

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB BLIDA**  
**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

**MEMOIRE DE MASTER**

Présenter par :

**AMRAOUI AHMED YAZID**

Thème

**ETUDE DE L'ADSORPTION DU LIXIVIAT DE BOURBIER  
PETROLIER ET DU NAPHTALENE PAR DES COMPOSITES  
A BASE DE CHARBON ACTIF ET DE MONTMORILLONITE  
'MACC'**

**27 septembre 2012**

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu de m'avoir aidé à réaliser cet ouvrage.

J'exprime mes remerciements les plus distingués à mon encadreur : Monsieur M. Houari, enseignant au département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLEB de BLIDA, en reconnaissance de sa compétence, de son dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce travail.

Spécial remerciement à Mme N. BOUCHENAFI, Mlle K.MOUSSAOUI pour leur conseils et leurs soutiens scientifique et morale que dieu les garde.

Je remercie l'ensemble du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également tous les techniciens et ingénieurs de l'ensemble des laboratoires du département de chimie industrielle pour leur aide et compréhension.

Enfin je remercie tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

# Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A mes très chers parents avec toute ma reconnaissance.

A ma chère maman qui n'a jamais cessé de ménager ses efforts pour que j'atteigne ce niveau. Ni sacrifices, ni privations ne l'ont empêché d'accomplir son devoir de mère soucieuse de l'avenir de ses enfants.

A mon cher papa qui a su se montrer patiente, compréhensif et encourageant, sa chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.

A ma sœur : AMANI et belle sœur : HIBA.

A mes chers frères : ZOUBIR, ADEL, MOHAMED, IBRAHIM.

A toute la famille AMRAOUI et BOUAMRA.

A AHLEM ma très chère amie, peut- être est-ce ta patience qui ne fait jamais défaut, ou encore ta bienveillance qui font de ta présence un tel cadeau ?

A tous mes amis et toute la promotion 2011/2012.

# Sommaire

Remerciements

Résumé

Introduction générale

## **CHAPITRE I : LES FLUIDES DE FORAGE ET BOURBIERS**

<u>I.1 Introduction .....</u>	<u>1</u>
<u>I.2 Le problème de l'eau dans la production d'hydrocarbures .....</u>	<u>2</u>
<u>I.2.1 Les fluides de forage .....</u>	<u>2</u>
<u>a) Propriétés des fluides de forage.....</u>	<u>3</u>
<u>b) Classification des fluides de forage.....</u>	<u>3</u>
<u>c) Le devenir des rejets de fluides de forage .....</u>	<u>4</u>
<u>I.2.2 Pollution par les hydrocarbures et effets sur la santé .....</u>	<u>6</u>
<u>I.3 Méthodes de traitement de la pollution .....</u>	<u>6</u>
<u>I.3.1 Traitement par stabilisation/solidification .....</u>	<u>7</u>
<u>I.3.2 Traitement thermique .....</u>	<u>8</u>
<u>I.3.3 Traitement biologique .....</u>	<u>8</u>
<u>I.3.4 Traitement par oxydation chimique .....</u>	<u>9</u>
<u>I.4 L'eau produite par l'extraction .....</u>	<u>10</u>
<u>I.5 Réglementation .....</u>	<u>11</u>
<u>I.6 Conclusion .....</u>	<u>12</u>

## **CHAPITRE II : MATERIAUX ADSORBANTS**

<u>II.1 les matériaux argileux .....</u>	<u>13</u>
<u>II.1.1. Classification des minéraux argileux .....</u>	<u>13</u>
<u>II.1.2 Utilisation des argiles dans la dépollution .....</u>	<u>14</u>
<u>II.1.3 Affinité aux éléments métalliques .....</u>	<u>15</u>
<u>II.1.3.1 Adsorption à la surface externe et interne .....</u>	<u>15</u>
<u>II.1.3.2 Influence du pH .....</u>	<u>15</u>
<u>II.2 Les charbons actifs .....</u>	<u>16</u>
<u>II.2.1 Introduction .....</u>	<u>16</u>
<u>II. 2.2. Préparation .....</u>	<u>16</u>
<u>II.2.3. Structure poreuse et distribution .....</u>	<u>17</u>
<u>II.3 Les ciments .....</u>	<u>18</u>

II.3.1 Nomenclature chimique et principaux types de ciments .....	18
II.3.2 Propriétés adsorbants des ciments .....	19
II.4 Propriétés des géo-composites à base d'argile .....	20
II.4.1 Généralités .....	20
II.4.2 Encapsulation d'argiles .....	21
II.4.3 Composé intégrant du charbon actif .....	22
II.4.4 Mise en œuvre de géo-composite en environnement .....	23
II.4.4.1 Traitement d'eaux in situ .....	23
II.4.4.2 Confinement des Installations de Stockage de Déchets ISD .....	24

Conclusion

### **CHAPITRE III: ADSORPTION**

III.1 ADSORPTION .....	26
III.2 Adsorbants .....	26
III.2.1 Types d'adsorption .....	26
III.2.2 Paramètres affectant l'adsorption.....	27
1. Caractéristiques de la molécule.....	27
2. Structure de l'adsorbant .....	28
III.3 Cinétique d'adsorption .....	28
III.4 Isothermes d'adsorption.....	29
III.4.1 Modèles d'isothermes .....	30
1. Isotherme de Langmuir .....	30
2. Isotherme de Freundlich .....	30

### **CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES**

IV.1 Méthodologie générale.....	31
IV.2 Produits utilisés.....	31
IV.2.1 Matériaux adsorbants .....	3Erreur ! Signet non défini.
a) Montmorillonite Na.....	3Erreur ! Signet non défini.
b) Le ciment .....	3Erreur ! Signet non défini.
c) Le charbon actif.....	3Erreur ! Signet non défini.
IV.3 Les polluants .....	3Erreur ! Signet non défini.
IV.4 Caractérisation .....	3Erreur ! Signet non défini.
IV.4.1 Caractérisation chimique et physico-chimique .....	3Erreur ! Signet non défini.
a) Diffraction des Rayons X (DRX).....	3Erreur ! Signet non défini.
b) Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	3Erreur ! Signet non défini.

<u>c) Surface spécifique</u> .....	3	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<u>IV.4.2 Quantification des polluants en solution</u> .....	34	
<u>IV.4.2.1 établissement des courbes d'étalonnages</u> .....	34	
<u>IV.4.2.2 méthode de dosage spectrométrie UV-Visible</u> .....	35	
<u>IV.4.2.3 méthode chromatographie en phase gazeuse</u> .....	35	
<u>IV.4.2.4 Mise en œuvre de la cinétique d'adsorption</u> .....	3	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<u>IV.4.2.5 Mise en œuvre de l'équilibre en batch</u> .....	3	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<u>IV.4.2.6 pH mètre</u> .....	3	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

## Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<u>V.1 Caractérisation de la montmorillonite, du ciment et des géo-composites</u> .....	3	<b>Erreur !</b>
<b>Signet non défini.</b>		
<u>a) Introduction</u> .....	3	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<u>V.1.1 Organisation structurale et composition minéralogique (DRX)</u> .....	39	
<u>V.1.1.1 Montmorillonite et ciment</u> .....	39	
<u>V.1.1.2 Composites ‘montmorillonite/charbon actif/ciment’</u> .....	42	
<u>V.1.2 Résultats des mesures texturales ‘surface spécifique BET’</u> .....	44	
<u>V.1.3 Identification chimique par Spectrométrie IRTF</u> .....	46	
<u>a) la montmorillonite, le Charbon actif et le ciment</u> .....	46	
<u>b) les matrices composites (Montmorillonite /charbon actif et ciment)</u> .....	47	
<u>V.1.4 Conclusion</u> .....	47	
<u>V.2 Adsorption statique, systèmes étudiés et outils expérimentaux</u> .....	48	
<u>V.2.1 Introduction</u> .....	48	
<u>V.2.2 établissement des courbes d'étalonnages</u> .....	48	
<u>a) naphthalène</u> .....	48	
<u>b) lixiviat de borbier</u> .....	49	
<u>V.2.3 établissement des cinétiques et des isothermes d'adsorption</u> .....	50	
<u>a) Les supports adsorbants</u> .....		<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<u>V.2.3.1 résultats des cinétiques d'adsorption de naphthalène</u> .....		<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<u>V.2.3.2 Effet du pH sur l'évolution de la cinétique d'adsorption de naphthalène</u> .....	54	
<u>V.2.3.3 résultats des cinétiques d'adsorption du lixiviat de borbier</u> .....	55	
<u>a) Influence du pH initial</u> .....	55	
<u>b) Etablissement de la cinétique d'adsorption d'ordre1 et d'ordre2</u> .....	61	

### Conclusion générale

## Références bibliographiques

### *LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX*

**Figure I.1:** action des polluants dans le sol

**Figure I.2 :** Bourbiers après une opération de forage

**Figure III.1:** Zone interfaciale gaz solide

**Figure III.2:** Schéma présentatif du phénomène d'adsorption ; 1 : diffusion à la surface du grain, 2 : diffusion interne (dans les pores), 3 : adsorption

**Figure VI.1:** chromatogramme de la fraction du gasoil liquide (Témoin)

**Figure VI.2:** Chromatogramme représentant le résultat d'analyse de la fraction d'hydrocarbure détectée dans le bourbier

**Figure V.1 :** Schéma montrant le taux approximatif de chaque constituant dans la matrice composite

**Figure V.2 :** Diagramme de diffraction de rayons X du ciment

**Figure V.3 :** Diagramme de rayons X de la montmorillonite

**Figure V.4 :** Diffractogramme de DRX de l'échantillon bourbier

**Figure V.5 :** diagrammes de diffraction de rayons X des matrices composites triples MACC,  $F1=60\%$ ,  $F1=70\%$  et  $F1=80\%$

**Figure V.6:** Spectres IRTF des matières premières utilisées dans la synthèse des matrices

**Figure V.7 :** Spectres IRTF des matrices composites triples [**rouge** MACC ( $F1=60\%$ ), **bleu** MACC ( $F1=70\%$ ), **noir** MACC ( $F1=80\%$ )] et  $F1$  : la fraction massique présente dans la matrice composite

**Figure V.8 :** Courbe d'étalonnage de la solution de Naphtalène et de Jus de Bourbier

**Figure V.9 :** Adsorption de Naphtalène pour différents pH à  $C_0=32\text{ppm}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$  par le charbon actif

**Figure V.10 :** Adsorption de Naphtalène pour différents pH à  $C_0=32\text{ppm}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$  par le dioxyde de titane

**Figure V.11 :** Adsorption de Naphtalène pour différents pH à  $C_0=32\text{ppm}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$  par les différentes matrices composites MACC

**Figure V.12 :** Adsorption de lixiviat de borbier pour différents pH à  $r_0=2*10^{-3}$ ml/ml, T=20°C par le charbon actif et le Dioxyde de titane

**Figure V.13 :** Evolution du taux d'élimination du lixiviat de borbier en fonction du pH ( $r_0=2*10^{-3}$ ml/ml, T=20°C) par différentes granulométrie de la matrice MACC (80%)

**Tableau I.1 :** Valeurs limites maximales des paramètres d'analyse

**Tableau II.1 :** Classification des phyllosilicates d'après (X représente la charge du feuillet par unité structurale,)

**Tableau II.3:** Domaines de composition des ciments Portland

**Tableau II.2:** liste des abréviations les plus utilisées des silicates

**Tableau III.1:** Différences entre la physisorption et la chimisorption

**Tableau IV.1 :** Caractéristiques des matériaux de bases

**Tableau IV .2 :** paramètres physico-chimiques du naphtalène

**Tableau V.1 :** composition chimique exprimée en pourcentage massique d'oxyde (%) des matériaux utilisés

**Tableau V.2 :** Valeurs des équidistances dhkl (Å) des matrices composites à température ambiante

**Tableau V.3 :** Caractéristiques physiques des différentes matrices étudiées

**Tableau V.4 :** absorbances de la concentration des solutions filles

**Tableau V.5 :** absorbances des solutions filles du lixiviat de borbier

**Tableau V.6:** évolution des quantités d'adsorptions maximales de naphtalène en fonction des valeurs de pH

**Tableau V.7 :** Taux d'élimination de naphtalène et du lixiviat de borbier

**Tableau V.8 :** Valeurs cinétique du modèle d'ordre 1

**Tableau V.9 :** Valeurs cinétique du modèle d'ordre 2



## **RESUME :**

L'activité pétrolière ne cesse de croître et atteindre un stade de développement considérable dans les domaines de recherche et de production des hydrocarbures, cette situation génère des sources de pollution qui peuvent nuire à la nature et à la qualité de vie. Parmi ces sources de pollution à Hassi Messaoud, les rejets liquides constitués par les eaux résiduaires des centres de traitement des Hydrocarbures et lors des réalisations des forages. Ce type de rejet engendre d'une manière directe la pollution du sol, caractérisée par des teneurs élevées d'Hydrocarbures et de métaux lourds. Nous avons essayé, à travers cette étude, de proposer une méthode de traitement du lixiviat de borbier par adsorption qui constituera un élément de base à toute implantation future de forage pétrolier ou d'activité industrielle.

Une série de matériaux composites à base de montmorillonite (MACC) à grandes surfaces spécifiques est préparée par malaxage d'une fraction massique de montmorillonite avec deux autres constituants : le charbon actif et le ciment. Les conditions de préparation de ces matrices composites sont liées à la fraction massique de montmorillonite allant de (0 à 100 %) dans la matrice MACC. Toutes les matrices préparées sont caractérisées par plusieurs méthodes telles que : DRX, surface spécifique (BET), spectroscopie IRTF.

Les processus de transfert des produits de lixiviation dans les sols sont encore mal connus. Avec l'objectif de mieux comprendre les mécanismes impliqués, des essais d'adsorption en régime statique par les matériaux composites MACC (montmorillonite, ciment et charbon actif) ont été effectués dans diverses conditions opératoires. Les mécanismes d'interactions physico-chimiques du jus de borbier (contenant une série de molécules d'hydrocarbures) avec la matrice solide MACC, sont observés grâce à la comparaison des isothermes d'adsorption du jus étudié. Les résultats expérimentaux ont montré que les interactions du jus de borbier avec la matrice composite solide sont dépendantes des conditions opératoires des expériences, de la concentration et du pH. Les isothermes d'adsorption en régime statique, sur la montmorillonite, le charbon actif et les matrices composites MACC ont montré de grandes affinités adsorbants-adsorbats, surtout en milieu acide et avec les composites MACC. Les isothermes d'adsorption du jus de borbier sur les matrices MACC et le charbon actif suivent le modèle de Langmuir.

## **Mots clés :**

Activité pétrolière –Nappe libre –Boue de forage –Borbier –Contamination – Adsorption.

## **ABSTRACT:**

The oil activity does not cease growing to reach a considerable stage of development in the fields of research and production of oil, this situation generates sources of pollution which can harm the nature and the quality of life. Among these sources of pollution in Hassi Messaoud, the rejections waste water made up by processing centers of Hydrocarbons and at the time of the achievements of drillings. This type of rejection generates in a direct way, the pollution of the ground, characterized by high contents of Hydrocarbons and heavy metals. We tried through this study to propose a new treatment by adsorption to reduce the pollution fields which will constitute a basic element with any future establishment of oil drilling or industrial activity.

A series of composite materials containing Montmorillonite (MACC) on great specific surfaces were prepared by malaxation of a weight fraction of Algerian montmorillonite with two another components the activated carbon and cement. The conditions of preparation of these matrices are related to the weight fraction of montmorillonite (0 to 100%) in the triple matrix MACC. The most prepared matrices are characterized by several methods such as: DRX, specific surface BET, IRTF spectroscopy. Isotherms of static adsorption of the lixivate

Mud pit (which contain several hydrocarbons compounds) on the prepared matrices (montmorillonite, activated carbon and MACC matrix) showed great affinities adsorbent-adsorbates. According to adsorption isotherms under different conditions, the sorptive capacities of these new composites were considerably enhanced especially in acidic medium and with MACC composite, especially.

The process of transferring products from leaching into the soil, are still poorly understood. The physicochemical mechanisms of interaction models of lixiviate Mud pit molecules, with the solid matrix MACC, is observed by comparing the isotherms curve. The experimental results showed that the interactions of lixiviate Mud pit with the solid matrix composite are dependent on operating conditions of the experiments, the concentration and pH. The adsorption isotherm of lixiviate Mud pit on the matrix MACC and activated carbon follows the Langmuir model.

### Key words:

Oil activity - unconfined aquifer – Mud of drilling –Mud pit –Contamination –Adsorption.

### ملخص:

لا تزال صناعة النفط تنمو وتصل إلى مرحلة التنمية الكبيرة في مجالات البحث وإنتاج النفط والغاز، و هذا الوضع يولد مصادر التلوث التي يمكن أن تؤثر على طبيعة ونوعية الحياة. هذه المصادر للتلوث في حاسي مسعود، تصريف السائل تتكون مراكز معالجة مياه الصرف الهيدروكربونات والإنجازات أثناء الحفر. هذا النوع من الرفض يؤدي إلى تلوث التربة مباشرة، وتتميز مستويات مرتفعة من الهيدروكربونات والمعادن الثقيلة. حاولنا من خلال هذه الدراسة، أن يقترح طريقة للعلاج من العصارة عن طريق امتصاص المستنقع الذي من شأنه أن يكون أساسا لأي منشأة نفطية الحفر في المستقبل أو النشاط الصناعي. ويتم إعداد سلسلة من المواد المركبة على أساس مونت مورينوليت (MACC) إلى السطح النوعي الكبيرة عن طريق خلط جزء من كتلة مونت مورينوليت مع اثنين من عناصر هي: الكربون النشط والاسمنت. ترتبط شروط إعداد هذه المصفوفات مركب إلى جزء من كتلة مونت مورينوليت (0) إلى 100٪ (في MACC المصفوفة). وتتميز جميع المصفوفات التي أعدها عدة طرق مثل XRD، مساحة محددة (BET)، FTIR الطيفي.

لا تزال عمليات نقل العصارة في التربة غير مفهومة. وذلك بهدف فهم أفضل للآليات المعنية، في إطار اختبارات امتزاز ثابتة من المواد المركبة وأدلى ( MACC مونت مورينوليت والاسمنت والفحم (في ظروف التشغيل المختلفة. ويلاحظ آليات التفاعلات الفيزيائية عصير المستنقع) التي تحتوي على سلسلة من الجزيئات الهيدروكربونية (مع MACC مصفوفة صلبة من خلال المقارنة من عصير الأيسوثرم الامتزاز دراستها. وأظهرت النتائج التجريبية أن التفاعلات فوضى مع مصفوفة صلبة عصير مركب تعتمد على ظروف التشغيل من التجارب، وتركيز ودرجة الحموضة. والأيسوثرم الامتزاز تحت ثابت على مونت مورينوليت، أظهرت الكربون المنشط ومركب MACC المصفوفات تقارب كبير المميزات-كثف، وخاصة في الزيوت الحمضية والمواد المركبات. MACC يتبع عصير الأيسوثرم الامتزاز على المستنقع MACC المصفوفات والفحم نموذج انجميور.

### كلمات البحث:

النشاطة البترولية - مفرش المائدة خالية حفر- الطين المستنقع - التلوث - الامتزاز

## **Introduction :**

Depuis le siècle dernier et jusqu'à nos jours, l'importance de l'industrie pétrolière n'a cessé de croître et ceci grâce au rôle stratégique et politique que le pétrole joue sur la scène mondiale.

En effet, rien que pour l'année 2000, la production mondiale a atteint 11 millions de tonnes par jours de produits pétroliers [1]. Ces derniers sont considérés non seulement comme la matière première pour l'industrie chimique mais également comme source d'énergie la plus demandée.

Pendant un forage pétrolier, de larges quantités de déchets sont générées. Ils sont constitués des déblais de roche forée (cuttings) contaminés par des fluides de forage à base d'eau WBM (Water based-mud) ou/et à base d'huile OBM (Oil based-mud). Etant donné leur composition chimique (surtout les OBM), ces fluides présentent un potentiel considérable de pollution pour l'environnement ; plus particulièrement si ce dernier est vulnérable comme l'est la zone aride. Dans ce type de milieu, le système aquifère est très peu rechargeable et constitue la ressource unique d'eau potable. Alors, une meilleure connaissance des mécanismes complexes de pollution potentielle liés aux activités de forages et leurs rejets, revêt toute son importance au Sahara.

Dans le contexte d'une réglementation environnementale de plus en plus exigeante, il est nécessaire de trouver une technique de gestion écologique, efficace et peu coûteuse de ces déchets. En réponse à ces phénomènes d'agression écologique et de pollution des eaux souterraines, le confinement des sources de contamination au moyen de solides ayant des propriétés de rétention à l'égard des polluants qui peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement lixiviant les bourbiers est une des solutions les plus utilisées.

Dans ce type d'application, les bentonites sont employées en raison de leur faible perméabilité, leur haute plasticité, leur capacité d'absorption et d'adsorption d'eau et de polluants ainsi que leurs qualités rhéologiques. A cette matière première, on lui associe d'autres composantes pour former des géocomposites bentonitiques dans le but d'agir en tant que barrière d'étanchéité.

L'objectif de ce travail consiste à élaborer des géocomposites bentonitiques à partir des bentonites locales. Aux constituants de base (ciment-bentonite-charbon actif), on ajoute des composants spécifiques qui, en plus des caractéristiques propres d'étanchéité et de durabilité, peuvent conférer à ces matériaux des propriétés de rétention vis-à-vis des polluants organiques (tel que les hydrocarbures) ou minéraux. Les performances de ces composites qui dépendent à l'évidence des propriétés intrinsèques des constituants de base mais aussi des

interactions interaxiales en ces constituants. Ces dernières conditionnent les propriétés mécaniques, physicochimiques, hydrologiques et sorptionnelles. Pour caractériser les composites bentonitiques, plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées. Nous citons en particulier les analyses granulométriques, texturale, structurale, morphologique, chimique et physico-chimique.

Dans ce travail, nous avons testé les propriétés sorptionnelles de ces nouveaux matériaux par adsorption statique du lixiviat de borbier. Les propriétés de rétention de ces composites à l'égard de ces polluants ont été appréciées grâce au tracé des isothermes d'adsorption dans des conditions d'équilibre d'adsorption. Les paramètres influençant la rétention de ces polluants notamment la durée de contact, le pH du milieu et la concentration ont été développés en régime statique afin d'optimiser les conditions d'adsorption. Par la suite, nous avons cherché à tirer profit afin d'évaluer la diffusivité effective dans les pores pendant l'adsorption.

### **Le plan de travail**

Nous avons, en premier lieu (chapitre I), présenté une synthèse bibliographique sur les différents travaux publiés jusqu'à aujourd'hui relatifs aux géo-composites à base d'argiles, de ciments, de charbon actif et leurs applications dans les domaines de l'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des modèles et les mécanismes d'adsorption aussi bien en régime statique qu'en dynamique.

Dans la troisième partie (chapitre III), sont présentés les matériels et méthodes. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des matrices solides, de quantification du soluté et les protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude sont détaillées.

La quatrième grande partie (chapitre IV) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant : La caractérisation des géo-composites par les méthodes de diffraction des rayons X (DRX), de surfaces spécifiques (BET), de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les résultats d'adsorption en statique sont présentés respectivement dans les chapitres (V et Annex) :

- ❖ L'adsorption en réacteur discontinu du lixiviat sous différents conditions opératoires.
- ❖ L'adsorption de ces derniers sur un charbon actif végétal commercial et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), pris comme référence, est effectuée afin de comparer les efficacités de rétention des différents adsorbants vis-à-vis de ces composés étudiés.

# I.1 Les fluides de forage et bourbiers

## I.1.1 Introduction

Le pétrole brut et le gaz naturel se sont formés au cours de millions d'années par décomposition de végétaux et d'organismes marins, comprimés sous le poids des sédiments.

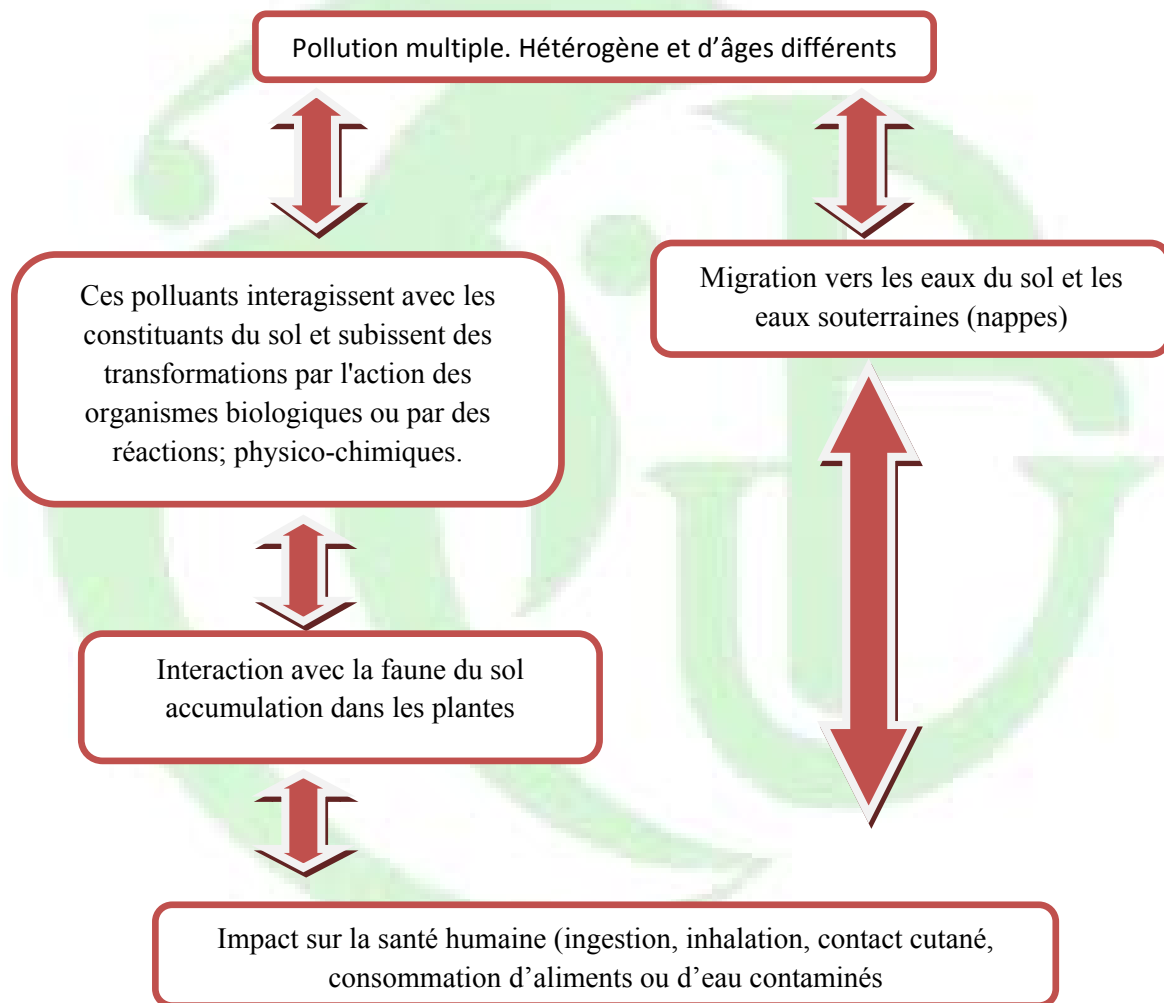
Comme ils sont plus légers que l'eau, ils ont migré pour combler le vide s existant dans ces formations sous-jacentes. Ce mouvement vers le haut s'est arrêté lorsqu'ils ont atteint des couches denses imperméables ou des roches non poreuses (Kraus, 1991) [2]. Le pétrole brut est présent, en général, dans des formations géologiques particulières, telles que les anticlinaux, les pièges de faille et les dômes de sel, que l'on trouve sous divers types de terrains et dans des climats très divers. En pratique, le lieu d'accumulation appelé "piège" constitue une nouvelle couche imperméable formant le plus souvent une espèce au -dessus de la roche poreuse dans laquelle le pétrole circule. La roche qui contient le pétrole s'appelle un réservoir (Jancovici, 2003) [3]. En s'accumulant en profondeur dans les terrains poreux et fissurés, les hydrocarbures forment ce qui est appelé des gisements.

Prospection et production sont les termes couramment utilisés pour désigner les activités de l'industrie pétrolière consistant d'une part à rechercher (forages d'exploration pour confirmer la présence d'hydrocarbures) et découvrir de nouveaux gisements de pétrole et de gaz naturel (forages d'évaluation qui permettent d'estimer la viabilité économique du développement) puis d'autre part à forer des puits et à faire remonter les produits jusqu'à la surface. Plusieurs forages sont ainsi nécessaires avant d'aboutir à l'exploitation d'un gisement avec les puits de développement pour la mise en production (forages de production) (Garcia et Parigot, 1968) [4]. On appelle puits (puits de forage ou sonde) une excavation cylindrique verticale ou déviée établie à partir de la surface dans un massif rocheux à l'aide de dispositifs mécaniques. La prospection du pétrole et du gaz nécessite donc des connaissances pluridisciplinaires, en géographie, en géologie et en géophysique.

Sur le plan environnemental, en plus des pertes de circulation des fluides pendant et après le forage, le bourbier, en tant que collecteur des produits liquides et solides issus du forage, représente une grande source de pollution et de danger. Le diagnostic des techniques de traitement utilisées a montré des imperfections majeures pouvant induire des nuisances pour la santé humaine, l'écosystème et l'environnement [5].



L'évolution de l'humanité s'accompagne d'un développement de l'Industrie qui fait apparaître un paradoxe où l'accession au progrès s'accompagne d'une destruction progressive de l'environnement qui, à terme, peut devenir un frein au développement. Les conséquences des activités industrielles sont difficiles à identifier clairement et à évaluer. D'autre part, le paradoxe développement – pollution reste encore en partie masqué par le décalage temporel important qui existe entre le développement des activités industrielles et la perception de leurs effets sur l'environnement. Les bourbiers risquent de contaminer le sol et le sous-sol par les actions suivantes :



**Figure I.1: action des polluants dans le sol**

## **I.2 Le problème de l'eau dans la production d'hydrocarbures :**

### **I.2.1 Les fluides de forage**

Chaque forage de n'importe quel puits dans n'importe quel gisement utilise des fluides de forage (à distinguer des fluides d'extraction et de fracturation).

C'est une étape indispensable à toute recherche d'hydrocarbure, ces fluides sont utilisés dès le carottage effectué pour évaluer le potentiel d'un gisement. Ces fluides de forage sont très loin d'être innocents. Bien que les pétroliers considèrent cette phase comme une opération de routine sans aucun risque, ce n'est pas tout à fait le cas. En effet lors du premier forage, aucune protection n'est en place entre les matériels et fluide de forage et les nappes phréatiques traversées ! Ce n'est qu'après ce premier forage que les tubes métalliques et les coffrages béton sont mis en place pour isoler les nappes des outils et fluides de forage, Mohamed KHODJA [6].

Ces fluides de forages sont composés d'eau, d'argile (bentonite), mais aussi d'hydrocarbures et nombreux produits chimiques. Pendant le forage, le fluide est refoulé avec les débris dégagés par le forage. Les fluides usagés chargés de ces débris (cutting) sont stockés près des puits dans des bassins appelé bourbiers [6].

#### a) Propriétés des fluides de forage

Ses principales caractéristiques sont : [7, 8, 9]

- ✓ **La masse volumique ou densité** : elle constitue un paramètre essentiel dans le maintien des parois du trou et les fluides en place dans les formations géologiques traversées.
- ✓ **La viscosité** : c'est la caractéristique qui permet au fluide de suspendre et, par conséquent, transporter les déblais.
- ✓ **Le filtrat** : c'est l'eau qui pénètre dans la formation géologique pour permettre le dépôt d'une couche de solides, appelée cake, qui enveloppe les parois du puits.

#### b) Classification des fluides de forage

Traditionnellement, les fluides de forage sont classés en trois catégories selon le fluide de base utilisé dans leur préparation : l'air, l'eau ou l'huile.

Ceci dit, nous sommes amenés à classer ces derniers en trois grandes familles :

- ❖ Fluides de forage à base d'eau.
- ❖ Fluides de forage à base d'huile.
- ❖ Fluides de forage gazeux.

#### 1- Les fluides de forage à base d'eau : [10,11]

Ces fluides sont souvent désignés par "Water-Based Muds" ou **WBM**. Ils sont dans la plupart des cas constitués par des suspensions de bentonites dans l'eau (30 à 60 g/L) dont les caractéristiques rhéologiques et de filtration sont souvent ajustées par des polymères.

Parmi les additifs on peut trouver :

- ✓ des viscosifiants tel que les argiles naturelles (bentonites), polymères synthétiques;
- ✓ des réducteurs de filtrat servant à consolider le cake de filtration pour limiter l'invasion par le fluide: carboxymethylcelluloses, celluloses polyanioniques, etc.;
- ✓ des inhibiteurs de gonflement et de dispersion des argiles: KCl, glycérol, divers polymères (polyacrylamide partiellement hydrolysé), les polyalkylene glycols;
- ✓ des agents alourdissants comme la barytine (ou sulfate de baryum  $BaSO_4$ ) et la calcite (carbonate de calcium  $CaCO_3$ ) qui sont les plus utilisés pour assurer à la boue une densité convenable. On note aussi l'utilisation de l'hématite ( $Fe_2O_3$ ) ou de la galène (PbS);
- ✓ des colmatants : additifs plutôt exotiques comme des granuleux (coquilles de noix), des fibreux (fibres de bois, canne à sucre),

## 2- Les fluides de forage à base d'huile

Les fluides à base d'huile sont des fluides dont la phase continue est une huile minérale (Pétrole brut, fuel, gasoil, ...) et la phase dispersée est de l'eau.

Par définition, les fluides de forage à base d'huile contenant plus de 5% d'eau sont appelés boues de forage à émulsion inverse ; avec moins de 5% d'eau, on a les boues à l'huile. Ces fluides sont souvent désignés par "Oil-Based Muds" ou **OBM**.

La phase continue la plus utilisée jusqu'à ces dernières années était le gasoil, mais actuellement la législation relative à la protection de l'environnement impose l'utilisation d'huiles minérales ou "synthétiques", ne contenant plus de composés aromatiques. Des agents émulsifiants et mouillants sont alors utilisés pour favoriser la stabilité de l'émulsion.

Les propriétés rhéologiques de cette émulsion sont ajustées par l'addition d'agents viscosifiants, généralement des argiles organophiles. Les formulations peuvent contenir également des agents réducteurs de filtrat (composés asphalténiques et polymères) et d'autres additifs spéciaux. Il faut signaler qu'aujourd'hui la plupart des travaux de recherche portent sur l'amélioration des boues inverses synthétiques, vu leurs avantages économiques et environnementaux, comparativement aux fluides classiques à base de gasoil [6].

### c) Le devenir des rejets de fluides de forage

A la sortie du puit, le fluide de forage remonte, chargé de déblais. Ces derniers séparés du fluide de forage par tamisage, sont rejetée dans une grande excavation, réalisée à cet effet, appelé : **Bourbier**. Il se trouve que ces rejets gardent en rétention des quantités importantes du fluide porteur par un phénomène appelé : enrobage ou encapsulation.

Lorsque c'est une OBM qui est utilisée, on mesure le pourcentage massique d'huile sur les déblais ou OOC% (Oil On Cutting). L'OOC% dépend de la nature de la roche, des



caractéristiques du fluide, de la taille et de la forme des déblais. OOC% est dû à la présence de deux types d'interactions :

- Liquide – solide, par adsorption.
- Liquide – liquide, par interaction de type Van Der Waals.

Un borbier à Hassi Messaoud, en fin de forage, peut contenir jusqu'à 600 m<sup>3</sup> de gasoil perdu par encapsulation. Ces quantités de gasoil se trouvent par la suite « lessivées » par l'action des eaux de rejets qui peuvent atteindre jusqu'à 12000 m<sup>3</sup> dans un seul borbier. Les hydrocarbures non solubles dans l'eau se retrouvent en flottation sur la surface de l'étendue d'eau, alors que les hydrocarbures solubles dans l'eau se verront entraînés en profondeur par infiltration du fluide vecteur, en l'occurrence l'eau de rejet [12].



**Figure I.2 : Bourbiers après une opération de forage**

### **I.2.2 Pollution par les hydrocarbures et effets sur la santé**

Les sols contaminés par les hydrocarbures présentent un danger lors d'un contact direct avec l'homme ou lors de leur transfert dans la chaîne alimentaire par le phénomène de bioaccumulation.

La toxicité des hydrocarbures vis-à-vis des personnes et de l'environnement dépend de leur structure et de leur concentration. Par exemple, le benzène et ses dérivés présentent à faible dose des effets neurotropes et cancérigènes ; à des doses plus élevées, ils provoquent des tremblements musculaires et des convulsions, et une concentration de 65 mg/L dans l'atmosphère est rapidement mortelle [13]. Des effets sur les plantes sont aussi signalés, parmi lesquels l'altération dans la régulation de leur croissance, une diminution du taux d'oxygène dans le sol et le phénomène de bioaccumulation. Sur les animaux, les effets des hydrocarbures montrent une diminution du taux d'hémoglobine et un dysfonctionnement du foie [14].

Donc, plusieurs effets sur la santé peuvent être associés aux fluides de forage, à savoir des irritations dermiques, respiratoires et même des effets cancérigènes, notamment dus aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [15]. Ces produits sont introduits dans l'environnement à partir de la combustion incomplète de combustibles fossiles, d'éventuels accidents dans les procédés d'exploitation ou à partir des procédés naturels de transfert et de transformation du carbone. En plus des effets toxiques, mutagènes et cancérigènes des HAP, on note de sérieux problèmes concernant leur oxydation, leur bioaccumulation et leur adsorption dans le sol. Les fluides de forage peuvent contenir des tensioactifs, qui sont généralement toxiques, surtout pour le milieu aquatique, et entraînent des effets néfastes à long terme sur l'environnement. Ils sont nocifs en cas d'ingestion. Ce sont des composés potentiellement bioaccumulables. L'exposition répétée peut provoquer des dessèchements de la peau. Une exposition prolongée peut entraîner des problèmes de santé (respiratoires, digestifs, dermiques). L'inhalation des vapeurs peut provoquer somnolence et vertiges [16].

### **I.3 Méthodes de traitement de la pollution**

Dans le domaine de l'exploitation pétrolière, une panoplie de produits chimiques est employée dans la formulation des boues de forage. Ces composés de natures différentes et dont la toxicité et la biodégradabilité sont des paramètres mal définis, sont cependant déversés dans la nature [17]. En plus des hydrocarbures (HC, tels que le gazole) constituant majeur des boues à base d'huile, on note les déversements accidentels du pétrole, ainsi que d'une variété d'autres produits et additifs spéciaux (tensioactifs, polymères, ..) qui peuvent exister sur les sites de forage. Ces rejets sont généralement stockés dans des endroits appelés 'bourbiers'.

Comment sont « éliminés » ou plutôt « cachés » ces déchets : « Face à cette situation, plusieurs techniques de traitement sont recommandées, mais chacune d'elles a été critiquée à

cause de son coût ou de son efficacité [18]. Un effort doit être entrepris pour le choix de traitements adéquats en parallèle à l'évolution des technologies utilisées pour la réduction des solides et de la teneur en hydrocarbures dans les cuttings au cours du forage.

La description détaillée de nombreuses méthodes, utilisées pour le traitement des rejets des fluides de forage, est facilement accessible (Drilling Waste Management Information System website, 2004) [19].

Citons :

- la réduction du volume des déchets de forage ou des impacts ...
- le recyclage de la boue par épandage sur les routes, la réutilisation des cuttings dans la construction, dans l'assèchement des marais ou même leur utilisation comme combustible (cuttings contaminés par l'huile),
- le traitement sur site (fosse, décharge), l'épandage sur le sol ("landfarming", "landspreading"), les traitements biologiques (compostage, bioréacteurs, vermiculture), la décharge dans l'océan, le transfert du site vers des installations industrielles, l'injection des boues dans des cavités contenant du sel ou le traitement thermique (incinération, désorption par voie thermique).

Pour les Compagnies pétrolières, le plus grand problème est celui du coût induit par la protection de l'environnement, évidemment défavorable à la compétitivité, d'où la recherche de solutions effectives à faible coût [20]. Actuellement, le traitement des rejets comprend des:

a) procédés physiques et chimiques: élimination de la phase huileuse, désorption thermique, excavation et incorporation dans des revêtements et remblais, injection profonde dans les puits, déshydratation, incinération, neutralisation, solidification et stabilisation.

b) procédés biologiques: revêtement, compostage,...

Trois principaux types de traitement existent [21].

### **I.3.1 Traitement par stabilisation/solidification**

La solidification des déchets [22] consiste en l'élaboration d'une masse solide ayant une intégrité structurale suffisante pour permettre le transport ou le stockage sans recourir à un contenant. On peut par exemple utiliser de l'argile, du béton ou des cendres. « Mais les déchets à ce stade ne sont pas éliminés, seulement stockés sous une autre forme. Ces déchets peuvent alors être utilisés pour la construction (routes, bâtiments, etc.) [23].

Le **confinement** consiste à isoler la source de pollution à l'aide de matériaux argileux et/ou synthétiques. Ils sont utilisés en couverture, en parois verticales et horizontales, en injections

dans le sol ou en encapsulation des déchets. En règle générale, le site est recouvert de manière à éviter le lessivage et reste sous surveillance à l'aide de piézomètres.

### **I.3.2 Traitement thermique**

Il s'agit d'un processus utilisant une source de chaleur qui sépare les hydrocarbures de l'eau contenue dans les déblais de forage et le sol contaminé (par l'incinération et la désorption thermique jusqu'à l'obtention du CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.) [24] Cependant, plusieurs travaux ont montré la possibilité de diffusion dans l'air et d'accumulation des métaux lourds après combustion [25]. Ces métaux lourds peuvent être initialement présents dans les solides des formations forées. Les métaux lourds représentent un danger pour la santé humaine lorsqu'ils se trouvent dans l'atmosphère ou à l'état d'éléments traces dans la croûte terrestre. Ils s'accumulent dans les milieux, entrent dans la chaîne alimentaire par l'eau ou les sols et atteignent l'homme par ingestion. Le Centre International de la Recherche sur le Cancer répertorie l'arsenic, le cadmium et le nickel comme composés à propriétés cancérigènes, et le plomb parmi les composés à propriétés potentiellement cancérigènes [26].

L'incinération est la seule technique qui détruit réellement les polluants. Cependant cette technique est extrêmement coûteuse (380 €·t<sup>-1</sup>) et les fumées toxiques qui se dégagent lors de la combustion nécessitent d'importants traitements engendrant ainsi des surcoûts [24]. Elle nécessite également un potentiel énergétique important et coûteux : la consommation est évaluée à 750 kWh·t<sup>-1</sup>.

### **I.3.3 Traitement biologique**

Le traitement biologique repose sur le principe de la dégradation d'un hydrocarbure brut par des micro-organismes. La phytoremédiation consiste en l'emploi de plantes pour le traitement des sols contaminés par les métaux lourds et les hydrocarbures. Cette technique présente beaucoup d'avantages, à savoir le faible coût de traitement et la faible production de déchets et d'effluents, mais a l'inconvénient du risque de contamination de la chaîne alimentaire en plus de la longue durée du traitement (plusieurs mois, voire, dans certain cas, plusieurs années) [27].

Cette technique fait appel au pompage et injection de l'oxygène sous forme gazeuse (O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>) ou liquide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) avec injection de nutriments nécessaires à l'activité microbienne. L'apport d'oxygène s'effectue de plus en plus en phase liquide surtout à partir de peroxyde d'hydrogène. Cependant, cette source d'oxygène présente trois inconvénients majeurs : son

coût, le caractère corrosif de  $H_2O_2$ , qui attaque les puits d'injection et le pouvoir désinfectant de  $H_2O_2$  si celui-ci est utilisé à de fortes concentrations.

Du fait de la lenteur du processus de dégradation des HAP, notamment attribuable à leur forte adsorption au sol, il peut être nécessaire d'augmenter la biodisponibilité des HAP par ajouts de tensioactifs. En effet, Kosaric (2001) [28] a observé une réduction significative de la concentration en HAP après 22 jours de bioremédiation et ajout de bio tensioactif.

L'ADEME indique que la technique est efficace pour des polluants présents à des concentrations comprises entre 2,5 et 250  $g.kg^{-1}$ . Le coût est généralement plus élevé comparé à ceux des autres traitements biologiques.

Les travaux menés par Herviou *et al.* (2000) [29] ont été réalisés sur deux types de sols pollués par des HAP lourds. Les auteurs ont obtenu des rendements de biodégradation de 29 et 41 % suivant le type de sol, avec le coût de l'opération évaluée à 107  $€ .t^{-1}$ .

#### **I.3.4 Traitement par oxydation chimique**

Elle permet de transformer les polluants en des composés moins toxiques et de mobilité différente. Ce type de traitement est habituellement appliqué sur site. L'oxydation est la seule méthode applicable aux HAP car la réduction ne se fait que sur des produits halogénés.

En pratique, peu d'oxydants peuvent être utilisés car ils sont très sensibles au pH, et la forme sous laquelle ils sont disponibles n'est pas nécessairement compatible avec un traitement à grande échelle. Les plus utilisés pour traiter les HAP sont l'ozone ( $O_3$ ) et le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Dans tous les cas, les oxydants n'ont pas une action spécifique. Et une partie sera consommée par des réactions avec la MO des sols, altérant ainsi ces derniers.

L'**ozone** sert à traiter les effluents liquides mais peut être utilisée *in situ*. En effet, Masten et Davies (1997) [30] ont obtenu des rendements de plus de 95 % d'élimination du phénanthrène pour une durée d'ozonation de 2,3 heures et un flux d'ozone de 250  $mg.h^{-1}$ . En ce qui concerne le pyrène, 91% ont été éliminés après 4 heures de traitement et un flux d'ozone de 600  $mg.h^{-1}$ . Des rendements plus faibles ont été obtenus avec l'anthracène (50 %).

Ces auteurs indiquent que cette technique était applicable car la demande en ozone (taux de dégradation) du sable étudié était faible.

#### **I.4 L'eau produite par l'extraction**

La production des hydrocarbures s'accompagne de production de grandes quantités d'eau. Car quel que soit le type de gisement, l'extraction d'hydrocarbures produit plus d'eau



que d'hydrocarbures. En moyenne, la production de **chaque baril** d'huile s'accompagne, de la production de 3 à 5 barils d'eau. Loin devant les hydrocarbures, l'eau est donc, en volume, le fluide le plus largement produit par l'industrie pétrolière !

MAIS, les eaux produites (celles issues de fracturation hydraulique comme celles de gisements conventionnels) sont de qualité fortement dégradée et elles ont besoin d'un traitement, plus au moins poussé, et donc plus au moins coûteux, en fonction de leur destination future.

Le plus souvent, l'eau est produite sous la forme d'une émulsion eau dans l'huile qu'il faut séparer des hydrocarbures. Cette séparation se fait moyennant différents procédés physico-chimiques lors desquels divers additifs sont utilisés, qui se retrouvent dans l'eau après séparation.

Une eau de production peut donc typiquement contenir :

- des particules en suspension (TSS) :
  - ✓ minérales : argiles, silice, différents précipités minéraux de calcium, de sulfate et de fer, résidus de corrosion bactérienne comme le FeS (sulfure de fer), etc.,
  - ✓ organiques : émulsions résiduelles, bactéries, asphaltènes, etc.
- des sels dissous (TDS) de différentes natures,
- des métaux lourds et radioactifs,
- des produits organiques dissous :
  - ✓ des hydrocarbures et notamment : BTEX (*benzène, toluène, éthylbenzène et xylène*), PAH (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), phénols et naphthalènes,
  - ✓ des additifs liés au management des puits, à la production (forage, fracturation, traitement de puits), au conditionnement de l'eau d'injection et à la séparation,
  - ✓ des additifs pour l'EOR : alcalins, tensioactifs, polymères, bactéries (MEOR), etc.

Les eaux de production sont donc corrosives, instables, huileuses (émulsions, huile dissoute), elles contiennent des particules en suspension ; elles sont également biologiquement actives, toxiques (métaux lourds, radioactivité, ect...) et leur salinité peut atteindre la saturation.

Les eaux de production ont longtemps été considérées comme un sous-produit gênant. À terre, après un traitement plus ou moins poussé en fonction de leur destination, elles sont soit rejetées dans les rivières, soit dans les réseaux de collecte des eaux usées domestiques, soit traitées par évaporation dans des bassins de décantation ou encore injectées dans le sous-sol après un minimum de traitement.

Depuis une dizaine d'années, cet état d'esprit a soit disant changé, enfin à peine...

Les options de gestion (nouvelles...) sont essentiellement de quatre types, par ordre de priorité :

- le recyclage : réinjection pour les besoins de la production et réutilisation sur ou hors site,
- la réinjection dans le sous-sol pour le stockage, la recharge des nappes,
- le rejet.

Les pétroliers disent favoriser la réinjection pour la production secondaire mais :

Cependant, si la réinjection des eaux de production est une option attractive à la fois sur les plans économique et environnemental, elle rencontre encore de nombreuses difficultés parmi lesquelles :

- les craintes des **pertes sévères d'injectivité** qu'elle peut induire,
- les risques de **dépôts minéraux** (*scaling*) et de **formation d'H<sub>2</sub>S** par des bactéries.

### **I.5 Réglementation**

Le décret de : 18/12/1992, agissant en tant que norme européenne, publiée au Journal officiel de la République Française le 30/03/1993, est la norme suivie par SONATRACH, pour le traitement des déblais de forage, ce décret définit les paramètres qui devraient être analysés et leurs limites maximales a ne pas excéder pour que les déblais puissent être rejetés dans la nature, ces valeurs limites sont données dans le tableau suivant, en cas de non respect de ces valeurs il convient de traiter ces déblais avant leur rejet.

<b>Eléments</b>	<b>Abréviation</b>	<b>Norme européenne</b>
Hydrocarbures totaux	<b>HC</b>	<b>&lt; 5% en masse</b>
Chrome hexa-valent	<b>Cr<sup>6+</sup></b>	<b>&lt; 10 mg/Kg</b>
Chrome total	<b>Cr</b>	<b>&lt; 100 mg/Kg</b>
Plomb	<b>Pb</b>	<b>&lt; 100 mg/Kg</b>
Zinc	<b>Zn</b>	<b>&lt; 500 mg/Kg</b>
Cadmium	<b>Cd</b>	<b>&lt; 50 mg/Kg</b>
Cyanide	<b>CN</b>	<b>&lt; 10 mg/Kg</b>
Nickel	<b>Ni</b>	<b>&lt; 100 mg/Kg</b>
Arsenic	<b>As</b>	<b>&lt; 10 mg/Kg</b>
Mercurure	<b>Hg</b>	<b>&lt; 10 mg/Kg</b>

**Tableau I.1 : Valeurs limites maximales des paramètres d'analyse. [31]**

### **I.6 Conclusion**

A noter que le nombre important de sites industriels pollués à réhabiliter, suite aux opérations de forage, d'exploration et d'exploitation, constitue depuis quelques années un

souci majeur pour les entreprises travaillant dans le domaine. « Une quantité importante d'hydrocarbures est généralement dispersée dans l'environnement ».

Cette quantité, estimée à près de 0,1% de la production mondiale (3 650 million de tonnes en 2003) [32] est variable selon les procédés de récupération, de raffinage et d'utilisation. En raison de leur impact négatif sur la santé et l'environnement, les d'hydrocarbures sont considérés comme le contaminant majoritaire du sol et des eaux souterraines, sur le champ de Hassi Messaoud. Dans l'attente des techniques de traitement fiables, des centaines de mètres cubes de fluides sont rejetés dans la nature. Souvent, il faut compter des mois, voire des années, pour procéder à ce traitement et, entre temps, une grande quantité d'hydrocarbures s'évapore, s'infiltrer, s'adsorbe et pollue l'environnement. En parallèle, est rejetée dans le sol une quantité non négligeable de produits de traitement dont on ignore le devenir et le parcours à travers les formations traversées [33].



## Références

- [1] **Soltani M.**, Distribution lipidique et voies métaboliques chez quatre bactéries Gram négatives hydrocarbonoclastes. Variation en fonction de la source de carbone. Thèse de doctorat de l'université Paris 6, spécialité chimie analytique, p. 284. 2004.
- [2] **Kraus, Richard S.** La prospection et l'extraction pétrolières. Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. 17ème édition (1991)
- [3] **Jancovici, J.M.** Comment se forment pétrole, gaz et charbon ? (06/09/2007) Mai 2003 [http://www.manicore.com/documentation/formation\\_petrole.html](http://www.manicore.com/documentation/formation_petrole.html) (2007)
- [4] **Garcia, C. et Parigot, P.** Boues de Forage, Institut Français du Pétrole (I.F.P), Société des éditions Technip, France (1968)
- [5] Hilar Pathak, Datasha kantaria, Ankita Malpan i, Datta Madamware "Naphthalène degradation by Pseudomonas sp .HOB1: In vitro studies and assesment of naphthalène degradation efficiency in simulated microcosms "journal of Hazardous materials 166(2009)1466-1473
- [6] **Khodja M.**, Les fluides de forage: Etude des performances et considerations environnementales. Thèse de doctorat, spécialité: Génie des Procédés et de l'Environnement. Institut National Polytechnique De Toulouse. 288p, (2008)
- [7] **Jean-François MAILLARD**, "Forages et sondages", Techniques de l'ingénieur, Traité construction.
- [8] **A. SLIMANI**, "Forage pour non foreurs", Division forage, Département formation, Sonatrach, Septembre 2003.
- [9] **Jean Paul NGUYEN**, "Les techniques d'exploitation pétrolières", Le forage, Editions TECHNIP, 1993.
- [10] **Mohammed CHERIFI**, "Drilling Waste Management for Environmental Protection in Hassi Messaoud Field", Faculty of Design and Technology, School of Engineering, The Robert Gordon University, Aberdeen, June 2006.
- [11] **Samira REZZAG ZOUAZI**, "Étude et optimisation du traitement des déblais de forage pétrolier au moyen du procédé de solidification/stabilisation", Projet de fin d'études d'ingénieur d'état en génie des procédés, Université de Ouargla, 2005.
- [12] **Lounis S. et I. Daoud**, Analyse microbienne et physico-chimique des sols contaminés par les hydrocarbures à Hassi-Messaoud. Mémoire d'ingénieur, 63p, (2005)
- [13] **Costes, J.-M. et V. Druelle** (1997) "Les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'environnement : la réhabilitation des anciens sites industriels. "Revue de l'institut française du pétrole 52(4) :425-440

- [14] **Sylvian kuony** "caractérisation d'arène dioxygénases impliquées dans la biodégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques chez *Mycobacterium sp.6 pyl* " thèse de doctorat, université de Joseph Fourier –Grenoble I 2002
- [15] Activité photocatalytique de catalyseur déposés sur différents supports «MEDAIS » Application à la conception d'un photoréacteur pilote .thèse de doctorat 2002
- [16] **HAJI ESMAILI Shabnam** "Application des mousses alvéolaires en photocatalyse étude de la dégradation du méthanol " thèse de doctorat 2011 Page 8-9-12
- [17] **HADDOU Ménana** "Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse " thèse de doctorat université de Toulouse 2010 Page 41-42-46
- [18] **BARAK Noureddine** "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté" thèse de doctorat, université de AGADIR 2008 Page 32-33-35
- [19] Drilling Waste Management Information System website, 2004
- [20] **BOUKHATEM Houria** "préparation et application des nanocomposites à base de la montmorillonite et du sulfure de cadmium dans la photodégradation de deux colorants bleu de méthylène et rhodamine 6G
- [21] **Ballerini D. et J. P. Vandecasteele**. La restauration par voie microbiologique des sols contaminés par les polluants organiques. In : Biotechnologie, coordinateur R. Scriban, 5<sup>ème</sup> édition, *Edition Tech et Doc*, pp. 835- 865, (1999)
- [22] World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, 2004, 3rd ed., vol.1 recommandations, Geneva, p. 366.
- [23] **Colin F.** Pollution localisée des sols et sous sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés", à l'initiative du comité de l'environnement de l'académie des sciences. rapport N° 44, *édition TEC et DOC*, p. 417, (2000)
- [24] **Dadkhah A.A. et A. Akgerman**. Hot water extraction with *in situ* oxidation: PAHs removal from soil. *Journal of Hazardous Material*, 93: 307-320, (2002)
- [25] **G. Jayson, T.A. Lawless and D. Fairhurst**, The adsorption of organic and inorganic phosphates onto a new activated carbon adsorbent , *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, 397-410.
- [26] E. Utrera-Hidalgo, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, M. Ferro-Garcia and F. Carrasco-Marin, Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes, *Carbon*, 30, 1992, 107-111.
- [27] M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, J. Rodríguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo, Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural byproducts, *Carbon*, 26 ,1988, 363–373.
- [28] M.T. Ityokumbul, N. Kosaric, W. Bulani [Effect of fine solids and frother on gas hold-up and liquid mixing in a flotation column](#) *Minerals Engineering, Volume 8, Issue 11, November 1995, Pages 1369-1380*
- [29] **V. Strelko and D. Malik**, Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, *J. Colloid Interf. Science*, 250, 2002, 213–220
- [30] **M. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari**, Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*, 235, 2009, 199–244.
- [31] **Faiza DAMOU**, "The Adaptability Study for the Use of Thermal Desorption and Solidification/Stabilization Processes for the Treatment of Drill Cuttings in HASSI MESSAOUD Field, Faculty of Design and Technology, School of Engineering, The Robert Gordon University, Aberdeen, September 2007.
- [32] **E.J. McAdam, S.J. Judd**, A review of membrane bioreactor potential for nitrate removal from drinking water, *Desalination*, 196, (1-3), 2006, 135-148.

- [33] **T. Leiknes**, The effect of coupling coagulation and flocculation with membrane filtration in water treatment: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 21, 1, 2009, 8-12.
- [34] **Bruno, G.** Etude expérimentale des mécanismes de réduction et oxydation du fer d'une argile naturelle. Evolution de ses propriétés physiques et chimiques. Thèse de docteur ès Matériaux- Minéraux, Université de Poitiers, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers, 169 (1993).
- [35] **Cabrera Nunez, J., Beaucaire, C., Bruno, G., De Windt, L., Genty, A., Ramambasoa, N., Rejeb, A., Savoye, S. et Volant, P.** Synthèse des programmes de recherche 1995-1999. Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire, Département de Protection de l'Environnement, Service d'Etudes et de Recherches sur la Géosphère et l'Elimination des Déchets, Fontenay aux Roses, DPRE/SERGD 01-19, 202 (2001), Projet Tournemire.
- [36] **Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M.** 'Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite / water interface'. *Colloids and Surfaces*, 166, 153-159, (2000).
- [37] **Gasmi N., Al-Mukhtar M., Ariguib N. K., Bergaya F.** La nature du cation ompensateur et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 385- 390 (2000).
- [38] **Djéran-Maigre I., Tessier D., Grunberger D., Velde B., Vasseur G.** 'Evolution of microstructures and of macroscopic properties of some clays during experimental compaction'. *Marine and Petroleum Geology*, 15, 109-128, (1998).
- [39] **Pusch R., Schomburg J.** 'Impact of microstructure on the hydraulic conductivity of undisturbed and artificially prepared smectitic clay'. *Eng. Geology*, 54, 167-172, (1999).
- [40] **Juang C. H., Asce A. M., Holtz R. D.** 'Fabric, pore size distribution and permeability of sandy soils'. *J. of Geotech. Engin.*, 112, (9), 855-868, (1986).
- [41] **Lapierre C., Leroueil S., Locat J. (1990)** 'Mercury intrusion and permeability of Louiseville clay'. *Can. Geotech. J.*, 27, 761-773.
- [42] **Perrier E.** 'Structure géométrique et fonctionnement hydrique des sols. Simulation exploratoire'. *Thèse Doctorat*, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (1994).
- [43] **Churchman G. J., Askary M., Peter P., Wright M., Raven M. D., Self P. G.** 'Geotechnical properties indicating environmental uses for an unusual Australian bentonite'. *Applied Clay Science*, 20, 199-209, (2002).
- [44] **Marcos L.** 'Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modelés'. *Thèse*, Ecole des Mines de Nantes, (2001).
- [45] **Manceau A., Charlet L., Boisset M. C., Didier B., Spadini L.** 'Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxydes. From microscopic to macroscopic'. *Applied Clay Science*, 7, 201-223; (1992).
- [46] **Alberga L., Holm T., Tiravanti G., Petruzelli D.** Adsorption of cadmium(II) onto oethite and kaolinite in the presence of benzene carboxylic acids, colloids and surfaces A; vol.146, Issus 1-3, pp:243-251, (1994).
- [47] **Alloway B. J.** Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, Second edition, (1990).
- [48] **Sigg L., Stumm W., Behra P.** 'Chimie des milieux aquatiques'. *Paris: edition MASSON*, (1994).
- [49] **Wigmans T.**, 'Industrial aspects of production and use activated carbons' *Carbon*, Vol., 27, Issue 1, Pages 13-22; (1989). '.
- [50] **Ming – Liang Zhou**, Modélisation de l'adsorption sur charbon actif, Thèse Doctorat, U.F.R école Nationale Supérieure de Chimie, Université de Rennes I (1992).

- [51] **BERG Torsten.**, The 2nd IUPAC Symposium Trace Elements in Food (TEF-2) An introduction, vol. 78, no1, pp. 65-68 (2006).
- [52] **Macphee, D. E., Lachowski, E.**, 'Cement Components and their Phase Relations», in: «Lea's Chemistry of Cement and Concrete», (Hewlett P.C., Ed.), Fourth Edition, Arnold, Ed., London, Great Britain; (1998).
- [53] **Ramachandran, V.S.**, Concrete Admixture Handbook, Properties, Science, and Technology», Second Edition, Noyes Publications, Ed., New Jersey, USA; (1995).
- [54] **Older, I.**, Hydration, Setting and Hardening of Portland cement», in: «Lea's Chemistry of Cement and Concrete», (Hewlett P.C., Ed.), Fourth Edition, Ed: Arnold, London, Great Britain; (1998).
- [55] **Crawford R.W., McCulloch C., Angus M., Glasser F.P. et Rahman A.A.**, Intrinsic sorption potential of cement components for <sup>134</sup>Cs, *Cement and Concrete Research*, **14**, 595- 599; (1984).
- [56] **Komarneni S. et Roy D.M.**, Mechanisms of immobilization of nuclear waste elements by cement minerals, cement and mortar, *Cement and Concrete Research*, **11**, 789-794; (1981).
- [57] Sarott et Coll., 1992
- [58] **Castellote M., Andrade C. et Alonso C.**, Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments, *Cement and Concrete Research*, **29**, 1799-1806; (1999).
- [59] **Moulin I., Stone W.E.E., Sanz J., Bottero J.Y., Mosnier F. et Haehnel C.**, Lead and zinc retention during hydration of tri-calcium silicate: a study by sorption isotherms and <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Langmuir*, **15**(8), 2829-2835; (1999)
- [60] **Divet L. et Randriambololona R.**, Delayed ettringite formation: the effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase, *Cement and Concrete Research*, **28**(3), 357-363; (1998).
- [61] **Wowra O. et Setzer M.J.**, Sorption of chlorides on hydrated cements and C3S pastes, *Frost Resistance of Concrete*, Edité par M.J. Setzer et R. Auberg, Londres, 146-153; (1997).
- [62] **Eladio A. Ferreira and Silvia G. de Bussetti** 'Partial specific adsorption of organic molecules in binary mixtures of adsorbents: 2, 2'-bipyridine on kaolinite and hematite and 1,10-phenanthroline on montmorillonite and hydroxy-Al montmorillonite' *Journal of Colloid and Interface Science* 262 pp: 32–37 (2003).
- [63] **Jorge Jerez, Markus Flury, Jianying Shang, Youjun Deng** 'Coating of silica sand with aluminosilicate clay' *Journal of Colloid and Interface Science* 294 pp: 155–164 (2006)
- [64] **Cai Y. Q., et al** 'Dynamic properties of composite cemented clay'. *Zhejiang Univ Sci.*; 5(3):309-16; (2004).
- [65] **Ake et al.**, Development of porous clay-based composites for the sorption of lead from water. *J. Toxicol Environ Health A*; 63(6):459-75; (2001).
- [66] **Chang et al.**, 'Adsorption of tannic acid, humic acid, and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay' *J Colloid Interface Sci.* 1; 278(1):18-25; (2004).
- [67] **Mingde J.**, Development of Zeolite/Carbon Composite Adsorbent *J Chem Eng* , Vol.39;N°.2; pp:154-161; (2006).
- [68] **Zhu et al.**, Development of Composite Adsorbents of Carbon and Intercalated Clay for N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Adsorption: A Preliminary Study. *J. Colloid Interface Sci.*, 210(2):352-359; (1999).



- [69] **Eladio A. Ferreira, Silvia G. de Bussetti** ‘Apparent and partial specific adsorption of 1, 10- phenanthroline on mixtures of Ca-montmorillonite, activated carbon, and silica gel’ *Journal of Colloid and Interface Science* 292, 54–62; (2005).
- [70] **Didier Francine** ‘Mécanismes d’interaction entre polluants organiques non volatils et charbons actifs dans de nouveaux géomatériaux de confinement’ Institut national polytechnique de Lorraine, Nancy, p.257, No:97, (1997) <http://www.ensg.inplnancy.fr>.
- [71] **M. Houari, B. Hamdi, J. Brendle, O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu**, Dynamic sorption of ionizable organic compound (IOCs) and xylène from water using geomaterial-modified montmorillonite *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 738–745
- [72] **Bouchelaghem A**, ‘Process for purifying groundwater by means of a permeable’ L’argile et de Kieselguhr qui permet de retenir des polluants radio-actifs’’ brevet français81 21025FRA- 2516292);(2000).[www.freepatentsonline.com/EP0629586.html](http://www.freepatentsonline.com/EP0629586.html).
- [73] **Saidi F., et al.** ‘Modélisation des transferts advectifs dans les étanchéités composites comportant un géosynthétique bentonitique’ [www.lisc.clermont.cemagref.fr/seminaire](http://www.lisc.clermont.cemagref.fr/seminaire) (2005).
- [74] **Brown G. & Newman A. C. D.**, Reactions of soluble aluminum with montmorillonite, *J. Soil Sci.*, **24**, 339-354, (1998).
- [75] **Durin, L.** Transfert d’eau et de contaminants organiques dans les structures d’étanchéité synthétiques et minérales des centres de stockage de déchets ménagers, thèse de doctorat ; (1999).
- [76] **Mukunoki, T., Rowe, R.K., Li, H.M., Sangam, H.P., Hurst, P.** Hydraulic conductivity and diffusion characterisation of GCLs. 56<sup>th</sup> Canadian Geotechnical Conference, pp: 6; (2003).
- [77] **Rowe, R.K., Mukunoki, T., Sangam, H.P.** BTEX diffusion and sorption for a geosynthetic clay liner at two temperatures.Rapport interne Geoengineering Centre, Queen's University, 39 pages; (2005).
- [78] **Lange, K., Rowe, R.K., Jamieson, H.E.** Attenuation of heavy metals by geosynthetic clay liners. Geofrontiers Conference, Austin, Texas. GRI-18; (2005).
- [79] **Lorenzetti, R. J., Bartelt-Hunt, S. L., Burns, S. E., Smith, J.A.** Hydraulic conductivities and effective diffusion coefficients of geosynthetic clay liners with organobentonite amendments. *Geotextiles and Geomembranes* 23, 385-400; (2005).
- [80] **Bordier Christine**, ‘Colmatage bio-physico-chimique des systèmes drainants de centres de stockage de déchets ménagers : approche des mécanismes et des conséquences hydrauliques’ thèse soutenue le 5 avril (2001).
- [81] **Luo, L., Feidt, M. et Boussehain, R.**, "Etude thermodynamique de machine à cycle inverse à adsorption", *Etropie* n°183, (1994), 3-11.
- [82] **Mingsun, L., et Meunier, F.**, "Adsorption - Aspects théoriques", *Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés*, J 2730, (2003), 1-16.
- [83] **LIAN-MING SUN et FRANCIS MEUNIER**; “Adsorption Aspects théorique”; *Technique de l'ingénieur*; J 2730-3; (2003).
- [84] **Slasli, M.A.**, "Modélisation de l'adsorption par charbons microporeux: approche théorique et expérimentale", thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, (2002).
- [85] **Radji Ghania**; “Modélisation mathématique de l’adsorption en phase liquide.Application à l’adsorption du pentachlorophenol sur argiles pontées mixtes”; PFE; université de Blida; (2007).
- [86] **Perrat C.**, Devenir des pesticides dans les sols : Validation des methodes d'analyse et isothermes d'adsorption (2001).
- [87] Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E., *J.Chim.Phys.* (1996).

- [88] **Slejko E. L. and Dekker M.**, Adsorption Technology; A step by step approach to process avaluation and application (1985).
- [89] **Monarrez I. M.**, Retention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbes et boises rôle des matières organiques. Paris – Grignon (2004).
- [90] **Omar BOURAS** ; « propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation » ; thèse de doctorat ; Université de Limoges ; (2003) ; p : 59-64
- [91] **Amirouche Leila** ; « Etude du pouvoir de sorption du cuivre (), du zinc () et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes » ; mémoire de magister ; Université Mouloud Mammerri de Tizi-Ouzou ;(2011).
- [92] **David Abiven** ; « Adsorption de pesticides sur charbon actif : acquisition et étude des paramètres d'équilibre et de cinétique mise en œuvre du lit fluidisé en continu » ; thèse de doctorat ; Université de Rennes1 ; (2002) ; p : 30-40.
- [93] E. Lefebvre et B. Legube, Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eau de surface: effet du pH et de la concentration en substances humiques, *Wat. Res.*, 24, 1990, 591-606.
- [94] B. Guieysse, I. Bernhoft, B.E. Andersson, T. Henrysson, S. Olsson, B. Mattiasson, Degradation of acenaphthene, phenanthrene and pyrene in a packed-bed biofilm reactor, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54, 2000, 826–831. [95] Rouessac, (1997)
- [96] K. Ohlen, Y.K. Chang, W. Hegemann, C.R. Yin, S.T. Lee, Enhanced degradation of chlorinated ethylenes in groundwater from a paint contaminated site by two-stage fluidized bed reactor, *Chemosphere*, 58, 2005, 373–377.
- [97] **Geerdink M. J., R. H. Kleijntjens, M. C.M Van Loosdrecht et K. C. A. M Luyben** 'Microbial decontamination of polluted soil in slurry process'. Journal of environmental engineering, pp. 975-982 (1996).
- [98] **Vogel T. et D. Ballerini**, 'Biorestauration des sols et des aquifères contaminés par des hydrocarbures et des composés halogénés' Bull. Sco. Fr. Microbiol., 16 (3), pp : 204-209 (2001).
- [99] **Gilles De Gennes P.**, Fluid /Wall slippage, *Langmuir*, 18, 3413-3414 (2002)
- [100] M. Franceschi, A Girou, A.M. Carro-Diaz, M.T. Maurette, E. Puech-Costes, Optimisation of the coagulation–flocculation process of raw water by optimal design method, *Wat. Res.*, 36, 2002, 3561–3572.
- [101] N. Karpel Vel Leitner, P. Berger, G. Dutois, B. Legube, Removal of hydroxylamine by processes generating HO• radicals in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A Chemistry*, 129, 1999, 105-110.
- [102] **S. Parsons**, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, (Ed.) IWA, London, 2004
- [103] **R.W. Matthews**, Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.*, 111, 1988, 264-272.
- [104] P. Monneyron , M.H. Manero, J.N. Foussard, F. Benoit-Marquie, M.T. Maurette, Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone - characterization of catalyst and dynamic study, *Chemical Engineering Science*, 58, 2003, 971-978.
- [105] W. Choi, A. Termin, M.R Hoffman, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photo-reactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.*, 98, 1994, 13669-13679.