes dans un échantillon solide ou liquide. Elle permet d'identifier les différentes fractions granulométriques, c'est-à-dire, la distribution des classes de particules dans les boues, comme le sable, l'argile qui diffractent la lumière laser afin d'établir la texture globale du matériau étudié. Cette caractérisation a été réalisée au laboratoire à l'aide d'un granulomètre laser de marque

Malvern Mastersizer.

Un échantillon de boue est traversé par un faisceau laser, et la lumière diffractée par les particules est recueillie selon un angle qui varie en fonction de leur taille : les particules fines provoquent une diffraction de la lumière à des angles importants, tandis que, les particules plus grandes la diffractent à des angles plus petits. L'intensité de cette lumière diffractée est mesurée puis analysée par un logiciel pour calculer la distribution granulométrique.

II.4.8 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La détermination de la DCO consiste en la mesure de l'oxygène équivalent à la qualité de la matière organique oxydable par le bichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, dans une solution d'acide sulfurique à 50%. Un composé à base d'argent est ajouté comme catalyseur. Un composé mercurique est ajouté pour réduire l'interférence due à l'oxydation des ions chloriques par bichromate. L'oxydation s'effectue en une température de 148 °C pendant deux heures. La lecture a été réalisée via un colorimètre de marque DRB 200 (Figure II.9).



Figure II.9: Colorimètre de marque DRB 200 pour la mesure de la DCO.

II.4.9 Hydrocarbures totaux (ISO 9377)

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 florisisil 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.

II.4.10 Métaux lourds (Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES)

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.

II.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté la démarche expérimentale suivie pour caractériser les boues prélevées du site de Blida, leur mélange avec un échantillon prélevé du site El Harrach (BBM). Les opérations de prélèvement, de séchage et de tamisage, et les mesures physico-chimiques ont été décrites dans ce chapitre.

Cette caractérisation a été réalisée via différentes techniques d'analyses à savoir : la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique, l'analyse élémentaire,...etc., afin de déterminer la composition organique et minérale, ainsi que la morphologie des boues sélectionnées.

En outre, les protocoles de mesure des hydrocarbures totaux et de métaux lourds ont été décrits dans ce chapitre.

C HAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats des analyses relatives à la détermination de la composition élémentaire, chimique, structurale et morphologique de deux boues de fonds de stockage des hydrocarbures, l'une prélevée du site Chiffa de Blida, et un mélange de boues prélevées du site de Blida et du site d'El-Harrach. Cette caractérisation va permettre à l'entreprise Naftal de bien gérer ses déchets, notamment, ceux issus des activités de nettoyages périodiques de ses bacs de stockage. Une comparaison avec certains travaux antérieurs ainsi que les normes en vigueur sera discutée dans ce chapitre. Globalement, ce travail peut apporter une contribution concrète à Naftal en lui permettant de réduire les impacts environnementaux dans une stratégie globale d'économie circulaire.

III.2 Caractéristiques des rejets issus des activités de Naftal

III.2.1 Paramètres physico-chimiques

III.2.1.1 Caractéristiques des boues

Les résultats de la caractérisation physico-chimique des boues de fonds de stockage des hydrocarbures, l'une prélevée du site Chiffa de Blida (BB), et un mélange de boues prélevées du site de Blida et du site d'El-Harrach (BBM) sont représentés sur le tableau III.1.

Nous remarquons que les boues d'hydrocarbures récupérées des fonds de bacs du site de Blida et d'El-Harrach sont constituées de particules solides appartenant à la classe de particules comprises entre 500 et 800 μm et de masse volumique pratiquement identique pour les deux boues, elle est de 1517 et de 1540 kg/m^3 , respectivement. Ces masses volumiques sont supérieures à celles de l'eau ce qui indique clairement la présence de particules solides et des fractions en hydrocarbures lourds. Nous remarquons aussi que le pH de BB est de 7,26 et de BBM est de 7,62, elles sont neutres à alcalines et ayant des taux d'humidité de 11,76 et de 7%, respectivement. Ces valeurs restent supérieures à celles obtenues par (Boualjoul et Bouyahia., 2020) qui ont obtenu un taux d'humidité moyen de 3,92%, cette différence est due aux boues prélevées de bacs de stockage du gasoil dans cette étude alors que ces auteurs ont utilisé des bacs de stockage des essences. De plus, les fractions légères contenues dans les boues vont s'évaporer lors de l'opération de séchage. Elles restent conformes aux normes de rejets des effluents industriels (Décret exécutif n° 06-141, 2006). En outre, la conductivité de BB et de BBM est de 0,33 et de 0,66 mS, respectivement. Ce qui signifie que BBM est plus conductrice par comparaison à BB, en raison de présence de plus d'ions dissous et de métaux dans la BBM par comparaison à BB.

Tableau III.1 : Caractéristiques physico-chimiques des boues BB et BBM.

Caractéristiques	Boue BB	Boues BBM
ρ (kg/m ³)	1517	1540
pH	7,26	7,62
Conductivité (mS)	0,33	0,66
Taux d'humidité (%)	11,76	7,00
d(μm)	500-800	500-800

III.2.1.2 Taux d'humidité

Les boues pétrolières sont généralement des émulsions de type eau dans l'huile composées principalement d'hydrocarbures, de sédiments et d'eau qui joue un rôle primordial (Hu et al. 2013). L'eau est un composant majeur des boues d'huile, elle peut affecter leur manipulation, leur traitement et leur élimination. Des techniques de séparation appropriées sont essentielles pour récupérer l'huile utilisable et garantir une élimination de l'eau et des solides sans danger pour l'environnement. C'est pourquoi, le séchage est une opération unitaire qui permet d'éliminer l'eau par évaporation et de modifier la structure de la boue en augmentant sa porosité. Notons que l'apparition d'une structure poreuse favorise les procédés de prétraitements.

La Figure III.1 illustre l'effet du type de boue sur la variation de la teneur en humidité des boues d'hydrocarbures lors de l'opération de séchage. Nous remarquons que pour les boues sélectionnées, le taux d'humidité diminue lors du séchage des boues qui est passé de 9.30% à 0.05% pour la boue BB et de 3.61% à 0.09% pour la boue BBM, et ce après 200 min de séchage. Au départ, la phase de séchage est assez rapide, elle permet la mise en température de la boue, ensuite, la température reste constante due à l'évaporation de l'eau contenue dans la boue. Cette diminution de la teneur en humidité est similaire à celle obtenue lors des procédés de séchage des particules de sol (Baghdadi. 2024). En outre, la teneur en humidité poursuit sa diminution pour atteindre la fraction de 0.05% (BB) et de 0.09% (BBM), puis elle se stabilise après 200 min de séchage. Cette phase concerne le transport de l'eau qui est à l'état gazeux au sein de la boue qui est contrôlé par le phénomène de diffusion dans les pores de la poudre solide [17], ceci conduit à la diminution de la vitesse de séchage des particules solides, et par conséquent, la teneur en eau. A la fin de l'opération de séchage, les particules solides renferment une faible teneur en humidité résiduelle qui est de l'ordre de 0.05% pour la boue BB et 0.09 pour la boue BBM. Globalement, le séchage de la boue dépend de la composition utilisée, de sa porosité, de l'humidité contenue dans la boue.

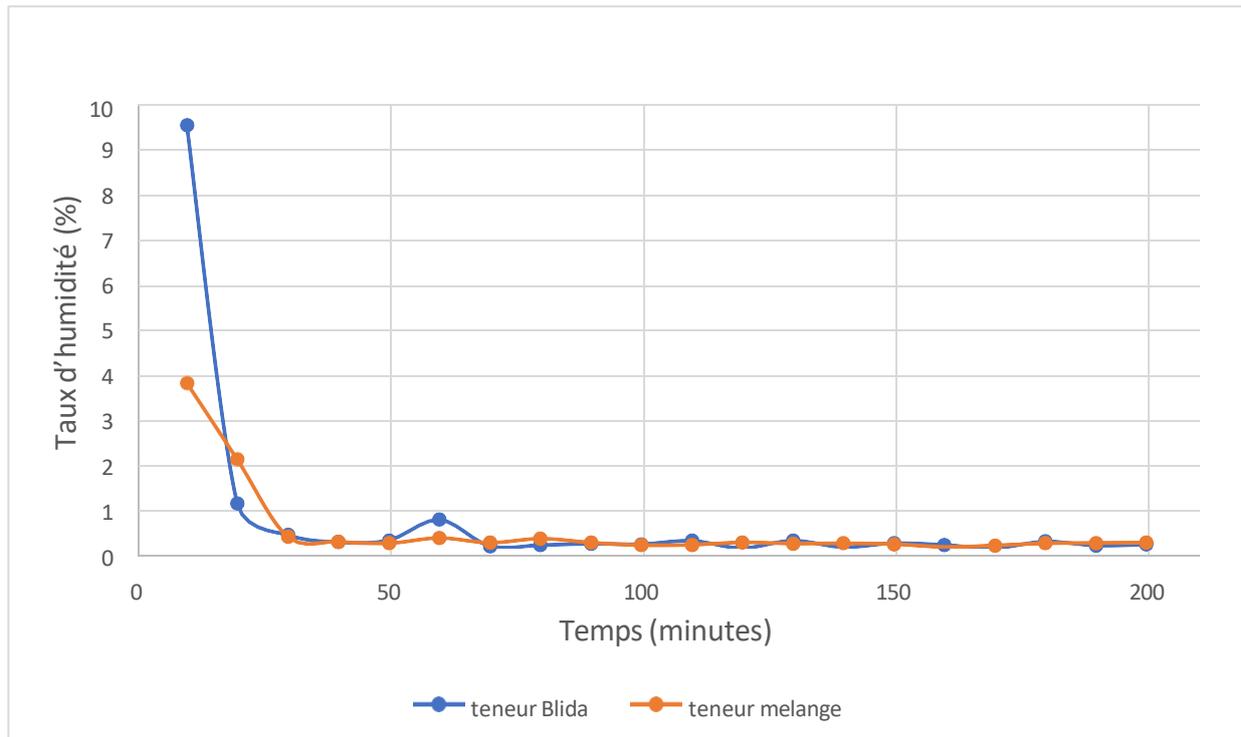


Figure III.1 : Evolution temporelle du taux d'humidité des boues BB et BBM.

III.2.2 Analyse élémentaire CHNSO

L'analyse élémentaire CHNSO des deux échantillons BB et BBM est récapitulée dans le tableau III.2. Cette analyse élémentaire révèle une composition en différents éléments à savoir : C,H, N, S, O. Nous remarquons une forte teneur en carbone et en oxygène pour les deux boues, les valeurs obtenues sont de 17,444 % et de 9,518%, respectivement, pour la boue BBM, alors qu'elles sont de 9,477% et de 9,612%, respectivement pour la boue BB. La boue BBM comporte plus de carbone par comparaison à la boue BB et qui reste inférieure au standard dont la teneur est de 72,559%. Outre le carbone, elle contient plus d'azote et de soufre par comparaison à la boue BB, les proportions obtenues sont de 0,131% et de % 0,18%, respectivement par rapport à 0,023% et de 0,077%, respectivement. Les proportions obtenues restent inférieures à celles du standard. En somme, les deux boues sont riches en composés élémentaires d'hydrogène et d'oxygène avec des proportions moindres pour la boue BB, ce qui révèle la présence de diverses molécules organiques contenant des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans la boue, il peut y avoir des composés comme, l'eau, les phénols, les acides gras, des hydrocarbures oxygénés,...etc., qui contribuent à la composition globale des deux boues.

Tableau III.2 : Composition élémentaires des boues BB et BBM.

Echantillon	Poids (mg)	Nitrogène (%)	Carbone (%)	Hydrogène (%)	Soufre (%)	Poids (mg)	Oxgène (%)
Standard	2,586	6,489	72,559	6,110	7,400	2,554	26,670
BB	2,540	0,023	9,477	1,729	0,077	2,540	9,612
BBM	2,583	0,131	17,444	2,664	0,188	2,574	9,518

III.2.1 Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygènes des boues de carburants caractérise la présence de la matière organique dans les boues de carburants. Les résultats obtenus pour l'échantillon de boue BB et BBM sont récapitulés dans le tableau III.3. Il ressort que la charge organique pour les deux boues est élevée, elle est de 472 mg d'O₂/L pour la boue BBM et de 377 mg d'O₂/L pour la boue BB. Ces valeurs sont largement supérieures aux normes de rejets industriels selon le décret N° 06-141. Globalement, ces rejets indiquent une forte pollution organique, ce qui nécessite un prétraitement spécifique avant leur valorisation ultérieure.

Tableau III.3 : DCO des boues d'hydrocarbures.

Échantillon	DCO (mg O ₂ /L)
BB	377 mg/L
BBM	472 mg/L

III.3 Analyses par spectroscopie ou diffraction

III.3.1 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)

L'analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) a permis de cartographier la répartition des éléments chimiques au sein des boues d'hydrocarbures, offrant ainsi une vue détaillée de leur composition élémentaire. Les résultats sont présentés dans les tableaux III.4 et III.5. Il ressort que la boue BB contient un excès d'oxyde de fer (III), la fraction obtenue est de 86,9% et du dioxyde de silicium à un niveau de 8,57%, la présence de Fe₂O₃ dans les boues de

D'hydrocarbures pendant le stockage peut être due à la rouille ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$) des bacs de stockage, des canalisations ou des équipements, de traitement des métaux. Il est à noter que la présence de particules de silice qui peuvent se déposer et former des couches dures au fond des bacs, ce qui complique l'extraction des hydrocarbures. Ces valeurs restent supérieures aux normes Algériennes.

Par ailleurs, la boue BBM renferme du Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , K_2O , Pb à des proportions de 60,9%, 20,4% ; 1,95%, 1,25%, 0,324%, 0,559%, respectivement. Le dioxyde de silicium est utilisé comme une charge inerte dans les boues de carburants, ils peuvent former des composés silicatés avec d'autres oxydes, comme le CaO et le K_2O . De plus, il peut se lier aux métaux lourds, comme le plomb. Quant à l'oxyde d'aluminium, Al_2O_3 , il peut réduire la volatilité des alcalis (K_2O), et par conséquent, la corrosion. Globalement, la boue BBM est plus toxique par comparaison à la boue BB, Naftal doit mettre un système de traitement des boues sur site.

Tableau III.4 : Analyse XRF pour l'échantillon BB.

Composé	Résultat	Unité	Det. Limite	El. line	Intensité	w/o normal
Al_2O_3	1.25	mass%	0.02381	Al-KA	0.1603	0.8338
SiO_2	8.57	mass%	0.12025	Si-KA	2.0906	5.7388
S	0.376	mass%	0.00689	S -KA	0.6147	0.2520
K_2O	0.324	mass%	0.02610	K -KA	0.5380	0.2172
CaO	1.95	mass%	0.02308	Ca-KA	4.7571	1.3069
MnO	0.672	mass%	0.02070	Mn-KA	1.1842	0.4498
Fe_2O_3	86.9	mass%	0.07695	Fe-KA	174.9248	58.1671

Tableau III.5 Analyse XRF pour l'échantillon BBM.

Composé	Résultat	Unité	Det. Limite	El. line	Intensité	w/o normal
Al_2O_3	5.72	mass%	0.02772	Al-KA	0.7999	3.6208
SiO_2	20.4	mass%	0.11525	Si-KA	4.5439	12.8837
P_2O_5	0.161	mass%	0.03418	P -KA	0.0768	0.1017
S	0.713	mass%	0.00722	S -KA	1.0844	0.4512
Cl	0.0669	mass%	0.00714	Cl-KA	0.1834	0.0423

III.3.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Afin de déterminer les différentes liaisons chimiques dans les boues BB et BBM, l'analyse IR-TF a été réalisée et les spectres obtenus sont données sur la figure III.2. Il ressort que les caractéristiques spectrales des deux boues sont quasiment similaires et présentent des compositions complexes. Nous remarquons des bandes d'absorption caractéristiques de composés organiques contenant des groupements fonctionnels, C=O vers 1700 cm^{-1} et groupements aliphatiques, C-H aliphatiques entre 2850 et 2960 cm^{-1} et une large bande O-H/N-H à une longueur d'ondes de 3300 cm^{-1} . La région des empreintes digitales entre 500 et 1500 cm^{-1} , montre des vibrations complexes des liaisons C-O, C-C et éventuellement C-Cl. En outre, la boue BBM combine ces caractéristiques avec d'autres groupements fonctionnels, notamment, les composés inorganiques, ce qui confirme la complexité et l'hétérogénéité de la boue BBM, de son niveau de pollution.

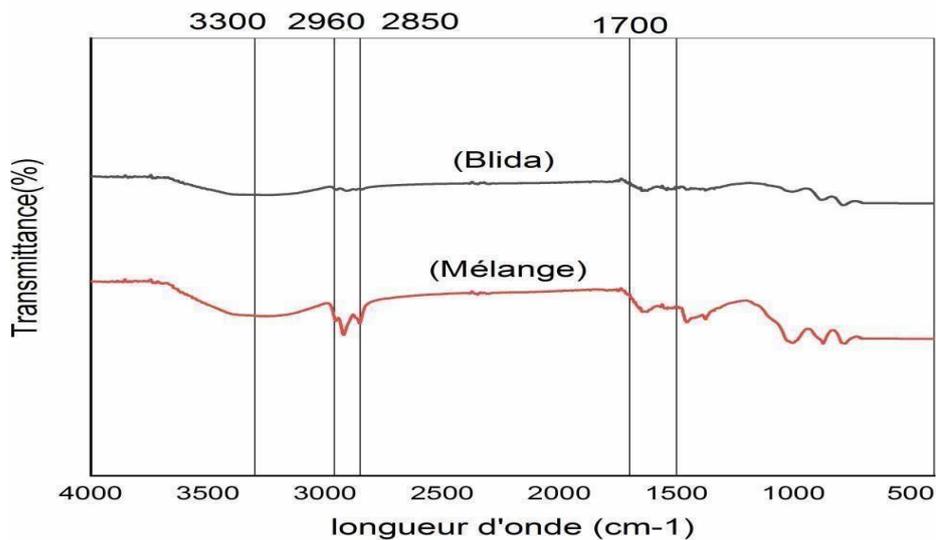


Figure III.2: Spectre FTIR des boues BB et BBM.

III.3.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de rayons X permettent d'examiner les caractéristiques cristallographiques des boues de carburants. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure III.3. L'axe horizontal représente l'angle de diffraction (2θ) en degrés, avec des valeurs allant de 20° à 80° et les pics de diffraction apparaissent à des angles spécifiques, correspondant aux plans cristallins des deux 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 les boues BB ont des structures cristallines et l'absence des pics larges suggère que les boues ne sont pas majoritairement amorphes. Quant à la boue BBM, il apparaît plusieurs pics à 20° et 80°

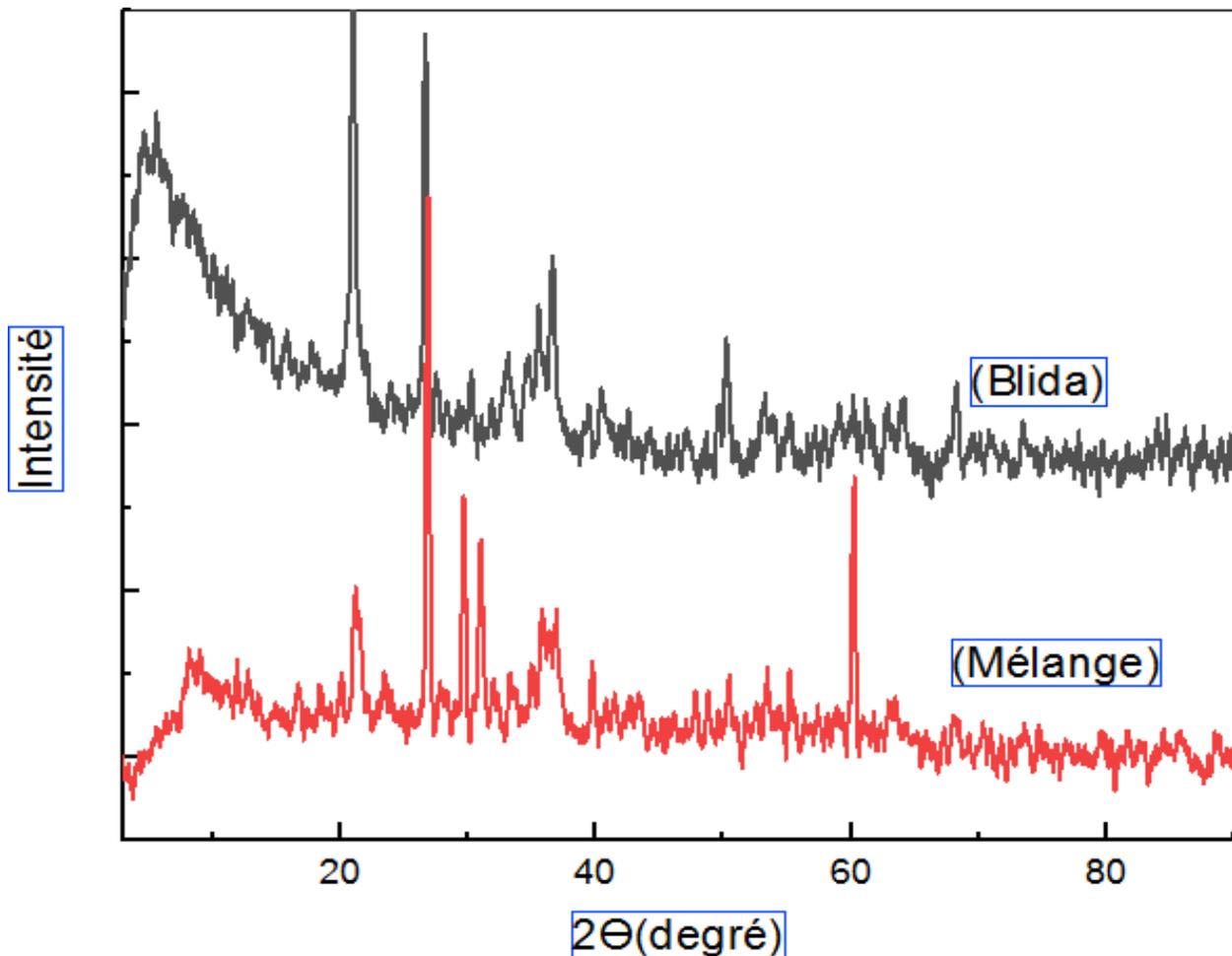


Figure III.3 : Diffractogrammes de rayons X des boues BB et BBM.

III.3.4 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La morphologie et la taille des particules des boues BB et BBM ont été analysées à l'aide des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), et sont présentées sur la figure III.4.

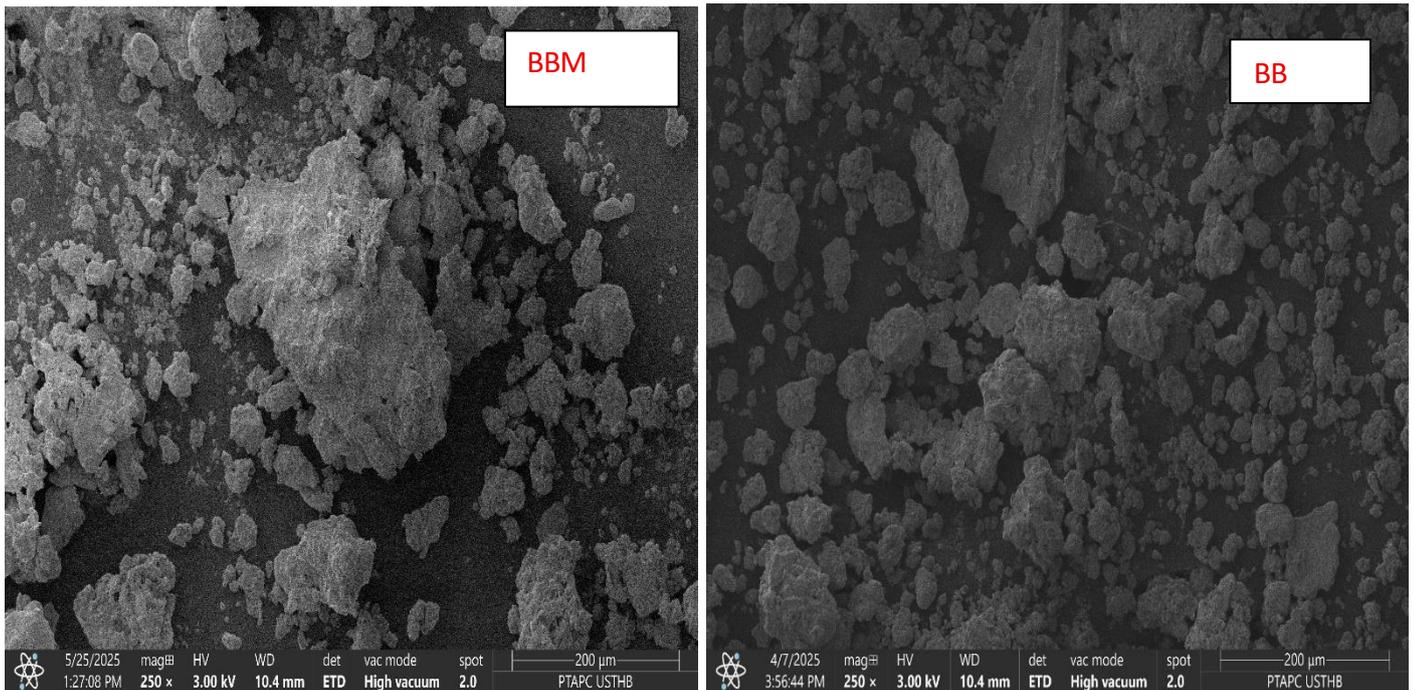


Figure III.4 : Images MEB des boues BB et BBM.

Nous remarquons que la morphologie des particules des deux boues BB et BBM est anguleuse à sub-anguleuse. Certains grains semblent avoir des bords irréguliers, suggérant un processus de cassure mécanique ou une origine détritique. D'autres particules montrent des surfaces plus lisses, potentiellement issues d'un processus chimique ou d'altération. Les grains varient fortement en taille, il existe aussi des particules fines mais aussi des fragments plus grossiers. Cette hétérogénéité signifie que les boues sont des mélanges complexes de matériaux, stockés dans des conditions particulières. Certaines particules semblent présenter une surface poreuse ou rugueuse, ce qui pourrait être le signe d'une altération ou d'un environnement de dépôt agressif. D'autres grains sont plus compacts et denses, ce qui pourrait être lié à une origine minérale résistante.

III.4 Méthodes d'analyse thermique

III.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'étude du comportement thermique des boues a été réalisée par le biais d'une analyse thermogravimétrique sous une atmosphère contrôlée. Les courbes ATG sont présentées sur les figures III.5-III.6. Nous remarquons une dégradation thermique des boues durant l'opération de calcination qui se produit selon trois étapes. La première étape concerne la décomposition de la boue BB qui se produit entre 50 et 100 °C, et entre 70 et 120 °C, pour l'échantillon BBM. Ceci est due à l'évaporation de l'eau contenue dans les boues, qui est plus importante dans l'échantillon BBM, c'est pourquoi les températures sont plus élevées. La deuxième étape concerne la perte de masse qui se produit à des températures plus élevées entre 150 et 400 °C pour BB et entre 200 et 400°C pour BBM, qui correspond à 5% et 20 %, respectivement. Cette perte peut être liée à la déshydroxylation des métaux contenus dans les boues. La dernière étape survient à des températures supérieures à 400°C et ce pour les deux échantillons, elle correspond à 10 % et 5 %, respectivement. Et est due à la décomposition des carbonates ou aux transformations structurales profondes des matériaux contenus dans les boues. Ces résultats sont en accord à ceux obtenus par (Crelier et Dweck., 2009) qui ont obtenu une perte en masse d'une boue d'hydrocarbures de 30,12%.

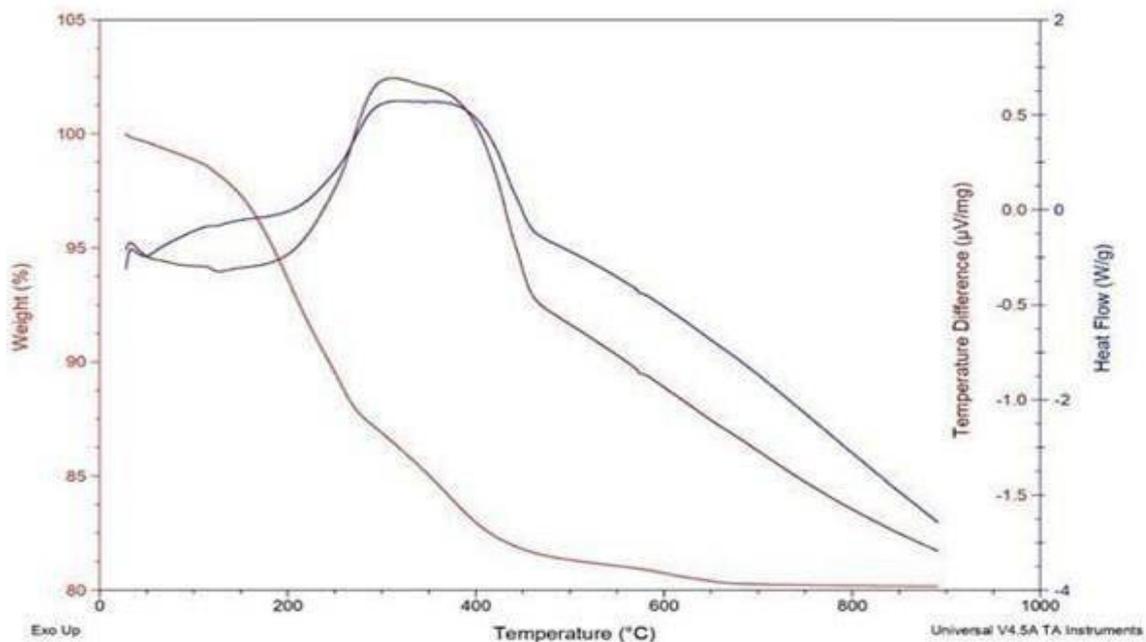


Figure III.5: Thermogramme ATG de l'échantillon BB.

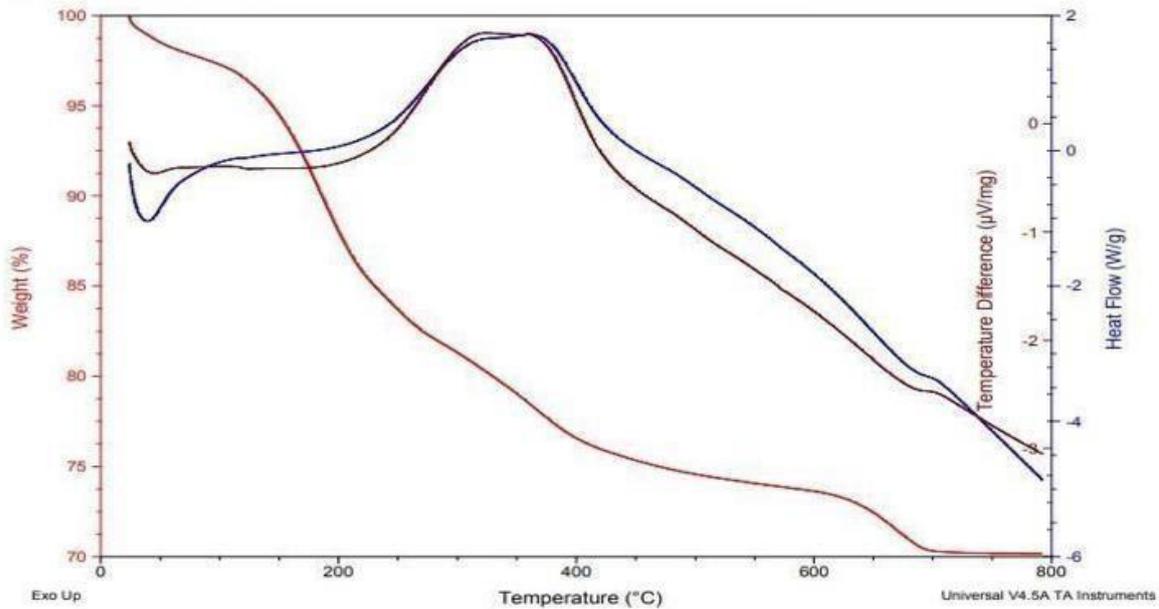


Figure III.6: Thermogramme ATG de l'échantillon BBM.

III.4.2 Métaux lourds et hydrocarbures totaux

La teneur en eau dans les boues de carburants est un paramètre critique qui affecte sa manipulation, son traitement et son élimination. Quant aux métaux, leur présence constitue une indication importante qui mesure le degré de toxicité et de pollution environnementale. Par conséquent, la teneur en métaux lourds des boues huileuses a été déterminée afin de les détecter et de les comparer aux normes. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.6. Il ressort que la concentration des métaux dans la boue BB est donnée par ordre décroissant Zn (1,403 mg/L) >Pb (0,638 mg/L)>Ni (0,326 mg/L) >Mn (0,08 mg/L) >Fe(< 1mg/L) >Cu (0,07 mg/L) >Cr (<1 mg/L) >Cd(0,075 mg/L), ces concentrations restent supérieures à celles obtenues pour la boue BBM. 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 de la boue BB où la concentration dépasse la norme, elle est de 0,638 mg/L, ce qui peut causer une sérieuse pollution de l'environnement. En effet, la présence de ces métaux dans le sol réduira la concentration des bactéries, et par conséquent, leur capacité d'autoréparation et d'autorégulation, ce qui affectera la qualité des produits agricoles et mettra en danger la croissance saine des plantes, des animaux et la santé de l'homme. De plus, la présence des métaux lourds dans l'eau risque de s'infiltrer dans la nappe phréatique, ce qui fera de la DCO, un autre indicateur de pollution qui dépassera probablement la limite fixée par la réglementation. Globalement, la boue BB est plombée.

Par ailleurs, les résultats de l'indice des hydrocarbures totaux pour les boues BB et BBM, sont de 40,107 mg/L, et de 22,52 mg/L, respectivement, ces valeurs sont supérieures à la valeur limite 10 mg/L fixée par le décret 06-141. Cette non-conformité indique une pollution significative des boues par les hydrocarbures nécessitant des mesures urgentes, telles que l'identification des sources de contamination, mise en place des procédés de prétraitements, et de surveillance renforcée pour éviter des impacts environnementaux.

Tableau III.6 : Métaux lourds et hydrocarbures totaux pour les boues BB et BBM.

Élément	Limite	BB	BBM
Cd	0.2	0.075	0.064
Cr	0.5	<1	<1
Cu	0.5	0.078	0.063
Fe	3	<1	<1
Mn	1	0.08	0.27
Ni	0.5	0.326	0.179
Pb	0.5	0.638	0.126
Zn	3	1.403	0.822
HCT	10	40.107	22.52

III.3.1 Matières En Suspension (MES)

Les Matières en Suspension (MES) représentent les particules solides insolubles présentes dans l'eau ou dans l'effluent. Elles constituent un indicateur clé de la qualité de l'eau et de la pollution, les résultats obtenus pour l'échantillon de boue BB et BBM sont récapitulés dans le tableau III.7. Il ressort que les concentrations des MES sont élevées, elles sont de 96,4 mg/L pour la boue BB et 92,6 mg/L pour la boue BBM. Ces valeurs dépassent largement les normes internationales (OMS < 20 mg/L), et algériennes (35 mg/L). Ces valeurs indiquent une pollution importante.

Tableau III.7: MES des boues BBM et BB.

Echantillon	BB	BBM
MES (mg/L)	96,4	92,6

III.4.3 Matière Sèche

La matière sèche (MS) représente le poids après élimination de l'eau (séchage à 105°C). Les résultats sont présentés dans les tableaux III.8. Il ressort que la boue BB et la boue BBM ont des Matière sèche (MS) > 99 % ce qui indique que presque toute l'eau et les composés volatils ont été éliminés, laissant un résidu quasi-solide. Les résultats obtenus sont conformes aux normes algériennes (Décret n°06-141)

Tableau III.8 : MS des boues BB et BBM.

Echantillon	BB	BBM
Matière sèche (MS) (%)	99,29	99,43

III.4.4 Matière Organique

La matière organique est un indicateur important de la qualité des boues et les cendres représentent la partie minérale résiduelle après combustion de la matière organique. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.9. Nous remarquons que les fractions des cendres sont plus élevées par comparaison à la matière organique et ce pour les deux boues d'hydrocarbures, les fractions sont de 67,5185% et de 67,7152% pour la BB et la BBM, respectivement. Ces valeurs indiquent que les deux boues ont une composition quasi identique, dominée par la matière inorganique avec une présence organique moindre.

Tableau III.9 : MO et cendres des boues BB et BBM.

Echantillon	BB	BBM
Matière organique (%)	32,4815	32,2846
Teneur en cendres (C _d)	67,5185	67,7152

Conclusion générale

La diminution des ressources énergétiques fossiles, associée aux déchets générés par leur industrie et aux enjeux écologiques et sanitaires qui en découlent, a renforcé l'intérêt de plus en plus pour les procédés innovants et les énergies alternatives qu'elles offrent.

Cette étude consiste à caractériser deux boues issues des activités de l'entreprise Naftal. Ces boues ont été prélevées du centre carburant Chiffa 1098, Blida et du centre carburant Naftal CBR 16A d'El Harrach. Cette caractérisation a été réalisée via différentes techniques d'analyses à savoir : la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique, analyse élémentaire, la charge organique, les hydrocarbures totaux, les métaux lourds,...etc. Il ressort de ce travail que :

- La boue BB a un pH de BB de 7,26 et 7,62 pour la BBM. Les boues étudiées sont neutres à alcalines et ayant des taux d'humidité de 11,76 et de 7%, respectivement ;
- Les deux boues sont riches en composés élémentaires d'hydrogène et d'oxygène avec des proportions moindres pour la boue BB, ce qui révèle la présence de diverses molécules organiques contenant des atomes d'hydrogène et d'oxygène dans la boue.
- La concentration des métaux dans la boue BB est donnée par ordre décroissant Zn (1,403 mg/L) >Pb (0,638 mg/L)>Ni (0,326 mg/L) >Mn (0,08 mg/L) >Fe(< 1mg/L) >Cu (0,07 mg/L) >Cr (<1 mg/L) >Cd (0,075 mg/L), ces concentrations restent supérieures à celles obtenues pour la boue BBM.
- L'indice des hydrocarbures totaux pour les boues BB et BBM, sont de 40,107 mg/L, et de 22,52 mg/L, respectivement, ces valeurs sont supérieures à la valeur limite 10 mg/L fixée par le décret 06-141.

Les résultats obtenus montrent clairement la composition des boues d'hydrocarbures prélevées de deux sites de dépôts, et par conséquent, les voies de leur gestion dans le cadre de l'économie circulaire.

Références bibliographiques :

- [1] Ling CC, Isa MH .Bioremediation of oily sludge contaminated soil by co-composting with sewage sludge .Journal of Scientific & Industrial Research .Vol.65, April 2006, pp.364-369
- [2] Hu G, Li J, Zeng G (2013) . Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review.. Hu et al . Journal of Hazardous Materials 261 (2013) 470–490.
- [3] Egazar'yants SV, Vinokurov VA, Vutolkina AV, Talanova MY, Frolov VI, Karakhanov EA (2015) Oil sludge treatment processes . Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Volume 51, Issue 5, pp. 506-515.
- [4] Shen Y, Chen X, Wang J, Ge X, Chen M (2016) Oil sludge recycling by ash-catalyzed pyrolysis-reforming processes . School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China
- [5] Résumé reformage catalytique. (s. d.). Scribd. URL
:<https://fr.scribd.com/document/458664066/resume-reformage-catalytique>
- [6] NEMOUCHI Faiza . Direction de l'environnement et caractérisation des eaux résiduares des stations-service de la commune de Constantine. Université des Frères Mentouri Constantine (2016)
- [7] Taktak , Ghofrane . Étude de différentes approches visant la réduction des polluants de rejets d'eaux usées d'une industrie agroalimentaire . Diss . École de technologie supérieure, 2016.
- [8] Lachemot, Dihia, and Sabrina Lamrani. Caractéristiques physico-chimiques d'un sol pollué

par les hydrocarbures cas de la station-service de Makouda . Diss . Université Mouloud Mammeri, 2022.

[9] Ballerini.D, Traitements biologiques des sols, Techniques de l'ingénieur.1999.

[10] Sood, N., & Lal, B. (2009). Isolation of a novel yeast strain *Candida digboiensis* TERI ASN6 capable of degrading petroleum hydrocarbons in acidic conditions. *Journal of Environmental Management*, 90(5), 1728–1736

[11] Johnson, O. A., & Affam, A. C. (2019). Petroleum sludge treatment and disposal: A review. *Environmental Engineering Research*, 24(2), 191–201

[12] Mazari, Tiziri. Utilisation des Géomatériaux pour le traitement des rejets liquides de la raffinerie d'Alger: étude comparative entre le sable, le foin et l'antracite. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2024.

[13] Bao, Y., Zhu, Y., Liu, Y., et al. (2024). Variations in oil occurrence state and properties during high-speed stirring treatment of oily sludge. *Toxics*, 12, 711

[14] Lachemot, Dihia, and Sabrina Lamrani. Caractéristiques physico-chimiques d'un sol pollué par les hydrocarbures cas de la station-service de Makouda. Diss. Université Mouloud Mammeri, 2022.

[15] Boumediene, I., Benouadjah, M. K., & Medjaoui, S. M. (2021). Étude et caractérisation des asphaltènes de brut algérien extraites à partir différentes zones dans le champ pétrolier Hassi Messaoud [Master 2, Université Kasdi Merbah Ouargla].

[16] Benkhira Ilyas. Synthèse et caractérisation des biopolymères en vue D'une application pharmaceutique. Université Saâd Dahlab de Blida1

[17] Hu, G., Li, J., & Zeng, G. (2013). Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 261, 470-490

[18] Crelier, M. M. M., & Dweck, J. (2009). Water content of a Brazilian refinery oil sludge and its influence on pyrolysis enthalpy by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*

[19] Site Officiel de la société Naftal

[20] République Algérienne. (2006). *Décret exécutif n°06-141 du 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels*. *Journal Officiel de la République Algérienne*, 26, 1-8.

[21] Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès. (2021). Traitement et épuration des eaux. Faculté de Technologie, Département d'Hydraulique.

[22] site officiel ASTM