

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Abderrahmane Mira de Bejaia
Faculté de Technologie
Département des Mines et géologie

Memoire de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du Diplôme de Master
Filière : Génie Minier
Option : Valorisation des Ressources Minérales
Présenté par :

Melle Himmi Fouzia
Melle Brahmi roza

Thème

Efficacité du procédé de Stabilisation /Solidification des eaux de purge, des cuves de pétrole sise au quatre chemin Bejaia, et des déchets ultimes par liants hydrauliques et l'ajout de grignon d'olive.

Soutenu le 29 / 09/2022 devant le jury composé de:

Présidente	: Mme	BOUZIDI NEDJIMA	U.A.M.Bejaia
Encadrant	: Mr	MOUSSACEB KARIM	U.A.M.Bejaia
Co-encadrante	: Melle	BELLACHE DIHIA	U.A.M.Bejaia
Examinatrice	: Mme	KICHER KAHINA	U.A.M.Bejaia

Promotion: 2021-2022

Remerciements

Louange à ALLAH qui nous a donné la volonté, la force et la patience d'achever ce Modeste travail de recherche.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude à monsieur

MOUSSACEB KARIM, de nous avoir encadré dans notre mémoire de fin d'étude.

Nous remercions également Mlle BELLACHE DIHIA notre Co-promotrice pour tous Ces efforts son aide et ses conseils.

Nous tenons également à remercier tous le personnel du laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés (LTMGP) - université de Bejaia.

Nous tenons à remercier les membres de jury madame BOUZIDI et madame KICHER d'avoir accepté de jugé notre travail.

Finalement, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents. Ma mère pour m'avoir accompagné tout le long de ma vie, Je lui dois une fière chandelle. Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici. J'espère toujours rester fidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises.

A mon adorable sœur « Meriem », Mes deux frères « Nadjim », « Samir » ainsi que toute La famille Himmi.

À ma binôme « Roza » et sa famille et a tous mes amies qui ont toujours été présentes pour m'aider et m'encourager.

A ceux qui m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles de ma vie.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents. Ma mère pour m'avoir accompagné tout le long de ma vie, Je lui dois une fière chandelle. Mon père qui sans lui je ne serais pas arrivé jusqu'ici. J'espère toujours rester fidèle aux valeurs morales que vous m'avez apprises.

A Mes adorables sœurs et leurs maris

« Lila », « Mounira », « Naima », « Souhila », « Rania », Mon frères «Ayache », A mon cher fiancé « Hicham » ainsi que toute La famille Brahmi.

À ma binôme « Fouzia » et sa famille et a tous mes amies qui ont toujours été présentes pour m'aider et m'encourager.

A ceux qui m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles de ma vie.

Roza.B

SOMMAIRE

Liste des figures	I
Liste tableau.....	II
Liste des abréviations.....	III
Introduction générale	(1 ; 2)

CHAPITRE I RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	3
I.1. Généralités sur la pollution des eaux	3
I.1.1. Définition de la pollution	3
I.1.2. Définition de la pollution des eaux.....	3
I.1.3. Origine des polluants et types de pollutions industrielles.....	4
I.1.3.1. Pollution physique.....	4
I.1.3.2. Pollution microbiologique.....	4
I.1.3.3. Pollution chimique.....	5
I.1.3.3.1. Pollution organique.....	5
I.1.3.3.2. Pollution minérale	5
I.1.3.3.2.1. Définition des métaux lourds.....	5
I.1.3.3.2.2. Hydrolyse des métaux lourds	5
I.1.3.3.2.3. Spécificité de la pollution par les métaux lourds.....	6
I.1.3.3.2.4. Toxicologie des métaux lourds.....	7
I.2. Solidification à base de liants hydrauliques	8
I.2.1. Les ciments	8
I.2.2. Les différents types de ciments.....	9
I.2.3. Classe de résistance du ciment	12
I.2.4. Hydrations du ciment portland.....	13
I.3. Grignon D'olive.....	15
I.3.1. utilisation de grignon d'olive.....	16
I.3.2. Les déchets d'olive pour la fabrication des matériaux de construction	16

CHAPITRE II PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSE	
Introduction	18
II.1. Technique d'analyse et échantillonnage	18
II.1.1. Echantillonnage	19
II.1.2. Techniques d'analyse	20
II.1.2.1. Analyse élémentaire par Fluorescence X (FX)	20
II.1.2.2. Analyse par la Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	21
II.1.2.3. Toxicity Characteristic leaching procedure (TCLP)	22
II.1.2.3.1. Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA)	23
II.2. Stabilisation/Solidification par liant hydraulique	23
II.2.1. Formulation	23
II.2.2. Résistance à la traction et à la flexion	25
II.2.2.1. Essai de traction par flexion	25
II.2.2.2. Essai de compression	25
CHAPITRE III RESULTATS ET ANNALYSES	
III.1. RESULTATS	27
III.1.1. Paramètres physico-chimique des eaux de purges	27
III.1.1.1. Température et pH	27
III.1.1.2. Conductivité (CE)	27
III.1.1.3. Teneur en éléments	27
III.1.2. Grignons d'olive	28
III.1.2.2. Analyse par la technique « TCLP » pour les grignons d'olive	28
III.1.2.2. Analyse par la spectroscopie infrarouge	28
III.1.2.3. Analyse par la technique XRF (fluorescence X)	29
III.1.3. Etude des matériaux solidifiés / stabilisés avec eau de purge	29
III.1.3.1. Résistances mécaniques	29
III.1.3.2. Caractérisation par XRF (Fluorescence X)	30

III.1.3.3. Analyse des formulations par la spectrophotométrie d'infrarouge	31
III.1.3.4. Analyse par technique TCLP	32
III.1.4.Résultats de la stabilisation/solidification des déchets.....	33
III.1.4.1. Résultats de résistances mécaniques.....	33
III.1.4.2. Analyse par XRF	34
III.1.4.3. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge.....	35
III.1.4.4. Analyse par technique TCLP	37
Conclusion.....	37
CONCLUSION GENERALE	38
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	
ANNEXE	
RESUME	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1. Concentration des métaux lourds en fonction du pH.....6
Figure I.2. Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation d'un ciment portland.....13
Figure I.3. Grignons d'olive séchés.....16

CHAPITRE II

Figure II.1. Vue de points d'échantillonnage des cuves de pétrole.....19

CHAPITRE III

Figure III.1. Spectre infrarouge de l'échantillon grignons d'olive.....28
Figure III.2. Résistance à la compression en (MPa) des éprouvettes confectionnées30
Figure III.3. Résistance à la flexion en (MPa) des éprouvettes confectionnées. 30
Figure III.4. Spectre infrarouge des échantillons Fep1, Fep2, Fep3.....32
Figure III.5. Résistance à la compression en (MPa) des éprouvettes synthétisées.33
Figure III.6. Résistance à la flexion en (MPa) des éprouvettes synthétisées. 34
Figure III.7. Spectre infrarouge des échantillons Fd1, Fd2 et Fd3.....36

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I.1. Composition chimique du clinker.....	8
Tableau I.2. Composition minéralogique du Clinker.....	9
Tableau I.3. Les cinq types de ciment	9
Tableau I.4. Les différents types de ciment et leur composition	10
Tableau I.5. Classes de résistance du ciment	12

CHAPITRE II

Tableau II.1. Paramètres et matériels utilisés pour la caractérisation de l'eau de purge	20
Tableau II.2. Elaboration des mortiers avec les différentes quantités d'eau de purge et de grignon d'olive.. ..	24
Tableau II.3. Elaboration des mortiers avec les différentes quantités du déchet et de grignon.....	25

CHAPITRE III

Tableau III.1. Teneurs des métaux lourds dans les eaux de purge.....	27
Tableau.III.2. Teneurs de métaux lourds dans les grignons d'olive	28
Tableau III.3. Les bandes identifiées pour le grignon d'olive.....	29
Tableau III.4. Teneurs en éléments de grignons d'olive déterminé par XRF	29
Tableau III.5. Résultats déterminés par XRF pour les formulations Avec eau de purge et pour l'échantillon témoin.....	30
Tableau III.6. Les bandes identifiées pour les trois formulations avec eaux de purge.....	32
Tableau III.7. Analyse dirigé pour les formulations avec les eaux de purge déterminée par test TCLP	33
Tableau III.8. Résultats fx pour les formulations avec déchet et l'échantillon témoin.....	35
Tableau.III.9. Les bandes identifiées pour les trois formulations avec Déchet.....	36
Tableau III.10. Résultats la TCLP des formulations avec déchets.....	37

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

pH : potentiel Hydrogène ;

C° : Degrés Celsius ;

V : volume de la solution(l) ;

m : la masse(g) ;

SAA : Spectroscopie d'Adsorption atomique ;

MES : Matière En Suspension ;

S /S : Stabilisation/Solidification ;

E/C : Rapport Eau /Ciment ;

TCLP :Toxicity caracteristique procédure ;

IR-TF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ;

ERI : Eau résiduaires industrielles ;

EPA : Agence de protection environnementale ;

AFNOR : Association Française de Normalisation ;

CET : Centre d'Enfouicement Technique ;

CPA : Ciment Portland Artificiel ;

MPA : Méga pascal ;

RC: Résistance à la compression ;

R_f : Résistance à la traction par flexion ;

Mm : millimètre ;

g : gramme ;

Ep : eau de purge ;

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

D : Déchet ;

FX : Fluorescence X

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est indispensable à la vie sur terre, mais elle est également essentielle au développement industriel et agricole des sociétés humaines. Ce développement accéléré s'accompagne souvent d'une pollution de l'atmosphère et des eaux qui posent un réel problème pour l'environnement. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau et qui en dégrade, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe le milieu aquatique, en particulier la vie marine.

L'industrie pétrolière produit chaque jour des quantités importantes d'eaux qui sont généralement chargées en métaux lourds dans les teneurs peut être dépassent les normes requises et fixées par les organismes internationaux et nationaux, la présence de quantité considérable en métaux lourds dans un réservoir d'huiles tirent son origine des eaux salines et fortement minéralisées des bassins, ces derniers sont rejetées quelquefois sans traitement dans le milieu récepteur. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau versée dans l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des population exposées à une contamination par ces polluants, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux avant leur rejet dans le milieu naturel.

Les procédés de traitement des effluents visent à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mise en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement couteux, ils consistent en des méthodes mécanique, biologique, ou physico-chimique, tels que, la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ion, la coagulation ou les procédés d'oxydation et d'adsorption. [1]

Actuellement plusieurs méthodes et procédés sont largement utilisés dans le domaine de traitement et l'épuration des eaux avant quelles soit rejeter vers le milieu récepteur, tels que la décantation, la floculation, la coagulation et la filtration..., mais malheureusement ces procédés sont peu efficace pour le traitement des eaux huileuses.

Notre étude se focalise sur l'évaluation de degré de pollution des eaux de purge provenant des bacs de stockage de pétrole du Terminal Marin Centre Bejaia. Puis on propose de tester l'efficacité du traitement par Stabilisation/Solidification (S/S) des échantillons d'eau de purge chargée en métaux lourds.

Ce présent mémoire commence par une introduction générale ou la problématique et les objectifs sont déterminés, et scindé en trois chapitre, à savoir :

Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique qui sera portée essentiellement : sur des généralités sur la pollution des eaux ainsi que la pollution minérale, et des généralités sur le procédé de (S/S).

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation du site de travail, aux points de prélèvement de nos échantillons et aux méthodes d'analyse et de mises en œuvre expérimentaux.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus et leurs interprétations et discussions.

En fin, nous terminerons par une conclusion générale, résumant l'ensemble des résultats.

CHAPITRE I RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Ce chapitre représente des généralités sur la pollution, ainsi la pollution des eaux et ces types, La solidification a base d'un liant hydraulique, les ciments et les types de ciment, et les grignons d'olive.

I.1. Généralités sur la pollution des eaux

I.1.1. Définition de la pollution

Le terme pollution peut être défini comme « une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergies, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes» [2].

I.1.2. Définition de la pollution des eaux

Il s'agit de toute introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore terrestre et aquatique, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux [3]. La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie aussi comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physique, chimique et biologique ; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques et les déchets industriels.

D'après toutes ces définitions, on distingue que la pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchant aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques.

Certains processus chimiques peuvent néanmoins intervenir également. C'est ainsi que la spéciation selon les diverses formes solubles est régie par les constantes d'instabilité des différentes complexes et par les propriétés physico-chimiques de l'eau.

Ces substances polluantes peuvent avoir différentes origines à savoir :

- ❖ Urbaine (activités domestiques ; eaux d'égout, eaux de cuisine...etc.) ;
- ❖ Agricole (engrais, pesticides) ;
- ❖ Industrielle (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...etc.) ;
- ❖ Ancienne décharge [4].

La pollution est directement liée aux activités industrielles et agricoles. Nous nous intéressons aux rejets liquides transportés par l'eau, appelés couramment les eaux résiduaires

industrielles transportant en général divers produits hautement toxiques avec des taux très élevés [4].

I.1.3. Origine des polluants et types de pollutions industrielles

Les eaux résiduaires industrielles sont spécifiques par leurs volumes et leurs compositions. On distingue trois types de pollution :

I.1.3.1. Pollution physique :

C'est une pollution due aux agents physiques (tout élément solide entraîné par l'eau), elle est d'origine domestique, essentiellement industrielle et on peut la répartir en trois classes : mécanique, thermique et radioactive [5,6].

❖ Pollution mécanique

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles (ERI), ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont des éléments grossiers, du sable ou des matières en suspension (MES).

❖ Pollution thermique

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries...); ont une température de l'ordre de (70 à 80) °C. Elle diminue jusqu' à (40 à 45) °C lorsqu'elle contacte les eaux des milieux aquatiques entraînant un réchauffement de l'eau, qui influe sur la solubilité de l'oxygène. En outre tout changement de température cause des effets significatifs sur la survie des organismes aquatiques. Un abaissement important de température ralentit la plupart des réactions chimiques vitales voire les arrêter. Au contraire, des augmentations de température peuvent tuer certaines espèces, mais également favorise le développement d'autres organismes causant ainsi un déséquilibre écologique [7].

❖ Pollution radioactive

C'est la pollution occasionnée par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leurs sources dans l'utilisation de l'énergie nucléaire sous toutes ces formes (installations et centrales d'exploitation de mine d'uranium, traitement des déchets radioactifs). Les éléments radioactifs s'incorporent dans les molécules des organismes vivants. Plus on s'élève dans la chaîne alimentaire plus les organismes sont sensibles aux rayonnements [5,7].

I.1.3.2. Pollution microbiologique

L'eau peut contenir des microorganismes pathogènes (virus, bactéries, parasites), ils sont dangereux pour la santé humaine et limitent donc les usages que l'on peut faire de l'eau (industrie, utilisation domestique...etc.) [8].

I.1.3.3. Pollution chimique

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories :

- ❖ Organiques (hydrocarbures, pesticides, détergents, phénols...etc.) ;
- ❖ Minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...etc.).

I.1.3.3.1. Pollution organique

C'est les effluents chargés de matières organiques fermentescibles (biodégradables), fournis par les industries alimentaires et agroalimentaires (laiteries, abattoirs, sucreries...). Ils provoquent une consommation d'oxygène dissous de ces eaux, en entraînant la mort des poissons et le développement (dépôts de matières organiques au fonds des rivières) de fermentation anaérobie (putréfaction) [7].

I.1.3.3.2 Pollution minérale

I.1.3.3.2.1. Définition des métaux lourds

Les métaux lourds sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et d'électricités et leur pouvoir refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) [8]. On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à $5\text{Kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ [9]. Parmi lesquels on peut citer : le vanadium (V), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le Nickel (Ni), le cobalt (Co), le sélénium (Se), l'arsenic (As) et le titane (Ti)...etc.

Les métaux lourds (V, Cr, Cu, Zn...etc.), sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d'insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [11].

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe b et intermédiaire, comme Hg^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels [12].

I.1.3.3.2.2. Hydrolyse des métaux lourds [13]

Le pH joue un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un PH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention, la désorption des cations et l'adsorption des anions. La solubilité diminue donc lorsque le PH

augmente, passe par un minimum, puis augmente quand l'élément se retrouve sous forme anionique, comme illustré en figure I.1.

Pour un métal donné et en présence d'eau, les conditions de PH régissent le déplacement des équilibres vers des formes prédominantes. Depuis les valeurs de PH les plus élevées (caractère basique) jusqu'aux valeurs les plus faibles (caractère acide), les formes prédominantes dans les équilibres sont successivement : les hydroxydes, les oxydes puis les ions métalliques.

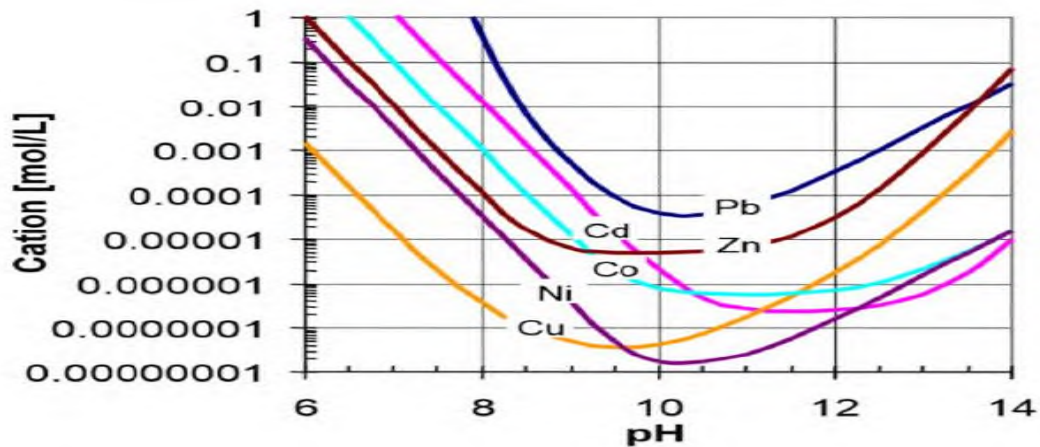


Figure I.1. Concentration des métaux lourds en fonction du pH.

I.1.3.3.2.3. Spécificité de la pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds ont l'inconvénient de ne pas être dégradables par des processus chimiques. Dans ce cas, on parle de persistance des métaux. S'ils ne sont pas à l'état métallique, ils peuvent se fixer aux argiles ou aux matières organiques par liaison ionique. De cette manière, ils s'accumulent dans le sol, ou ils sont lessivés par les eaux vers des horizons plus profonds. Pour expliquer l'origine, le devenir et la toxicologie des métaux, on utilise trois notions :

- La mobilité d'un élément qualifie sa capacité de passer d'un compartiment du sol où il est retenu par une énergie, car plus la substance se déplace, plus elle est susceptible d'être absorbée par un organisme vivant ;
- La biodisponibilité, qui est la capacité d'un élément de passer d'un compartiment du sol directement dans un être vivant ;
- La solubilisation est la production de composés acides tels que les acides carboxyliques, aliphatiques, phénoliques, nitriques et sulfuriques, les composés en solution sont très mobiles et pénètrent facilement dans les plantes par leurs racines : ils sont biodisponibles. Certains éléments, comme le cadmium, le thallium ou le zinc, sont connus pour leur forte mobilité, contrairement au plomb, au mercure et au chrome qui le sont moins. Le zinc

et le thallium ont des ions très solubles, donc très mobiles et bio-disponibles. Spécialement, l'ion Ti^+ a un comportement analogue à celui de l'ion K^+ qui lui permet de se substituer facilement à ce dernier et d'être absorbé par les plantes.

Finalement, les trois paramètres cités dépendent fortement de la spéciation de l'élément considéré. La détermination de la spéciation est donc importante pour déterminer le comportement et l'impact des métaux traces dans les sols, le degré de pollution des sols dépend de leur nature : les sols défini de léger, comme les sols sableux absorbent peu de métaux, par contre les sols défini de lourds retiennent beaucoup plus. Enfin, l'impact des métaux lourds dépend ainsi des végétaux, sachant que les végétaux n'ont pas les mêmes aptitudes d'absorption [14].

I.1.3.3.2.4. Toxicologie des métaux lourds

Quand ils ne contaminent pas les eaux souterraines par lessivage, les éléments traces métalliques, non dégradables dans le sol, s'y accumulent puis pénètrent dans les plantes que les animaux et l'homme consomment. Pour l'homme, l'inhalation de poussière et d'aérosol reste le premier facteur d'intoxication, mais les dangers liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont pas négligeable. On peut citer des exemples historiques qui montrent qu'une contamination accidentelle massive par ingestion peut avoir des conséquences dramatiques à l'échelle de toute une population. C'est ce qui s'est produit lors de la catastrophe célèbre de la baie de Minamata, au Japon dans les années 50 [15]: une usine de produit chimique déversait dans la mer du mercure alors employé comme catalyseur. Les coquillages et les poissons, largement consommés par la population locale, furent fortement contaminés et des teneurs en mercure furent mesurées jusqu'à deux ordres de grandeur au-dessus des normes de l'OMS. Près de 2000 personnes furent contaminées, et pendant 40ans la pêche fut interdite dans la baie.

Une autre voie de contamination par les polluants dans l'organisme, la voie dermique, qui intervient en cas de contact avec les substances. Quel que soit la voie de contamination, les éléments s'entassent dans l'organisme. De la même manière, le comportement des éléments traces dans l'environnement dépend de leur forme chimique, leur toxicité change beaucoup en fonction de leur spéciation. On prend l'exemple du mercure, qui est presque inoffensive par ingestion ; mais dont les formes organométalliques telles que le méthylmercure sont beaucoup plus toxiques.

I.2. Solidification à base de liants hydrauliques

La **Solidification** est un processus qui permet de transformer les déchets ultimes en un solide de grande intégrité structurale c'est à dire avec une faible perméabilité et de bonnes caractéristiques mécaniques. La Solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux du déchet mais le risque de dispersion des espèces toxiques dans l'environnement est limité au maximum et le contact déchet/environnement est réduit [16]. Les traitements de Stabilisation/solidification ont pour but d'améliorer la rétention des polluants et de conférer au matériau obtenu un certain niveau de durabilité structurale. Leur objectif n'est donc pas de réaliser un simple enrobage simple enrobage du matériau contaminé dans une matrice inerte, mais un processus physico-chimique complexe pour obtenir la stabilisation et la solidification des polluants.

Les techniques se différencient principalement par la nature organique ou minérale des réactifs employés. Des additifs peuvent éventuellement être ajoutés afin de compléter l'action des liants.

I.2.1. Les ciments

Les liants hydrauliques sont des poudres fines constituées de sels minéraux anhydres réactifs en présence de l'eau. Ils s'hydratent en présence d'eau pour former un matériau solide, véritable roche artificielle. Le terme ciment désigne plusieurs catégories de produits, chacune étant définie par sa composition et des classes caractérisant les résistances mécaniques atteintes à des échéances données. Le liant hydraulique le plus couramment utilisé est le ciment Portland artificiel (CPA-CEMI). Il résulte du broyage du clinker, obtenu par la cuisson (à 1450°C) d'un mélange approprié de calcaire (80%) et d'argile (20%), avec environ 5% de gypse (CaSO_4) pour régulariser la prise [17].

Les autres catégories de ciment sont obtenues par ajouts de constituants secondaires tels que le laitier granulé de haut fourneau, les matériaux Pozzolaniques, les cendres volantes, les schistes calcinés, les fumées de silice... Ainsi les clinkers peuvent être différents suivant les matières premières utilisées et le procédé de fabrication. La composition chimique du clinker est donnée dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Composition chimique du clinker [18].

Composants des clinkers	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ +K ₂ O
Notation cimentière	C	S	A	F	M	N+K
% (en masse)	62-67	19-25	2-9	1-5	0-3	0-1.5

Suivant les proportions de ces éléments, les ciments portlands auront des propriétés différentes.

Pendant la cuisson, les constituants de l'argile (principalement des silicates d'alumine et des oxydes de fer) réagissent avec la chaux (CaO) provenant du calcaire pour donner des silicates et des aluminates de calcium [17], composant environ 95% des clinkers :

Tableau I.2.Composition minéralogique du Clinker [19].

Constituants minéralogiques des clinkers		Alite	Bélite	Célite	Célite
Notation cimentière		3CaO, SiO ₂	2CaO, SiO ₂	3CaO, Al ₂ O ₃	4CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
%(en masse)	Etendue	40-70	0-30	2-15	0-15
	moyenne	60	15	8	8

Les quatre composés dans le tableau I.2 sont présents en proportions variables. De plus le clinker ne doit pas contenir plus de 2% de chaux libre (CaO), laquelle cause un gonflement lorsqu'elle s'hydrate.

Lors de l'hydratation du ciment, les constituants anhydres donnent des silicates, des aluminates de calcium hydratés et de la chaux hydratée appelée portlandite, formant un gel microcristallin à l'origine du phénomène de prise [19].

I.2.2. Les différents types de ciments [19]

Les ciments sont très variés, ils vont des ciments portlands sans aluminate tricalcique aux ciments alumineux presque sans silicates, des chaux hydrauliques riches en chaux aux ciments de laitier au clinker, aux ciments pouzzolaniques... Ces ciments sont utilisés dans des conditions variées de climat et de cure et dans différentes formulations de bétons.

Selon la norme française NF P 15-301, les ciments sont substitués en 5 types principaux est donné dans le tableau I.3.

Tableau I.3. Les cinq types de ciment [19].

Type I	Ciment Portland
Type II	Ciment Portland composé
Type III	Ciment de Haut Fourneau
Type IV	Ciment pouzzolanique
Type V	Ciment au laitier et aux cendres

Le tableau I.4. illustre la composition des différents types de ciment et donne leur notation normalisée. On l'obtient en faisant suivre le code de l'ancienne classification (CPA-CEMI pour Portland artificiel) de la mention CEM puis du type de ciment. Ainsi le ciment Portland artificiel se note CPA-CEMI.

Tableau I.4. Les différents types de ciment et leur composition [19].

Désignation	Notation	clinker K	Laitier de haut fourneau S	Fumée de silice D	Pouzzolanes naturelles Z	Cendres volantes		Schistes calcinés T	Calcaires L	Constituants secondaires
						Siliceuses V	Calciques W			
Ciment Portland	CPA-CEMI	95-100	-	-	-	-	-	-	-	0-5
Ciment Portland composé	CPJ-CEM II/A	80-94	6-20							
	CPJ-CEM II/B	65-79	21-35							
Ciment de haut fourneau	CHF-CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	0-5
	CHF-CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	0-5
	CLK-CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	0-5
Ciment pouzzolanique	CPZ-CEM IV/A	65-90	-	10-35			-	-	-	0-5
	CPZ-CEM IV/B	45-64	-	36-65			-	-	-	0-5
Ciment au laitier et aux cendres	CLC-CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30		-	-	-	0-5
	CLC-CEM V/B	20-39	31-50	-	31-50		-	-	-	0-5

Les constituants du ciment présentent une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- Hydrauliques : par réaction avec l'eau, ils forment des composés hydratés stables qui sont très peu solubles dans l'eau ;
- Pouzzolaniques : ils peuvent former à température ordinaire, en présence d'eau et par combinaison avec la chaux, des composés hydratés, stables ;
- Physiques : améliorant certaines qualités du ciment (accroissement de la maniabilité et de la compacité...).

La norme **NF P 15-301** modifiée en 1995, nous permet de présenter les constituants principaux du ciment :

- Le clinker Portland est obtenu par cuisson à 1450°C d'un mélange contenant de la chaux CaO, de la silice (SiO₂), de l'alumine (Al₂O₃) apportés par les calcaires et argiles de roche soigneusement sélectionnés. Il entre dans la composition de tous les ciments ;
- Le laitier granulé de haut fourneau est obtenu par refroidissement de la scorie fondue de composition convenable provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau. Il doit présenter des propriétés hydrauliques latentes pour convenir à son emploi en cimentière, c'est à dire qu'elles se manifestent quand il subit une activation convenable [20] ;
- Les pouzzolanes naturelles sont des produits composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer qui présentent naturellement ou artificiellement des propriétés pouzzolaniques ;
- Les cendres volantes siliceuses ou calciques sont des particules pulvérulentes obtenues lors du dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées au charbon pulvérisé ;
- Les schistes calcinés ;
- Les calcaires sont obtenus par broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium (CaCO₃) supérieure à 75% ;
- Les fumées de silice sont des particules très fines ayant une forte teneur en silice amorphe, provenant de la réduction du quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique ;
- Le sulfate de calcium (gypse) permet de régulariser la prise ;
- Les constituants secondaires : ce sont soit des constituants décrits précédemment soit des fillers, présents dans des proportions n'excédant pas 5% en masse. Ils sont obtenus par broyage fin de matières minérales,

artificielles ou naturelles. Ils sont ajoutés afin d'améliorer les propriétés physiques du ciment : ouvrabilité, pouvoir de rétention d'eau...

- Les additifs : Ils sont utilisés pour améliorer la fabrication ou les propriétés des ciments. Ils sont introduits au moment du broyage ou lors du gâchage. Par ailleurs, la quantité totale des additifs ne dépasse pas 0,5% en masse.

I.2.3. Classe de résistance du ciment

Les ciments sont répartis en trois classes de résistances comme illustré dans le tableau I.5., (32.5 - 42.5 - 52.5), définis par la valeur minimale de la résistance caractéristique du ciment à 7 et à 28 jours. La résistance normale d'un ciment est déterminé sur des éprouvettes de mortier de ciment (Mortier normalisé ; 3sable/1ciment/0,5 Eau) et c'est la résistance mécanique à la compression mesurée à 28 jours conformément à la norme NF EN 196-1 et exprimée en N/mm^2 ($1 N/mm^2 = 1 MPa = 10 daN/cm^2 = 10 bars$).

Tableau I.5. Classes de résistance du ciment [21].

Désignation de la classe de résistance	Résistance à la compression (en MPa)			
	Résistance à court terme		Résistance courante à 28 jours	
	A 2 jours	A 7 jours		
32,5 N	–	≥ 16	$\geq 32,5$	$\geq 52,5$
32,5 R	$\geq 13,5$	–		
42,5 N	$\geq 12,5$	–	$\geq 42,5$	$\geq 62,5$
42,5 R	≥ 20	–		
52,5 N	≥ 20	–	$\geq 52,5$	–
52,5 R	≥ 30	–		

D'après le tableau I.5. La classe **R** correspond à une résistance au jeune âge plus élevée que la classe normale correspondante (**N**).

Dans la chimie des silicates, on utilise souvent des notations simplifiées que nous notons par la suite :

C pour CaO ; **S** pour SiO_2 ;

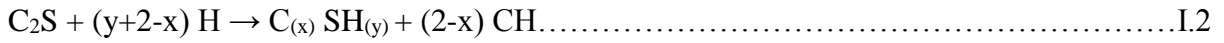
\bar{S} Pour SO_4 ; **H** pour H_2O ;

F Pour Fe_2O_3 ; **A** pour Al_2O_3 .

Les différentes réactions d'hydratation du ciment [22, 23,24] peuvent se résumer à l'aide des réactions suivantes :

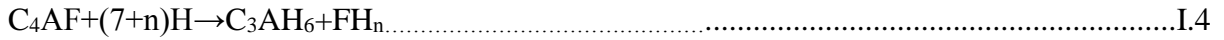
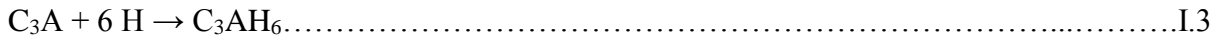
➤ Silicates de calcium



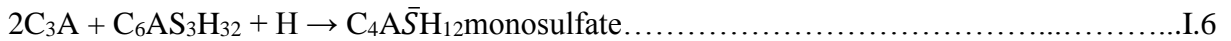
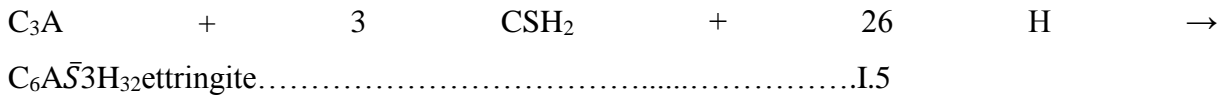


Avec $0.8 < x < 2$ et $y \approx 1.5$

➤ **Aluminates de calcium**



En présence de gypse



I.2.4. Hydrations du ciment portland [25]

Les constituants anhydres donnent en présence d'eau, naissance à des silicates, des aluminates de calcium hydratés et de la chaux hydratée appelée portlandite, lesquels forment un gel microcristallin originaire du phénomène de prise. La multiplication des cristaux permet d'acquérir les résistances mécaniques. Le ciment durci évolue dans le temps et suivant les conditions extérieures.

On distingue quatre phases pour l'hydratation (figure I.2) avant d'atteindre son stade final : une phase d'induction, une phase dormante, une phase d'accélération et une phase de décroissance.

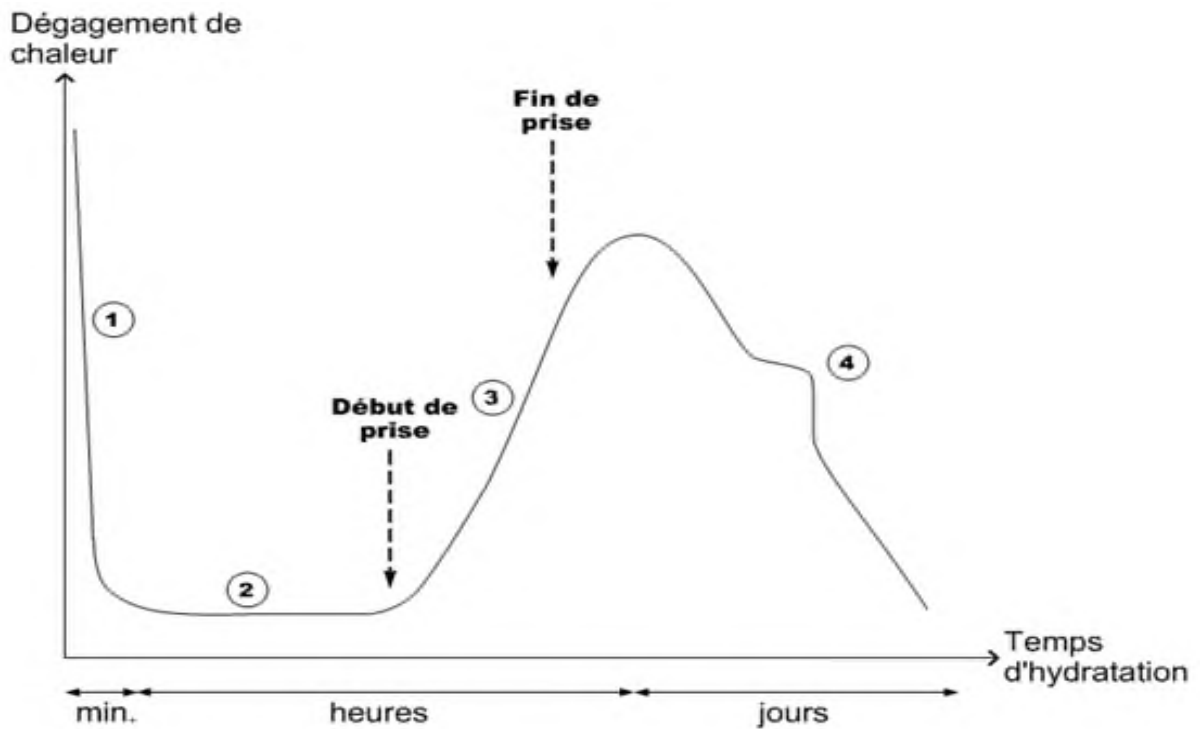


Figure I.2. Dégagement de chaleur au cours de l'hydratation d'un ciment portland.

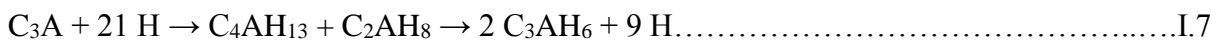
Ces différentes phases sont détaillées ci-après :

✓ **La phase d'induction et la phase dormante :**

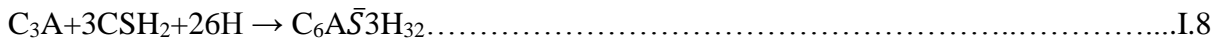
La phase d'induction est due au passage en solution des constituants du ciment anhydre. La période dormante débute au bout de 3 heures de réaction et finit vers 24 heures où 30% du ciment a réagi.

Lorsqu'on met en contact du ciment anhydre et de l'eau, les espèces les plus solubles passent en solution. Dans l'ordre, ce sera les sulfates (provenant du gypse), les aluminates de calcium puis lentement les silicates de calcium.

En l'absence de sulfates, les aluminates de calcium s'hydratent rapidement suivant la relation (en utilisant la notation cimentière) :



Certains composés (C_2AH_8 ou C_4AH_{13}) peuvent être formés de manière temporaire. On assiste à une prise rapide du ciment, laquelle empêche son transport ou sa mise en place. L'ajout de gypse permet de remédier à ce problème. Les aluminates de calcium réagissent avec les sulfates pour former l'ettringite ou trisulfialuminate de calcium :



L'ettringite précipite autour des aluminates ce qui empêche la poursuite de leur dissolution. Les silicates de calcium réagissent avec l'eau pour former un hydrate primaire : C-S-H I, lesquels forment un gel amorphe enrobant les grains de ciment [22].

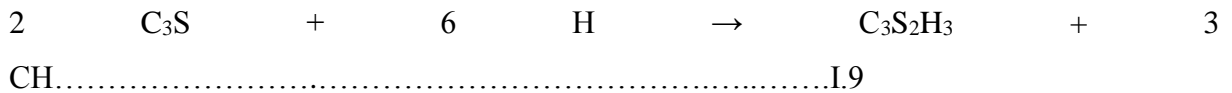
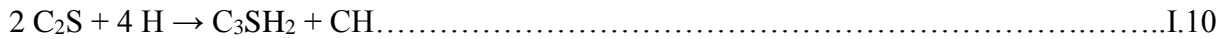
✓ **La phase d'accélération :**

Le calcium passe lentement en solution et la concentration dépasse la solubilité de l'hydroxyde de calcium. Lorsque le niveau maximum de sursaturation observé dans la phase aqueuse interstitielle est atteint, les hydrates précipitent et les réactions d'hydratation reprennent.

La concentration en ions calcium diminue dans la solution. Le renouveau de l'hydratation coïncide avec la cristallisation de la portlandite.

❖ **Les silicates vont former deux hydrates :**

Le silicate de calcium hydraté, noté : C-S-H, qui apparaît amorphe mais possède un certain caractère cristallin. Il présente une structure en feuillets désordonnés. Les C-S- H précipitent en feuillets enroulés formant des fibres tubulaires. Cet hydrate est à la base des performances du matériau. Il assure l'essentiel de la cohésion et donne les résistances de la pâte de ciment durcie. Il se forme au cours de l'hydratation du silicate tri ou bicalcique. L'hydratation du C_2S a une vitesse de réaction beaucoup plus lente qu'avec le C_3S . Les réactions d'hydratation sont les suivantes :

❖ **A partir de l'alite :**❖ **A partir de la bélite :**

Le terme C-S-H gel couvre une classe de solides variant dans sa composition et sa cristallinité. Il existe deux types de C-S-H :

C-S-H (I); C-S-H (II)

Il est difficile de diviser les C-S-H (I) et (II). Pour ces deux catégories, on peut faire varier le rapport chaux/silice (C/S), le volume d'eau, le degré de cristallinité et d'autres propriétés. Les C-S-H (I) et (II) sont considérés comme des sous-groupes de la famille de la tobermorite.

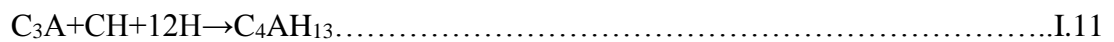
De la chaux hydratée précipitée en cristaux plats hexagonaux entre les grains de C_3S partiellement hydratés, appelé portlandite. Réaction d'hydratation de la chaux libre en portlandite: $\text{C} + \text{H} \rightarrow \text{CH}$

Les fibres de C-S-H et les cristaux de portlandite s'enchevêtrent et remplissent les pores, le matériau devient alors dense et solide.

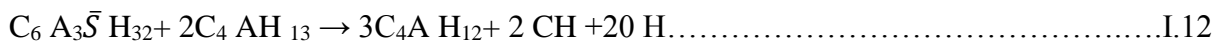
La phase de décroissance L'hydratation des silicates et des aluminates se poursuit de plus en plus lentement.

La quantité de sulfates présente dans le ciment n'est plus suffisante pour transformer tout le C_3A en ettringite. Ainsi lorsque les sulfates s'épuisent, d'autres hydrates commencent à se former :

- Un aluminat de calcium hydraté :



- Le monosulfate de calcium (cristallise sous forme de plaquettes hexagonales) [25,26].

**I.3.Grignon D'olive [27]**

Les grignons d'olive sont un sous-produit du processus d'extraction de l'huile d'olive compose des peaux, des résidus de la pulpe et des fragments des noyaux comme illustré dans la figure I.3.

Les résidus solides résultant de l'extraction d'huile, alors que les résidus liquides sont dénommés margines.

Ces grignons constituent aussi un fertilisant de grande qualité et peuvent être valorisés sous forme de compost et réduire davantage la pollution de l'environnement qui a atteint des degrés alarmants.



Figure I.3. Grignons d'olive séchés.

I.3.1.utilisation de grignon d'olive

- livraison aux raffineries pour l'extraction de l'huile de grignons ;
- épandage comme amendement sur les terres agricoles, de préférence après compostage ;
- emploi comme combustible pour le chauffage.
- fabrication du savon de Marseille.
- le grignon est un additif très approprié pour les unités de gazéification pour la production de biogaz.
- utiliser aussi dans la fabrication de la brique d'argile et de pate de ciment...ect

I.3.2.Les déchets d'olive pour la fabrication des matériaux de construction [28]

L'extraction de l'huile de grignons et le processus de raffinage de l'huile créent des eaux usées sous forme de boues. Ceci est parfois utilisé comme engrais dans l'agriculture, mais le plus souvent il est jeté dans des décharges ou des plans d'eau, ou incinéré-créant un impact environnemental négatif.

Une étude de 2015 intitulée réutilisation des déchets de l'industrie pétrolière comme matériau secondaire dans les briques d'argile par le département de génie chimique, environnemental et des matériaux de l'Université de Jaén, en Espagne, a constaté que l'utilisation des boues restantes de l'extraction d'huile de grignons dans la fabrication de briques d'argile avait une résistance à la compression similaire à celle des briques conventionnelles, mais elle avait une meilleure conductivité thermique.

L'étude a également révélé que les déchets d'huile industriels comme les boues, ainsi que la filtration usée et la terre de blanchiment (les deux sont utilisés pour raffiner les huiles) peuvent être utilisés efficacement comme substituts à l'argile de brique parce que leur composition chimique lui ressemble étroitement.

La même équipe de recherche a publié un article en 2016, qui a évalué l'utilisation de la cendre d'olivier comme matière secondaire pour les briques en terre cuite. Il a constaté que l'ajout de 10 à 30% en poids (pour cent en poids) de cendre d'olive à l'argile avait un "effet prononcé sur l'évolution des propriétés physiques et mécaniques des briques résultantes cuites à 900°C". Cependant, en ajoutant des proportions plus élevées réduit la résistance à la compression et la densité apparente des briques tout en augmentant leur porosité et leur taux d'absorption d'eau.

Une autre étude de 2016 a examiné les effets de l'ajout de grignons d'olive broyés sur les propriétés physiques et mécaniques des briques d'argile.

Il a analysé les propriétés des briques faites d'argile et de noyaux d'olive broyés et a constaté que l'ajout de ces derniers réduisait l'absorption d'eau, ce qui peut avoir un effet positif car il diminue les risques de s'effritement tout en créant un bon effet de liaison. L'étude a également révélé que l'ajout de grignons d'olive broyés améliore la conductivité thermique des briques mais diminue leurs propriétés mécaniques par rapport aux briques d'argile pure. Les tests ont également montré que les valeurs globales de résistance à la compression dépassaient les exigences minimales fixées par la réglementation en vigueur.

L'étude a conclu que les briques d'argile fabriquées avec des grignons d'olive moulus "offrent d'excellents retours sur l'énergie utilisée pour la cuisson", et sont recommandés comme l'un des ajouts alternatifs les plus rentables pouvant être utilisés dans la fabrication de briques en terre cuite.

La réutilisation de ces déchets d'olives en tant que matières premières alternatives dans l'industrie de la construction réduit non seulement les déchets industriels mais peut également compenser le coût des matières premières. Au même temps, il s'agit d'une manière écologique et durable de recycler les déchets tout en économisant les ressources naturelles.

CHAPITRE II PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSE

Introduction

La séparation de l'eau de pétrole brut constitue un élément fondamental dans l'industrie pétrolière.

Toutefois, une eau extraite des hydrocarbures et rejetée vers un lieu naturel, doit faire l'objet d'une attention particulière, vue l'impact sur l'environnement que peut engendrer de tels rejets, sachant que le pétrole est l'une des matières polluantes sur terre.

Notre étude s'est focaliser sur les eaux de purge du site pétrolier appartenant à la compagnie nationale SONATRACH, sise aux quatre chemins-BEJAIA qui comporte plusieurs réservoirs de stockage du pétrole brut, destiné à l'exportation par voie maritime via les tankers en provenance de plusieurs pays.[29]

Afin de bien mener notre étude à terme, nous avons procédé à l'utilisation de plusieurs techniques et méthodes d'analyses de caractérisation des eaux de purge.

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présenterons en premier lieu, les différentes techniques et méthodes d'analyses de caractérisation des eaux de purge de site pétrolier.

En deuxième lieu, nous donnerons un aperçu sur les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de solidification.

➤ Les eaux de purge

Le pétrole brut contient une certaine quantité d'eau provenant des champs pétrolier c'est elle qui doit-être purgées dans un réservoir de stockage soumises à une décantation naturelle, ses eaux sont chargées généralement en métaux lourds.

II.1. Techniques d'analyses et échantillonnage

Les eaux de production pétrolière, sont purgées régulièrement dans des réservoirs de stockage.

Le traitement efficace d'un rejet liquide nécessite, au préalable, une bonne connaissance de la quantité et les variations temporelles de la composition de l'effluent. Dans le processus de l'identification des caractéristiques des eaux de purge, la caractérisation physico-chimique est incontournable si on espère définir avec bonne qualité, les caractéristiques d'un procédé de traitement. En outre, la connaissance de certains paramètres physico-chimiques donne une appréciation préliminaire de la qualité et le degré de la pollution d'une eau.

II.1.1. Echantillonnage

L'échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance du matériau ou du produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l'ensemble pour les besoins de l'analyse. L'échantillonnage ayant en général un but bien précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs de l'étude.

Les échantillons ont été prélevés sur deux bacs nommés comme suit : 4C9, 4A7. La carte des bacs étudiés est donnée dans la figure II.1.



Figure II.1. Vue de points d'échantillonnage des cuves de pétrole.

Les échantillons d'eau ont été prélevés à partir des bacs de pétrole dans des flacons opaques d'une capacité d'un (1) litre. Avant le prélèvement, les flacons ont été rincés avec de l'eau distillée et étiquetés. Tous les paramètres sont mesurés au laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés (LTMGP) - université de Bejaia, à l'exception de la température et le pH qui ont été mesurés directement sur place. Afin d'éviter toute modification significative de ces paramètres due aux échanges éventuelles que pourraient avoir les échantillons en contact avec le milieu extérieur. Puis 5 ml d'acide nitrique à 65% ont été ajoutés aux échantillons destinés à la mesure des métaux lourds par la SAA. Cette acidification limite l'adsorption des métaux sur les parois et la matière organique et évite les précipitations, ainsi empêche le développement de microorganismes qui pourraient capter les métaux.[29]

Ensuite conservés dans une glacière à une température de 4°C, puis ils sont acheminés vers le laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés de l'université de Bejaia pour y effectuer les analyses. Le plus grand soin a été donné au maintien des conditions de

propreté pendant la collecte et la manipulation des échantillons, dans le but de minimiser les possibilités de contamination des échantillons.

Les dosages des métaux lourds dans l'eau nécessitent, au préalable, la filtration de la solution pour supprimer toute suspension susceptible de contenir des contaminants organiques hydrophobes.

Tableau II.1. Paramètres et matériels utilisés pour la caractérisation de l'eau de purge

Paramètres	Matériels
Température et pH	pH mètre de marque HANNA, HI 8314 portables.
Conductivité	Conductimètre de type CONSORT C 813.
Dosage de Pb, Ni, Zn	Spectrophométrie d'adsorption atomique(SAA)

II.1.2. Techniques d'analyse

II.1.2.1. Analyse élémentaire par Fluorescence X (XRF)

Le but de cette caractérisation est de connaître qualitativement et quantitativement le contenu élémentaire des échantillons de boue. Ainsi, il sera possible de distinguer les éléments majoritaires et les éléments trace compte tenu de leurs teneurs respectives.

➤ Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur pourcentage massique [30].

On mélange 10 grammes de l'échantillon avec de l'eau, ce mélange est introduit dans un moule à pastille dans lequel on a mis préalablement une capsule. On exerce à l'aide d'une presse automatique une pression de 18 tonnes/cm² pendant 5 secondes. Après démoulage, on obtient une pastille d'épaisseur de l'ordre de 5 mm Ce mode de préparation est adapté à l'analyse des éléments traces. Les analyses ont été effectuées par un appareil de type SKYRAY 7000XRF.

II.1.2.2. Analyse par la Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge est une technique utilisée pour la détermination indirecte des propriétés des produits lourds du pétrole. En effet, les bandes de vibration observées dans ce domaine sont très liées à la composition chimique des produits et des hydrocarbures en l'occurrence, par l'identification des groupements fonctionnels présents dans les matériaux. Cette analyse nous permet de classer les hydrocarbures en termes de fonctionnalités (aliphaticité, aromaticité, substitution, ramification... etc.).

➤ Principe

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance : l'énergie apportée est alors consommée : les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

- ✓ Les vibrations d'élongation, généralement intenses ;
- ✓ Les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan et hors plan ...etc. [31]

➤ Caractérisation par ATR (400-4000 cm^{-1})

Analyse par infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) en mode de réflexion totale atténuée ATR (Attenuated Total Reflection) permet l'analyse des échantillons difficiles à traiter comme les matériaux opaques. L'ATR est en effet une technique d'analyse de surface non destructive de matériaux ayant une forte absorbance. L'objectif du dispositif ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre un cristal dont l'indice de réfraction est très élevé, et l'échantillon d'indice plus faible afin d'accroître la sensibilité.

La différence d'indice de réfraction entre les deux milieux et le choix judicieux de l'angle d'incidence vont conduire à une suite de réflexions totales (mais atténuées) qui conduira à une accumulation de radiations réfléchies qui vont renforcer la réflexion régulière.

Les mesures ont été menées avec un spectromètre Nicolet 380 IR-TF équipé de l'accessoire ATR Smart Orbit avec un cristal diamant ($30000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) (indice de réfraction du diamant : 2.451). Les spectres (32 scans ; résolution de 4 cm^{-1}) ont été enregistrés sur les différents échantillons entre $400\text{ et }4000\text{ cm}^{-1}$.

II.1.2.3.Toxicity Characteristic leaching procedure (TCLP). [32]

La méthode TCLP a été développée par le Resource ConserAct (RCRA) et l'agence de protection environnementale (EPA) américaine comme méthode de détermination de la mobilité de substances organique et inorganique présentes dans les liquides, les solides les boues ou les déchets multiphasique. Cette méthode est connue pour sa sévérité en raison de la nature du lixiviant.

➤ **Principe**

Le teste TCLP vise à caractériser le comportement des échantillons au cours du temps, nous mettons en contact une quantité de l'échantillon à analyser avec la solution de lixiviation

➤ **protocole expérimental**

Avant de commencer le test TCLP à proprement dit, il faut d'abord déterminer la solution de lixiviation à utiliser en fonction du pH de la matrice étudiée. Un test préliminaire est donc réalisé, il consiste à placer 5 g de chaque échantillon dans un bécher d'une capacité de 150 ml et d'y ajouter 96.5 ml d'eau. Le bécher est ensuite couvert par le para film et le mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté et d'une plaque d'agitation magnétique durant 5 min. Par la suite, 3.5 ml d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl à 1 M) sont ajoutés et le mélange est mis sous agitation à $50 \pm 5^\circ\text{C}$ durant 10 min. Après le refroidissement du mélange à température ambiante, le pH de la solution obtenue est mesuré. S'il est inférieur à 5, la solution de lixiviation n°1 est à utiliser pour le test TCLP et s'il est supérieur ou égal à 5, il faut utiliser la solution de lixiviation n°2.

La préparation de la solution de lixiviation n°1 consiste à mélanger 5.7 ml d'acide acétique, 64 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium (1 M) et 930.3 ml d'eau déminéralisée dans une fiole jaugée d'une capacité de 1L (volume final du mélange = 1L).

Le pH de la solution doit être égal à 4.93 ± 0.05 . Pour la préparation de la solution de lixiviation n°2, un volume de 5.7 ml d'acide acétique est dilué dans 1L d'eau distillée de façon à obtenir une solution ayant un pH égal à 2.88 ± 0.05 .

Après la préparation de la solution de lixiviation appropriée (solution n°1) pour notre cas, 10 g de chaque échantillon ont été mis en contact avec 200 ml de solution de lixiviation avec un ratio Liquide/Solide de 20, dans des erlenmeyers d'une capacité de 250 ml. Les échantillons ont ensuite été placés sur des plaques d'agitation magnétique (vitesse de rotation fixée à 300 tours par minute), durant 18 h. Une fois le test terminé, le mélange est filtré.

II.1.2.3.1. Spectrométrie d'Absorption Atomique à flamme (SAA)

La Spectrométrie d'Absorption Atomique est une des méthodes la plus répandues pour l'analyse minérale des éléments en solution [33] ainsi que de mesurer les concentrations d'autres éléments présents.

Dans son principe, la spectrométrie SAA consiste à chauffer et à vaporiser l'échantillon liquide à l'aide d'une flamme ou d'un four. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'ondes caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses, dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé, sont absorbées par les ions excités. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement

Proportionnelle à la concentration de l'élément selon la loi de Beer Lambert :

$$A = \epsilon l C = - \log (I_0/I) \dots \dots \dots \text{Eq II.1}$$

Avec :

A : Absorbance (sans unité) ;

ϵ : Coefficient d'absorptivité molaire (appelé également coefficient d'extinction molaire), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité, la température, la pression et du solvant (1/mole cm) ;

L : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (cm) ;

C : Concentration molaire de la solution (mol/l) ;

I_0 : Intensité de la radiation incidente ;

I : Intensité de la radiation transmise au détecteur.

II.2. Stabilisation/Solidification par liant hydraulique

II.2.1. Formulation

Les formulations retenues pour chaque matériau à base de liant hydraulique (CPA) dont les proportions de polluants, eau et le ciment étaient acceptables d'un point de vue mécanique sont déterminées d'après le protocole expérimental qui est conforme à la norme CEN 196-1.

Chaque matériau est préparé dans un malaxeur de 3 kg. Le ciment ; grignons d'olive et le sable normalisé sont mélangés en premier à vitesse moyenne afin d'obtenir un mélange homogène pendant deux minutes. (L'eau de purge) a été utilisée ensuite et mélangé pendant dix minutes. Même principe pour les formulations avec déchet on remplaçant le sable normalisé par un sable contaminé (déchets artificiel) et l'eau de purge par (eau déminéraliser).

Il est alors nécessaire de stopper l'agitation pour racler le fond du malaxeur à l'aide d'une spatule afin d'assurer l'hydratation de tout le mélange.

Ensuite, les formulations sont moulés pour préparer des éprouvettes avec des dimensions de $(4*4*16)$ cm³. Pour les essais mécaniques à 28 jours. Ces éprouvettes été confectionnées pour préparer les blocs pour le test de lixiviation.

Les matériaux S/S fabriqués sont protégés autant que possible de l'air ambiant pour éviter la précipitation de la calcite (CaCO_3) sur les faces extérieures (phénomène de carbonatation) car cette dernière contribue à la réduction de la porosité des matériaux S/S en superficie ce qui modifie la dynamique de relargage des éléments.

Les formulations de confectionnées dans cette étude sont présentées dans les tableaux II.1 et II.2.

Tableau II.2. Elaboration des mortiers avec les différentes quantités d'eau de purge et de grignon d'olive

	Ciment (g)	Grignon d'olive (%)	Sable normalisé (g)	E/C	Eau de purge (ml)
Fep1	450	0	1350	0.5	225
Fep2	427.5	5			213.75
Fep3	405	10			202.5
Fep4	382.5	15			191.25
Fep5	360	20			180
Fep6	337.5	25			168.75
Fep7	315	30			157.5

Tableau II.3.Elaboration des mortiers avec les différentes quantités du déchet et de grignon

	Ciment (g)	Grignon d'olive (%)	Sable normalisé (g)	Déchet (%) Pb ; Ni	E/C	Eau déméralisé (ml)
F témoin	450	0	1350	0	0.5	225
Fd2	427.5	5	1335	1.111		231.75
Fd3	405	10				202.25
Fd4	382.5	15				191.25
Fd5	360	20				180
Fd6	337.5	25				168.75
Fd7	315	30				157.5

II.2.2. Résistance à la traction et à la flexion

Objectif de l'essai

Il s'agit de définir les qualités de résistance ; c'est-à-dire de déterminer la contrainte de rupture à la traction par flexion et la contrainte de rupture à la compression des pâtes en fonction du pourcentage des fines.

II.2.2.1. Essai de traction par flexion

L'essai de rupture par flexion est effectué sur une éprouvette prismatique de $(4*4*16)$ Cm³ en pâte placée sur deux rouleaux distants de 100 mm. En veillant à ce que l'axe Longitudinal de l'éprouvette soit dans le plan de flexion de l'appareil. On actionne la machine qui va appliquer une charge progressive et continue et sans chocs à vitesse constante sur l'éprouvette jusqu'au moment de rupture. Ensuite, on récolte les résultats de la charge de rupture F_f et de la contrainte R_f correspondantes qui sont données directement par la machine D'essai. Cette contrainte est appelée résistance à la traction par flexion et si F_f est exprimée en Newton, R_f est exprimée en MPa.

II.2.2.2. Essai de compression

L'essai consiste à placer l'extrémité du monolithe, de chaque éprouvette obtenu après rupture par flexion, dans la machine d'essai de la compression entre deux plaques d'acier. A l'aide de la machine on presse l'éprouvette à vitesse constante, en lui appliquant une charge progressive jusqu'à la rupture de l'éprouvette. On lit sur la machine la charge de rupture F_c et la contrainte

de rupture R_c . Cette contrainte est appelée résistance à la compression et si F_c est exprimée en Newton, R_c est exprimée en MPa.

Conclusion

Dans ce chapitre les techniques d'analyses utilisées pour l'analyse de nos échantillons c'est la spectroscopie infrarouge, la fluorescence XRF, l'adsorption atomique (SAA) et les résistances mécanique.

CHAPITRE III.RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Dans ce chapitre les résultats obtenus de caractérisation, des matières et des formulations, seront discutés.

III.1. RESULTATS

III.1.1. Paramétrés physico-chimique des eaux de purges

III.1.1.1. Température et pH

La température et un facteur clé de l'activité biologique, en fonction de celle-ci les micro-organismes sont psychrophiles, mésophiles, ou thermophiles. Les valeurs des températures mesurées sont comprises entre 17C° et 26C°. (Prélèvements réalisé en mois d'avril et mai).

Le pH est également l'un des facteurs les plus importants qui influent sur l'activité biologique de la microflore des eaux. La grande majorité des micro-organismes se développe dans une zone de pH allant de 6.5 à 8. Les valeurs moyennes de pH des eaux de purge issues, des deux bacs de pétrole étudiés, sont généralement comprises entre 5.4 et 7.81, cet intervalle est favorable pour le développement de micro-organisme.

III.1.1.2. Conductivité (CE)

Les valeurs de conductivité électriques des eaux de purges sont comprises entre 12 et 40.8 ms/cm. ces valeurs dépassent largement la norme algérienne fixée à 2.8 ms/cm, ce qui démontre que ces eaux sont chargées en cations M^{n+} (métaux lourds).

III.1.1.3. Teneur en éléments

La norme NF EN ISO 11 885 pour les eaux industrielle rejetées dans l'environnement pour tous les métaux est fixée à 0,1 mg/l, [34]. On constate d'après les résultats enregistrés dans le tableau III.1 que les concentrations des trois métaux lourds analysés dépassent largement la norme exigée.

Tableau III.1. Teneurs des métaux lourds dans les eaux de purge.

Éléments	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	Norme
Concentration (mg/l)	0,5	1,8	0,8	0,1

III.1.2.Grignons d'olive

Ce déchet est utilisé dans nos formulations dans le but d'optimiser la quantité de ciment idéale au piégeage des métaux lourds dans les matrices cimentaires.

III.1.2.1.Analyse par la technique « TCLP » pour les grignons d'olive

D'après les résultats présentés dans le tableau III.2 On remarque que les grignons d'olive sont chargés en métaux lourds, à savoir Ni^{2+} , Pb^{2+} , et Zn^{2+} .

Tableau.III.2. Teneurs de métaux lourds dans les grignons d'olive.

Éléments	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Concentration (mg/l)	0,09	0,21	0,012

III.1.2.2. Analyse par la spectroscopie infrarouge.

Les bandes IR déterminées sont illustrées dans la figure III.1 et le tableau III.3.

Figure III.1. Spectre infrarouge de l'échantillon grignons d'olive

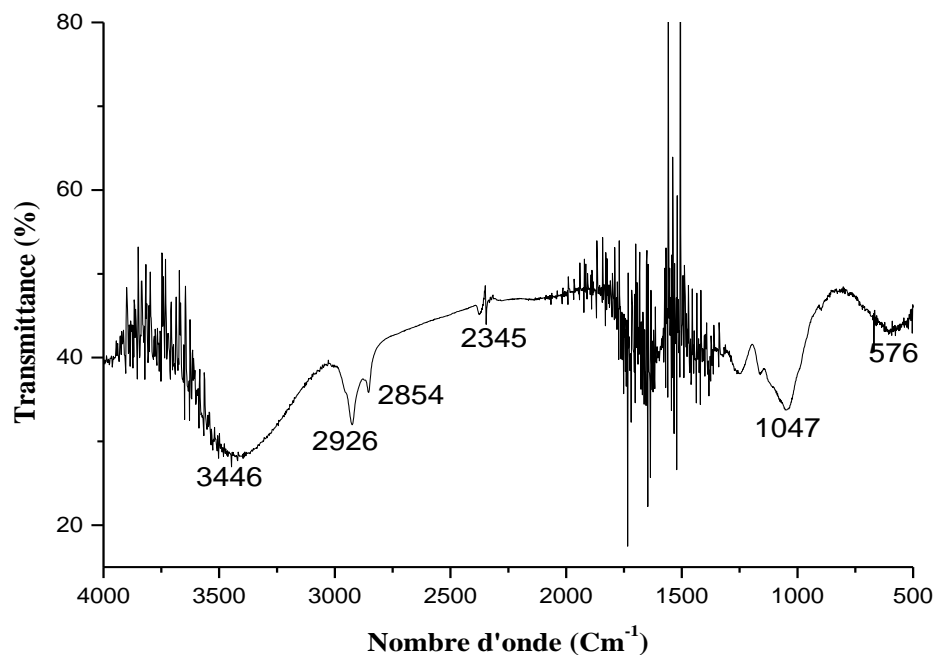


Tableau III.3. Les bandes identifiées pour le grignon d'olive

Fonction	Bandes	Remarque
C-N	576	Elongation de liaison C-N
C-S-H	1047	Hydraté
C-O	2345	Déformation de C-O
C=N	2854	Déformation de C=N
C-H-C	2926	Elongation de la liaison C-H-C
O-H	3446	Elongation O-H

III.1.2.3. Analyse par la technique XRF (fluorescence X)

En constate d'après les résultats enregistrés dans le tableau III.4, que le pourcentage des éléments légers est élevé, il est à l'ordre de 98,06%. Les pourcentages des autres éléments varient entre (0,012 % et 0,56%).

Tableau III.4. Teneurs en éléments de grignons d'olive déterminé par XRF

Eléments	Pourcentage(%)
Eléments Légers	98,06
Si	0,348
S	0,111
Ca	0,039
Ni	0,09
Zn	0,012
AL	0,331
P	0,037
K	0,56
Fe	0,037
Cu	0,081
Pb	0,21

III.1.3. Etude des matériaux solidifiés / stabilisés avec eau de purge

III.1.3.1. Résistances mécaniques

Les résistances à la flexion et à la compression, des formulations confectionnées, ont été déterminées à 28 jours de cure. Les figures III.2 et III.3 représentent l'évolution de ces dernières. On constate que de la formulation F1 à la formulation F4 la norme est respectée, à savoir 1MPa. Par contre, pour le reste de formulations la norme n'est pas respectée. Cela peut être expliqué par mobilité soit des matières organiques, soit des concentrations des métaux lourds ou par l'ajout des grignons d'olives.

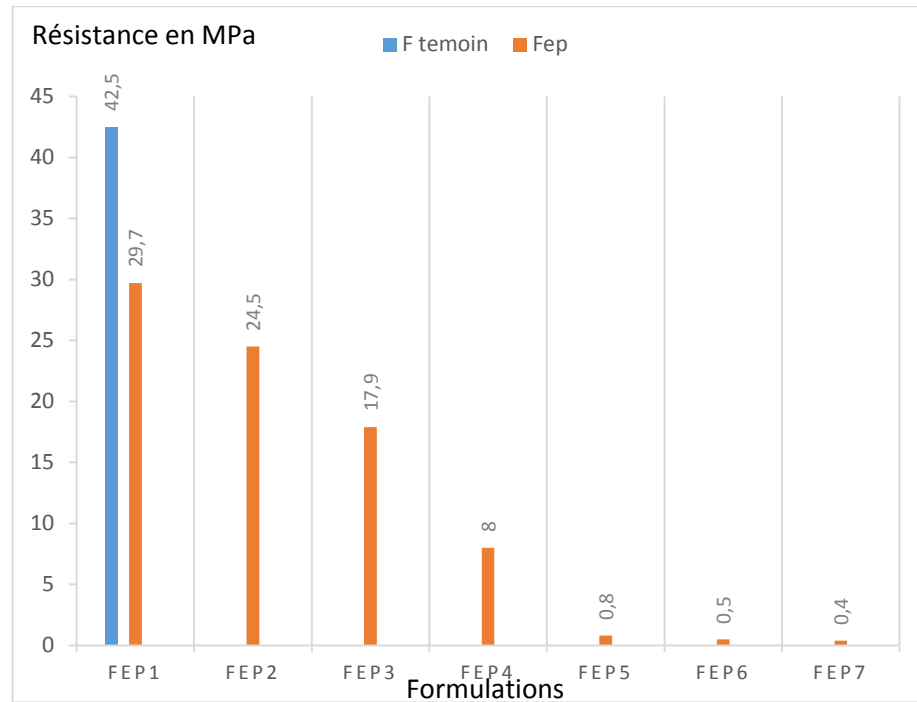


Figure III.2. Résistance à la compression en (MPa) des éprouvettes confectionnées

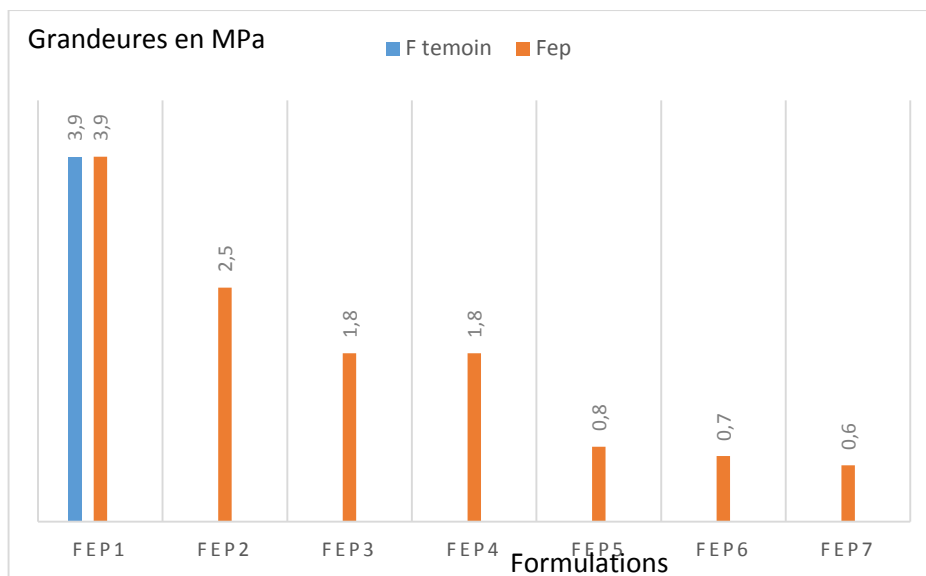


Figure III.3. Résistance à la flexion en (MPa) des éprouvettes confectionnées

III.1.3.2. Caractérisation par XRF (Fluorescence X)

Les résultats, de l'analyse XRF, illustrés dans le tableau III.5 des formulations F1, F3, F4 et F Témoin sont de même ordre de grandeur. Ils sont constitués essentiellement de fractions légères, de silicium, de calcium, d'aluminium et de magnésium. Ces éléments sont des éléments majoritaires du ciment.

Tableau III.5. Résultats déterminés par XRF pour les formulations Avec eau de purge et pour l'échantillon témoin

Eléments (%)	Fep1	Fep2	Fep3	F témoin
ÉlémentsLégers	45,52	48,65	54,71	47,59
Si	28,77	25	15,6	22,44
S	0,92	0,93	1,2	0,926
Ca	20,31	20,65	22,85	24,31
Ni	0,003	/	/	/
Zr	0,003	0,004	0,003	0,003
Al	1,85	1,98	2,16	1,87
K	0,287	0,296	0,381	0,141
Fe	0,713	0,73	0,898	0,337
Cu	0,001	0,003	0,001	0,913
AS	0,001	0,001	0,001	0,11
Pb	0,001	0,001	0,002	0,11
Mn	0,014	0,018	0,016	/
Zn	0,002	0,002	0,004	/
Sr	0,016	0,016	0,023	0,022
Ti	/	0,55	0,71	0,006
Mg	1,58	1,67	2,03	0,018

III.1.3.3. Analyse des formulations par la spectrophotométrie d'infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) occupe la portion du spectre électromagnétique comprise entre celle du visible et celle des micro-ondes, à savoir : la région comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Des informations utiles sur la structure d'un échantillon peuvent être obtenues par simple examen du spectre en se référant à des tables générales regroupant les fréquences des groupes fonctionnels caractéristiques. Les spectres IR obtenus pour les échantillons étudiés sont illustrés dans la figure III.4 et tableau III.6.

En premier lieu, aucune différence majeure dans la forme des bandes pour les trois matériaux n'apparaît sur les spectres de la figure III.4

D'après les spectres IR, nous observons la présence des bandes correspondant à la vibration de la liaison Si-O, à plusieurs positions et cela peut revenir à l'ajout du sable normalisé ou par la formation des C-S-H pendant l'opération d'hydratation. Ainsi que des bandes caractéristiques de la portlandite autour de 3446 cm^{-1} et celle de H_2O autour $1650,03\text{ cm}^{-1}$ sont détectées.

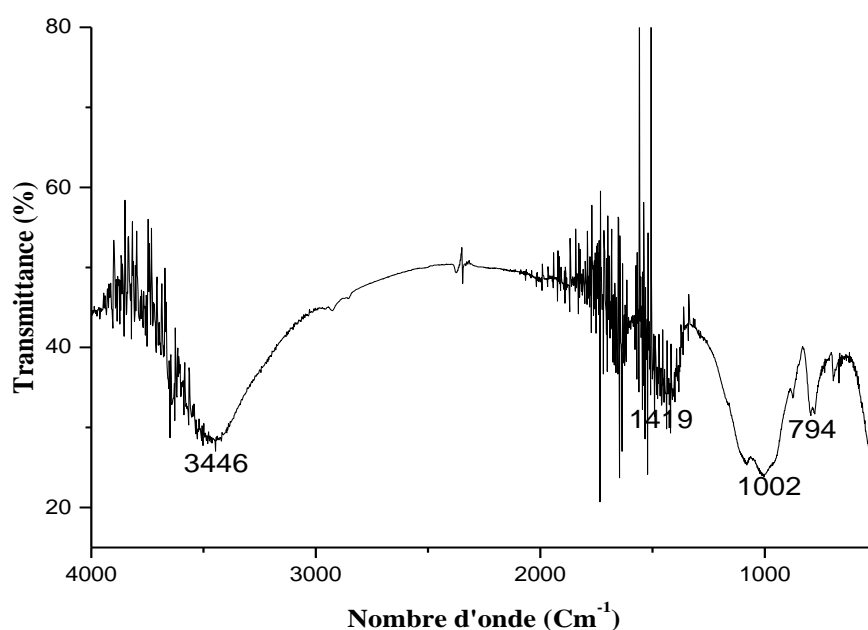


Figure III.4. Spectre infrarouge des échantillons Fep1, Fep2, Fep3.

Tableau III.6. Les bandes identifiées pour les trois formulations avec eau de purge

Groupement	Bonde d'absorption	Désignation
Si-O	794	Déformation (Si-O)
C-S-H	1002	Déformation (C-H)
CO ₂	1419	Elongation CO ₂
O-H	3446	Elongation O-H

III.1.3.4. Analyse par technique TCLP

Les paramètres physiques des matériaux étudiés sont déterminés selon le protocole Expérimental présenté dans le chapitre II. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.7.

D'après les résultats enregistrés dans le tableau III.7, on remarque une réduction des concentrations des métaux lourds par rapport à la concentration des métaux lourds dans les matières premières (eau de purge et déchets). Ce qui confirme que le piégeage est efficace et qui démontre l'efficacité de traitement des déchets par liant hydrauliques.

Tableau III.7. Analyse dirigé pour les formulations avec les eaux de purge déterminée par test TCLP

Formulation	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺
F témoin	0,002	0,001	0,001
Fep1	0,001	0,07	0,111
Fep2	0,004	0,14	0,150
Fep3	0,031	0,26	0,160
Fep4	0,02	0,12	0,165
Fep5	0,026	0,52	0,172
Fep6	0,036	0,30	0,182

III.1.4. Résultats de la stabilisation/solidification des déchets

III.1.4.1. Résultats de résistances mécaniques

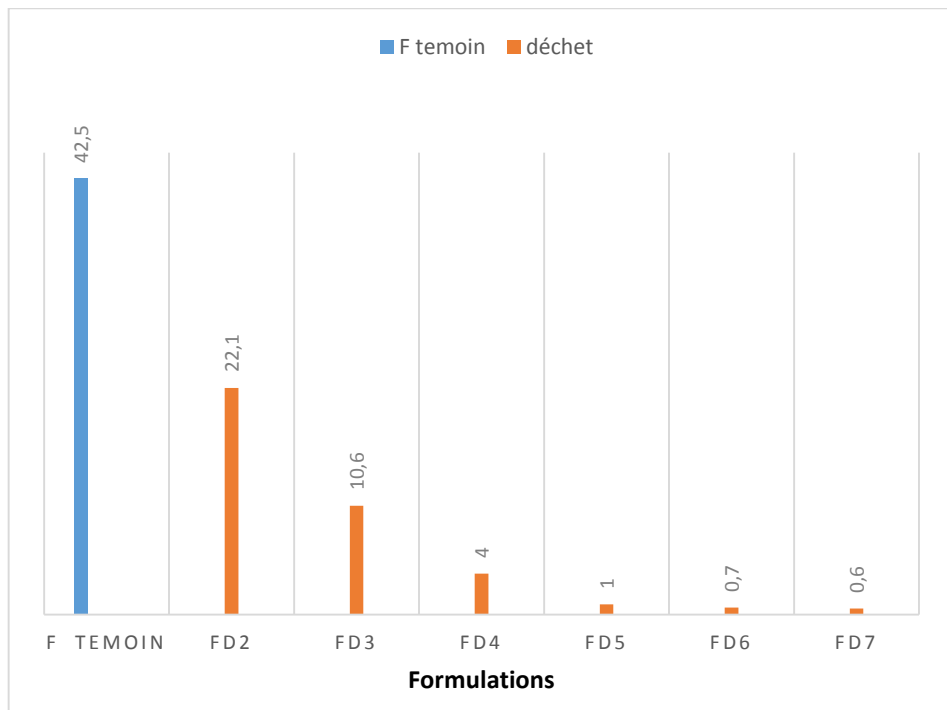


Figure III.5. Résistance à la compression en (MPa) des éprouvettes synthétisées

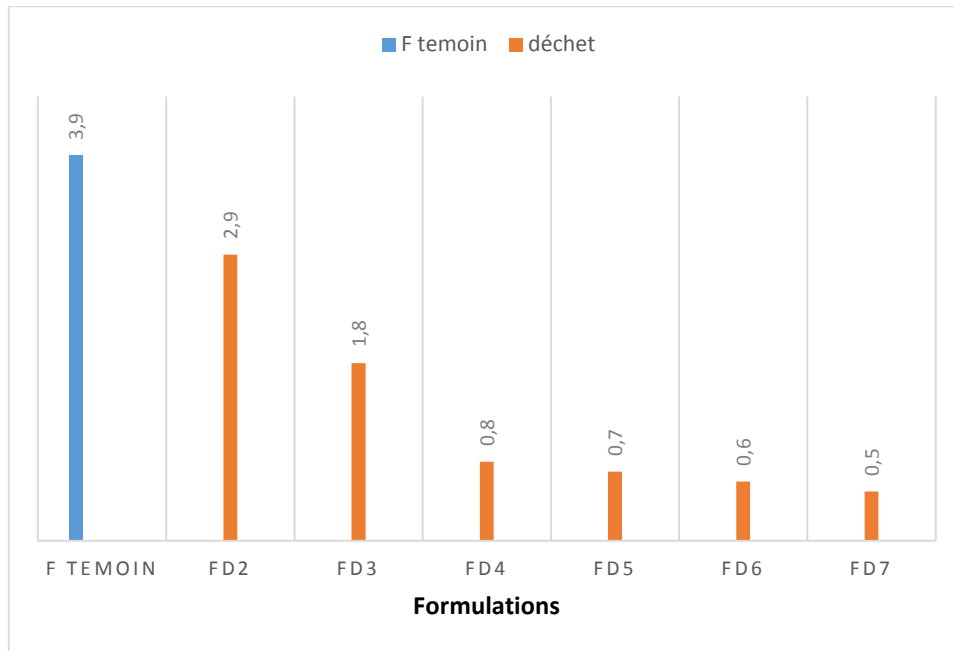


Figure III.6. Résistance à la flexion en (MPa) des éprouvettes synthétisées

D'après les résultats illustrés en figure III.5, on constate que les résistances mécaniques à la compression, pour formulations avec déchet, sont supérieures à la norme exigée qui est de l'ordre de 1MPa. Cependant, les résistances mécaniques sont inversement proportionnelles au degré de contamination des formulations.

III.1.4.2. Analyse par XRF.

Dans le tableau III.8 sont représentés les résultats de composition chimique élémentaire des deux formulations avec déchet et de l'échantillon témoin. En générale, ils sont de même ordre de grandeur. Ils sont constitués essentiellement de fractions légères, de silicium, de calcium, d'aluminium et de magnésium. Ces éléments sont des éléments majoritaires du ciment.

Tableau III.8. Analyse chimique déterminées par XRF des différents échantillons

Eléments	F témoin	F2	F3
E.L	47,59	47,59	42,99
Si	22,44	12,12	11,8
S	0,926	1,05	1,31
Ca	24,31	31,28	35,19
Ni	/	/	0,01
Zr	0,003	0,003	0,003
Al	1,87	2,78	3,04
P	0,141	/	/
K	0,337	0,437	0,307
Fe	0,913	1,23	1,38
Pb	0,11	0,09	/
Rb	/	0,001	0,001
Cr	/	0,027	0,027
Y	/	0,001	0,001
Mn	0,022	0,025	0,031
Zn	0,006	0,003	0,003
Sr	0,018	0,024	
Ti	0,078	0,074	0,069
Mg	/	2,36	2,41

III.1.4.3. Analyse par spectrophotométrie d'infrarouge

Le rayonnement infrarouge (ATR) occupe la portion du spectre électromagnétique comprise entre celle du visible et celle des micro-ondes à savoir la région comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Des informations utiles sur la structure d'un échantillon peuvent être obtenues par simple examen du spectre en se référant à des tables générales regroupant les fréquences des groupes fonctionnels caractéristiques. Les spectres IR obtenus pour les échantillons étudié sont illustrés dans la figure III.7.

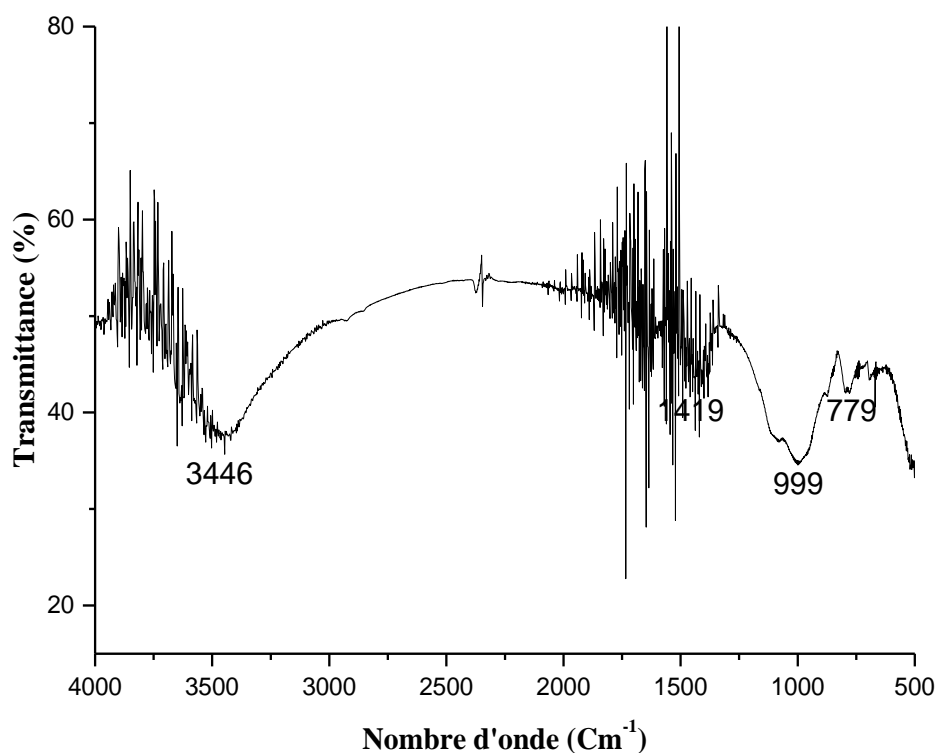


Figure III.7. Spectre infrarouge des échantillons Fd1, Fd2 et Fd3.

On ne constate pas une grande différence entre les spectres des formulations avec eaux de purge; une présence d'une bande qui correspond à vibration de la liaison Si-O à plusieurs positions est attribuée à l'ajout du sable normalisé / Quartz (SiO_2). L'apparition de la bande qui caractérise les C-S-H nous éclaire sur la réaction d'hydratation. La portlandite a été détecté à 3645 cm^{-1} .

Tableau.III.9. Les bandes identifiées pour les trois formulations avec Déchet

Groupement fonctionnelle	Bonde (cm^{-1})	Désignation
C-H	779	Déformation C-H
C.S-H	999	Déformation C.S.H
C-H	1419	Déformation C-H
O-H	3446	Elongation O-H

III.1.4.4. Analyse par TCLP

D'après les résultats donnés dans de tableau III.9, on remarque une diminution des concentrations des métaux lourds par rapport à la concentration des métaux lourds dans le déchet. Ce qui confirme leurs piégeages dans les matrices cimentaires d'où l'efficacité de traitement des déchets par liant hydrauliques, procédé de S/S.

Tableau III.10. Résultats la TCLP des formulations avec déchets

Formulation	Concentrations en (mg/l)		
	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
F témoin	0,002	0,001	0,001
Fd2	0,0069	0,14	0,110
Fd3	0,0060	0,46	0,150
Fd4	0,004	0,51	0,161
Fd5	0,0032	0,55	0,166
Fd6	0,0030	0,52	0,700
Fd7	0,001	0,45	0,802

Conclusion

On conclut que les eaux de purges des cuves de pétrole, rejetées dans la nature, sont chargées en métaux lourds. Cependant, l'un de nos objectifs dans cette étude est de réduire ces teneurs et de les ramener au voisinage de la norme exigée en utilisant le procédé de Stabilisation/Solidification. Ces eaux seront utilisées comme eaux de gâchage dans les formulations à réaliser en remplacement de l'eau de robinet.

CONCLUSION GENERALE

Notre travail s'illustre dans le cadre de l'application du procédé de Stabilisation/Solidification pour le traitement des eaux de purge des bacs de stockage de pétrole du Terminal Marin Centre Bejaia, tout en utilisant le ciment comme liants hydraulique et on lui ajoutant les grignons d'olive.

Au terme de cette étude, les conclusions suivantes ont été tirées :

➤ Les résistances mécaniques des formulations conçues avec eaux de purge et déchet artificiels avec 20 % de grignons d'olive sont satisfaisantes de point de vue normes, ces dernières dépassent la norme autorisée qui est d'ordre de 1MPa ;

➤ La caractérisation par la florescence XRF pour les formulations avec eaux de purge et les formulations avec déchets artificiels a permis d'identifier le pourcentage des différentes éléments ainsi le nickel, plomb, zinc, silice, calcium...ect

➤ La caractérisation par la spectroscopie infrarouge (IR) pour les formulations avec eaux de purge et les formulations avec déchets artificiels a permis d'identifier les groupements fonctionnels dans les matériaux à savoir OH de la portlandite et les silicates de calcium hydraté ;

➤ Le test TCLP utilisé pour quantifier le caractère polluant de l'eau de purge incorporer dans les formulations et révèle que ce dernier est piégé à l'intérieur des phases formés par S/S;

➤ Le test TCLP utilisé pour quantifier le caractère polluant de déchets incorporer dans les formulations et révèle que ce dernier est piégé à l'intérieur des phases formés par S/S;

➤ D'après ces résultats obtenue on conclue que les concentrations des métaux lourds a diminué par apport aux concentrations de ces derniers dans les matières premiers (eau de purge, déchets artificiels et grignon d'olive) alors on peut dire que le traitement de l'eau de purge par Stabilisation/Solidification est efficace.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] MD LARBI DEHIA, MR LAMDA AHMED. Mémoire fin d'étude Caractérisation et décontamination des eaux de purge des bacs pétrole ; RTC de Bejaia Par adsorption sur une bentonite. Université de Bejaia (2014/2015).
- [2] ASTM-D95, Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation, (ASTM D 95: 2013-07).
- [3] NF EN 1428, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la teneur en eau dans les émulsions de bitume - Méthode de distillation azéotropique (NF EN 1428 Mars 2012).
- [4] TAHHAN R.A, AMMARI T.G, GOUSSOUS S.J, AL-SHDAIFAT H.I. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 65(2011):130-134.
- [5] LIU W.X, WANGX.B, WUL.H, CHENM.F, TUC, LUOY.M, CHRISTIE P. Isolation, identification and characterization of *Bacillus amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge, *Chemosphere*.87(2012):1105-1110.
- [6] AFNOR T 60-115. Produits pétroliers - Détermination de la teneur en asphaltènes (insolubles heptane), (NF T60-115 Janvier 2000).
- [7] MISHRAS, LALB, JYOTJ, RAJANS. KHANNAS, KUHAD R.FIELD study: In situ bioremediation of oily sludge contaminated land using "oilzapper". in: *Hazardous and Industrial Wastes: proceedings of mid-atlantic industrial waste conference*. (1999):177-186.
- [8] VAN HAMMEJ.D, ODUMERUJ.A, WARDO.P. Community dynamics of a mixed-bacterial culture growing on petroleum hydrocarbons in batch culture, *Canadian Journal of Microbiology*.46(2000):441-450.
- [9] BARROS N., SALGADO J., FEIJÓO S. CALORIMETRY AND SOIL. *ThermochimicaActa*. 458(2007): 11-17.
- [10] FENG Z, JIANYING Y, JUN H. Effects of thermal oxidative ageing on dynamic viscosity, TG/DTG, DTA and FTIR of SBS- and SBS/sulfur-modified asphalts. *Construction and Building Materials*. 25(2011):129–137.

- [11] HOLTZAPFFEL T. Les minéraux argileux. Préparation, analyse diffractométrique et détermination. Société géologique du Nord. Lille. 12(1985), 136pp.
- [12] SIGG J. Les produits de la terre cuite, Editions Septima, Paris, (1991), 494pp.
- [13] LAFARAGE Réhabilitations des sols « solidification et stabilisation » Daniel Héroux, Danielle Palardy.
- [14] MD BELAKHDAR AMEL, MD BENHIDJEB CELIA, Mémoire fin d'étude Caractérisation de solidification des résidus pétroliers par liant hydraulique. Université de Bejaia (2015 /2016).
- [15] GERARD MIQUEL. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé .Sénat/Assemblée Nationale, 2001.Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix Scientifique et technologique.
- [16] FASCHAN, A, TITTLEBAUM, M.E, CARTLEDGE, F.K, AND PORTIER, R. The Use of Organoclays to reduce organic waste volatilization during Solidification .HazardousWaste and HazardousMaterials;1992, Vol.9, n°4; p.345-354.
- [17] MD BELAKHDAR AMEL, MD BENHIDJEB CELIA, Mémoire fin d'étude Caractérisation de solidification des résidus pétroliers par liant hydraulique. Université de Bejaia (2015 /2016).
- [18] POLDEN, Etat De L'art des Procédés De Stabilisation Des Déchet Et Des Sols des Sites Pollués,Septembre 1995,p88.
- [19] J-MEHU- POLDEN INSAVALOR,Rapport Final, Stabilisation à base de liants hydrauliques de matériaux ou déchet contaminés par des polluants organiques, RECORD99-0325 /1A.2000, p5.
- [20] JEAN-NOEL DIET, Thèse, Stabilisation/Solidification des déchets : perturbation de l'hydratation du ciment portland par la substance contenue dans les boues d'hydroxydes métalliques, 1996, p.169.
- [21] COLLECTION TECHNIQUES CIMBETON, Ciment et bétons, centre d'information sur le ciment et ces applications,livre, B51, p5.

- [22] H.F.W.TAYLOR, Cement Chemistry, 2nd Edition, Thomas Telford, 1997, 459p.
- [23] SKIPPER, D, G, EATON, H, C, CARTLEDGE, FRANK K AND TITTLEBAUM, M. Scanning electron microscopy/energy dispersive X-Ray analysis of type I Portland cement pastes containing parachlorophenol. Cement and Concrete Research, vol 17, 1987.
- [24] SHUKLA, SHYAM, S, SHUKLA, ALKA S, and LEE, kwunchi. Solidification/Stabilisation study for the disposal of pentachlorophenol. Journal of Hazardous Materials, vol 30, 1992.
- [25] SATISH CHANDRA Interaction of polymers and organic admixtures on Portland cement hydration cement and concrete Research, vol, 17, 1987, pp.875-890.
- [27] ISABEL PUTINJA, Olive oil Times. Caractérisation des grignons d'olive, mai, 25, 2017
- [28] ISABEL PUTINJA, Olive oil Times. Caractérisation des grignons d'olive, mai, 25, 2017
- [29] [1] MD LARBI DEHIA, MR LAMDA AHMED. Mémoire fin d'étude Caractérisation et décontamination des eaux de purge des bacs pétrole ; RTC de Bejaia Par adsorption sur une bentonite. Université de Bejaia (2014/2015).
- [30] THIRION-MERLE V. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, (2014).
- [31]] MD LARBI DEHIA, MR LAMDA AHMED. Mémoire fin d'étude Caractérisation et décontamination des eaux de purge des bacs pétrole ; RTC de Bejaia Par adsorption sur une bentonite. Université de Bejaia (2014/2015).
- [32] United States Environmental Protection Agency (USEPA). Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) method 1311. Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, EPA Publication SW-846(1992).
- [33] J. VANDEGANS, A-M. DE KERSABIEC, M. HOENIG. "Spectrométrie d'absorption Atomique." Technique De L'ingénieur. 1997.
- [34] NF EN ISO 11885 REMI LANTIER. statut inscrit en 08/2007 publié 07/11/2009 par le comité technique ISO/TC 147/SC 2 méthodes physiques, chimiques et biochimique.

ANNEXE

La SONATRACH est la plus importante société en Algérie, car son rôle consiste en exploitation, la recherche, le transport et la commercialisation des hydrocarbures.

Née le 31 décembre 1963, la compagnie intervient dans l'exploration, la production, le transport par canalisations, la transformation et la commercialisation des hydrocarbures et de leurs dérivés. Elle est 4^{ème} exportateur mondial de GNL, 3^{ème} exportateur mondial de GPL et 5^{ème} exportateur de Gaz Naturel.

Adoptant une stratégie de diversification, SONATRACH se développe aussi bien dans les activités de génération électrique, d'énergies nouvelles et renouvelables, de dessalement d'eau de mer, de recherche et d'exploitation minière.

Poursuivant sa stratégie d'internationalisation, SONATRACH opère en Algérie et dans plusieurs régions du monde : Afrique (Mali, Niger, Libye, Egypte), Europe (Espagne, Italie, Portugal, Grande Bretagne), Amérique Latine (Pérou) et USA.

Aujourd'hui, SONATRACH est la première entreprise du continent africain. Elle est classée 12^{ème} parmi les compagnies pétrolières mondiales, 2^{ème} exportateur de GNL et de GPL et 3^{ème} exportateur de gaz.

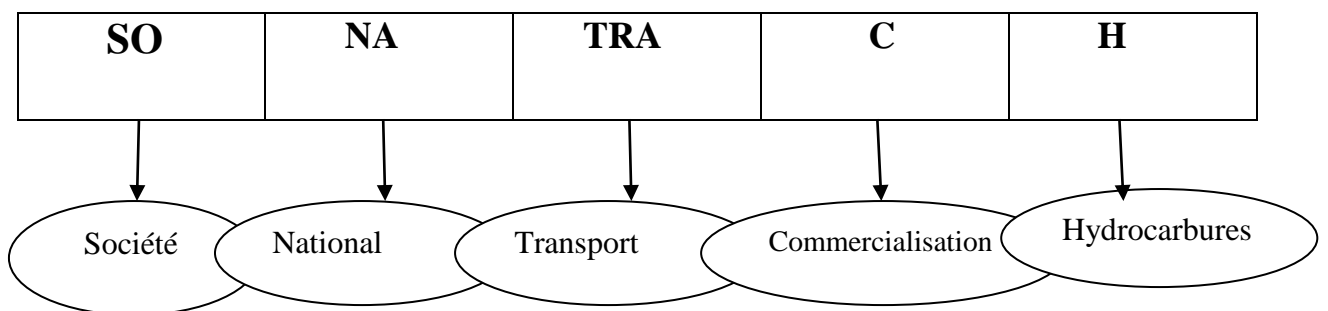


Figure I.1 : différente activité de SONATRACH

Présentation de la DRGB :

La DRGB, est située à 2Km au sud-ouest de la ville de Bejaia, elle est divisée en deux terminaux (nord et sud) elle comprend le port pétrolier, qui se trouve à environ 8Km nord de cette dernière, ou il y a un autre parc de stockage. Elle est constituée de plusieurs structures

ANNEXE

dirigeantes organisées d'une façon efficace et assez importante, ce qui lui permet de bien gérer et bien mener les différences tache de l'entreprise.



Figure I.2. SONATRACH DRG de Bejaia.

Les courbes d'étalonnage

Les courbes de différent élément chimique analysé est présentées sur les figures suivantes :

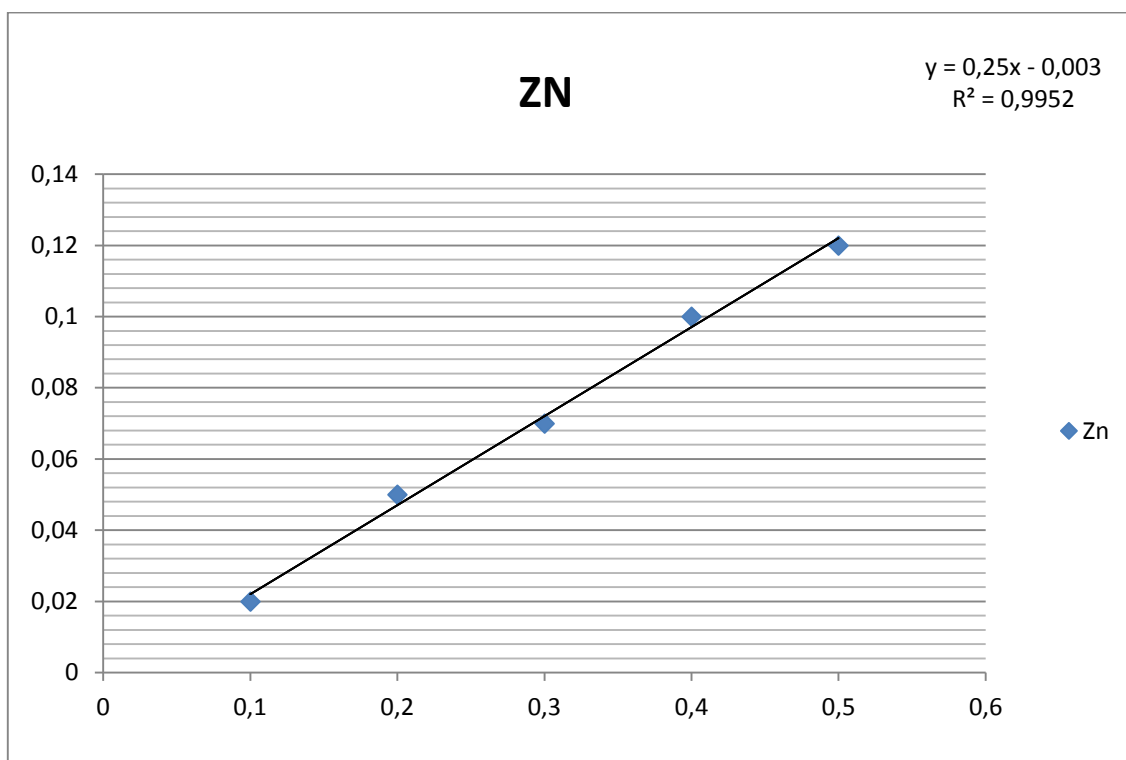


Figure I.3 .Courbe D'étalonnage du Zinc.

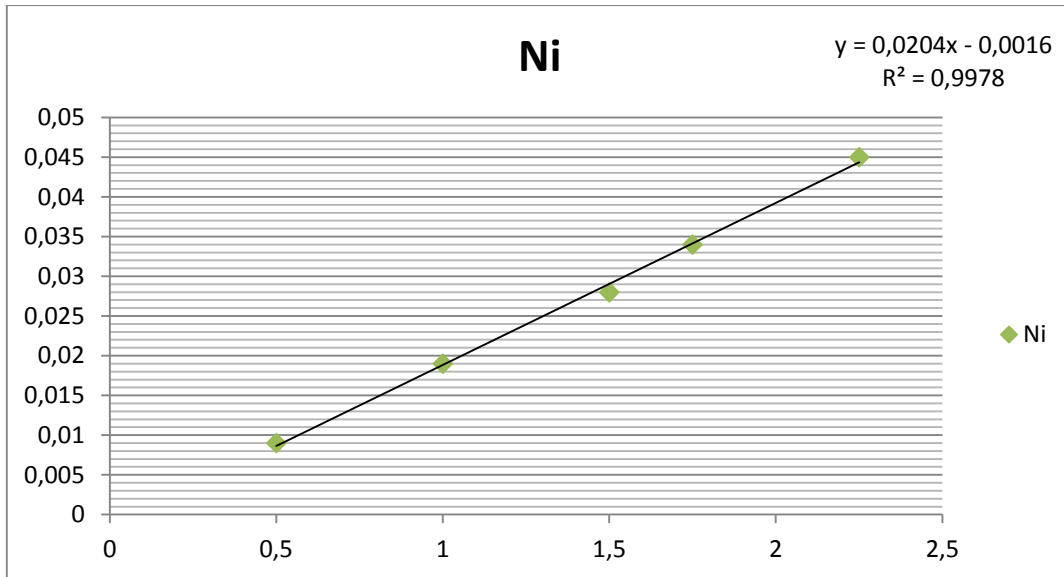


Figure I.4. Courbe d'étalonnage Du Nickel.

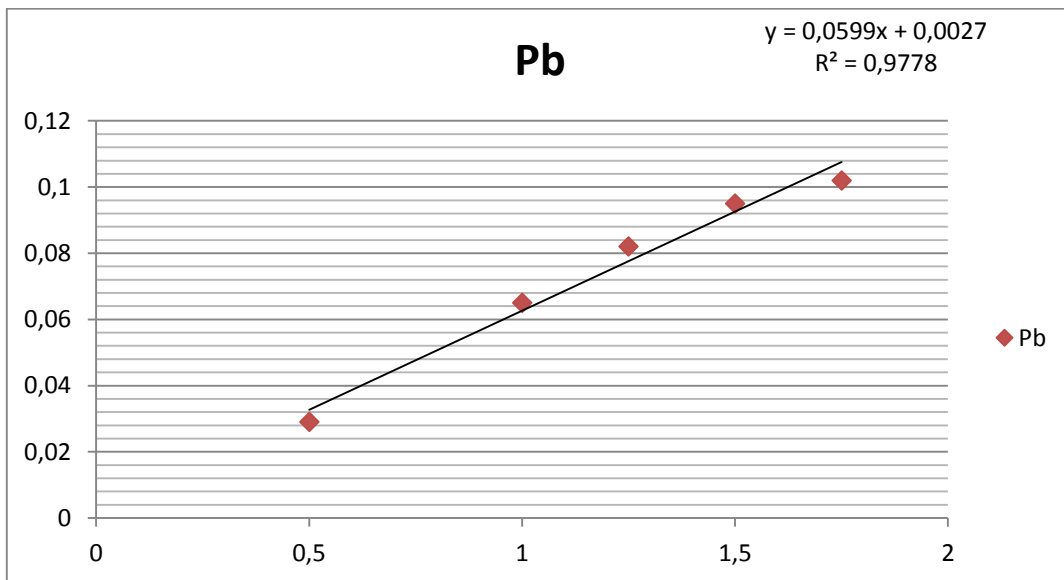


Figure I.5. Courbe d'étalonnage du Plomb.

RESUME

Les champs pétroliers en Algérie produisent chaque jour des quantités importantes d'eaux résiduelles, ces eaux sont souvent chargées en hydrocarbures et en métaux lourds dont les teneurs dépassent souvent les normes en vigueur.

L'objectif principale de notre étude et de traiter les eaux de purge des bacs de stockage de pétrole du Terminal Marin Centre Bejaia.

A travers l'étude réalisée sur la caractérisation et le traitement par Stabilisation/Solidification aux liants hydrauliques des eaux de purge, il ressort que ces eaux sont riches en métaux lourds.

L'objectif visé dans cette étude consiste à déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques de l'eau de purge et du déchet ;

Les analyses principales effectuées dans cette étude FX et IR nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels dans les matériaux Stabilisé/Solidifié à savoir le groupement OH de la portlandite et des C-S-H; et les pourcentages des différents éléments ;

Les résultats obtenus montrent clairement l'efficacité de ce procédé Stabilisation/Solidification dans le traitement des eaux de purge par la réduction du caractère polluant de ces eaux.

Abstract

oil fields in Algeria produce large quantities of residual water every day. This water is often loaded with hydrocarbons and heavy metals, the contents of which often meet the standards in force.

The main objective of our study and to treat the purge water from the oil storage tanks of the Terminal Marin Center Bejaia.

Through the study carried out on the characterization and treatment by Stabilization/Solidification with hydraulic binders of the purge waters, it appears that these waters are rich in heavy metals.

The objective of this study is to determine certain physico-chemical characteristics of the purge water and the waste;

The main analyzes carried out in this FX and IR study enabled us to identify the functional groups in the Stabilized/Solidified materials, namely the OH group of portlandite and C-S-H; and the percentages of the different elements;

The results clearly demonstrated the effectiveness of this Stabilization/Solidification process in the treatment of purge water by reducing the polluting nature of this water.

ملخص

تنتج حقول النفط في الجزائر كميات كبيرة من مياه الصرف الصحي، وغالبا ما تكون هذه المياه مسؤولة عن الهيدروكربونات والمعادن الثقيلة، والتي تتجاوز مستوياتها في كثير من الأحيان المعايير المطلوبة. الهدف الرئيسي من دراستنا وعلاج مياه تطهير صناديق تخزين النفط المركزي في بيجيا المركزي. من خلال الدراسة التي أجريت على التوصيف والعلاج مع الاستقرار / التصلب إلى المجلدات الهيدروليكية لمياه التطهير، يبدو أن هذه المياه غنية بالمعادن الثقيلة. الهدف في هذه الدراسة هو تحديد بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية لتنقية المياه والنفايات؛ السماح لنا التحليلات الرئيسية في دراسة FX و IR هذه لتحديد المجموعات الوظيفية في المواد المستقرة / الصلبة وهي المجموعة OH OH من بورتلثينيت و H-S-C؛ والنسب المئوية للعناصر المختلفة؛ تظهر النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح فعالية استقرار / تصلح هذه الطريقة في علاج تطهير المياه عن طريق تقليل الطبيعة الملوثة لهذه المياه.