

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



جامعة بجاية
Tasdawit n Bgayet
Université de Béjaïa

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés

Présentée par
Mme MOUDJEB née CHEBBI Salima

Thème

**Etude et analyse physicochimique des eaux de production pétrolière
traitées par le procédé de flottation**

Soutenue le : 03 juillet 2021

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom

Grade

Mr BOUKERROUI A/Hamid

Professeur

Univ. de Bejaia

Président

Mr MERABET Djoudi

Professeur

Univ. de Bejaia

Rapporteur

Mme AIT BRAHAM Laila

Professeur

Univ. de Bejaia

Examineur

Mr BOUNOUALA Mohamed

Professeur

Univ. de Annaba

Examineur

Mme BELKACEMI Hayet

Professeur

Univ. de Bejaia

Invitée

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicaces

*Je dédie ce travail à la prunelle de mes yeux, ma
fille, Numidia Yaqout*

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, un endroit des plus sacrés de ma vie où j'ai jumelé recherche et amitié. Merci à tous mes amis (es).

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse, Pr. MERABET Djoudi. Je le remercie d'avoir eu confiance en moi et de m'avoir encouragé à y aller de l'avant malgré les hauts et les bas que j'ai assez rencontrés durant la préparation de ma thèse de doctorat.

Je remercie également le Pr. BELKACEMI Hayet, d'ailleurs je ne cesserai jamais de la remercier, c'est grâce à elle que j'ai pu voler de mes propres ailes.

Tous mes respects au Dr. BOUKERROUI Abdelhamid, il a toujours été présent pour moi autant qu'il a été pour ses doctorants, merci infiniment.

Je remercie le Pr. AIT BRAHAM Laila pour ses conseils et ses encouragements qui m'ont beaucoup aidé.

Je remercie pour sa grande gentillesse le Dr. ALLOUACHE Atmane du laboratoire d'hydraulique de l'université de Bejaia, je n'oublierai jamais son aide. Un grand merci aussi au Pr. SCHWARZ Marián de l'université technique de Slovaquie.

Je tiens aussi à remercier les membres de mon jury, le Pr. BOUNOUALA Mohamed de l'université d'Annaba, le Pr. BELKACEMI Hayet, le Dr. BOUKERROUI Abdelhamid, le Pr. AIT BRAHAM Laila de l'université de Bejaia d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.

Mes vifs remerciements s'adressent également à tous les techniciens, les ingénieurs et toute la famille universitaire de Bejaia, que je ne peux citer mais qui par leur soutien ont pu me projeter vers l'aboutissement de mon travail.

Je tiens aussi à présenter ma gratitude et mon respect pour les travailleurs de la SONATRACH, surtout le service HSE et les agents de sécurité, merci.

Je tiens, au final, à témoigner toute ma reconnaissance à ma famille et à ma belle-famille. Je remercie tendrement l'homme de ma vie, mon mari, « Abdenour » pour ce qu'il a été et est pour moi, un père, un frère, un ami et un mari.

Sommaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
I. Chapitre I : Etat de l'art	3
I.1. Partie 1 : Eau de production pétrolière.....	3
I.1.1. Rappel historique	3
I.1.2. Définition.....	5
I.1.3. Composition chimique de l'eau de production pétrolière	6
I.1.3.1. Hydrocarbures pétroliers	8
I.1.3.2. Minéraux dissous	9
I.1.3.3. Acides organiques	10
I.1.3.4. Gaz dissous	10
I.1.3.5. Produits solides.....	10
I.1.3.6. Additifs chimiques	11
I.1.4. Volume produit	11
I.1.5. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	13
I.1.5.1. Structure et propriété	13
I.1.5.2. Source et devenir des HAP dans l'environnement marin	15
I.1.6. Impact environnementale.....	17
I.1.7. Accord international.....	19
I.1.8. Technologies de gestion de l'eau de production pétrolière	22
I.1.8.1. Méthodes biologiques	22
I.1.8.2. Méthodes chimiques	23
I.1.8.3. Méthodes physiques	24
I.1.8.4. Méthodes combinées.....	24
I.2. Partie 2 : Flottation à air	28
I.2.1. Flottation à air.....	28
I.2.1.1. Flottation à air dissous	28
I.2.1.1.1. Flottation sous vide	28

I.2.1.1.2.	Micro-flottation	29
I.2.1.1.3.	Flottation sous pression.....	29
I.2.1.2.	Flottation à air induit.....	30
I.2.1.2.1.	Agitation mécanique.....	30
I.2.1.2.2.	Injection d'air.....	30
I.2.2.	Principe de la flottation à air.....	31
I.2.3.	Phénomènes de surface du procédé de flottation.....	31
I.2.4.	Paramètres influençant la performance de la flottation.....	34
I.2.4.1.	Réactifs de flottation	35
I.2.4.1.1.	Collecteurs.....	35
I.2.4.1.2.	Agents moussants.....	37
I.2.4.1.3.	Réactifs auxiliaires	39
I.2.4.2.	pH.....	39
I.2.4.3.	Temps de conditionnement	40
I.2.4.4.	Vitesse d'agitation.....	40
I.2.4.5.	Débit d'air	41
I.2.4.6.	Taille des bulles	41
I.2.4.7.	Taille et nature des particules.....	42
I.2.4.8.	Coagulation et floculation	43
I.2.4.9.	Force ionique	43
I.2.4.10.	Temps de flottation	44
I.2.5.	Cinétique de flottation	45
I.2.6.	Aspect économique du traitement par flottation	47
II.	Chapitre II : Méthodologie expérimentale.....	48
II.1.	Partie 1 : Echantillonnage et paramètres étudiés.....	48
II.1.1.	Echantillonnage et état des lieux	48
II.1.2.	Préparation de l'échantillon et analyse	49
II.1.2.1.	pH et conductivité	50
II.1.2.2.	Densité	50
II.1.2.3.	La turbidité	50
II.1.2.4.	La matière en suspension et la matière en suspension totale (MES)	51
II.1.2.5.	Titres alcalimétriques (TA, TAC)	52
II.1.2.6.	Dureté ou titre hydrotimétrique (TH).....	52
II.1.2.7.	Demande chimique en oxygène DCO.....	53
II.1.2.8.	Chlorures.....	54

II.1.2.9.	Analyse par extraction par sorption sur barreau magnétique (ESBM)	55
II.1.2.10.	Fer (Fe^{3+}).....	55
II.1.2.11.	Plomb (Pb^{2+}).....	55
II.1.2.12.	Chrome (Cr^{6+}).....	56
II.1.2.13.	Argent (Ag^+)	56
II.1.2.14.	Baryum (Ba^{2+})	56
II.1.2.15.	Lithium (Li)	57
II.1.2.16.	Carbone organique total (COT)	57
II.1.3.	Analyse qualitative de la mixture C_{10}H_8 -tween 80-éthanol 96%-eau	57
II.1.4.	Quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par spectrométrie Infrarouge.....	58
II.1.5.	Quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par spectrométrie UV-Visible	58
II.1.5.1.	Courbe d'étalonnage de C_{10}H_8	58
II.1.5.2.	Quantification des HAP_{tot}	59
II.1.6.	Caractérisation physicochimique du sel de mer	59
II.2.	Partie 2 : Traitement des eaux de production pétrolière par flottation à air induit ...	60
II.2.1.	Procédure expérimentale du processus de flottation	60
II.2.2.	Calcul de rendement d'épuration des HAP_{tot}	62
II.2.2.1.	Par spectrométrie infrarouge	62
II.2.2.2.	Par spectrométrie UV-Visible.....	63
II.2.3.	Calcul de la teneur des HAP_{tot}	63
II.2.4.	Effet du pH sur la flottation des HAP	63
II.2.5.	Effet du temps de conditionnement sur la flottation des HAP	64
II.2.6.	Effet de chacune de la CMC et la CCC sur la flottation des HAP.....	65
II.2.7.	Effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP.....	65
II.2.8.	Effet du débit d'air sur la flottation des HAP	66
II.2.9.	Effet du sel de mer sur la flottation des HAP	66
II.2.10.	Effet du débit d'air sur la flottation des HAP après ajout de sel de mer	67
III.	Chapitre III : Caractérisation physicochimique de l'eau de production pétrolière.	68
III.1.	Introduction	68
III.2.	Analyse par MEB couplée à EDA de la MES.....	68
III.3.	Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la MES et de la MES totale	71
III.4.	Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) de la phase organique de l'eau de production	75
III.5.	Analyse par extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE) d'un échantillon brut d'eau de production.....	76

III.6.	Analyse physico-chimique de l'eau de production.....	79
III.7.	Analyse qualitative de la mixture eau-tween 80-éthanol-naphtalène Par spectrométrie UV-Visible.....	80
III.8.	Conclusion.....	86
IV.	Chapitre IV : Traitement par flottation à air induit.....	87
IV.1.	Partie 1 : Effet du pH sur le processus de flottation et la flottation des HAP en présence de tween 80.....	87
IV.1.1.	Introduction.....	87
IV.1.2.	Effet du pH sur la formation de résidus de flottation.....	87
IV.1.3.	Effet du pH sur la flottation des HAP.....	88
IV.1.3.1.	Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) de la phase organique des concentrés et pulpes de flottation.....	88
IV.1.3.2.	Rendement d'épuration et teneur des HAP _{tot}	92
IV.1.3.2.1.	Dans le concentré et la pulpe de flottation.....	92
IV.1.3.2.2.	Dans les résidus de flottation.....	96
IV.1.4.	Effet du pH sur le volume d'eau récupéré.....	97
IV.1.5.	Etude cinétique de la flottation des HAP _{tot} à pH 2.....	99
IV.1.6.	Conclusion.....	101
IV.2.	Partie 2 : Effet de l'étape de conditionnement et de chacun de tween 80 et d'éthanol sur la flottation des HAP.....	103
IV.2.1.	Introduction.....	103
IV.2.2.	Effet de l'étape de conditionnement sur la flottation des HAP.....	103
IV.2.3.	Effet du temps de conditionnement sur le volume d'eau récupéré.....	105
IV.2.4.	Effet du tween 80 sur la cinétique de flottation des HAP pendant l'étape de conditionnement.....	106
IV.2.5.	Effet de l'éthanol sur la cinétique de flottation des HAP à différents temps de conditionnement.....	107
IV.2.6.	Conclusion.....	111
IV.3.	Partie 3 : Effet de chacune des concentrations de tween 80 et d'éthanol sur la flottation des HAP.....	112
IV.3.1.	Introduction :.....	112
IV.3.2.	Effet de la concentration de tween 80 sur la flottation des HAP.....	112
IV.3.3.	Effet de la concentration de tween 80 sur le volume d'eau récupéré.....	114
IV.3.4.	Effet de la concentration de l'éthanol sur la flottation des HAP.....	115
IV.3.5.	Effet de la concentration d'éthanol sur le volume d'eau récupéré.....	117
IV.3.6.	Effet de chacune de la CMC et de la CCC sur la cinétique de flottation des HAP _{tot} à différents temps de conditionnement.....	118
IV.3.7.	Conclusion.....	121

IV.4.	Partie 4 : Effet de la vitesse d'agitation et du sel de mer sur la flottation des HAP	122
IV.4.1.	Introduction.....	122
IV.4.2.	Effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP.....	122
IV.4.3.	Effet de la vitesse d'agitation sur le volume d'eau récupéré.....	124
IV.4.4.	Effet du débit d'air sur la flottation des HAP.....	125
IV.4.5.	Effet du débit d'air sur le volume d'eau récupéré.....	126
IV.4.6.	Effet du sel de mer sur la flottation des HAP.....	127
IV.4.7.	Effet du sel de mer sur le volume d'eau récupéré.....	131
IV.4.8.	Effet du débit d'air sur la flottation des HAP _{tot} après ajout du sel de mer.....	132
IV.4.9.	Effet du débit d'air sur le volume d'eau récupéré après ajout du sel de mer..	134
IV.4.10.	Conclusion.....	134
	Conclusion générale.....	136
	Références.....	141
	Annexe	

Liste des figures

Figure I.1 : Carte du Réseau Transport par Canalisation (Ministère de l’Energie et des Mines, https://www.energy.gov.dz/)	3
Figure I.2 : Terminal Maritime de Bejaia (CNES/Airbus.Maxar, Image Satellite 2019)	4
Figure I.3 : Schéma représentatif d'un réservoir naturel d'hydrocarbures et d'eau de production [22]	5
Figure I.4 : Profil de production typique d'un champ pétrolier dans l'Atlantique du Nord-Est [32].....	12
Figure I.5 : Représentation schématique du processus DAF [87]	29
Figure I.6 : Cellule de flottation à air induit - agitation mécanique- [16, 89]	30
Figure I.7 : Fixation des particules hydrophobes aux bulles d’air [100]	31
Figure I.8 : Angle de contact entre une bulle d'air et une particule solide dans l'eau [107] ...	32
Figure I.9 : Représentation schématique des trois étapes de l’adhérence des particules aux bulles [113].....	34
Figure I.10 : Mode d’action d’un collecteur [114].....	36
Figure I.11 : Mode d’action d’un moussant [104].....	37
Figure I.12 : Effet de la concentration de coalescence critique (CCC) sur le diamètre des bulles d'air [124]	38
Figure I.13 : Effet de la vitesse d'agitation sur la constante de vitesse de la flottation [131] ..	40
Figure I.14 : Effet de la concentration du NaCl sur la tension de surface [144]	44
Figure I.15 : Effet du temps de flottation sur la récupération des hydrocarbures [146]	45
Figure II.1 : Bac de stockage des hydrocarbures [149].....	48
Figure II.2 : Machine de flottation, modèle D-1.....	60
Figure II.3 : Diagramme illustrant les détails du procédé de flottation.....	61
Figure III.1 : Micrographie par MEB de la MES à différents grossissements, X400; b) X800; c) X1600; d) X3000.....	69
Figure III.2 : Microanalyse EDA de la partie sombre 'S' de la MES.....	70
Figure III.3 : Microanalyse EDA de la partie fluorescente 'F' de la MES.....	71
Figure III.4 : Diffractogramme X de la MES de l’eau de production.....	72
Figure III.5 : Photo représentant la MES totale après évaporation complète de l'eau, renfermant des cristaux blancs (D) et une poudre rougeâtre (C)	73
Figure III.6 : Diffractogramme X des cristaux (D) formés lors de l’évaporation complète de l’eau à 105°C / 24 heures.....	74

Figure III.7 : Diffractogramme X de la poudre rougeâtre (C) formé lors de l'évaporation complète de l'eau à 105°C / 24 heures.....	75
Figure III.8 : Spectre IR de la phase organique de l'eau de production extraite dans le CCl ₄	76
Figure III.9 : Spectre Infrarouge de naphthalène, anthracène et phénanthrène dans le CCl ₄ à 5mg/mL.....	77
Figure III.10 : Chromatogramme SBSE/GC-MS typique obtenu à partir d'un échantillon d'eau de production brute.....	78
Figure III.11 : Spectre UV de C ₁₀ H ₈ (1mg/L) dissout dans l'éthanol à 96%.....	81
Figure III.12 : Structure moléculaire de tween 80. x, y, z, et w sont sélectionnés comme 5 [170]	82
Figure III.13 : Spectre UV de tween 80 (1 mL/L) dissout dans l'éthanol à 96%.....	83
Figure III.14 : Spectre UV de : a) C ₁₀ H ₈ (1 mg/L) et b) C ₁₀ H ₈ (1 mg/L)-tween 80 (1 mL/L) dans l'éthanol à 96%.....	84
Figure III.15 : Spectre UV de: b) C ₁₀ H ₈ (1 mg/L)-tween 80 (1 mL/L), c) tween 80 (10-2 mL/L) et d) C ₁₀ H ₈ (1 mg/L)-tween 80 (10-2mL/L) dans l'éthanol à 96%.....	85
Figure IV.1 : Masse des résidus de flottation en fonction du pH.....	88
Figure IV.2 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl ₄ du concentré et de la pulpe de flottation sans ajout de Tween 80 et sans ajustement du pH.....	89
Figure IV.3 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl ₄ du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de tween 80 et sans ajustement du pH.....	90
Figure IV.4 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl ₄ du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de Tween 80 à 0.5% et à pH 8.....	90
Figure IV.5 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl ₄ du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de Tween 80 à 0.5% et à pH 2.....	91
Figure IV.6 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl ₄ du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de Tween 80 à 0.5% et à pH 11.....	92
Figure IV.7 : Rendement d'épuration des HAP en fonction du pH.....	93
Figure IV.8 : Teneur en HAP _{tot} en fonction du pH.....	94
Figure IV.9 : Rendement d'épuration des HAP _{tot} en fonction du pH (par spectrométrie UVVisible)	95
Figure IV.10 : Teneur en HAP _{tot} en fonction du pH (par spectrométrie UV-Visible)	96

Figure IV.11 : Concentration des HAP _{tot} dans les résidus de flottation (dissous dans 1L d'eau distillée, pH 2) en fonction du pH (par spectrométrie UV-Visible)	97
Figure IV.12 : Volume d'eau récupéré en fonction du pH.....	98
Figure IV.13 : Séparation des charges.....	99
Figure IV.14 : Cinétique de flottation des HAP _{tot} à pH 2.....	100
Figure IV.15 : a) Cinétique d'ordre 1 et b) Modèle Higuchi décrivant la flottation des HAP _{tot} à pH 2.....	101
Figure IV.16 : Rendement d'épuration des HAP _{tot} en fonction du temps de conditionnement a) par spectrométrie IR b) par spectrométrie UV-Visible...	104
Figure IV.17 : Volume d'eau récupéré en fonction du temps de conditionnement.....	105
Figure IV.18 : Effet du tween 80 sur la cinétique de flottation des HAP en fonction du temps de conditionnement.....	106
Figure IV.19 : Effet de l'éthanol sur la cinétique de flottation des HAP à différents temps de conditionnement.....	108
Figure IV.20 : a) Cinétique d'ordre 1 et b) Modèle Higuchi décrivant la flottation des HAP _{tot} à différents temps de conditionnement.....	110
Figure IV.21 : Effet de la concentration de tween 80 sur la flottation des HAP _{tot}	113
Figure IV.22 : Volume d'eau récupéré en fonction de la concentration de tween 80.....	115
Figure IV.23 : Effet de la concentration d'éthanol sur la flottation des HAP _{tot}	116
Figure IV.24 : Volume d'eau récupéré en fonction de la concentration d'éthanol.....	118
Figure IV.25 : Effet de la CMC et de la CCC sur la cinétique de flottation des HAP _{tot}	119
Figure IV.26 : a) Cinétique d'ordre 1 et b) Modèle Higuchi décrivant l'effet de chacune de la CMC et de la CCC sur la flottation des HAP _{tot}	120
Figure IV.27 : Effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP _{tot}	123
Figure IV.28 : Volume d'eau récupéré en fonction de la vitesse d'agitation.....	124
Figure IV.29 : Rendement des HAP _{tot} en fonction du débit d'air.....	125
Figure IV.30 : Volume d'eau récupéré en fonction du débit d'aération.....	126
Figure IV.31 : Micrographies par MEB du sel de mer, après calcination à 700 °C, à différents grossissements, a) x90; b) x180; c) x3000; d) x6000.....	128
Figure IV.32 : Diffractogramme X du sel de mer après calcination à 700 °C.....	129

Figure IV.33 : Rendement des HAP _{tot} en fonction de la concentration en sel de mer.....	130
Figure IV.34 : Volume d'eau récupéré en fonction de la concentration en sel de mer.....	132
Figure IV.35 : Effet du débit d'aération sur la flottation des HAP _{tot} , après ajout du sel de mer.....	133
Figure IV.36 : Volume d'eau récupéré en fonction du débit d'air après ajout du sel de mer.	134

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition de l'eau de production pétrolière [18].....	7
Tableau I.2 : Concentrations (mg/L) des BTEX et C3-benzène dans l'eau de production des plates-formes du Golf du Mexique et des installations de production offshore d'Indonésie [24]	8
Tableau I.3 : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau de production du Golf du Mexique [26].....	9
Tableau I.4 : Principaux ions dans l'eau de production et l'eau de mer [29]	9
Tableau I.5 : Les métaux lourds dans l'eau de production pétrolière	10
Tableau I.6 : Additifs chimiques dans l'eau produite du champ pétrolier et gazier [31]	11
Tableau I.7 : Liste des 16 HAP, non substitués, classés prioritaires par l'US-EPA [37, 38] ..	13
Tableau I.8 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP, non substitués, classés prioritaires par l'USEPA [37]	16
Tableau I.9 : Contamination en HAP dans les eaux de mer	17
Tableau I.10 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [62] .	21
Tableau I.11 : Classes de collecteur [116]	35
Tableau III.12 : Liste des composés pétroliers de l'eau de production brute identifiés par la technique de SBSE/GC-MS.....	78
Tableau III.13 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de production.....	79
Tableau IV.14 : Sel récupéré après évaporation totale d'eau de mer	127

Liste des abréviations

EPP	Eau de production pétrolière
US-EPA	Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis d'Amérique
HAP	Hydrocarbure Aromatique polycyclique
HAP _{tot}	Hydrocarbure Aromatique polycyclique totaux
FAI	Flottation à Air Induit
FAD	Flottation à Air Dissous
SONATRACH	Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures
RTC	Réseau du Transport par Canalisation
TMB	Terminal Maritime de Bejaia
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène
CONAMA	Conseil National de l'Environnement
DCE	Directive-Cadre Européenne sur l'eau
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
pH	Potentiel en Hydrogène
MES	Matière en Suspension
DBO ₅	Demande Biologique en Oxygène pour une période de 5 jours
DCO	Demande Chimique en Oxygène
PAD	Précipitation à Air Dissous
AO	Argile Organique
CMC	Concentration Micellaire Critique
CCC	Concentration critique de coalescence
COT	Carbone Organique Total
ESBM	Extraction par Sorption sur Barreau magnétique
NTU	Unité de Turbidité Néphélométrique
FTU	Unité de Turbidité Formazine

MEB	Microscopie Electronique à Balayage
EDA	Microanalyse chimique par Dispersion d'Energie
TA	Titre Alcalimétrique
TAC	Titre Alcalimétrique Complet
TH	Titre Hydrotimétrique
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
PDMS	Polydiméthylsiloxane
SAA	Spectromètre d'Absorption Atomique
DRX	Diffraction des Rayons X

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les opérations de forage et d'extraction visant à maximiser la production de pétrole et de gaz sont accompagnées par la production de grandes quantités d'eau [1]. L'eau de production pétrolière est le plus grand flux de déchets généré par l'industrie pétrochimique. C'est l'un des problèmes techniques, environnementaux et économiques majeurs associés à la production de pétrole et de gaz [2, 3]. Les propriétés de l'EPP dépendent de l'emplacement géographique du champ pétrolier, de la formation géologique du réservoir et du type d'hydrocarbure produit ainsi que la durée de vie du réservoir [2].

Depuis 1959, le port pétrolier de Bejaia (nord-est de l'Algérie), au sud de la mer Méditerranéenne, est le plus grand en Algérie, à ce niveau, l'EPP est le résultat des concentrations d'eau dans le pétrole et le condensat provenant des champs pétroliers de Haoud El Hamra (Hassi Messaoud, au sud de l'Algérie). Lors du stockage dans des réservoirs, les hydrocarbures liquides sont séparés de l'eau par la différence de densité. L'EPP est d'abord collecté dans des bassins de décantation en béton situés en aval des réservoirs de stockage des hydrocarbures. Après décantation naturelle, le pétrole est réintroduit dans le bac et l'eau est libérée dans le canal périphérique avant d'être acheminée vers Oued Seghir, qui se jette dans la mer Méditerranéenne.

De nombreuses recherches scientifiques ont été menées pour déterminer les conséquences d'une exposition à long terme de l'environnement à l'EPP et pour développer une méthode de séparation efficace et peu coûteuse [4-8]. Certaines de ces recherches ont donné des résultats alarmants [2]. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont considérés comme le facteur contribuant le plus à la toxicité des EPP en mer [4, 8]. L'inertie de ces composés, leur faible solubilité dans l'eau et leur fort caractère lipophile entraînent des niveaux d'accumulation très élevés et une persistance dans l'environnement [9]. En raison du potentiel cancérigène de plusieurs d'entre eux, l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (US-EPA) a classé comme polluants prioritaires 16 HAP dans les eaux usées et 24 HAP dans les sols, les sédiments, les déchets solides dangereux et les eaux souterraines [10]. Il est donc indispensable d'éliminer au maximum les HAP des EPP avant de les évacuer dans l'environnement.

De nombreux procédés de séparation ont été développés pour le traitement des EPP [6, 7, 11]. La flottation à air induit (FAI) est largement utilisée en raison de son taux élevé de séparation à court temps de séjour et de son faible coût d'exploitation [12]. La FAI est utilisée dans l'industrie pétrochimique pour la séparation huile-eau [13, 14]. Cette méthode est

généralement précédée d'un traitement chimique de l'échantillon afin de casser les émulsions huile-eau et permettre une élimination efficace des contaminants [15, 16].

Pour étudier les paramètres influençant le procédé de flottation dans le traitement des EPP, on a élaboré à moindre coût et en utilisant le moins possible de produits chimiques un protocole opératoire visant à éliminer le plus possible de HAP.

Cette thèse comprend quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à un état de l'art des parties abordées telles que l'origine des EPP, leur impact sur l'environnement, les différentes techniques de traitement utilisées dans le monde. Cette présentation est suivie par des informations sur le procédé de flottation à air et les différents paramètres qui le gèrent.

Le deuxième chapitre présente les différents protocoles opératoires adoptés pour la caractérisation de l'EPP et le procédé de FAI utilisé.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation physicochimique des différentes phases qui constituent l'EPP et des additifs chimiques utilisés pour la récupération des HAP par FAI.

Le quatrième et dernier chapitre présente une étude détaillée des paramètres influençant le procédé de FAI avec une étude cinétique. Ce chapitre est réparti en quatre parties bien distinctes.

- La première partie traite l'effet du pH sur le processus de flottation et la flottation des HAP en présence de tween 80;
- La deuxième partie traite l'effet de l'étape de conditionnement et de chacun de tween 80 et d'éthanol sur la flottation des HAP ;
- La troisième partie traite l'effet de chacune des concentrations de tween 80 et d'éthanol sur la flottation des HAP ;
- La quatrième partie traite l'effet de la vitesse d'agitation et du sel de mer sur la flottation des HAP.

CHAPITRE I

Etat de l'art

I. Chapitre I : Etat de l'art

I.1. Partie 1 : Eau de production pétrolière

I.1.1. Rappel historique

L'exploration pétrolière en Algérie remonte au dernier quart du 19^{ème} siècle, avec les premières explorations dans le Nord, en 1877, à Ain Zeft, près de Rélizane, dans l'Ouest de l'Algérie. En 1956, l'un des gisements les plus importants dans le monde fut découvert à Hassi Messaoud, dans la wilaya de Ouargla, avec une superficie de 2 500 km². Le gisement de Hassi Messaoud centralise la production de pétrole du pays. Il est le point de départ de plusieurs oléoducs alimentant les raffineries et les terminaux d'exportation sur la côte.

La création de la SONATRACH (Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures) en 1963; constitue le moteur économique du développement des richesses du sous-sol algérien. Le Réseau Transport par Canalisation (RTC) est la première unité opérationnelle chargée du transport du pétrole brut et du condensat, sa création est étroitement liée à la mise en service en 1959 du premier oléoduc (OB1-24"/22") en Algérie, reliant Haoud El-Hamra (Hassi Messaoud) au Terminal Maritime de Bejaïa (TMB) (Figure I.1), d'une longueur de 668 km.

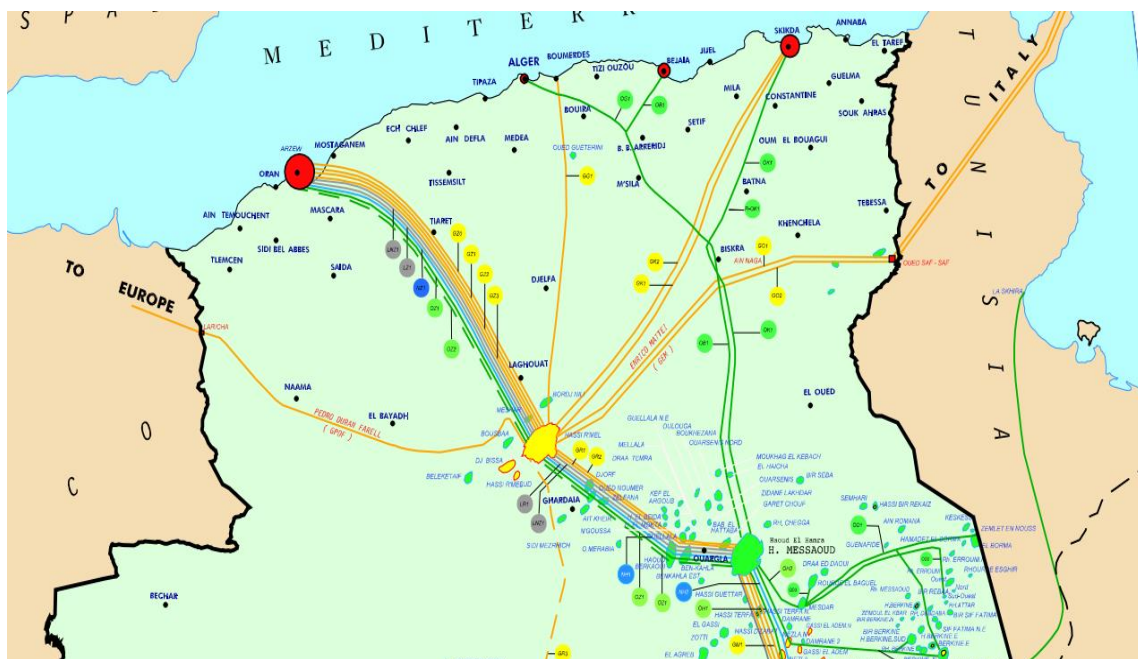


Figure I.1 : Carte du Réseau Transport par Canalisation (Ministère de l'Énergie et des Mines, <https://www.energy.gov.dz/>)

Au TMB, les eaux de production pétrolière proviennent des concentrations d'eau contenues dans le pétrole et le condensât, arrivant des champs pétroliers de Haoud El Hamra (Hassi Messaoud). Au cours du stockage, les hydrocarbures liquides se séparent de l'eau par différence de densité. L'eau de production pétrolière est déversée dans un bassin de décantation en béton. Après décantation naturelle, le pétrole est récupéré dans le bac de stockage des hydrocarbures et l'eau de production pétrolière est rejetée dans le canal périphérique pour subir une dernière décantation avant d'être acheminée vers l'Oued Seghir qui déverse dans le bassin méditerranéen (Figure I.2).

En 1997, la quantité d'eau de production pétrolière rejetée après décantation naturelle était de 21 072 m³. A la même année, la quantité d'eau de ballast; qui provenait des navires qui accostaient aux quais du port pétrolier de Bejaia pour chargement du produit, rejetée dans la mer ; après décantation naturelle, était de 75 942 m³. Cela peut provoquer une forte pollution marine et constituer un impact très pesant sur l'environnement aquatique.



Figure I.2 : Terminal Maritime de Bejaia (CNES/Airbus.Maxar, Image Satellite 2019)

I.1.2. Définition

Les opérations de forage et d'extraction visant à maximiser la production d'hydrocarbures (pétrole et gaz) peuvent être contrebalancées par d'énormes productions d'eau contaminée par des polluants tels que les composés organiques et inorganiques [17, 18]. Une eau de production pétrolière est le nom donné au coproduit généré lorsque l'eau des réservoirs souterrains est ramenée à la surface lors de la production de ressources énergétiques conventionnelles (le pétrole et le gaz naturel) et non conventionnelles (le gaz de houille et le gaz de schiste). Elle est autrement connue comme eau de formation et eau associée [2].

L'eau de production pétrolière est légèrement acide et se trouve au-dessous des hydrocarbures dans des réservoirs naturels poreux (Figure I.3). Elle peut provenir d'eau naturelle souterraine piégée dans les réservoirs naturels avec le pétrole et/ou le gaz ou peut être de l'eau préalablement injectée sous pression dans ces réservoirs pour maintenir la pression hydraulique et améliorer la récupération du pétrole. Dans certaines situations, de l'eau supplémentaire provenant d'autres réservoirs naturels adjacents aux couches contenant des hydrocarbures peut devenir une partie de l'eau de production pétrolière qui arrive à la surface avec les hydrocarbures [19, 20].

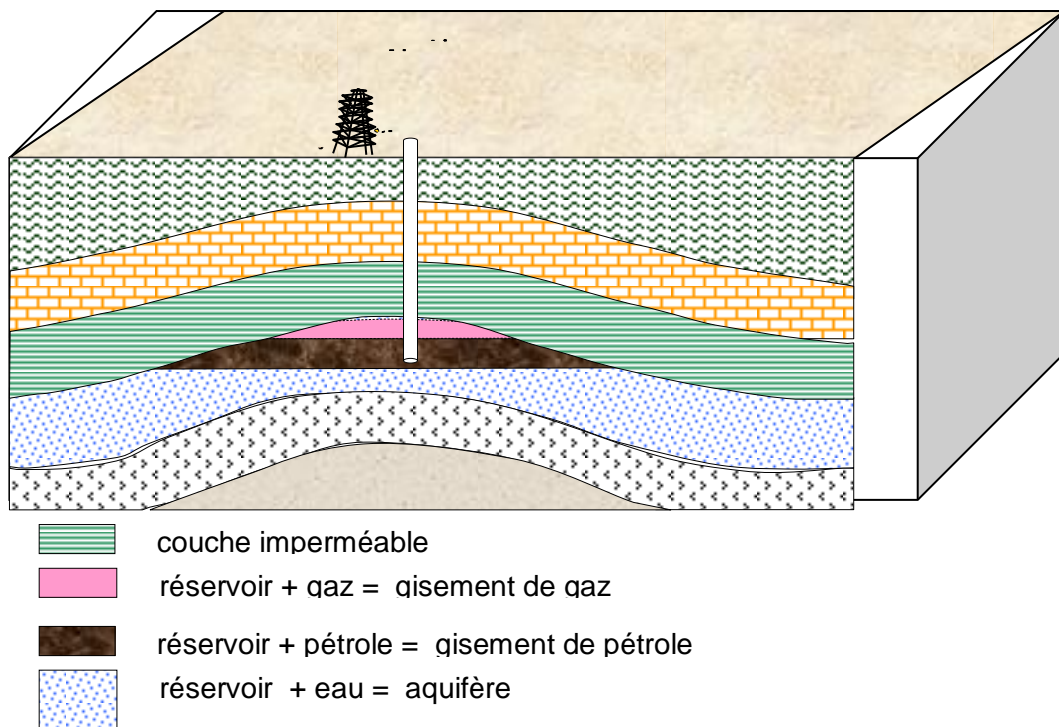


Figure I.3 : Schéma représentatif d'un réservoir naturel d'hydrocarbures et d'eau de production [21]

I.1.3. Composition chimique de l'eau de production pétrolière

Les propriétés physiques, chimiques et biologiques de l'eau de production pétrolière varient considérablement selon l'âge géologique, la profondeur, la géochimie du réservoir contenant des hydrocarbures et le type d'hydrocarbures produits [17, 19]. L'eau de production pétrolière peut contenir des composés organiques et inorganiques, notamment les hydrocarbures pétroliers, les gaz dissous, les métaux lourds, les acides organiques, les substances radioactives, l'argile, le sable, les sels et les cires [22].

Des bactéries réductrices de sulfates (dues à l'existence de sulfate dans l'eau de production ou via l'introduction de sulfate par injection d'eau de mer) et/ou de bactéries anaérobies peuvent également être présentes dans l'eau extraite des champs pétroliers. Des algues et des champignons peuvent en outre être présents dans les champs de pétrole produits pendant le traitement dans les installations de surface [2, 17].

En outre, les produits chimiques de production résiduels tels que les inhibiteurs de corrosion, les émulseurs, les inhibiteurs de tartre et les dissolvants, et les biocides compliquent davantage les propriétés de l'eau de production pétrolière. Ainsi, les eaux produites par les champs pétroliers sont des mélanges très complexes avec des variations importantes de leurs volumes et de l'abondance d'espèces minérales, hydrocarbonées, chimiques et biologiques pendant la durée de vie des puits producteurs [22]. Le tableau I.1 énumère la composition et les propriétés typiques de l'eau de production pétrolière.

Tableau I.1 : Composition de l'eau de production pétrolière [17]

Paramètres	Valeur minimale	Valeur maximale	Métaux lourds	Valeur minimale (mg/L)	Valeur maximale (mg/L)
Densité (kg/m ³)	1014	1140	Calcium	13	25 800
Conductivité (µS/cm)	4200	58 600	Sodium	132	97 000
Tension de surface (dyn/cm)	43	78	Potassium	24	4300
pH	4.3	10	Magnésium	8	6000
COT (mg/L)	0	1500	Fer	<0.1	100
HAP totaux (mg/L)	0.04	3	Aluminium	310	410
Hydrocarbures totaux (mg/L)	2	565	Bore	5	95
Hydrocarbures volatiles (mg/L)	0.39	35	Baryum	1.3	650
Chlorure (mg/L)	80	200 000	Cadmium	<0.005	0.2
Bicarbonate (mg/L)	77	3990	Cuivre	<0.02	1.5
Sulfate (mg/L)	<2	1650	Chrome	0.02	1.1
Azote ammoniacal (mg/L)	10	300	Lithium	3	50
Sulfite (mg/L)	-	10	Manganèse	<0.004	175
Phénol (mg/L)	0.009	23	Plomb	0.002	8.8
Acides gras volatils (mg/L)	2	4900	Strontium	0.02	1000
²²⁶ Ra (pCi/L)	4	584	Titane	<0.01	0.7
²²⁸ Ra (pCi/L)	18	586	Zinc	0.01	35
			Arsenic	<0.005	0.3
			Mercure	<0.005	0.3
			Argent	<0.001	0.15
			Béryllium	<0.001	0.004

I.1.3.1. Hydrocarbures pétroliers

Les hydrocarbures pétroliers sont des composés organiques constitués uniquement de carbone et d'hydrogène. On distingue deux groupes : les hydrocarbures saturés et les hydrocarbures aromatiques. Les hydrocarbures pétroliers dans l'eau de production sont sous forme dispersée et dissoute. Les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), les phénols, les hydrocarbures aliphatiques, les composés aromatiques de faible poids moléculaire sont classés comme des composés pétroliers dissous et sont les plus abondants dans l'eau de production (Tableau I.2) [23]. Tandis que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) les moins solubles sont classés comme des composés pétroliers dispersés (Tableau I.3).

Tableau I.2 : Concentrations (mg/L) des BTEX et C3-benzène dans l'eau de production des plates-formes du Golf du Mexique et des installations de production offshore d'Indonésie [23]

Composé	Eau de production du Golf du Mexique	Eau de production d'Indonésie
Benzène	0.44-2.80	0.084-2.30
Toluène	0.34-1.70	0.089-0.80
Ethylbenzène	0.026-0.11	0.026-0.056
Xylènes (3 isomères)	0.16-0.72	0.013-0.48
BTEX total	0.96-5.33	0.33-3.64
Propylbenzènes (2 isomères)	NA	ND-0.01
Methylethylbenzènes (3 isomères)	NA	0.031-0.051
Trimethylbenzènes (3 isomères)	NA	0.056-0.10
C3-benzènes totaux	0.012-0.30	0.066-0.16

NA : non analysé. ND : non détecté

Les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont les hydrocarbures pétroliers, dans l'eau de production, de la plus grande préoccupation environnementale en raison de leur toxicité et persistance dans l'environnement marin [24].

Tableau I.3 : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau de production du Golf du Mexique [25]

Composé ($\mu\text{g/L}$)	Valeur minimale	Valeur maximale
Naphtalènes	0	1179
Autres HAP	0	108

I.1.3.2. Minéraux dissous

Les composés minéraux ont habituellement une concentration élevée et sont classés comme des cations et des anions, des matières radioactives naturelles et des métaux lourds [26]. Les cations et les anions jouent un rôle important dans la chimie de l'eau de production. Cette eau contient les mêmes sels que l'eau de mer, avec le sodium et le chlorure, responsables de la salinité, les ions les plus abondants (Tableau I.4). La salinité de l'eau de production peut aller de quelques parties pour-mille (‰) à celle d'une saumure saturée (~300 ‰), comparée à la salinité de l'eau de mer (32-36 ‰) [27].

Tableau I.4 : Principaux ions dans l'eau de production et l'eau de mer [28]

Ion (mg/L)	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	HCO ₃ ⁻	Sr ²⁺
Eau de production	7700	258.7 10 ³	75	61.2 10 ²	904.7	941.1	256.2	300
Eau de mer	10 160	19 353	387	413	1249	-	142	8

L'eau de production contient des métaux lourds à des concentrations variées, selon la géologie des réservoirs et l'âge des puits de pétrole [17]. La concentration en métaux lourds dans l'eau de production est habituellement plus élevée que celle des eaux réceptrices [27] et de celle trouvée dans l'eau de mer (Tableau I.5).²²⁶Ra et ²²⁸Ra sont les éléments radioactifs naturels les plus abondants présents dans l'eau de production pétrolière [26]. La radioactivité de cette eau résulte principalement du radium co-précipité avec le sulfate de baryum (tartre) ou d'autres types de tartres [17].

Tableau I.5 : Les métaux lourds dans l'eau de production pétrolière (Stephenson 1992)

Métal ($\mu\text{g/L}$)	Valeur minimale	Valeur maximale	Eau de mer
Cadmium	0	98	Trace
Chrome	0	390	Trace
Cuivre	0	1455	45
Plomb	2	5700	5
Nikel	0	1674	0.5
Argent	12	152	0.3
Zinc	17	1600	14

I.1.3.3. Acides organiques

Røe Utvik [24] a rapporté que les acides organiques présents dans l'eau de production sont, pour la plupart des champs pétroliers, dominés par les acides C1-C6. La majorité des acides organiques tels que l'acide formique et l'acide propionique sont typiquement présents dans l'eau de production [17]. Les concentrations de ces acides organiques dans l'eau produite sont inversement proportionnelles à leurs poids moléculaires [24].

I.1.3.4. Gaz dissous

Les principaux gaz dissous dans l'eau de production pétrolière sont le dioxyde de carbone, l'oxygène et le sulfure d'hydrogène. Ces gaz sont formés naturellement, par l'activité bactérienne ou par des réactions chimiques dans l'eau [17].

I.1.3.5. Produits solides

Les produits solides comprennent les argiles, les solides précipités, les cires, les bactéries, les carbonates, le sable et le limon, les produits de corrosion et de tartre, les agents de soutènement et autres solides en suspension [17]. Leurs concentrations varient d'un gisement à un autre. Les solides produits peuvent causer de sérieux problèmes pendant la production de pétrole. Par exemple, les dépôts de tartre de baryum ou de calcium interfèrent avec l'écoulement de pétrole ou crée des boues huileuses ou des émulsions difficiles à éliminer [29].

I.1.3.6. Additifs chimiques

Les additifs chimiques présents dans l'eau produite sont utilisés, dans les plates-formes pétrolières, pour traiter ou prévenir les problèmes opérationnels afin d'améliorer la production des hydrocarbures. Ces additifs chimiques sont présents dans l'eau de production à l'état de trace et des fois à des quantités importantes (Tableau I.6) et varient d'une plate-forme pétrolière à une autre. Ils se répartissent dans toutes les phases présentes dans le réservoir en fonction de leurs solubilités relatives dans le pétrole, le gaz ou l'eau [30]. Le sort de ces additifs chimiques est difficile à déterminer parce que certains d'entre eux sont consommés lors du processus.

Tableau I.6 : Additifs chimiques dans l'eau produite du champ pétrolier et gazier [30]

Additif chimique	Concentration : champ pétrolier (mg/L)	Concentration : champ gazier (mg/L)
Inhibiteur de corrosion ^a	2-10	2-10
Inhibiteur de tartre ^b	4-30	-
Démulsifiant ^c	1 - 2	-
Polyélectrolyte ^d	0 - 10	-
Méthanol	-	1000 - 15 000
Glycol	-	500 - 2000

^aAmide/imidazoline

^bEster de phosphate et phosphate

^cRésines d'oxylatées/ester polyglycol/sulphonates alkyl aryl

^dPolyamine

I.1.4. Volume produit

La production des hydrocarbures entraîne la cogénération d'importants flux d'eau provenant de la formation d'hydrocarbures. Le volume varie considérablement tout au long de la durée de vie d'un gisement et devrait augmenter à mesure que le champ pétrolier vieillit. Dans les champs presque épuisés, la production peut être de 98% d'eau de production et de 2% de combustible fossile [25]. La figure ci-dessous (Figure I.4) montre la forte augmentation du rapport eau/pétrole lorsque le champ pétrolier atteint sa maturité et que l'eau devient de loin la majeure partie de la production [31].

À l'échelle mondiale, les puits de pétrole produisent environ 250 millions de barils d'eau par jour - soit environ trois barils d'eau pour chaque baril de pétrole [31, 32]. L'eau est donc, en volume, le fluide le plus largement produit par l'industrie pétrolière. En 1999, la compagnie Petroleum Development Oman (PDO), en Jordanie, qui détient environ 95% de la production pétrolière totale d'Oman, a produit environ 450 000 m³/jour d'eau en tant que co-produit de sa production de 135 000 m³/jour. Ce volume devrait atteindre les 900 000 m³/jour en 2009 [33]. Clark and Veil [34] ont rapporté que le volume total estimé d'eau de production aux États-Unis en 2007 pendant la production de 75,7 millions de m³ (476 millions de barils) de pétrole et de 2,8 milliards de pieds cubes de gaz naturel était de 93,4 millions de m³, soit 256 000 m³/jour. Environ 22 000 m³/jour de cette eau de production ont été réinjectés pour améliorer la récupération ou l'élimination, et 234 000 m³/jour ont été traités et rejetés dans l'océan.

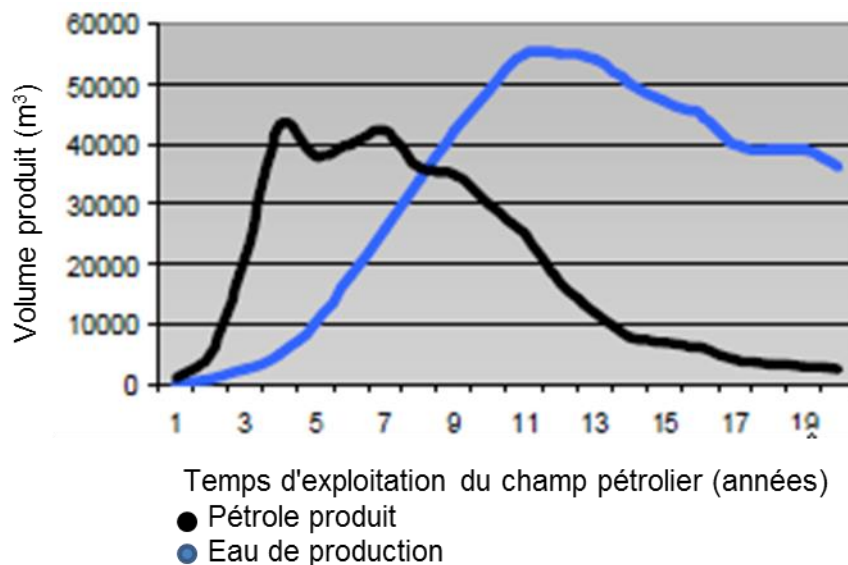


Figure I.4 : Profil de production typique d'un champ pétrolier dans l'Atlantique du Nord-Est [31]

En 2009, le plateau continental norvégien a produit 135 millions de m³ d'eau de production, soit une réduction d'environ 10% par rapport aux 173 millions de m³ produits en 2008 [22]. Environ 85% de l'eau a été rejetée dans l'océan chaque année, le reste a été injecté. En d'autres termes, la plus grande partie de l'eau est rejetée dans la mer.

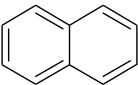
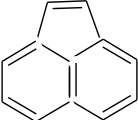
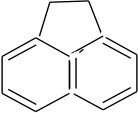
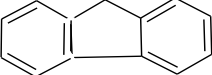
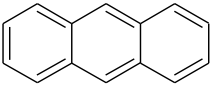
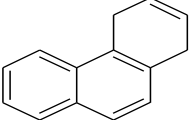
I.1.5. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

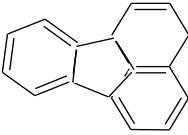
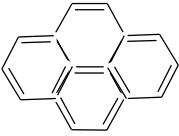
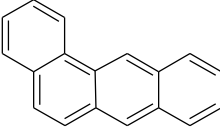
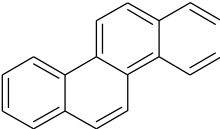
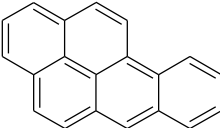
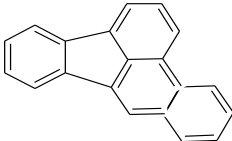
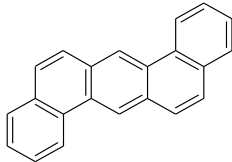
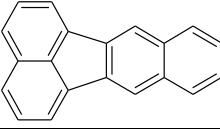
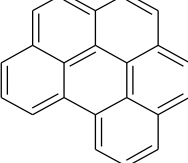
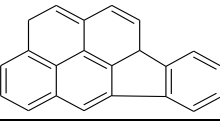
I.1.5.1. Structure et propriété

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont une famille de composés organiques constitués exclusivement de carbone et d'hydrogène et dont la structure moléculaire comprend deux ou plusieurs cycles aromatiques fusionnés dans un arrangement linéaire, angulaire, ou en grappe et pouvant être substitués (Tableau I.7). Il existe une multitude de HAP différents par le nombre et par la position des cycles aromatiques qui partage un poids moléculaire variant entre 128 à plus de 300 g/mol [35, 36].

Les HAP ont une solubilité relativement faible dans l'eau et est inversement proportionnelle au nombre de cycles aromatiques, mais sont hautement hydrophobes. Ces composés sont solides à température ordinaire et très faiblement volatiles. La volatilité a tendance à décroître avec le nombre de cycles aromatiques. Selon leurs nombres de cycles aromatiques, ces composés sont communément classés en HAP « légers » (≤ 3 cycles) et HAP « lourds » (≥ 4 cycles) [37].

Tableau I.7 : Liste des 16 HAP, non substitués, classés prioritaires par l'US-EPA [36, 37]

Nom	Formule chimique	Formule développée	Masse molaire moléculaire (g/mol)
Naphtalène	$C_{10}H_8$		128.2
Acénaphtylène	$C_{12}H_8$		152.2
Acénaphène	$C_{12}H_{10}$		154.2
Fluorène	$C_{13}H_{10}$		166.2
Anthracène	$C_{14}H_{10}$		178.2
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$		178.2

Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$		202.3
Pyrène	$C_{16}H_{10}$		202.3
Benzo (a) anthracène	$C_{18}H_{12}$		228.3
Chrysène	$C_{18}H_{12}$		228.3
Benzo (a) pyrène	$C_{20}H_{12}$		252.3
Benzo (b) fluoranthène	$C_{20}H_{12}$		252.3
Dibenzo (a,h) anthracène	$C_{22}H_{14}$		278.3
Benzo (k) fluoranthène	$C_{20}H_{12}$		252.3
Benzo (g,h,i) pérylène	$C_{20}H_{12}$		276.3
Indeno (1,2,3-cd) pyrène	$C_{22}H_{12}$		276.3

Du point de vue chimique, les HAP donnent lieu à des réactions de substitution de l'hydrogène ou à des réactions d'addition au niveau des sites insaturés. L'anthracène peut, par exemple, être oxydé en anthraquinone par le HNO_3 , ou en présence de NO_2 , un dérivé nitré par substitution de l'hydrogène [38]. En fonction de leur caractère aromatique, les HAP absorbent les rayons ultraviolets (UV) provenant du rayonnement solaire, et subissent par la

suite une dégradation [39]. Les HAP peuvent également être dégradés par certains micro-organismes présents dans les sédiments [40].

Il est difficile de trouver un aperçu complet dans la littérature de ces HAP qui inclut une quantité importante de propriétés pertinentes. Selon l'US-EPA, plusieurs HAP sont considérés comme des substances prioritaires en raison de leur comportement environnemental et de leurs effets toxiques, 16 d'entre eux ont été identifiés comme cancérigènes [41]. Toutefois, le fait que les HAP cancérigènes réagissent avec d'autres substances ne signifie pas nécessairement qu'il en résulte une inactivation de leur cancérogénicité ; au contraire, de nombreux HAP substitués sont de plus puissants cancérigènes que les composés correspondants dont ils sont issus [37].

I.1.5.2. Source et devenir des HAP dans l'environnement marin

L'introduction des HAP dans l'environnement marin est réalisée par différents processus, par exemple, la combustion incomplète des combustibles fossiles et de la matière organique (origine pyrolytique), la transformation lente de la matière organique (hydrocarbures pétroliers) à l'échelle géothermique (origine pétrogénique) et par des processus biotiques ou en début de la diagenèse dans les sédiments marins (origine biogénique) [40].

La migration et la répartition des HAP dans l'environnement dépendent des propriétés physico-chimiques du milieu récepteur et des populations microbiennes présentes et en principe de leurs propriétés physico-chimiques (Tableau I.8). Ces propriétés font en sorte que les HAP tendent à s'adsorber à la matière organique et à interagir aisément avec ces dernières en raison de leur inertie, de leur faible solubilité et de leur nature hydrophobe [42].

La distribution des HAP dans l'environnement marin dépend des diverses sources ponctuelles et de leur répartition en raison de leur solubilité dans l'eau. Les HAP sont introduits dans l'environnement marin soit lors de déversements accidentels ou volontaires des effluents industriels ou des hydrocarbures et de leurs produits, soit par des fuites de réservoirs naturels des hydrocarbures à travers l'écorce terrestre [37]. Les HAP volatils peuvent ensuite s'évaporer dans l'atmosphère ou se disperser dans la colonne d'eau. Les HAP lourds, ainsi que d'autres matières organiques, peuvent se déposer dans les sédiments marins [43, 44], être concentrés dans la chaîne alimentaire biotique, être oxydés ou biodégradés [23, 37].

Tableau I.8 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAP, non substitués, classés prioritaires par l'USEPA [36]

HAP	Densité d (g/cm ³)	Solubilité dans l'eau (mg/L) à 25°C	Coefficient de partage octanol-eau log K _{ow} à 25°C	Coefficient de partage octanol- carbone organique log K _{oc}	Constante de Henry air/eau (Atm.m ³ /mol 10 ⁻⁶)	Coefficient de partage eau/air (Log K _{ea})	Pression de vapeur saturante (Pa à 25°C)
Naphtalène	1,162	32	3,3	3.15	483-490	1.7	7.20
Acénaphtylène	1,194	3.93	4,07	1.4	-	-	1.52
Acénaphène	1,024	3.42	3,98	3.66	145	-	1.52
Fluorène	1,203	1.9	6,58	6.2	91	-	0.71
Phénanthrène	1,172	1	4,45	4.15	39.3	2.8	0.11
Anthracène	1,24	0.07	4,45	4.15	49.7	-	0.05
Fluoranthène	1,236	0.27	4,9	4.58	11.6-16.1	3.5	1.19 10 ⁻³
Pyrène	1,271	0.16	4,88	4.58	5	3.7	8.86 10 ⁻³
Benzo (a) anthracène	1,174	0.0057	5,61	5.3	-	-	-
Chrysène	1,274	0.06	5,16	5.3	-	-	-
Benzo (b) fluoranthène	-	0.001	6,04	5.74	12	3.3	2.95 10 ⁻⁵
Benzo fluoranthène	-	0.0008	6,06	5.74	0.68		1.10 10 ⁻⁵
Benzo (a) pyrène	1,282	0.0038	6,06	6.74	0.4	4.2	2.13 10 ⁻⁵
Dibenzo (a,h) anthracène	1,252	0.0005	6,84	6.52	0.047-0.05	5.6	-
Benzo (g,h,i) pérylène	-	Insoluble	6,5	6.2	-	-	2.25 10 ⁻⁵
Indeno (1,2,3-cd) pyrène	-	0.0008	6,58	6.2	0.29	-	1.00 10 ⁻¹⁰

Les niveaux de contamination par ces composés varient d'un milieu à un autre, que ce soit à l'échelle régionale ou à l'échelle mondiale. Le tableau I.9 illustre les concentrations en HAP dans les eaux de mer à travers le monde.

Tableau I.9 : Contamination en HAP dans les eaux de mer

Eau de mer	HAP dissous (ng/L)
Mer Méditerranée (Ouest) [45]	0.4 - 0.89
Mer Méditerranée [46], Côte égyptienne [47]	16 - 120
Mer Méditerranée, Barcelone [47]	1.8
Mer Méditerranée, Grèce [48]	113 - 459
Mer Egée (Nord) [48]	1.6 - 33
Mer Baltique [49]	< 0.4
Mer Noire [50]	< 0.5
Chine, port de Macao [51]	700

I.1.6. Impact environnementale

Pour remédier aux grandes quantités d'eau produites lors de la production des hydrocarbures, les solutions générales trouvées pour ce co-produit sont la séparation par gravité et le rejet dans l'environnement, ce qui entraîne probablement la pollution du sol, des eaux de surface et souterraines, et par conséquent, des changements dans le système écologique. Les constituants les plus préoccupants pour l'environnement dans l'eau de production, en raison de leurs concentrations qui peuvent être suffisamment élevées pour provoquer une bioaccumulation et une toxicité, comprennent les hydrocarbures aromatiques, certains alkylphénols et quelques métaux [24].

L'importance de ces changements dans le système écologique dépend de la capacité de l'environnement à absorber, utiliser ou rendre inoffensifs ces constituants dans l'eau [25]. Par exemple, le rejet de l'eau de production dans les eaux de surface, telles que les rivières, les mers et les océans, conduit à la concentration des hydrocarbures dispersés à la surface, formant une couche qui empêche ou réduit la pénétration de la lumière du soleil, ce qui freine la photosynthèse qui permet aux organismes de synthétiser de la matière organique. Pratiquement, toutes les recherches menées sur l'effet des composés pétroliers sur l'environnement marin ont révélé, de plus en plus, l'existence de conséquences cumulatives et à long terme.

Nikolaou, Kostopoulou, Lofrano and Meric [40] ont rapporté que les HAP sont facilement absorbés par la forte densité des particules en suspension dans les écosystèmes côtiers. En raison de leur faible solubilité et de leur nature hydrophobe, ils sont facilement associés à des particules inorganiques et organiques en suspension et peuvent s'accumuler à des concentrations élevées dans les sédiments [44]. Une étude norvégienne a montré que le fait d'exposer les poissons à de très faibles quantités de HAP, présents dans les eaux de production, a pour conséquence la féminisation des poissons mâles, ce qui réduit de manière significative la fertilité [52] et une forte mortalité et des anomalies morphologiques pour les œufs et les larves de poissons [53]. Des cancers chez les poissons ont été reliés à la pollution causée par l'eau de production [54].

Faksness, et al. [55] ont rapporté que des HAP de 4 à 6 cycles de masse moléculaire plus élevée sont rarement détectés dans l'eau de production correctement traitée. En raison de leur faible solubilité dans l'eau, ils sont principalement associés à des gouttelettes de pétrole dispersées. Burns and Codi [56] ont rapporté que 5 à 10% des HAP totaux dans l'eau de production se trouvaient dans la fraction «dissoute» et constituaient principalement les congénères les plus solubles dans l'eau, les HAP à 2 et 3 cycles, tels que le naphthalène, le phénanthrène et leur homologue alkyle. Les gouttelettes de pétrole contenaient également de fortes concentrations de naphthalènes, phénanthrènes et contenaient presque tous les dibenzothiophènes, les fluoranthènes, les pyrènes et les chrysènes dans l'eau de production. Il est évident que les HAP de masse moléculaire généralement élevée sont plus toxiques que les HAP de masse moléculaire inférieure. Certains HAP alkylés présentent également des effets indésirables significatifs (par exemple, 5-méthylchrysène ou 6-méthylpyrène). Toutefois, certains constituants de l'eau de production sont plus facilement traités par l'environnement que d'autres, Stephenson [25] a rapporté que quelques de ces hydrocarbures pétroliers volatiles, concentrés à la surface, s'évaporent. Les composés les

plus toxiques sont classés parmi les plus volatils. Ainsi, la majorité des composés toxiques sont éliminés des eaux de surface rapidement.

Contrairement aux hydrocarbures dispersés, les hydrocarbures dissous ne sont pas éliminés des eaux de surface facilement. L'abondance des alkylphénols diminue habituellement de façon logarithmique avec l'augmentation du nombre de carbones alkylés [57]. Les alkylphénols à longue chaîne avec sept à neuf atomes de carbone sont les phénols les plus toxiques, présentant une forte perturbation endocrinienne, décrite comme cause d'anomalies physiologiques, et notamment reproductives. Par contre, ce type d'hydrocarbures est facilement biodégradable [58]. Ray and Engelhardt [59] ont rapporté que la fraction acide des hydrocarbures dissous a été trouvée pour être un constituant naturel de l'eau de mer, des sédiments et de la vie aquatique. Les acides gras dans l'eau de production sont produits en tant que des sels de sodium d'acides gras. Ces sels sont inoffensifs. En revanche, d'autres chercheurs ont rapporté que les acides naphthéniques ont été trouvés pour être nocifs aux organismes marins. Les métaux les plus fréquemment présents dans l'eau produite à des concentrations élevées, par rapport à ceux dans l'eau de mer, comprennent le baryum, le fer, le manganèse, le mercure et le zinc (Neff et al. 1987).

I.1.7. Accord international

La concentration des huiles et graisses dans l'eau de production est le paramètre clé utilisé pour la surveillance de la conformité de la qualité des effluents des rejets marins. Une augmentation des préoccupations environnementales a incité de nombreux pays à mettre en œuvre des normes réglementaires plus strictes. L'US-EPA et le Conseil national de l'environnement (CONAMA) au Brésil ont fixé la concentration limite des huiles et graisses à 29 mg/L [60].

En Algérie, le rejet autorisé des huiles et graisses dans l'eau de production est de 20 mg/L [61]. La République Populaire de Chine a fixé la limite mensuelle moyenne des huiles et graisses à 10 mg/L et La Convention pour la Protection de l'environnement marin de l'Atlantique du Nord-Est a fixé la limite moyenne annuelle de rejet dans la mer des huiles et graisses à 40 mg/L [17, 62].

Les recherches actuelles sur l'impact des rejets des eaux de production dans les eaux de surface accordent plus d'attention aux conséquences des HAP sur l'environnement marin, car leurs effets à long terme ne sont pas entièrement documentés et compris. Selon l'USEPA et la directive-cadre européenne sur l'eau (DCE), les HAP sont considérés comme des substances prioritaires en raison de leur comportement dans l'environnement et leurs

effets toxiques [63-65]. En particulier dans les ports, où le renouvellement des eaux par contact avec la haute mer est limité, l'accumulation de HAP peut être significative [66, 67]. Selon l'étude de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) en 1997, la concentration des HAP individuels dans les eaux de surface et côtières est généralement de l'ordre de 0,05 µg/L et une concentration supérieure à ce point indique une certaine contamination [68]. Cependant, aucune limite n'a encore été fixée pour les sédiments marins, bien qu'ils soient les récepteurs finaux des HAP dans l'environnement marin [40].

Toutefois, aux côtés des organisations internationales de protection de l'environnement, pour limiter la toxicité de l'eau de production rejetée dans le bassin Méditerranéen, le gouvernement algérien a instauré une liste de valeurs limites de chacun des métaux lourds, température, pH, Hydrocarbures totaux ...etc. (Tableau I.10).

La DCE adoptée en 2000 s'est engagée à «zéro rejet» en réponse à la nécessité d'un système plus protecteur pour lutter contre la pollution aquatique [69]. De même, la convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est (OSPAR; Oslo-Paris) [70]. Depuis 2005, les opérateurs pétroliers norvégiens ont convenu de mettre en œuvre une politique de rejet environnemental zéro nocif. Il ne doit y avoir aucune décharge dangereuse provenant d'une nouvelle installation, et les installations existantes doivent fonctionner de manière continue contre un rejet environnemental pratiquement réalisable. La plupart des sociétés pétrolières et gazières du monde entier travaillent actuellement à la mise en œuvre d'un «zéro rejet» de contaminants dans l'eau de production [71].

Tableau I.10 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [61]

Paramètres	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs limites – anciennes installations-
Température (°C)	30	30
pH	6.5-8.5	6.5-8.5
MES (mg/L)	35	40
Azote Kjeldahl (mg/L)	30	40
Phosphore total (mg/L)	10	15
DCO (mg/L)	120	130
DBO ₅ (mg/L)	35	40
Aluminium (mg/L)	3	5
Substances toxiques bioaccumulables (mg/L)	0.005	0.01
Cyanures (mg/L)	0.1	0.15
Fluor et composés (mg/L)	15	20
Indice de phénols (mg/L)	0.3	0.5
Hydrocarbures totaux (mg/L)	10	15
Huiles et graisses (mg/L)	20	30
Cadmium (mg/L)	0.2	0.25
Cuivre (mg/L)	0.5	1
Mercuré (mg/L)	0.01	0.05
Plomb (mg/L)	0.5	0.75
Chrome total (mg/L)	0.5	0.75
Etain total (mg/L)	2	2.5
Manganèse (mg/L)	1	1.5
Nickel (mg/L)	0.5	0.75
Zinc (mg/L)	3	5
Fer (mg/L)	3	5
Composés organiques chlorés (mg/L)	5	7

pH : Potentiel en Hydrogène

DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours

DCO : Demande chimique en oxygène

MES : Matière en suspension

Outre la législation, de nombreux pays en situation de stress hydrique recherchent des moyens de compléter leurs ressources limitées en eau douce en mettant l'accent sur une solution rentable aux problèmes environnementaux potentiels associés aux rejets de grands

volumes d'eau de production, afin qu'elle puisse être utilisée à des fins agricoles et industrielles [72].

I.1.8. Technologies de gestion de l'eau de production pétrolière

Si l'exploitant pétrolier et gazier a l'intention d'utiliser une option d'élimination à faible coût comme le rejet dans les eaux de surface, l'eau de production doit respecter ou ne pas dépasser les limites fixées par les organismes de réglementation pour les paramètres clés. L'eau de production traitée a le potentiel d'être un produit de valeur plutôt qu'un déchet. Bien que l'eau de production soit toxique, en utilisant une technologie appropriée, elle peut être traitée pour différentes réutilisations et les contaminants, comme les hydrocarbures, peuvent être récupérés et encadrés. Plusieurs méthodes de traitement de l'eau de production ont été étudiées par plusieurs groupes de recherche dans le monde. Les chercheurs ont appliqué de nombreux procédés de traitement physique, biologique et chimique autonomes et combinés pour la gestion de l'eau de production.

I.1.8.1. Méthodes biologiques

Des microorganismes aérobies et anaérobies ont été utilisés dans des études de traitement biologique de l'eau de production. Dans le traitement aérobie, La boue activée est la méthode habituelle pour traiter l'eau de production. La boue activée a la propriété d'adsorber et d'occlusion non seulement des matériaux solubles mais aussi insolubles. Les bactéries produisent des composés tensioactifs tels que des surfactants (bio-surfactants) et des émulsifiants (bio-émulsifiants) qui améliorent la pseudo-solubilité locale des hydrocarbures et améliorent ainsi le transfert de masse vers les bactéries biodégradables [73]. Tellez, et al. [74] ont rapporté que l'unité de traitement des boues activées pourrait maintenir une efficacité totale d'élimination des hydrocarbures pétroliers de 98 à 99% en un temps de rétention de solides de 20 jours.

En plus de la méthode des boues activées, le filtre biologique aéré (FBA) est un processus biologique qui consiste en un milieu perméable qui utilise des conditions aérobies pour faciliter l'oxydation biochimique et l'élimination des constituants organiques dans l'eau de production. Ce processus nécessite une sédimentation en amont et en aval pour permettre l'utilisation du lit entier du filtre. Des efficacités d'élimination allant jusqu'à 70% d'azote, 80% d'hydrocarbures, 60% de DCO, 95% de DBO et 85% de matières en suspension ont été atteintes avec le traitement BAF [75].

Lorsque l'eau de production est concentrée en hydrocarbure, la dégradation anaérobie des polluants serait une alternative rentable. La technologie des lits de roseaux utilise des

plantes pour la bio-remédiation de l'eau de production. La technologie des lits de roseaux peuvent éliminer les hydrocarbures et les métaux lourds. Dans une étude, un lit de roseau de 800 m² avec une plante de *Phragmites australis* a été utilisé pour traiter 20 m³/jour d'eau produite; les résultats ont montré que plus de 98% des hydrocarbures ont été éliminés [76].

Le mécanisme dominant d'élimination des hydrocarbures par les microorganismes est la biodégradation et l'occlusion des particules par des microorganismes similaires à la bio-floculation. La biodégradation des hydrocarbures moins complexes, par exemple des alcanes normaux, est plus facile que celle de molécules complexes et de grande taille. Les molécules d'hydrocarbures moins biodégradables attachées à des microorganismes resteront dans le bassin d'aération. Ces composants sont éliminés avec les boues dans les processus d'élimination des boues en excès. Toutefois, ces différentes méthodes utilisées pour la biodégradation de ces composés pétroliers ont montré divers problèmes opérationnels, tels que la production de gaz toxiques, la production de boues résiduelles (mélange d'hydrocarbures et de microorganismes), l'impossibilité de détruire les composés réfractaires [77].

I.1.8.2. Méthodes chimiques

La précipitation est l'un des processus chimique utilisé dans le traitement des eaux. La coagulation et la floculation peuvent être utilisées pour éliminer les particules en suspension et colloïdales, mais ne sont pas efficaces pour éliminer les constituants dissous. Le FMA est un polymère polynucléaire inorganique mixte (Fe, Mg et Al). Ce produit chimique présentait de bonnes propriétés de coagulation, de déshuilage et d'inhibition de l'entartrage. La matière en suspension et les hydrocarbures peuvent être éliminés à des niveaux > 92% et 97%, respectivement [78]. D'un autre côté, Houcine [79], dans une étude, a utilisé du spillsorb, de la calcite et de la chaux pour éliminer les métaux lourds de l'eau produite. Les résultats ont montré que l'efficacité d'élimination de la chaux est supérieure (> 95%) à celle des autres produits chimiques. Les inconvénients de ce procédé sont la génération de boues et l'augmentation de la concentration des métaux dans l'effluent.

Néanmoins, l'un des processus chimiques qui ne génère pas la production des boues est l'oxydation chimique. Cette dernière est une technologie établie et fiable pour la décomposition réfractaire des composés organiques et de certains composés inorganiques à leur plus haut degré d'oxydation stable, en utilisant un oxydant fort (O₃ et H₂O₂), un catalyseur (photocatalyseur) et une irradiation (irradiations UV, à l'exception du traitement à l'ozone) [80, 81]. Le souci avec cette technique est qu'il est impossibilité de détruire les composés réfractaires dont les propriétés sont inconnues. Le coût chimique pendant ce

processus peut être élevé. La consommation d'énergie représente environ 18% du coût total d'exploitation et de maintenance [82].

I.1.8.3. Méthodes physiques

Parmi les méthodes physiques, le procédé d'adsorption est l'une des méthodes efficaces largement utilisées dans le traitement des eaux polluées. Hosny, Fathy, Ramzi, Abdel Moghny, Desouky and Shama [3] ont extrait le polymère naturel (chitosane) des coques de crevettes et l'ont mélangé avec des coagulants (chitosane/carboxyméthylcellulose et chitosane/sulfate d'aluminium) pour adsorber les hydrocarbures de l'eau produite. Il a été constaté que l'élimination des hydrocarbures par le chitosane atteignait 96,35% et augmentait jusqu'à 99% après l'addition de différents coagulants. L'adsorption est généralement utilisée comme une étape finale dans un procédé de traitement plutôt que comme une technologie autonome puisque les adsorbants peuvent être facilement surchargés de composés organiques.

Un autre exemple de traitement physique de l'eau de production, la précipitation à air dissous (PAD). Thoma, et al. [83] ont rapporté sur l'utilisation de la génération de bulles très fines par la précipitation à air dissous pour utilisation dans les colonnes à bulles de sublation de solvant. La sublation du solvant est une séparation par bulles adsorbantes non moussantes qui se distingue par la présence d'une couche non miscible au sommet de la colonne d'eau, ce qui facilite la séparation des composés hydrophobes. Dans le processus PAD; l'eau est saturée d'air à pression modérée (480-820 kPa) dans un séparateur à colonne garnie. En relâchant la pression à travers une soupape dans la colonne d'eau, l'air précipite et forme des bulles de 60-100 μm de diamètre. Ce processus repose sur des processus physiques associés aux interactions des contaminants avec de petites bulles qui montent à travers la colonne de liquide pour effectuer la séparation. Les expériences réalisées en utilisant à la fois des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques comme composés d'essai dans une eau de production simulée ont montré un taux d'élimination de l'octane dissous, le décane microdispersé et l'éthylbenzène dissous de 95%, 75% et 40%, respectivement.

I.1.8.4. Méthodes combinées

Le pétrole lourd a une densité proche de celle de l'eau. De plus, ce pétrole lourd tend à former des émulsions stables en raison des cires, des particules d'asphaltènes et d'autres impuretés qui, associées à des propriétés telles que la viscosité et la densité élevées et les caractéristiques moussantes, rendent l'eau de production difficile à traiter par les systèmes

de traitement traditionnels, c'est pourquoi il est essentiel d'utiliser des méthodes combinées physico-chimiques et/ou biologiques avant la décharge.

Renou, et al. [84] ont rapporté que même en combinant un traitement physico-chimique et/ou biologique, tous les polluants dangereux ne peuvent pas être éliminés. Les technologies nouvellement développées peuvent aider à affiner l'effluent final pour satisfaire toutes les exigences. Toutefois, le choix de la meilleure technologie repose sur la chimie de l'eau de production, la rentabilité, la disponibilité de l'espace, les plans de réutilisation et de rejet, l'exploitation durable et le devenir des sous-produits. Parmi les nombreuses méthodes de séparation combinées, la flottation à gaz est la technologie de flottation la plus couramment utilisée dans le traitement de l'eau de production pétrolière en raison de son taux élevé de séparation pétrole/eau en un court temps de séjour et à faible coût d'exploitation [12].

La flottation à gaz est un procédé dans lequel un gaz, généralement l'air, est injecté dans une eau contenant du pétrole ou des particules solides, sous agitation continue de sorte que des bulles de gaz se forment. En attachant ces bulles de gaz à des gouttelettes de pétrole, la différence de densité entre le système formé bulle-gouttelette et l'eau augmente, la densité effective du pétrole diminue et le pétrole apparaît plus léger. Par conséquent, le pétrole augmente plus rapidement, permettant une séparation plus rapide et plus efficace de l'eau. La flottation dépend des caractéristiques de surface du pétrole et de son interaction avec les bulles de gaz. Son efficacité globale est considérablement accrue lorsque des agents chimiques sont utilisés. Toute émulsion doit être brisée. Les gouttelettes de pétrole accroissent bien avant que le processus de flottation n'ait lieu. La rupture de l'émulsion peut être obtenue par des méthodes chimiques, électrolytiques ou physiques. Le traitement chimique est habituellement utilisé dans le traitement de l'eau de production.

Il a été rapporté que des particules aussi fines que 3 μm peuvent être éliminées à l'aide de la coagulation [15]. Santo, Vilar, Botelho, Bhatnagar, Kumar and Boaventura [18] ont étudié la flottation à gaz comme un processus de post-traitement précédé par un traitement chimique, coagulation-floculation, pour réduire la concentration de la matière organique dans l'eau de production afin d'obtenir un effluent présentant des caractéristiques appropriées prêt à être traité par un processus biologique aérobie. Le chlorure de polyaluminium (PAX-18, 17% Al_2O_3), le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) et le sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) sont choisis pour affecter la coagulation-floculation en tant que traitement primaire. Il a été constaté que 95% des hydrocarbures pétroliers totaux ont été éliminés. Le processus de coagulation-floculation/flottation à gaz peut être considéré comme un procédé efficace pour le traitement et la clarification de l'eau de production.

En plus du traitement chimique par coagulation avec le chlorure ferrique (FeCl_3), Younker and Walsh [85] ont ajouté un traitement physique, adsorption, avec une argile organique (AO) avant la flottation à gaz pour éliminer à la fois le pétrole dispersé et le pétrole dissout. Le procédé combiné a été évalué et comparé aux procédés individuels de coagulation-flottation à gaz, d'adsorption-flottation à gaz et de flottation à gaz pour l'élimination du pétrole dispersé, et du naphthalène à partir d'une eau de production synthétique. Les concentrations de pétrole dispersé ont été réduites de 100 mg/L à $10 \pm 1,6$ mg/L après coagulation avec FeCl_3 (FeCl_3 -flottation à gaz), $15 \pm 1,2$ mg/L après adsorption avec AO (AO-flottation à gaz), et $7 \pm 1,4$ mg/L après le processus intégré (AO- FeCl_3 -flottation à gaz). Et quant au pétrole dissout, à partir d'une concentration initiale en naphthalène de 1 mg/L, l'adsorption (AO-flottation à gaz) et le procédé combiné (AO- FeCl_3 -flottation à gaz) ont atteint des concentrations de naphthalène de $0,11 \pm 0,01$ mg/L, représentant une amélioration significative par rapport au $0,53 \pm 0,03$ mg/L obtenue par un traitement de coagulation (FeCl_3 -flottation à gaz). da Silva, Chiavone-Filho, de Barros Neto and Foletto [60] ont travaillé sur la conjugaison du procédé de flottation à gaz et de la réaction de photo-fenton sur la performance de l'élimination des hydrocarbures de l'eau de production. Une élimination globale de 99% des hydrocarbures a été atteinte dans les conditions optimales expérimentales après 10 minutes de flottation suivies de 45 minutes de photo-Fenton. L'intégration des processus de flottation et de photo-Fenton s'est avérée très efficace.

I.2. Partie 2 : Flottation à air

La flottation a été utilisée depuis le XIX^{ème} siècle dans la valorisation des minerais, l'huile a été utilisée comme collecteur flottant pour la collecte des minéraux sulfurés naturels hydrophobes. Au début du XX^{ème} siècle, la flottation a gagné le domaine du traitement des eaux. Sa première application dans le traitement des eaux usées était dans la flottation de la matière en suspension [86], des fibres et d'autres solides de faibles densité [87]. Plus récemment, la flottation a été appliquée à l'élimination des huiles et des graisses à partir des eaux usées, car c'est un procédé de traitement pratique, fiable et efficace [88].

I.2.1. Flottation à air

Les systèmes de flottation à air dissous et à air induit sont les deux technologies de flottation les plus couramment utilisées [88]. Les deux méthodes sont très efficaces dans la flottation des petites particules en suspension, de la matière organique et des huiles et graisses [15]. Pour ce processus de séparation, les bulles sont produites et évacuées dans le liquide par des rotors tournants à grande vitesse, par des diffuseurs, ou par homogénéisation d'un flux gaz-liquide [88]. Bien que le méthane, l'azote et le dioxyde de carbone ont été utilisées dans la flottation de particules solides [89], et du pétrole [90, 91], l'air est le gaz le plus couramment utilisé dans ces processus.

I.2.1.1. Flottation à air dissous

Dans le processus de flottation à air dissous, de très fines bulles d'air sont générées en réduisant la pression d'un courant d'eau saturé avec l'air à une pression supérieure à la pression atmosphérique [88]. Les trois principaux types de flottation à air dissous sont la flottation sous vide, la micro-flottation et la flottation à pression [92].

I.2.1.1.1. Flottation sous vide

Dans la flottation sous vide, l'eau à traiter est saturée avec de l'air à la pression atmosphérique. Un vide est ensuite appliqué (environ 9 in Hg) dans le réservoir de flottation libérant l'air sous forme de petites bulles [88]. La quantité d'air suffisante pour la flottation est limitée par le vide atteint. Ce processus est appliqué seulement dans l'industrie du papier pour la récupération des fibres [88, 92]. La flottation sous vide est un procédé à trois désavantages majeurs : c'est un procédé discontinu, il nécessite un équipement sophistiqué pour maintenir le vide, et la quantité d'air disponible est limitée par le vide réalisable. Par conséquent, il est remplacé par flottation sous pression [92].

I.2.1.1.2. Micro-flottation

Dans la micro-flottation, la totalité du volume d'eau est soumise à une pression accrue (3 à 6 atm) [93]. Ceci est réalisé en faisant passer l'eau de bas en haut d'une tige d'environ 10 m de profondeur. Dans la section d'écoulement descendant, l'eau est aérée et la quantité d'air dissous dans l'eau augmente en raison de l'augmentation de la pression hydrostatique. Le flux d'eau sous pression passe à travers des vannes à pointe ou orifices spéciaux pour être évacué à proximité du fond de réservoir de flottation où la pression totale est égale à la pression atmosphérique de l'air plus la pression hydrostatique [88]. C'est ici que se forment les fines bulles d'air, de 30-100 μm de diamètre [93]. La quantité d'air suffisante pour la flottation est limitée par la profondeur de la tige. L'application de ce processus a été limitée jusqu'à présent aux petites stations de traitement des eaux usées et d'effluents [92].

I.2.1.1.3. Flottation sous pression

La flottation sous pression est actuellement le procédé le plus utilisé de flottation à air dissous. Dans la flottation sous pression l'air est dissous dans l'eau sous pression [92]. Le réacteur DAF (Figure I.5) est divisé en deux compartiments consécutifs par un déflecteur [86]. Le premier compartiment est la zone de contact, dont le but est de favoriser les collisions et l'attachement entre les floccs et les bulles d'air pour former les agrégats floc-bulle d'air. L'eau contenant la suspension d'agrégats floc-bulle d'air, les bulles d'air et les floccs iront dans le second compartiment, la zone de séparation, où les bulles d'air et les agrégats floc-bulle d'air montent à la surface du réacteur DAF [94].

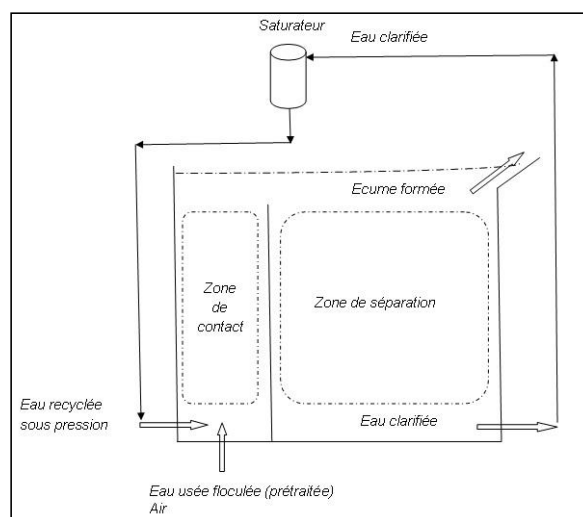


Figure I.5 : Représentation schématique du processus DAF [86]

I.2.1.2. Flottation à air induit

La flottation à air induit (FAI) (Figure I.6), ou également connue sous le système de flottation à air dispersé [15], opère on introduisant et dispersant des bulles d'air dans l'effluent [95]. L'air est dispersé dans le liquide sous forme de bulles soit par un agitateur mécanique à grande vitesse ou par un système d'injection d'air [88].

I.2.1.2.1. Agitation mécanique

L'air est introduit dans la cellule sous le rotor d'une turbine à grande vitesse, ou à travers un diffuseur, par une conduite [88]. Une forte agitation turbulente est utilisée pour créer un vortex qui entraîne et mixte l'air dans le flux d'eau, les bulles d'air créées sont de 0.2 à 2 mm de diamètre [15]. La vitesse ascensionnelle est d'environ 200 mm/s [96].

I.2.1.2.2. Injection d'air

Cette technique utilise un éjecteur/venturi pour former des bulles d'air [15]. Une partie de l'effluent traité est recyclée dans le bac de flottation via un venturi pour entraîner et fournir les bulles d'air formées dans l'effluent [15]. Les bulles d'air créées sont relativement grosses, de 2 à 4 mm de diamètre.

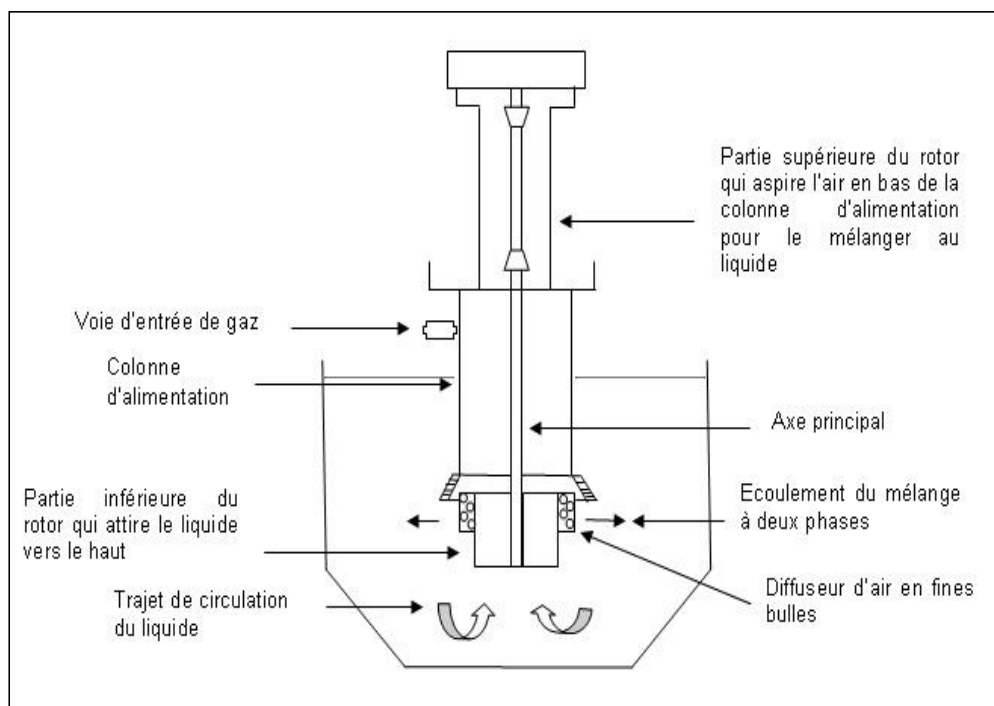


Figure I.6 : Cellule de flottation à air induit - agitation mécanique- [15, 88]

Le mécanisme de flottation qui a lieu après la dispersion des bulles d'air est le même pour les deux systèmes de flottation à air [88].

I.2.2. Principe de la flottation à air

La flottation peut être décrite comme un procédé de séparation par gravité, dans lequel le gaz est généralement introduit dans le réacteur, le plus souvent de l'air, pour former de petites bulles ascendantes qui agissent en tant que véhicule transportant les particules hydrophobes à basse densité (Figure I.7) à la surface de l'eau où les agglomérats particule-bulle formés sont retenus dans une mousse, formant une écume, qui est ensuite évacuée du procédé par déverse ou raclage [97]. Pour créer de petites bulles, des agents tensioactifs sont généralement ajoutés dans le système de traitement, pour réduire l'angle de contact formé au cours de la collision particule-bulle, en diminuant la tension inter-faciale, ce qui favorise la flottation [98].

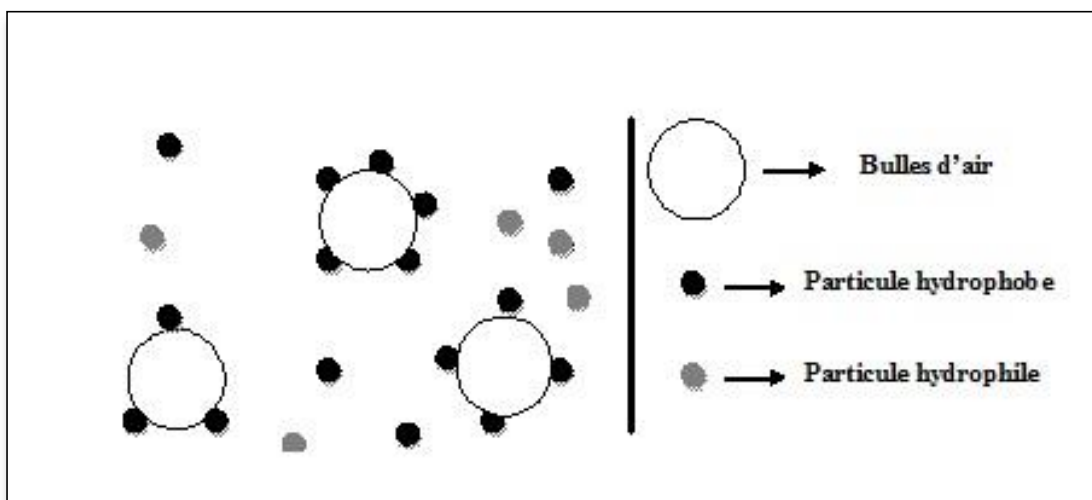


Figure I.7 : Fixation des particules hydrophobes aux bulles d'air [99]

I.2.3. Phénomènes de surface du procédé de flottation

La séparation par flottation est généralement réalisée par l'introduction de bulles d'air dans une pulpe agitée constituée de particules hydrophobes et hydrophiles [100], dont l'objectif final est l'élimination sélective des particules solides du milieu aqueux. Le procédé de flottation dépend de la formation de films minces d'huile sur les particules solides, et qu'en raison de la difficulté avec laquelle ces particules sont ensuite mouillées par l'eau, elles deviennent facilement attachées aux bulles d'air et sont ainsi transportées à la surface [101, 102].

Langmuir [101] a décrété les phénomènes de surface du procédé de flottation en trois catégories:

a- La formation et les propriétés de la mousse

Le terme «mousse» se réfère à des systèmes à deux phases constitué d'air et de liquide [103]. La formation de la mousse dépend de l'existence d'un film liquide à la limite entre les phases air-eau [101]. La mousse est une dispersion de bulles d'air dans un petit volume de liquide stabilisé par des agents tensio-actifs [104] qui s'adsorbent à l'interface air-liquide et modifient les propriétés interfaciales [101]. Il convient de noter que de nombreux aspects de la stabilité de la mousse ne sont pas clairs et une théorie générale pour décrire le comportement de la mousse n'existe pas [103].

b- Interaction entre les réactifs de flottation et les particules solides

La tendance des particules à se fixer aux bulles de la mousse est mesurée par l'angle de contact (α) formé (Figure I.8) entre la surface huileuse de la bulle et la surface contaminée du solide [101]. En règle générale, pour la modification des propriétés hydrophobes-hydrophiles des solides dans une pulpe de flottation, l'adsorption ou la désorption à la surface est une condition préalable ce qui se traduit par la formation d'un film similaire à la surface du solide [101, 105]. Ainsi, pour qu'un solide devienne hydrophobe ou hydrophile, il doit d'abord prendre des ions ou molécules dans le milieu dans lequel il se trouve ou de les libérer dedans.

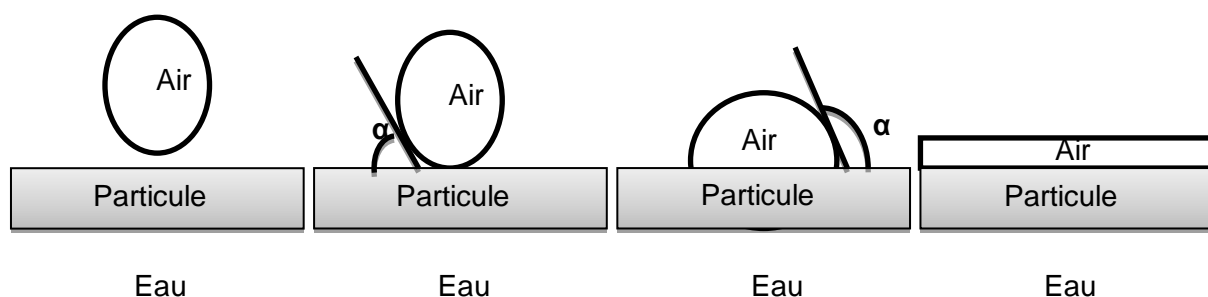


Figure I.8 : Angle de contact entre une bulle d'air et une particule solide dans l'eau [106]

Sinon, un solide rendu hydrophobe par l'adsorption d'un réactif change uniquement par l'action d'autres espèces qui modifient les propriétés de surface. Cela peut ou peut ne pas nécessiter la désorption des espèces présentes à l'origine. Par exemple, à un pH donné, un minéral de sulfure donné requiert une concentration minimale du réactif avant que ne se

produise la stabilité du contact bulle-particule (flottation). La variation des propriétés hydrophobes-hydrophiles a été attribuée à la ténacité de la couche aqueuse à l'interface solide-liquide; la désorption des espèces qui confèrent des caractéristiques hydrophobes n'est pas toujours essentielle pour un solide pour présenter des propriétés hydrophiles. Les solides de nature hydrophobe doivent être considérés comme un cas particulier de cette règle générale, car ils ne nécessitent aucune adsorption de réactifs du milieu pour devenir hydrophobe, mais peuvent être rendus hydrophiles par l'adsorption de réactifs [105].

c- L'adhérence des particules aux bulles

L'interaction particule-bulle dans l'eau est essentielle pour la séparation des particules par flottation [100], la particule à flotter et la bulle s'approchent l'une de l'autre jusqu'à former un film aqueux entre elles [101, 105], qui peut avoir une épaisseur aussi faible que des dizaines de nanomètres [105]. Ce film liquide est ensuite aminci pendant que la particule glisse à la surface de la bulle, il atteint son épaisseur critique et se rompt, créant une liaison particule-bulle stable que l'inertie de la particule ou l'agitation au sein de la pulpe ne peuvent pas casser avant que l'attelage particule-bulle n'arrive à la surface libre de la cuve de flottation [107]. Ces trois étapes successives que subissent la particule et la bulle (Figure I.9) sont appelées : la collision, l'attachement et le détachement [108, 109].

Collision - La collision implique l'approche d'une particule vers la surface d'une bulle, qui est soumise à l'effet de l'hydrodynamique des écoulements liquides dans le volume, ainsi que dans le film mince de liquide intervenant entre la particule et la bulle [109, 110]. L'interaction particule-bulle est purement hydrodynamique [107, 109]. Sous l'influence de l'interaction hydrodynamique à longue distance entre une particule et une bulle, dans laquelle la particule se déplace le long des lignes de courant de liquide circulant autour de la bulle, l'efficacité de collision diminue à mesure que la taille de la particule diminue et le rayon de la bulle augmente. La contrepartie de l'interaction hydrodynamique à longue distance est l'interaction hydrodynamique à courte distance qui est due au drainage du film liquide entre les surfaces des particules [111]. Autrement dit, l'interaction hydrodynamique à courte distance entre une particule et une bulle résulte après que la bulle approche la particule à une distance de l'ordre de la taille des particules, donc, toutes les particules dont le diamètre est à l'intérieure de cette surface limite entrent en collision avec la bulle.

Attachement - L'adhérence de la particule à la surface de la bulle lorsque la particule est plus petite que la bulle, ou l'adhérence de la bulle à la surface de la particule lorsque la bulle est inférieure à la particule [88, 110]. Quand une particule et une bulle se trouvent à proximité, l'influence des forces intermoléculaires et interfaciales augmente [110]. Le film

liquide intervenant entre les interfaces bulle-liquide et liquide-particule tend à amincir jusqu'à atteindre une valeur critique de rupture conduisant à la formation d'une ligne de contact à trois phases. Ceci est suivi par l'élargissement de la ligne de contact à trois phases jusqu'à ce qu'un périmètre stable de mouillage est formé. Dans ce cas, l'attachement se produit [109]. L'amincissement du film liquide est contrôlé par la viscosité du liquide. La rupture du film liquide ne se produit que dans le cas de la surface hydrophobe des particules [110].

Détachement - Si la particule est trop lourde ou l'intensité de la turbulence du fluide est assez élevée de sorte que la force capillaire n'est pas suffisamment forte pour tenir la particule attachée à la bulle, le détachement de la particule de la bulle se produira [109]. Dans ce cas, l'agrégat particule-bulle est instable [110].

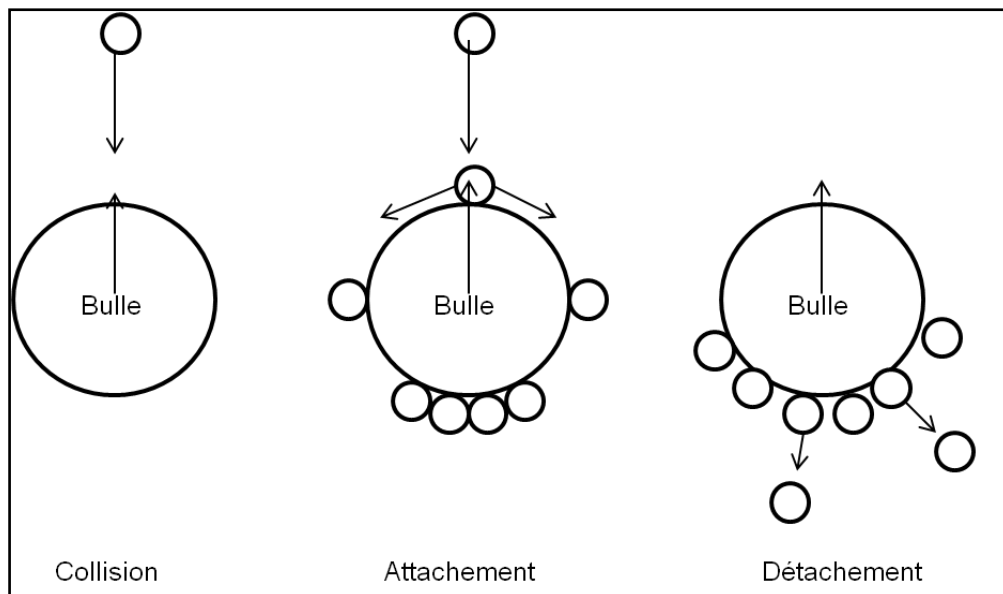


Figure I.9 : Représentation schématique des trois étapes de l'adhérence des particules aux bulles [112]

I.2.4. Paramètres influençant la performance de la flottation

La performance du procédé de flottation se résume en la capacité de formation d'agrégats dus à la collision et l'adhésion des particules et des bulles d'air. La formation de l'écume et sa récupération subséquente sont les deux étapes finales du procédé de flottation. Les phénomènes qui se produisent dans la phase mousse affectent de manière significative les résultats de l'ensemble du processus. Les paramètres importants influençant ce processus agissent directement sur la taille et la distribution des bulles d'air, la formation

et la stabilité de la mousse, la taille et la distribution des particules à flotter, la formation et la stabilité des agrégats particule-bulle, la formation et la stabilité de l'écume.

Pour un fonctionnement optimal de la flottation, des paramètres sont à prendre en considération [88].

I.2.4.1. Réactifs de flottation

Le processus de flottation est essentiellement le résultat de la tendance de certains réactifs organiques et inorganiques à se concentrer aux interfaces à la fois air-eau et particule-eau, afin d'améliorer la sélectivité et la récupération des particules solides de valeur. C'est pourquoi, il est important de comprendre comment ces réactifs de flottation s'adsorbent sur les interfaces. Lorsque les réactifs réagissent avec l'eau, les dipôles de l'eau se combinent rapidement avec les groupes polaires et les hydrate, mais ne réagissent pas avec le groupe hydrocarboné apolaire, la tendance étant à forcer ce dernier dans la phase d'air. Ainsi, la structure hétéropolaire du réactif de flottation conduit à son adsorption [113]. La classification moderne de ces réactifs est basée sur la fonction d'un réactif particulier. Sur cette base, les réactifs sont divisés en collecteurs, agents moussants, agents auxiliaires [105].

I.2.4.1.1. Collecteurs

Les collecteurs ou agents tensioactifs, sont des molécules organiques hétéropolaires naturelles ou synthétiques dans lesquelles la structure moléculaire est commune et est divisée en une partie apolaire et une partie polaire. La partie apolaire du collecteur est un radical hydrocarboné assez soluble pour être dissout dans la phase aqueuse mais ce, uniquement lorsqu'il est attaché à un groupement fortement polaire ou facilement ionisable [114]. Le Tableau I.11 présente un classement des collecteurs selon la nature de ce groupe.

Tableau I.11 : Classes de collecteur [115]

Types de collecteur	Anionique	Cationique	Amphotère ou zwitterionique	Non ionique
Charge	-	+	+, -	0
Exemple	Dodécylsulfate de Sodium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}^-_4\text{Na}^+$	Dodécylamine Hydrochloride $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}^+_3\text{Cl}^-$	Dodécylbétaïne $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	Tween 80 $\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$

Les collecteurs sont fortement adsorbés à l'interface particule-eau avec les groupes apolaires orientés vers l'eau et les groupes polaires vers la surface de la particule (Figure I.10) et plus la longueur de la chaîne apolaire est importante, meilleure sera l'adsorption à l'interface et meilleure sera la séparation [113]. Le rôle majeur des collecteurs est de rendre la surface de la particule hydrophobe, c'est-à-dire réduire la tension superficielle ou interfaciale du milieu dans lequel ils sont dissous en augmentant l'angle de contact particule-air. Par conséquent, ils forment une monocouche à la surface d'une des particule, empêchant ainsi son mouillage par l'eau [116].

L'efficacité d'un collecteur dépend fortement et particulièrement de sa concentration micellaire critique (CMC), qui est la concentration nécessaire pour la formation d'une monocouche sur la surface de la particule solide, la rendant ainsi hydrophobe ou augmentant son hydrophobicité. A cette valeur de la CMC, les agrégats du collecteur, appelés micelles, commencent à se former [117].

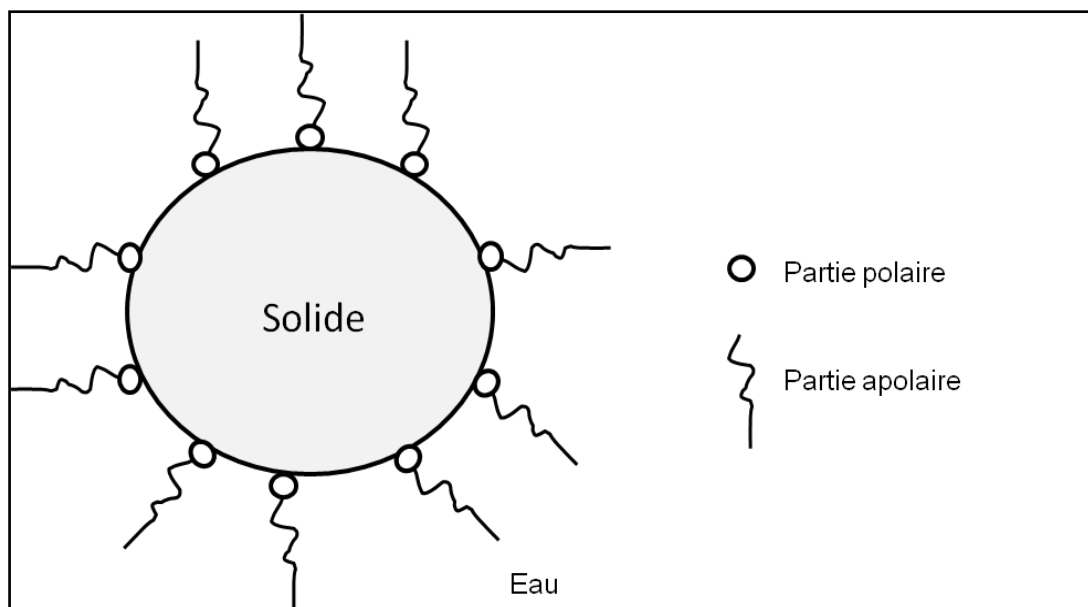


Figure I.10 : Mode d'action d'un collecteur [113]

Le regroupement des micelles conduit à la création de zones hydrophobes; résultantes de la concentration des chaînes carbonées du collecteur, en phases aqueuses et hydrophiles en phases huileuse. La CMC est fonction du nombre d'atomes de carbone le long de la chaîne carbonée du collecteur [118] et ainsi, plus la chaîne carbonée est longue plus la CMC est faible. Mouton, Mercier and Blais [117] ont rapporté qu'à des concentrations inférieures à la CMC, le collecteur se trouve sous forme de macromolécules en solution. Ces monomères

s'empilent à l'interface solide-liquide jusqu'à saturation de cette dernière. En augmentant la concentration du collecteur, les monomères s'agglomèrent pour former des micelles.

Cependant, au-delà de la CMC, l'ajout de collecteur est sans impact sur la tension superficielle [119]. Schramm [115] et Roodbari, Badiei, Soleimani and Khaniani [118] ont rapporté que plus on augmente la concentration des collecteurs, plus l'efficacité de la flottation est moindre. A partir de la CMC, les propriétés physiques des solutions de collecteurs changent de façon brutale; une trop grande concentration provoque l'apparition d'une seconde couche à la surface de la particule. De cette façon, la particule rendue hydrophobe redeviendra hydrophile et aura de la difficulté à flotter.

I.2.4.1.2. Agents moussants

Les agents moussants sont des tensioactifs dont la constitution rappelle celle des collecteurs, puisque ce sont aussi des molécules organiques hétéropolaires appartenant principalement aux familles des alcools et des polyéthers [105, 120], qui sont les plus utilisés en raison de leur incapacité à s'adsorber sur la surface du solide [105, 113]. Les agents moussants se concentrent sur la couche superficielle des bulles avec les groupes non polaires orientés vers l'air et les groupes polaires vers l'eau [113] (Figure I.11), mais qui ne s'adsorbent pas ou s'adsorbent peu sur les surfaces minérales, d'ailleurs, tous les collecteurs présentent plus ou moins des propriétés moussantes [120].

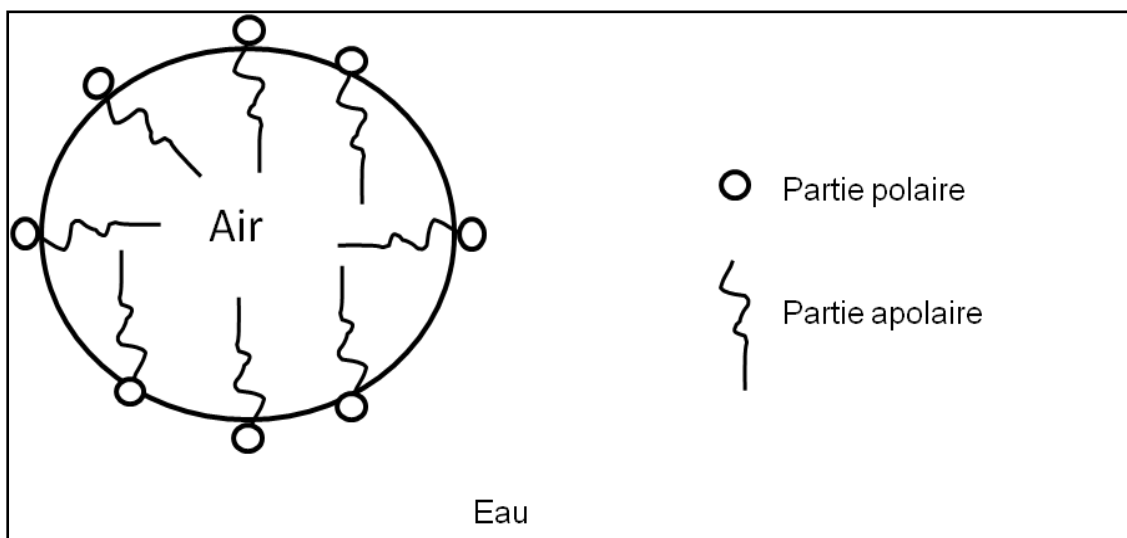


Figure I.11 : Mode d'action d'un moussant [103]

L'ajout d'agents moussants dans une pulpe de flottation réduit la taille des bulles dont les distributions dimensionnelles sont très étendues, ce qui entraîne l'augmentation de la surface spécifique de l'interface liquide-air pour la fixation des particules, par conséquent, diminue la vitesse de montée (diminution de la mobilité de l'interface, la taille des bulles) et le temps de séjour des bulles [103, 106] en assurant ainsi la stabilité de la mousse qui facilite la formation d'une ligne de contact triphasée, écume, qui consiste en la fixation des particules solides à l'interface liquide-air [103, 113, 120]. Les agents moussants réduisent aussi le temps d'induction, autrement dit, ils permettent un contact plus rapide entre les particules solides et les bulles lors de la collision et empêchent la coalescence des bulles formées dans la cellule de flottation [103, 105, 113, 120].

A une certaine limite, la concentration du moussant peut être contre-productive pour l'efficacité de la flottation. En effet, la taille des bulles diminue en augmentant la quantité du moussant jusqu'à une certaine concentration appelée la concentration de coalescence critique (CCC) au-delà de laquelle la taille des bulles restent approximativement constante (Figure I.12) [121, 122]. L'utilisation du terme CCC implique que la coalescence est le mécanisme de gouvernance et à la CCC la coalescence des bulles est complètement empêchée.

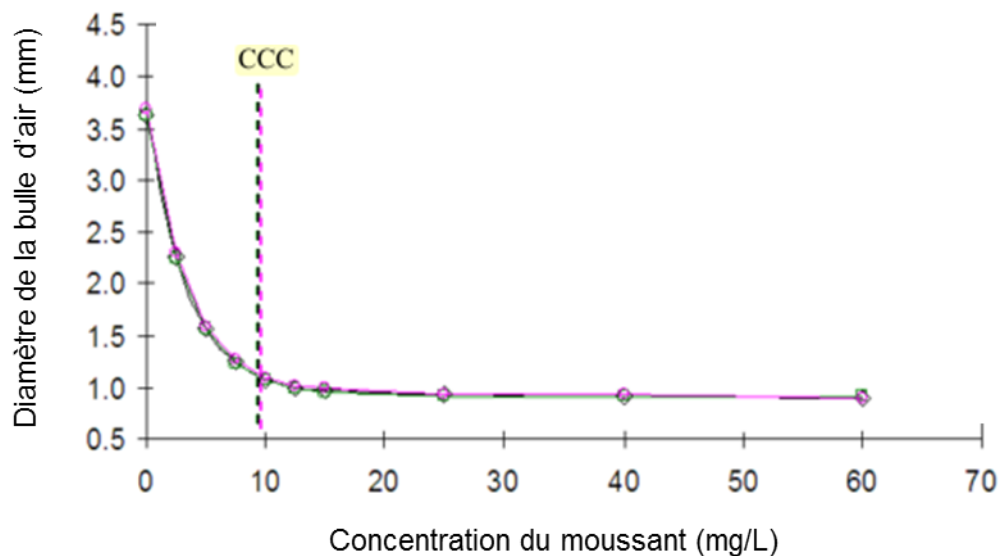


Figure I.12 : Effet de la concentration de coalescence critique (CCC) sur le diamètre des bulles d'air [123]

I.2.4.1.3. Réactifs auxiliaires

Lorsqu'on a un milieu contenant différents composés organiques et minérales et que l'on désire séparer chaque composé par flottation, les collecteurs ne sont pas suffisamment sélectifs pour permettre la séparation successive de chaque composé. Pour effectuer une flottation sélective, la fixation du collecteur sur certains composés à séparer est favorisée en modifiant la surface du solide par adsorption physique ou chimique de certains produits à l'aide d'activants et de dépresseurs [116].

d- Les activants

Ces réactifs assurent l'adsorption des collecteurs sur la surface des particules solides. Les activants sont spécifiques de certaines espèces [105, 116]. Par exemple, le sulfure de zinc (ZnS) en présence des xanthates ne serait pas rendu facilement hydrophobe, sauf en présence d'ions de cuivre II. Dans ce cas, le sulfate de cuivre (CuSO_4) utilisé comme source d'ion de cuivre II agirait comme un activant. Un autre exemple, la flottation de la silice (SiO_2) par les acides gras en présence d'ions divalent Ca^{2+} ou Ba^{2+} fournis par CaCl_2 ou $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, ne se produit que si le pH du milieu serait rendu basique par l'hydroxyde de sodium (NaOH). Dans ce cas, le CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ et le NaOH agirait comme des activants [105].

e- Les dépresseurs

Ce sont des réactifs qui agissent sur la surface de la particule solide en la rendant insensible à l'action des collecteurs, empêchant ainsi la flottation par augmentation de la mouillabilité de la surface. Les dépresseurs sont utilisés pour obtenir une flottation sélective de particules solides sensibles au même collecteur [105, 116]. Par exemple, un pH basique empêche la flottation des minéraux sulfurés par les xanthates, dans ce cas, les réactifs utilisés pour augmenter le pH de la pulpe, l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), seraient des dépresseurs. Les ions sulfures (S^{2-}) de même empêchent la flottation des sulfures présents dans le même milieu, dans ce cas, le sulfure de sodium (Na_2S) utilisé en tant que source d'ions sulfure (S^{2-}) agirait comme un dépresseur [105].

I.2.4.2. pH

Le pH de la solution est un paramètre préalable à la flottation, étudié presque par tous les chercheurs dans le domaine de la flottation [124, 125]. Dans tous les systèmes, la compétition ionique de la solution est différente à différent pH initial, c'est-à-dire un changement peut se produire dans la charge superficielle de l'ion à éliminer, en raison de l'hydrolyse ou la formation de plusieurs complexes [126]. Le pH contrôle l'ionisation des

collecteurs d'une espèce moléculaire à une espèce ionique, ce qui affecte leur adsorption par les particules solides [105, 120].

I.2.4.3. Temps de conditionnement

Le conditionnement peut jouer un rôle dominant dans la performance globale du procédé de flottation et il a été reconnu depuis un certain temps comme une méthode importante pour améliorer la performance du procédé [127]. La durée d'agitation avant l'introduction d'air, et surtout après l'ajout de réactifs de flottation dans la pulpe agit directement sur le procédé de flottation. Une agitation dans ces conditions favorise la distribution uniforme des réactifs et leur adsorption à la surface des particules solide, ainsi que la collision, entraînant ainsi l'adhésion des bulles aux particules rendues hydrophobes [105, 127]. Le conditionnement est souvent réalisé dans des cuves à agitation mécanique [18, 128] ou directement dans les cellules de flottation [129].

I.2.4.4. Vitesse d'agitation

La stabilité de l'écume dépend de la vitesse d'agitation, Koh and Smith [130] ont trouvé que pour une taille donnée d'une particule hydrophobe, à un débit de gaz constant, il y a une vitesse d'agitation optimale à laquelle il y a un bon compromis entre les taux d'attachement et de détachement de ces particules hydrophobes des bulles (Figure I.13).

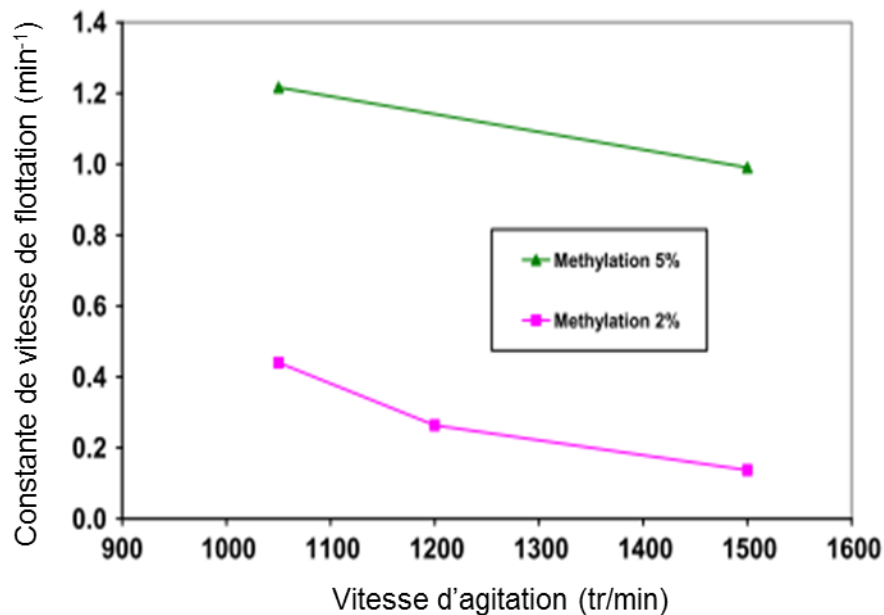


Figure I.13 : Effet de la vitesse d'agitation sur la constante de vitesse de la flottation [130]

Et que pour des particules moins hydrophobes, dans les mêmes conditions, une vitesse d'agitation plus faible est avantageuse pour avoir un long temps de contact entre la particule et la bulle et cela en raison du long temps d'induction requis pour l'attachement. Par contre, une agitation intense provoque le détachement de ces mêmes particules.

I.2.4.5. Débit d'air

L'introduction d'air dans un système de flottation se traduit par la formation de bulles auxquelles s'accrochent les particules hydrophobes à éliminer [88, 94, 131]. L'augmentation du débit d'alimentation en air permet d'accroître le nombre de bulles et par conséquent les collisions, ainsi se produit la formation d'agrégats bulle-particule hydrophobe. Néanmoins, il existe une valeur de débit limite d'air qui génère, généralement, la formation de grandes quantités de mousse, favorisant le phénomène de coalescence, et ce, en diminuant l'aire interfaciale liquide-gaz disponible pour l'adhésion des particules hydrophobes [126]. L'ajout d'une quantité précise d'air dans une pulpe dense de flottation provoque une diminution de la masse volumique apparente de l'agglomérat [125] qui permettra à l'attelage particule-air de se séparer avec une vitesse ascensionnelle beaucoup plus élevée.

I.2.4.6. Taille des bulles

Lorsque la pression baisse brusquement dans la valve ou la soupape, des bulles sont probablement formées. La taille des bulles est le paramètre le plus important dans les systèmes de flottation à gaz [88, 126]. Le nombre et la taille des bulles formées dans un volume donné d'eau sont fonction des dimensions physiques des systèmes de flottation, du débit d'air, des agents tensioactifs, du type et de la concentration des sels, et de la taille des particules contenues dans l'eau [15, 88, 126, 132]. La tension superficielle et la concentration des particules dissoutes sont des paramètres extrêmement importants [88]. Par exemple, l'ajout de laurylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) dans la pulpe de flottation réduit la tension superficielle de la solution, par conséquent, de fines bulles à grand nombre se forment [88, 126].

De Rijk, Van Der Graaf and Den Blanken [132] ont rapporté que les petites bulles ont une petite vitesse de montée que les grandes bulles, du coup, le temps de résidence dans l'unité de flottation est long ; ainsi la possibilité de collision et d'attachement entre la particule et la bulle est grande. Aussi, en raison de la grande vitesse de montée des bulles volumineuses, les forces de cisaillement sur l'agglomérat particule-bulle sont si brutales que les particules peuvent se détacher des bulles. A masse volumique égale, les particules les plus grosses requièrent des bulles volumineuses. L'augmentation de diamètre des bulles

favorise les collisions mais la surface disponible pour l'adhésion des particules diminue, ce qui réduit le taux de récupération des particules. Les bulles ont un effet de flottaison seulement si elles adhèrent aux particules et aux gouttelettes. Cette condition signifie, généralement, que le diamètre des bulles est inférieur au diamètre des particules ou des floccs dans la suspension [88].

I.2.4.7. Taille et nature des particules

La taille et la nature des particules jouent un rôle prédominant dans le procédé de flottation. Des chercheurs ont rapporté que la formation des agrégats particule-bulle peut être stimulée par l'ajout de réactifs de flottation et/ou de coagulants et flocculants [125, 132, 133] adéquats à la nature de la charge que portent ces particules. Comme pour la taille des bulles, plus la taille des particules est petite, plus la surface spécifique est grande et plus l'adhésion entre la particule et les molécules des réactifs de flottation est optimale et meilleure est la récupération.

La première étude détaillée sur l'effet de la taille des particules sur la flottation a été faite par Gaudin, et al. [134], ils ont trouvé que les meilleures récupérations ont été obtenues pour des particules entre 10 et 50 μm de diamètre. La récupération diminue brusquement au-delà de 100 μm et graduellement au-dessous de 10 μm . Ceci n'est pas une règle générale pour tous types de particules [135]. Pour une bulle de taille donnée, la flottation des particules grossières est faible à cause de leur grande masse qui surmonte les forces d'adhésion [136]. Les bulles volumineuses et les particules de petit diamètre sont habituellement défavorables pour une collision directe [106, 132, 137].

Toutes les recherches indiquent que la flottation des particules fines est favorisée par la présence de petites bulles. Cela est dû à leur grande densité en nombre et leur long temps de résidence dans la pulpe de flottation ce qui augmente la probabilité de collision [106, 132]. Les particules fines sont d'une taille si petite que la double-couche électrique et les forces visqueuses sont beaucoup plus grandes que les forces d'inertie. Ceci rend ces particules fines difficiles à capturer par les bulles. Ces particules suivent simplement les lignes de courant d'eau autour des bulles sans qu'il y est contact entre elles [106]. Si une augmentation de la taille des particules peut être réalisée pour une taille donnée des bulles et que la flottation devrait être améliorée, ceci nécessite l'utilisation d'un coagulant et d'un flocculant [124].

I.2.4.8. Coagulation et floculation

Hoseini, Salarirad and Moghaddam [124] ont rapporté dans leur travail de recherche, sur la récupération des hydrocarbures pétroliers totaux des eaux polluées par le pétrole, que lorsque le procédé de flottation est couplé au procédé de coagulation, la séparation des gouttelettes de pétrole émulsifiées devient plus efficace si les gouttelettes coagulées peuvent facilement adsorber ou piéger les bulles d'air. Ils ont utilisé plusieurs coagulants tels que le sulfate d'aluminium, le chlorure ferrique et le chlorure de poly-aluminium pour déstabiliser la phase organique en réduisant la charge sur la surface des gouttelettes de pétrole et améliorer ainsi leur coalescence.

Dans le même domaine de recherche, Santo, Vilar, Botelho, Bhatnagar, Kumar and Boaventura [18] ont rapporté que l'ajout d'un flocculant, NALCO 71408, améliore de façon significative la flottation des hydrocarbures et que le pH du milieu et le facteur clé contrôlant le procédé de coagulation-floculation pour une séparation efficace.

I.2.4.9. Force ionique

La force ionique et le type d'ions présents dans la pulpe de flottation peuvent avoir une influence sur l'étendue de la performance du procédé [138, 139]. De toute évidence, le type d'ions peut affecter les collecteurs ioniques en modifiant les charges sur leurs parties hydrophobes et l'échange des espèces ioniques [104].

A faible concentration en collecteur, une augmentation de la force ionique diminue l'efficacité de la séparation [139], probablement à cause de la compétition entre les ions et les molécules du collecteur sur l'adsorption à la surface de la particule. En outre, si la concentration du collecteur atteint la CMC, l'augmentation de la force ionique améliore l'efficacité de la séparation [140]. La présence de sels peut améliorer l'efficacité de l'attachement particule-bulle. Une augmentation de la concentration en sel augmente la densité des ions dans la pulpe de flottation entraînant une diffusion de contre-ion dans la double couche électrique, ce qui la comprime et réduit ainsi la répulsion électrostatique entre la particule et la bulle [141].

A une certaine concentration en sel, la dispersion de l'air dans la pulpe de flottation devient pratiquement trop faible, par conséquent, la formation de la mousse est limitée [142]. En raison de leur influence sur les propriétés de dispersion de l'air, la réduction de la tension superficielle pourrait être l'un des facteurs responsables de la réduction et de la stabilité de la taille des bulles lorsque du sel est présent (Figure I.14). L'impact de la force ionique sur la taille des bulles est attribuée au fait que les ions dans l'eau ralentissent le drainage inter-

bulle et inhibent la coalescence des bulles favorisant ainsi la stabilité de la mousse [141, 143].

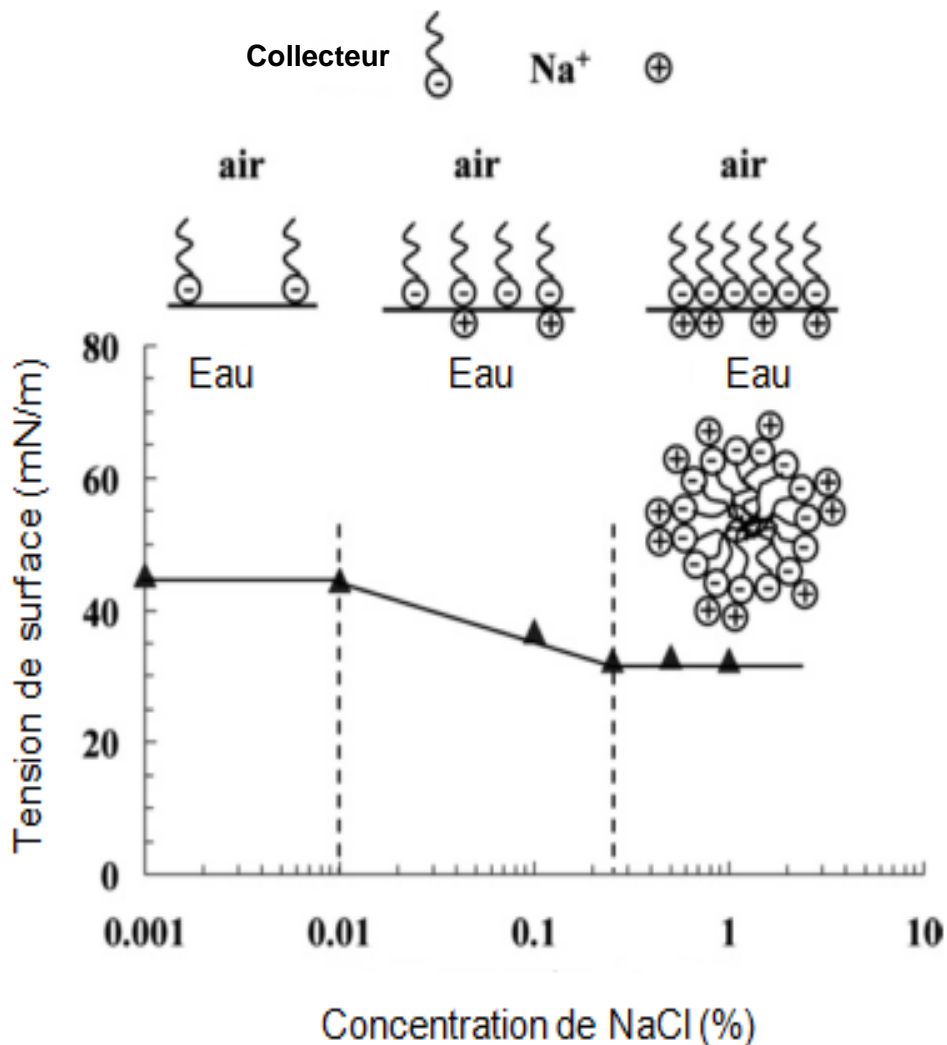


Figure I.14 : Effet de la concentration du NaCl sur la tension de surface [143]

I.2.4.10. Temps de flottation

La probabilité de récupération des particules solides dépend de la durée de leur séjour dans la mousse, à la surface de la pulpe. Zhang, et al. [144] ont rapporté que l'augmentation du temps de flottation a un effet direct sur l'interaction collecteur-particule, cependant, une durée plus longue peut ne pas être pratique.

En effet, au-delà du temps de flottation optimal, la teneur en les particules solides reste inchangée tout au long du processus de flottation (Figure I.15) en raison de la complexité du milieu dans lequel ses particules solides se trouvent [144, 145]. Les travaux de recherche effectués par Zouboulis, et al. [146] ont montré que le temps de flottation dépend

grandement de la CMC du collecteur à laquelle la flottation des particules est rapide, en outre, le temps de flottation est court.

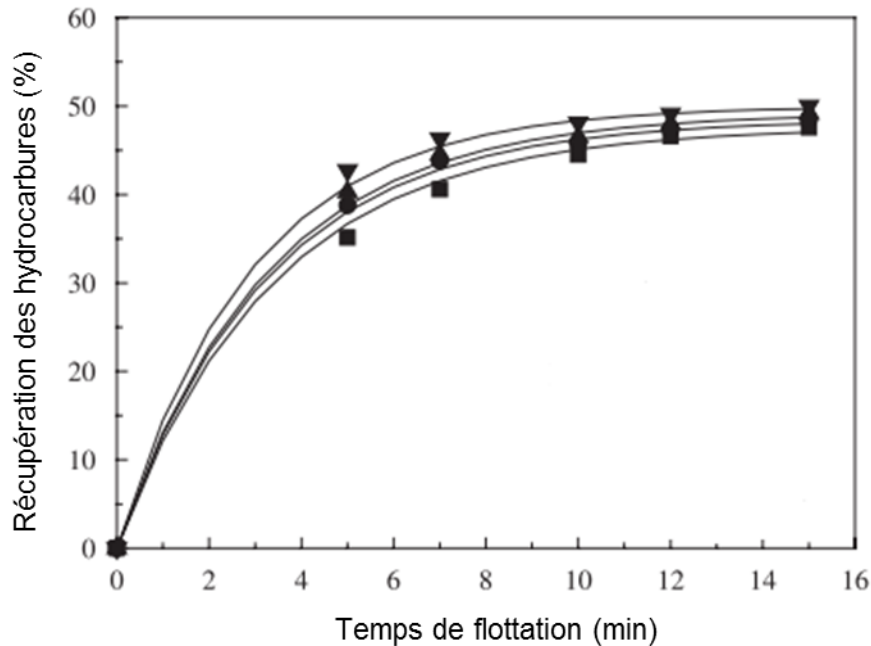


Figure I.15 : Effet du temps de flottation sur la récupération des hydrocarbures [145]

I.2.5. Cinétique de flottation

Afin de comprendre l'effet des variables contrôlant le procédé de flottation sur le comportement des particules au sein de la pulpe, un dispositif expérimental pour simuler des tests doit être développé. Afin d'analyser son mécanisme, un modèle cinétique de séparation solide-liquide doit être mis en avant.

La connaissance de la cinétique de flottation des particules est un moyen important non seulement pour la détermination de la faisabilité du procédé mais aussi pour réaliser une bonne conception et mise en pratique. La probabilité de collision entre la particule et la bulle est proportionnelle à la concentration des particules, donc la cinétique d'élimination des particules peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

Où

C (mg/L) est la concentration des particules à flotter ;

t (min) est le temps de flottation ;

n est l'ordre de la réaction ;

k (min^{-1}) est la constante de vitesse de flottation.

La plupart des auteurs considèrent que la flottation a une cinétique du premier ordre [145], bien que certains suggèrent que l'équation d'ordre non entier est capable de représenter les caractéristiques cinétiques du processus de flottation [147].

En utilisant une cinétique du premier ordre, c'est-à-dire, $n = 1$

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

En utilisant les conditions aux limites

$$C = C_0 \text{ à } t = 0$$

$$C = C_t \text{ à } t = t$$

On obtient :

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt$$

Où

$$C_t = C_0 e^{-kt}$$

Toutefois, le critère de sélection du modèle cinétique le plus approprié est basé sur le test de qualité d'ajustement. Le modèle Higuchi pourrait aussi bien expliquer le mécanisme de la flottation:

$$\frac{C_t}{C_0} = K_H t^{0.5}$$

Où

K_H (min^{-1}) est la constante de vitesse pour le modèle de Higuchi [148].

Néanmoins, malgré de nombreuses tentatives pour déterminer la constante k aussi précisément que possible, et par conséquent, définir le modèle cinétique de processus de

flottation le plus adéquat possible, l'opinion généralement acceptée est qu'il n'existe pas de modèle unique décrivant assez bien la cinétique de flottation [147].

I.2.6. Aspect économique du traitement par flottation

L'étude économique du traitement par flottation comprend le prix d'achat des machines de flottation, leurs installation et leurs accessoires (moteurs, goulottes, air comprimé, tuyauterie, pompe de jonction), la consommation de produits chimiques et d'énergie, la maintenance, etc. Le prix global varie selon la qualité du matériel, les traitements auxiliaires (floculation-coagulation, etc.), et est limité aux coûts opératoires directs d'exploitation et d'entretien.

CHAPITRE II

Méthodologie expérimentale

II. Chapitre II : Méthodologie expérimentale

II.1. Partie 1 : Echantillonnage et paramètres étudiés

II.1.1. Echantillonnage et état des lieux

Les échantillons d'eau de production pétrolière ont été prélevés à partir des réservoirs de stockage des hydrocarbures au terminal maritime de Bejaia (TMB). Une partie de ces échantillons était acidifiée avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 1% afin d'éviter toute précipitation des métaux lourds sous forme d'oxydes. L'autre partie était stockée à l'état brut, sans acidification, et dépendait du traitement par flottation.

Le choix du réservoir de stockage n'est pas conditionné. Après chaque remplissage en pétrole accompagné d'eau, provenant de Haoud El-Hamra, les opérateurs laissent décanter au minimum deux heures, au cours duquel le pétrole se sépare de l'eau par différence de densité. Puis, le vidangent jusqu'à ce que la quantité de pétrole dans l'eau purgée devienne importante, la partie intermédiaire, avant de le sceller définitivement pour exporter le pétrole via le port maritime de Bejaia. EPP séparée est déversée dans un séparateur ouvert en béton. Après décantation, le pétrole est réintroduit dans le réservoir et EPP est rejetée dans le canal périphérique des eaux pluviales pour être acheminée vers l'Oued Seghir qui diverse dans la mer.

Il est important de noter que le niveau de la vanne de purge du réservoir est assez haut par rapport à sa base (Figure II.1). Ce qui signifie que tout ce qui se dépose, que ça soit organique ou inorganique n'est pas évacué avec l'EPP. Les particules lourdes d'hydrocarbures qui se déposent au fond du réservoir, ainsi que les métaux lourds, les grains d'argile et de sable se concentrent dans le fond du réservoir durant 10 ans formant ainsi des boues. Ces boues sont récupérées lors des opérations programmées de nettoyage et y sont stockées dans des bourniers prévus à cet effet. La composition physicochimique de l'EPP arrivant des champs pétroliers et celle sortant du réservoir de stockage des hydrocarbures n'est pas la même. La présence permanente des boues au fond de ces réservoirs accentue d'une manière dangereuse la présence en hydrocarbures et en métaux lourds dans cette eau, en outre, dans l'environnement.

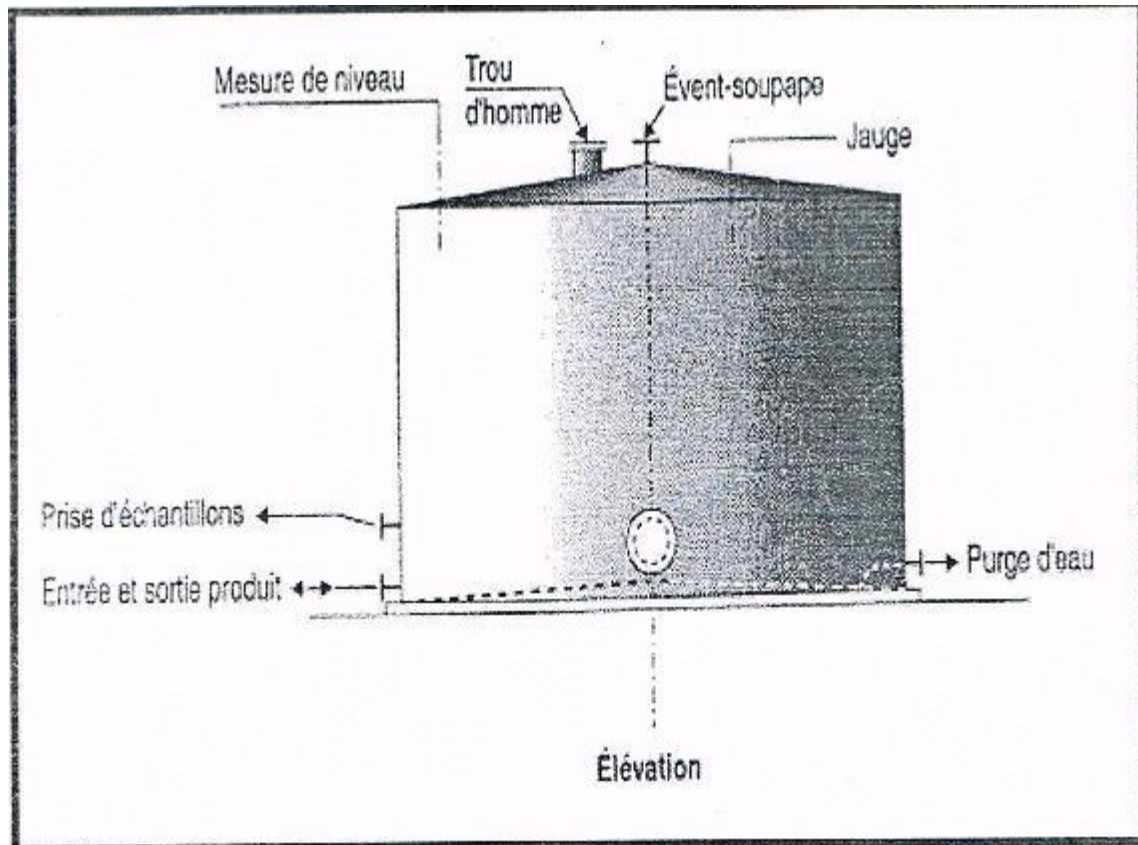


Figure II.1 : Bac de stockage des hydrocarbures [149]

De ce fait, le suivi et la détermination de tendances temporelles de base de la qualité de l'EPP ne seraient pas fiables. L'identification et la quantification des polluants se fera avant et après traitement par flottation à air induit, uniquement, afin d'évaluer le procédé de flottation pour ce type d'eau.

II.1.2. Préparation de l'échantillon et analyse

Une partie de l'EPP est analysée à l'état brut par différentes techniques d'analyse. Quant à l'autre partie, la MES est séparée de l'EPP, préalablement acidifiée (H_2SO_4 , 1%), le filtrat récupéré est passé à travers un filtre de $0.45 \mu m$. La phase organique et la phase aqueuse du filtrat ont été séparées par extraction liquide-liquide avec un solvant organique (Hexane ou/et CCl_4 , V/V). La phase aqueuse, quant à elle, est sujette à différentes techniques d'analyses afin d'identifier et quantifier les métaux lourds et les minéraux présents.

Tous les paramètres sont mesurés au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) - université de Bejaia à l'exception du carbone organique total (COT) qui a été mesuré au laboratoire de recherche de l'Ecole Nationale Supérieure de

Chimie de Rennes, France (ENSCR), et de l'analyse par Extraction par Sorption sur Barreau magnétique (ESBM) à l'Université de Reims, France.

II.1.2.1. pH et conductivité

La température de l'EPP brute est mesurée avec un thermomètre à mercure ordinaire. Le pH et la conductivité sont mesurés avec un pH-mètre et un conductimètre de type HANNA, à température ambiante.

II.1.2.2. Densité

La densité de l'EPP est mesurée à l'aide d'un pycnomètre de 5 cm³, à température ambiante. On a pesé au moyen d'une balance de précision le pycnomètre avant et après remplissage avec l'EPP jusqu'au repère. La densité est déterminée par calcul comme suit :

$$d_{EPP} = (m_1 - m_0) / v_{EPP}$$

d_{EPP} : Densité de l'EPP en kg/cm³;

m_1 : La masse du pycnomètre après remplissage avec l'EPP (kg);

m_0 : La masse du pycnomètre avant remplissage avec l'EPP (kg);

v_{EPP} : Volume du pycnomètre (cm³).

II.1.2.3. La turbidité

La turbidité indique la présence de matière en suspension dans l'EPP. Elle est déterminée à l'aide d'un turbidimètre de marque LP2000-11 Turbidity meter. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident.

Au cas où la valeur de la turbidité dépasse la valeur maximale de l'appareil on procède à une dilution comme suit :

$$V=3000/T_1$$

$$V + V_{eau}=100 \text{ mL}$$

$$T = T_n * 100/V$$

Où

V : Volume de l'échantillon en mL ;

Veau : Volume d'eau ajouté en mL;

T_1 : Turbidité lu la première fois ;

T_n : Turbidité de l'échantillon dilué ;

T : Valeur vraie de la turbidité de l'échantillon.

Les résultats sont exprimés en NTU (unité de turbidité néphélométrique) ou bien FTU (unité de turbidité formazine) et sont affichés directement sur l'appareil [150].

II.1.2.4. La matière en suspension et la matière en suspension totale (MES)

La matière en suspension (MES) contenue dans l'EPP a une composition diverse et peut contenir des quantités importantes d'éléments inorganiques et organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Afin de les identifier, nous avons dû isoler la MES de l'EPP par deux méthodes : Filtration et séchage. Ces méthodes sont destructives pour certains composés organiques sensibles à la chaleur [151].

✓ **Filtration** : Un volume de 100 mL d'EPP est filtrée sous vide sur un papier filtre de 1 μ m, préalablement pesé, séchée dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures et pesé de nouveau. Le poids des particules solides est obtenu par différence des poids.

✓ **Séchage** : Un volume de 100 mL d'EPP est introduit dans une boîte de pétrie, préalablement pesée, et est évaporé à sec dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après une évaporation complète de l'eau, le poids de la MES totale est obtenu par différence des poids (Figure III.4).

La concentration des matières en suspension sera de :

$$MES = \frac{(A-B)*1000}{V}$$

MES : Quantité de matières en suspension en mg/L ;

A : Poids du filtre + solide en mg, après séchage à 105 °C ;

B : Poids du filtre vierge en mg, avant séchage à 105 °C ;

V : Volume de l'échantillon utilisé en mL.

Les échantillons solides récupérés (MES, MES totale) sont caractérisés par divers techniques d'analyse : la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la microanalyse chimique par dispersion d'énergie [44], la diffraction des rayons X et la spectrométrie infrarouge, pour identifier les différentes phases minéralogiques, les métaux lourds et les minéraux qui la composent ainsi que les différents groupements chimiques.

II.1.2.5. Titres alcalimétriques (TA, TAC)

L'alcalinité de l'eau se définit comme sa capacité à absorber des ions H_3O^+ libérés par un acide fort durant un titrage jusqu'à un point déterminé. Autrement dit, l'alcalinité correspond à la présence d'ions carbonate de formule CO_3^{2-} et d'ions hydrogencarbonate (ions bicarbonate) de formule HCO_3^- [152].

Titre alcalimétrique simple (TA) : Est le volume d'acide fort (Acide chlorhydrique HCl, en mL) à 0.02 mol/L en ion H_3O^+ nécessaire pour doser 100 mL de la phase aqueuse de l'EPP à pH 8.3 en présence de phénolphtaléine à 0.5% (dans l'éthanol). Le virage vire du rouge à l'incolore. Ce titre mesure la teneur en alcalis libres (OH^-) et en carbonates (CO_3).

Titre alcalimétrique complet (TAC) : Est le volume d'acide fort (Acide chlorhydrique HCl, en mL) à 0.02 mol/L en ion H_3O^+ nécessaire pour doser 100 mL de la phase aqueuse de l'EPP à pH 4.3 en présence de méthylorange à 0.5% (dans l'eau). Le virage vire du jaune à l'orange. Ce titre mesure la teneur de la somme des OH^- , CO_3^{2-} , et HCO_3^- .

L'unité de mesure est le degré français (°f). 1°f équivaut à 3,4 mg/L d'ion hydroxyde (HO^-) ou à 6 mg/L d'ion carbonate, ou encore à 12,2 mg/L d'ion hydrogencarbonate (HCO_3^-).

II.1.2.6. Dureté ou titre hydrotimétrique (TH)

La dureté d'une eau, ou titre hydrotimétrique, est l'indicateur de minéralisation de l'eau. Elle dépend uniquement de la quantité de sels de calcium (Ca) et de magnésium (Mg) qu'elle contient. Elle se calcule en degrés français (°f). 1°f correspond à 10 ppm de calcaire représentant 4 mg/L de Ca^{2+} , ou encore 2,4 mg de Mg^{2+} par litre d'eau. Plus l'eau contiendra de calcium et de magnésium, plus la dureté sera élevée.

La dureté d'une eau est mesurée par complexométrie par un acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$), un puissant chélatant. A pH 10, les alcalinoterreux forment un complexe avec l'EDTA. La disparition des dernières traces de Ca et Mg à doser est décelée par le virage d'un indicateur spécifique, le noir ériochrome. Dans un erlenmeyer, on introduit 50 mL de la phase aqueuse de l'EPP à pH 10. On chauffe vers 60 °C et on maintient le milieu à cette température et en agitation. On ajoute 5 mL de tampon ammoniacal et 3 gouttes de la solution du noir ériochrome à 0.5%. L'eau se colore en rouge vineux. Dans les mêmes conditions on titre avec de la solution d'EDTA à 0.05 mol/L jusqu'à virage de l'indicateur du rouge vineux au bleu-vert.

La solution de l'indicateur coloré est préparée en mélangeant 0,5 g du noir ériochrome à 100 mL d'alcool éthylique 95 %. Quant à la solution tampon à pH 10, on fait dissoudre 16,9 g

de NH_4Cl dans 143 mL de NH_4OH concentré et on complète le volume jusqu'à 250 mL avec de l'eau distillée. La solution d'EDTA est préparée en faisant dissoudre 3.725 g d'EDTA dans 1 L d'eau distillée.

La concentration totale en Ca et Mg exprimée en milliéquivalent par litre (meq/L) est donnée par l'expression suivante [152] :

$$TH = \frac{C * V_1}{V_2} * 1000$$

C : Concentration de la solution de l'EDTA en meq/L ;

V_1 : Volume de l'EDTA en mL ;

V_2 : Volume de l'échantillon d'EPP en mL.

II.1.2.7. Demande chimique en oxygène DCO

La demande chimique en oxygène (DCO) mesure, en général, toutes les matières organiques, qu'elles soient ou non biodégradables. L'oxydation est effectuée dans des conditions énergiques, par voie chimique ; elle se fait sous l'action d'un oxydant puissant, dichromate de potassium en milieu acide et en présence d'un catalyseur, sulfate d'argent, et au reflux pendant 2 heures. La majorité des matières organiques sont oxydées à l'ébullition, 150 °C, en CO_2 et H_2O .

Dans un tube de réaction, on introduit 10 mL d'EPP à laquelle on ajoute 1 mL de la solution sulfurique du sulfate d'argent, 5 mL de la solution de dichromate de potassium à 0.04 mol/L. Puis on ajoute 14 mL de la solution sulfurique du sulfate d'argent. On place le tube dans le bloc chauffant, on lui remet son réfrigérant et on le porte à ébullition à 150 °C pendant 2 heures. On arrête le chauffage, on retire le tube avec son réfrigérant et on le laisse refroidir, puis on rince avec précaution le réfrigérant en recueillant les eaux de lavage dans le tube de réaction. On ôte le réfrigérant et on transvase le contenu du tube dans un erlenmeyer de 250 mL, on rince et on dilue avec environ 40 mL d'eau. On ajoute 2 à 3 gouttes de solution de ferroïne et on titre avec la solution de sulfate de fer et d'ammonium. On refait les mêmes étapes avec 10 mL d'eau distillée.

Dans ces conditions, le dichromate de potassium résiduel est dosé par la solution de sulfate de fer et d'ammonium en présence de l'indicateur d'oxydo-réduction, ferroïne. Il est alors possible de déterminer la quantité consommée de dichromate de potassium lors de l'oxydation et d'en déduire ainsi la quantité d'oxygène équivalente. Pour limiter l'interférence

des chlorures, on ajoute du sulfate de mercure qui conduit à la formation de chloromercurate (II), soluble et peu oxydable. La DCO exprimée en milligramme d'oxygène par litre est égale à :

$$8000 \times (V_0 - V_1) \times \frac{T}{V}$$

V_0 : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire au dosage en mL ;

V_1 : Volume de sulfate de fer et d'ammonium nécessaire à l'essai à blanc en mL ;

T : Titre de la solution du sulfate de fer et d'ammonium en mol/L ;

V : Volume de la prise d'essai en mL.

Néanmoins, cette oxydation n'est cependant pas totale en présence de matières organiques stables telles que, les dérivées aromatiques, les composés aliphatiques à longues chaînes carbonées, ce qui est le cas de l'EPP.

II.1.2.8. Chlorures

La concentration des chlorures dans l'EPP est mesurée par la méthode de Mohr. C'est un dosage par précipitation en milieu neutre. Les chlorures sont dosés dans un milieu neutre par une solution de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium. La fin de la réaction est indiquée par l'apparition de la couleur rouge caractéristique du chromate d'argent.

Dans un erlenmeyer, on introduit 100 mL de la phase aqueuse de l'EPP, on ajoute 2 à 3 gouttes d'acide nitrique pur, puis une pincée de carbonate de chaux et 3 goutte de solution de chromate de potassium à 10 %. Ensuite, on titre avec la solution de nitrate d'argent à 0.1N jusqu'à apparition d'une couleur rouge qui doit persister 1 à 3 minutes. Comme l'EPP est très riche en chlorures, on a procédé à une dilution avec de l'eau distillée. La teneur (T) en chlorures est donnée comme suit :

$T_{Cl^-} = V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3} \cdot M_{Cl} / V$ exprimée en milligramme de Cl⁻ par litre d'eau

$T_{NaCl} = V_{AgNO_3} \cdot N_{AgNO_3} \cdot M_{NaCl} / V$ exprimée en milligramme de NaCl par litre d'eau

V_{AgNO_3} : Chute de burette en mL ;

N_{AgNO_3} : Normalité de la solution d'AgNO₃ ;

M_{Cl} : Masse molaire du chlore 35.5 g/mol ;

M_{NaCl} : Masse molaire de chlorure de sodium 58.5 g/mol ;

V : Volume de la prise d'essai en mL.

II.1.2.9. Analyse par extraction par sorption sur barreau magnétique (ESBM)

La technique d'extraction par sorption sur barreau magnétique (ESBM) est utilisée pour l'analyse de l'échantillon d'EPP à l'état brut, sans utiliser de solvant. Le barreau aimanté entouré d'une phase en polydiméthylsiloxane (PDMS) permet d'extraire, par absorption, des quantités extrêmement petites de composés organiques présents dans l'eau de production. Les caractéristiques d'extraction de l'échantillon sont portées sur deux barreaux ESBM 10 mm (L) x 0.5 mm d'épaisseur de film PDMS dans 50 mL d'échantillon brut sous une agitation à 1000 tr/min. L'échantillonnage est réalisé à 5 et 30 min d'agitation. Les barreaux sont ensuite analysés par thermo-désorption et Chromatographie en Phase Gazeuse couplée au spectromètre de masse (GC/MS). Ce même échantillon a subi une extraction liquide-liquide avec le CCl_4 afin d'identifier par spectrométrie infrarouge tous les groupements chimiques.

II.1.2.10. Fer (Fe^{3+})

On a prélevé 50 mL de la phase aqueuse de l'EPP dans un bêcher, on l'a fait bouillir pendant 1 minute, puis on a ajouté 10 mL d'eau distillée et 2 mL d'acide salicylique qu'on a ensuite neutralisé avec le NH_4OH jusqu'au changement de coloration (coloration jaune). Le pH de l'échantillon est ajusté avec une solution de HCl (1N), $1.2 < \text{pH} > 1.5$, à l'aide d'un pH-mètre. On a chauffé légèrement l'échantillon à 50 °C, puis on a titré à chaud avec l'EDTA (0.1 N) jusqu'à décoloration.

La concentration du fer exprimée en mg/L est égale à :

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{EDTA}} \frac{V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$C_{\text{Fe}^{3+}}$: Concentration du fer en mg/L ;

C_{EDTA} : Concentration d'EDTA en mg/L ;

$V_{\text{Fe}^{3+}}$: Volume du fer en L ;

V_{EDTA} : Volume d'EDTA en L.

II.1.2.11. Plomb (Pb^{2+})

Les solutions étalons de différentes concentrations en Pb^{2+} sont obtenues en réalisant des dilutions d'une solution mère de nitrate du plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), de pureté de 100% (LABOSI), à 1g/L. Le pH des solutions étalons est ajusté par l'addition de petites quantités d'acide nitrique (HNO_3) de pureté de 100% (CHEMINOVA). La courbe d'étalonnage est

établie à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA) à la longueur d'onde de 283.3 nm correspondant au maximum d'absorption des ions Pb^{2+} (Annexe A). La phase aqueuse de l'EPP est analysée par SAA dans les mêmes conditions que pour les solutions étalons.

II.1.2.12. Chrome (Cr^{6+})

Les solutions étalons de différentes concentrations en Cr^{6+} sont obtenues en procédant aux dilutions d'une solution mère de chromate de potassium (K_2CrO_4), de pureté $\geq 99.95\%$, à 100 mg/L (Sigma-Aldrich) auxquelles on a ajouté 1.5 mL de la solution de dyphénylcarbazine. La solution de dyphénylcarbazine est obtenue, quant à elle, en mélangeant 0.1 g de dyphénylcarbazine, 80 mL d'alcool éthylique à 95% (Sigma-Aldrich) et 170 mL de la solution d'acide sulfurique (1/10) (BIOCHEM Chemopharma). Les solutions étalons de Cr^{6+} sont laissées au repos pendant 10 minutes pour permettre un complet développement de la coloration rouge-violette. La lecture au spectromètre moléculaire est faite à la longueur d'onde $\lambda=540$ nm par rapport à la référence (25 mL eau distillée-1.5 mL dyphénylcarbazine).

Un volume de 25 mL de la phase aqueuse de l'EPP est introduit dans une fiole de 50 mL auquel est ajouté 1.5 mL de la solution de dyphénylcarbazine, après 10 minutes de repos l'absorbance est mesurée à 540 nm et la concentration est déduite selon l'équation de la courbe d'étalonnage (Annexe B).

II.1.2.13. Argent (Ag^+)

Les solutions étalons de différentes concentrations en Ag^+ sont obtenues en réalisant des dilutions d'une solution mère de nitrate d'argent ($AgNO_3$), de pureté de 99-100.5% (VWR Chemicals), à 1g/L. Le pH des solutions étalons est ajusté par l'addition de petites quantités d'acide nitrique (HNO_3) de pureté de 100% (CHEMINOVA). La courbe d'étalonnage est établie à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique (SAA) à la longueur d'onde de 328.1 nm correspondant au maximum d'absorption des ions Ag^+ (Annexe C). La phase aqueuse de l'EPP est analysée par SAA dans les mêmes conditions que pour les solutions étalons.

II.1.2.14. Baryum (Ba^{2+})

Les solutions étalons de baryum sont préparées dans des fioles de 50 mL en procédant aux dilutions d'une solution mère de chlorure de baryum ($BaCl_2$), de pureté $\geq 99\%$, à 1 g/L

(Sigma-Aldrich). On fait passer les solutions étalons au photomètre à flamme réglé sur le filtre du baryum et on note les valeurs du signal électrique qui s'affichent.

Dans des tubes à essai, on introduit 10 mL de la phase aqueuse de l'échantillon d'EPP, on règle le photomètre sur le filtre adéquat au baryum et on note la valeur du signal électrique qui s'affiche après stabilisation et la concentration est déduite selon l'équation de la courbe d'étalonnage (Annexe D).

II.1.2.15. Lithium (Li)

Les solutions étalons de lithium sont préparées dans des fioles de 50 mL en procédant aux dilutions d'une solution mère de chlorure de lithium (LiCl), de pureté $\geq 99\%$, à 1 g/L (Sigma-Aldrich). Et on suit les mêmes étapes que pour le baryum (Annexe E).

II.1.2.16. Carbone organique total (COT)

La mesure du carbone organique total (COT) dans l'EPP, préalablement filtrée par des filtres seringue (0,45 μm), s'est déroulée en trois étapes principales. Dans la première étape, l'échantillon d'EPP est acidifié par ajout d'une solution d'acide concentrée (HCl, 10%). Cette acidification transforme le carbone inorganique contenue dans l'échantillon en CO_2 . Dans l'étape suivante, un flux de gaz vecteur « air » est alors injecté dans le tube d'échantillon de manière à chasser le CO_2 . Lors de cette phase, les composés organiques volatils présents dans l'échantillon d'EPP peuvent être entraînés hors du réacteur. Dans l'étape finale, l'échantillon d'EPP, débarrassé de son carbone inorganique et des composés organiques volatiles qu'il contenait, est alors injecté dans le four chauffé à 680 $^\circ\text{C}$, le CO_2 produit étant alors convoyé vers un détecteur NDIR (détection infrarouge non dispersive) qui l'analyse [153]. Le COT est mesuré à l'aide d'un analyseur de COT de type SHIMADZU TOC-V_{CPH/CPN} (Kyoto, Japon). Les atomes de carbone des composés organiques ont été convertis en CO_2 , qui a été détecté et mesuré par un détecteur infrarouge non-dispersif (NDIR).

II.1.3. Analyse qualitative de la mixture C₁₀H₈-tween 80-éthanol 96%-eau

Dans ce travail, le tween 80 (BIOCHEM Chemopharma) est utilisé comme collecteur non-ionique et l'éthanol à 96% (Sigma-Aldrich) comme moussant. Des quantités précises de tween 80 sont dissoutes dans l'éthanol à 96% (1 mL/L et 10^{-2} mL/L) pour produire une mixture collecteur-moussant. Une solution de naphthalène (PANREAC QUIMICA SA), dans l'éthanol à 96%, de concentration de 1 mg/L et Deux autres solutions de naphthalène dans la mixture tween 80-éthanol à 96% sont préparées à des concentrations de 1mg/L pour 1 mL/L

de tween 80 et 1 mg/L pour 10^{-2} mL/L de tween 80. Ces différents systèmes sont analysés par spectrométrie UV-Visible et infrarouge.

II.1.4. Quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par spectrométrie Infrarouge

Les HAP sont séparés de l'EPP par extraction liquide-liquide en mélangeant 10 mL de filtrat avec 10 mL de CCl_4 (V/V). Une estimation de la concentration des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP_{tot}) est obtenue par analyse infrarouge de la phase organique, par rapport aux étalons de naphthalène (5 mg/mL), d'anthracène (5 mg/mL) et de phénanthrène (5 mg/mL) dans le CCl_4 . La quantification des HAP_{tot} est réalisée sur des volumes d'échantillon de 10 μL , que ça soit pour l'eau de production ou la pulpe et le concentré à différents pH, par rapport aux étalons préparés dans les mêmes conditions de volume et de solvant. Les micro-volumes des échantillons sont déposés séparément sur des pastilles en KBr pour l'analyse infrarouge.

Le calcul des concentrations est fait en mesurant la bande d'absorption correspondant à la vibration de déformation hors du plan de la liaison C-H aromatique ($\delta_{\text{arom. C-H}}$), caractéristique des HAP_{tot} . Seuls les échantillons étudiant l'effet du pH de l'eau de production sur la flottation des HAP_{tot} sont analysés par spectrométrie infrarouge et UV-Visible au même temps.

II.1.5. Quantification des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par spectrométrie UV-Visible

II.1.5.1. Courbe d'étalonnage de C_{10}H_8

La spectrométrie UV-visible est utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative selon les méthodes de Weide, et al. [154] et Monakhova, et al. [155]. En mesurant l'absorbance UV d'un étalon contenant un seul HAP, on peut quantifier les HAP totaux (HAP_{tot}) par calibration, comme décrite par Mistry [156]. La courbe d'étalonnage de naphthalène (C_{10}H_8) est établie en obtenant des absorbances sur une série de dilutions faites à partir de la solution mère de C_{10}H_8 à 100 mg/L dans un solvant binaire eau-éthanol à 96% (V/V%), à une longueur d'onde de 220 nm, mesurée sur un spectrophotomètre UV-Visible à faisceau unique (SHIMADZU Model SpectroScan 30). Pratiquement, pour chaque gamme de quantification des HAP_{tot} , une nouvelle courbe d'étalonnage de C_{10}H_8 est établie et dont les coefficients de corrélations sont de 0,996, 0,999 (Annexes F et G).

II.1.5.2. Quantification des HAP_{tot}

La quantification des HAP_{tot} par spectrométrie UV-Visible est portée sur une dilution sur 0.5 mL d'échantillon auquel est ajouté 0.5 mL d'éthanol à 96% pour former un mélange eau-éthanol (V/V) de même qu'il a été établi pour la courbe d'étalonnage de C₁₀H₈ dans un solvant binaire eau-éthanol (V/V). Les absorbances sont lues à 220 nm, la longueur d'onde d'absorption de C₁₀H₈ dans le domaine Ultraviolet. Leurs concentrations sont calculées à partir de la courbe d'étalonnage de C₁₀H₈ correspondante.

II.1.6. Caractérisation physicochimique du sel de mer

De l'eau de mer est échantillonnée au niveau de la baie des Aiguades, sur la côte ouest de Bejaia, Algérie. Un volume de 1 L d'eau de mer est mis dans un cristalliseur, puis dans un bain-marie, de type GFL, à 110 °C afin que toute l'eau s'évapore. Une fois l'eau évaporée, la matière en suspension et dissoute est récupérée et est mis dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures, pour faire évaporer l'eau qui reste, puis pesée. Le résidu solide d'eau de mer récupéré est pesé, puis placé dans un creuset en porcelaine, préalablement taré, et mis dans le four avec une augmentation progressive de la température de 40 à 400 °C avec un pas de 20 °C/min. Après 20 min à 400 °C, la température augmente avec un pas de 15 °C/min jusqu'à 700 °C, après 4 heures de stagnation, la température diminue progressivement avec les mêmes vitesses de montée. Le creuset est mis dans un dessiccateur puis pesé immédiatement après refroidissement.

L'échantillon final récupéré est analysé par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2. Partie 2 : Traitement des eaux de production pétrolière par flottation à air induit

Chacun des essais de flottation à air induit (FAI) ayant mené à la considération d'un paramètre comme significatif dans la flottation des HAP au sein des essais préliminaires, est poursuivi en triplicata dans les résultats présentés dans le chapitre suivant. Tous les paramètres sont mesurés au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) - université de Bejaia.

II.2.1. Procédure expérimentale du processus de flottation

Les essais de flottation sont réalisés en laboratoire sur un volume précis d'eau de production pétrolière (EPP.), dans une cellule de flottation de type Denver, modèle D-12 et marque METSO (Figure II.2).



Figure II.2 : Machine de flottation, modèle D-1

Les détails des tests de flottation effectués sur un volume d'EPP sont illustrés par le diagramme représenté par la figure II.3.

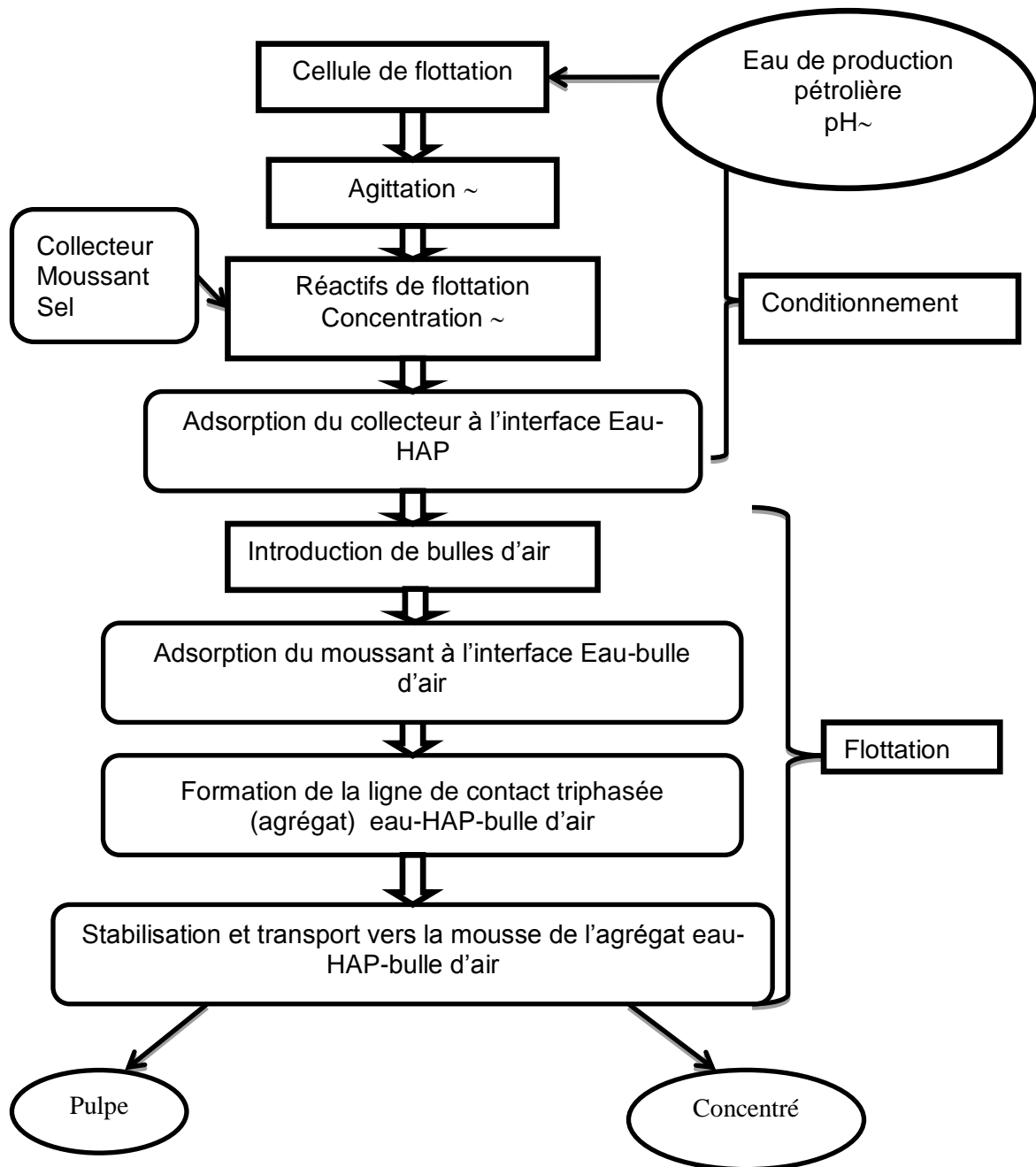


Figure II.3 : Diagramme illustrant les détails du procédé de flottation

II.2.2. Calcul de rendement d'épuration des HAP_{tot}

II.2.2.1. Par spectrométrie infrarouge

La méthode utilisée dans ce travail permet de lier les concentrations des HAP_{tot} dans l'eau de production (C_0), dans la pulpe (C_p) et le concentré (C_c) de flottation, à différents pH, en les comparant à celle de l'étalon $C_{10}H_8$ à 5 mg/mL, puisque la bande principale du spectre infrarouge de l'étalon $C_{10}H_8$ se superpose avec celle des HAP contenus dans ces échantillons. Les concentrations des différents échantillons sont calculées, respectivement, selon les équations suivantes:

$$C_0 = \left(\frac{A_0}{A_{\text{naphtalène}}} \right) \times C_{\text{naphtalène}} \quad (1)$$

$$C_p = \left(\frac{A_p}{A_{\text{naphtalène}}} \right) \times C_{\text{naphtalène}} \quad (2)$$

$$C_c = \left(\frac{A_c}{A_{\text{naphtalène}}} \right) \times C_{\text{naphtalène}} \quad (3)$$

Ces équations (1), (2) et [7] peuvent être utilisées si on choisit d'exprimer le rendement d'épuration (R_{ep} %) en fonction des concentrations selon l'équation (4):

$$R_{ep}(\%) = \frac{(C_0V_0 - C_pV_p)}{C_0V_0} \times 100 \quad (4)$$

Sinon, tout se simplifie par rapport à l'étalon $C_{10}H_8$ dans les formules exprimées en fonction des absorbances. Dans ce cas, on peut faire abstraction des valeurs propres à l'étalon $C_{10}H_8$ dans la formule de calcul de rendement d'épuration (R_{ep} %) selon l'équation (5), comme suit:

$$R_{ep}(\%) = \frac{(A_0V_0 - A_pV_p)}{A_0V_0} \times 100 \quad (5)$$

Où

V_0 et V_p : Volumes, respectivement, de l'eau de production et de la pulpe de flottation, en mL ;

$A_{\text{naphtalène}}$: Absorbances de $C_{10}H_8$, mesurée au nombre d'onde de 795.509 cm^{-1} ;

A_0 , A_p et A_c : Absorbances des HAP_{tot}, respectivement, dans l'eau de production, dans la pulpe et dans le concentré de flottation, mesurées au même nombre d'onde 795.509 cm⁻¹.

II.2.2.2. Par spectrométrie UV-Visible

La concentration des HAP_{tot} dans l'eau de production, la pulpe et le concentré de flottation est obtenue à partir de la courbe d'étalonnage du C₁₀H₈. Les absorbances, pour ces échantillons, sont mesurées à la longueur d'onde de 220 nm, comme pour le C₁₀H₈. Le rendement d'épuration (R_{ep} %) est calculé selon l'équation (6) comme suit :

$$R_{ep}(\%) = \left[1 - \left(\frac{C_p \times V_p}{C_i \times V_i} \right) \right] \times 100 \quad (6)$$

Où

C_i et C_p : Concentrations des HAP_{tot} dans l'eau de production et la pulpe, respectivement (mL/L).

V_i et V_p : Volumes de l'eau de production et de la pulpe, respectivement [26].

II.2.3. Calcul de la teneur des HAP_{tot}

La Teneur des HAP_{tot} dans la pulpe (T_p) et le concentré (T_c) de flottation est calculée, respectivement, à partir des équations (7) et (8) comme suit :

$$T_p(\%) = \frac{m_p}{m_0} \times 100 \quad (7)$$

$$T_c(\%) = \frac{m_c}{m_0} \times 100 \quad (8)$$

Les masses des HAP_{tot} dans les échantillons sont calculées à partir des concentrations obtenues auparavant. Si les pertes de masse sont négligeables, le bilan de matière peut être exprimé selon l'équation (9), comme suit :

$$T_p(\%) + T_c(\%) = \left(\frac{m_p}{m_0} \times 100 \right) + \left(\frac{m_c}{m_0} \times 100 \right) = 100 \% \quad (9)$$

II.2.4. Effet du pH sur la flottation des HAP

Le premier paramètre étudié dans ce travail est le pH. Le pH de l'eau de production est fixé à l'aide d'acide chlorhydrique (1 N) pour les pH acides et à l'aide d'hydroxyde de sodium (1 N) pour les pH basiques. Les essais de flottation sont portés sur une large gamme de pH allant de 2 à 11. L'échantillon d'eau de production est soumis à une agitation vigoureuse

(750 tr/min), contrôlée par un rotor central équipé de chicanes à l'extrémité inférieure, afin d'assurer une bonne homogénéité. Le temps de conditionnement est fixé à 30 min, tandis que le temps de flottation est fixé à 20 min. Après 15 minutes de temps de conditionnement, 5 ml de tween 80 préparé dans l'eau ultra pure à 0,5% sont ajoutés afin de déstabiliser l'émulsion huile-eau. Après 30 min de conditionnement, la valve permettant l'injection de bulles d'air de calibre bien déterminé et contrôlé est ouverte au complet. Pendant le bullage, l'écume formée à la surface du liquide est récupérée pendant 20 min de flottation. À la fin de chaque essai de flottation, le concentré et la pulpe de flottation sont récupérés dans des flacons en verre ambrés scellés, après filtration sur un papier filtre de 1 μm de porosité comme technique de séparation solide/liquide. Le résidu solide formé lors de la filtration est pesé et récupéré. A ce stade, les recherches n'indiquent pas que les HAP ne se colmatent pas sur le résidu formé lors de la filtration. Entre-temps, deux essais de référence sont complétés:

Le premier est un essai à blanc, effectué sans ajout de tween 80 (flottation naturelle), quelques gouttes d'huile de pin sont ajoutées (moussant) à la fin du temps de conditionnement pour neutraliser l'écume formée lors d'injection d'air. Le deuxième essai est réalisé sur un échantillon brut, sans ajustement de pH. La même quantité de tween 80 à 0.5% est ajoutée. A la fin de chaque essai de flottation, le volume de la pulpe et du concentré de flottation sont mesurés, puis filtrés à travers un papier filtre de 1 μm .

Pour étudier la cinétique de flottation des HAP à pH 2, un test de flottation est réalisé sur un échantillon d'eau de production dans les mêmes conditions opératoires que les essais précédents, à différents pH. Sauf que, après introduction de bulles d'air, 5 mL d'échantillon est prélevé dans l'écume formée à la surface de la cellule à chaque intervalle de temps de flottation jusqu'à 60 min, et est transféré dans des tubes à essai scellés, en verre. Les échantillons sont filtrés à travers un papier filtre de 1 μm . Deux modèles cinétiques sont utilisés, la cinétique de premier ordre et le modèle Higuchi, déjà illustrés dans le chapitre précédent.

II.2.5. Effet du temps de conditionnement sur la flottation des HAP

Pour l'étude de l'effet de l'étape de conditionnement sur la flottation des HAP, des essais de flottations sont réalisés à différents temps de conditionnement 10, 20 et 30 min. Ces essais sont effectués dans les mêmes conditions opératoires que pour l'étude de l'effet du pH sur la flottation des HAP.

Dans les mêmes conditions opératoires, un essai de flottation est réalisé pour étudier l'effet de tween 80, à la concentration teste de 0.5%, sur la cinétique de flottation des HAP pendant l'étape de conditionnement. Chaque 5 min de conditionnement, 5 mL d'échantillon est prélevé, jusqu'à 30 min de conditionnement.

Cette fois-ci, l'éthanol est ajouté à une concentration teste de 0.5 mL/L d'eau de production, en tant que moussant. Trois essais de flottation sont réalisés à différents temps de conditionnement de 5, 10 et 20 min respectivement, avec les concentrations initiales en HAP de 4.68, 4.69 et 10.48 mg/L. Après injection d'air, chaque 2 min de flottation, 5 mL d'échantillon sont prélevés pour étudier l'effet de l'éthanol sur la cinétique de flottation des HAP pendant les étapes de conditionnement et de flottation. Ces essais sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires que pour les essais à différents pH. Les mêmes modèles cinétiques sont utilisés, la cinétique de premier ordre et le modèle Higuchi.

II.2.6. Effet de chacune de la CMC et la CCC sur la flottation des HAP

Pour étudier l'effet de chacune des concentrations de tween 80 (collecteur) et d'éthanol (moussant) sur la flottation des HAP, des quantités précises de tween 80 sont dissoutes dans l'éthanol afin de produire une mixture collecteur-moussant. La concentration de tween 80 dans l'éthanol va de 0.5 à 20% et la quantité de la mixture, tween 80-éthanol, ajoutée va de 0.2 à 1.5 mL/L d'eau de production. Les essais de flottation sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. L'eau de production est conditionnée durant 10 min. Après 5 min de conditionnement une quantité précise de la mixture tween 80-éthanol est ajoutée à une concentration précise en tween 80, et après 5 min de conditionnement l'air est injecté. L'écume formée est récoltée durant 12 min de flottation. Le volume des concentrés et pulpes de flottation est mesuré. La cinétique de flottation des HAP sous les mêmes conditions opératoires est étudiée pour les différents essais de flottation. Deux différents temps de conditionnement sont étudiés : 5 et 10 min. Les échantillons récoltés sont centrifugés pendant 5 min à 6000 tr/min. Les mêmes modèles cinétiques sont utilisés, la cinétique de premier ordre et le modèle Higuchi.

II.2.7. Effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP

La vitesse d'agitation est un paramètre important dans la flottation des HAP. D'éventuelles recherches ont montré l'importance de ce paramètre dans le maintien et la stabilité des agrégats formés et leur adhérence aux bulles d'air. Pour étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP, un ensemble de tests de flottation est réalisé à différentes vitesses d'agitation allant de 700 à 950 tr/min. Au-delà de 950 tr/min, l'agitation

au sein de la cellule de flottation et le débordement de l'échantillon devient aberrant. Le pH du milieu est maintenu à 2, le temps de conditionnement à 10 min et le temps de flottation à 6 min, la concentration en tween 80 à 2% (CMC) et la concentration en éthanol à 0.5 mL/L d'EPP (CCC). Le volume des concentrés et pulpes de flottation est mesuré. Les échantillons à analyser sont centrifugés pendant 5 min à 6000 tr/min.

II.2.8. Effet du débit d'air sur la flottation des HAP

La quantité d'air introduite dans la cellule de flottation joue un rôle primordial dans la production de bulles d'air et la stabilité de la mousse. Pour étudier l'effet du débit d'air sur la flottation des HAP, des essais de flottation ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires que pour l'étude de l'effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP, sauf que la vitesse d'agitation utilisée est celle à laquelle la récupération optimale des HAP a été enregistrée. Comme la vanne d'air est contrôlable, et la valeur du débit d'air qui entre dans la cellule de flottation n'est pas mentionnée dans la fiche technique, on a procédé à une ouverture de la vanne complète et à moitié pour cette étude. Le volume des pulpes et concentrés de flottation est mesuré. Les échantillons à analyser sont centrifugés pendant 5 min à 6000 tr/min.

II.2.9. Effet du sel de mer sur la flottation des HAP

Un volume d'1 L d'eau de mer est porté à évaporation à 110 °C dans un bain-marie jusqu'à évaporation totale de l'eau. Des cristaux blancs sont formés. Puis, mis dans l'étuve à 105 °C pendant 24H et pesés par la suite. Ensuite, les cristaux ont été calcinés à 700 °C, pour les débarrasser de toute matière organique. Une importante perte de masse a été enregistrée. Des micrographies MEB ont été prises pour voir l'aspect de ces cristaux et une analyse par DRX a été faite pour montrer les différentes phases minéralogiques de ces cristaux.

Des quantités de sel de mer allant de 10 à 1000 mg/L d'EPP sont ajoutées dans l'échantillon d'EPP lors des différents tests de flottation. La concentration initiale en sel (NaCl) dans l'eau de production est de 1641.9 mg/L. La vitesse d'agitation est maintenue à 750 tr/min. Les conditions opératoires sont les mêmes que pour les tests de flottation à différentes vitesses d'agitation. Le volume des pulpes et concentrés de flottation est mesuré. Les échantillons à analyser sont centrifugés pendant 5 min à 6000 tr/min.

II.2.10. Effet du débit d'air sur la flottation des HAP après ajout de sel de mer

Pour l'étude de l'effet de l'aération sur la flottation des HAP en présence du sel de mer, deux tests de flottation, à aération complète et à moitié, ont été effectués dans les mêmes conditions opératoires que pour l'effet du sel de mer sur la flottation des HAP. Le volume des pulpes et concentrés de flottation est mesuré. Les échantillons à analyser sont centrifugés pendant 5 min à 6000 tr/min.

CHAPITRE III

**Caractérisation physicochimique de
l'eau de production pétrolière**

III. Chapitre III : Caractérisation physicochimique de l'eau de production pétrolière

III.1.Introduction

Lorsque l'eau de production pétrolière est amenée à la surface, lors de la production de ressources énergétiques, les particules solides organiques et inorganiques qui constituent les réservoirs naturels souterrains sont balayées et amenées en parallèle à la surface par les deux fluides [1]. Par conséquent, la composition de l'EPP est à la fois complexe et très variable, et souvent, elle contribue de manière significative au risque pour l'environnement [57]. Leurs concentrations dans cette eau varient d'un gisement à un autre et dépassent, de manière significative, celles instaurées par la réglementation [17].

Dans cette partie, l'échantillonnage est effectué à partir des réservoirs de stockage des hydrocarbures au niveau du terminal maritime de Bejaia. Une partie de cet échantillon est filtrée. La matière en suspension (MES) est analysée par les différentes techniques de caractérisation. Quant au filtrat, il a fait l'objet d'une séparation liquide-liquide, par un solvant organique, afin de séparer la partie organique de la partie aqueuse. Différentes techniques de caractérisation et d'analyses ont été utilisées.

Différentes mixtures de $C_{10}H_8$, tween 80, éthanol 96% et l'eau sont préparées et analysées par spectrométries UV-Visible afin de sonder l'interaction du naphtalène (HAP) et du solvant binaire (eau-éthanol).

III.2. Analyse par MEB couplée à EDA de la MES

Sur la micrographie (Figure III.1-a) réalisée avec un grossissement plus faible (X400), on remarque la présence de grains blancs correspondant probablement à des minéraux argileux et aux cristaux de quartz. Avec un grossissement moyen (X800), on observe une morphologie très poreuse des grains sur la micrographie (Figure III.1-b). L'examen de la micrographie (Figure III.1-c), avec un grossissement plus élevé (X1600), montre que les cristaux de quartz sont de forme allongée de type trigonal. Alors qu'à un grossissement beaucoup plus élevé (X3000, 20 μm), la micrographie (Figure III.1-d) montre deux parties distinctes: une partie sombre (S) correspondant à des cristaux minéraux, et l'autre fluorescente (F), attribuée à des matières organiques (MO) riches en HAP et adsorbés par la phase argileuse.

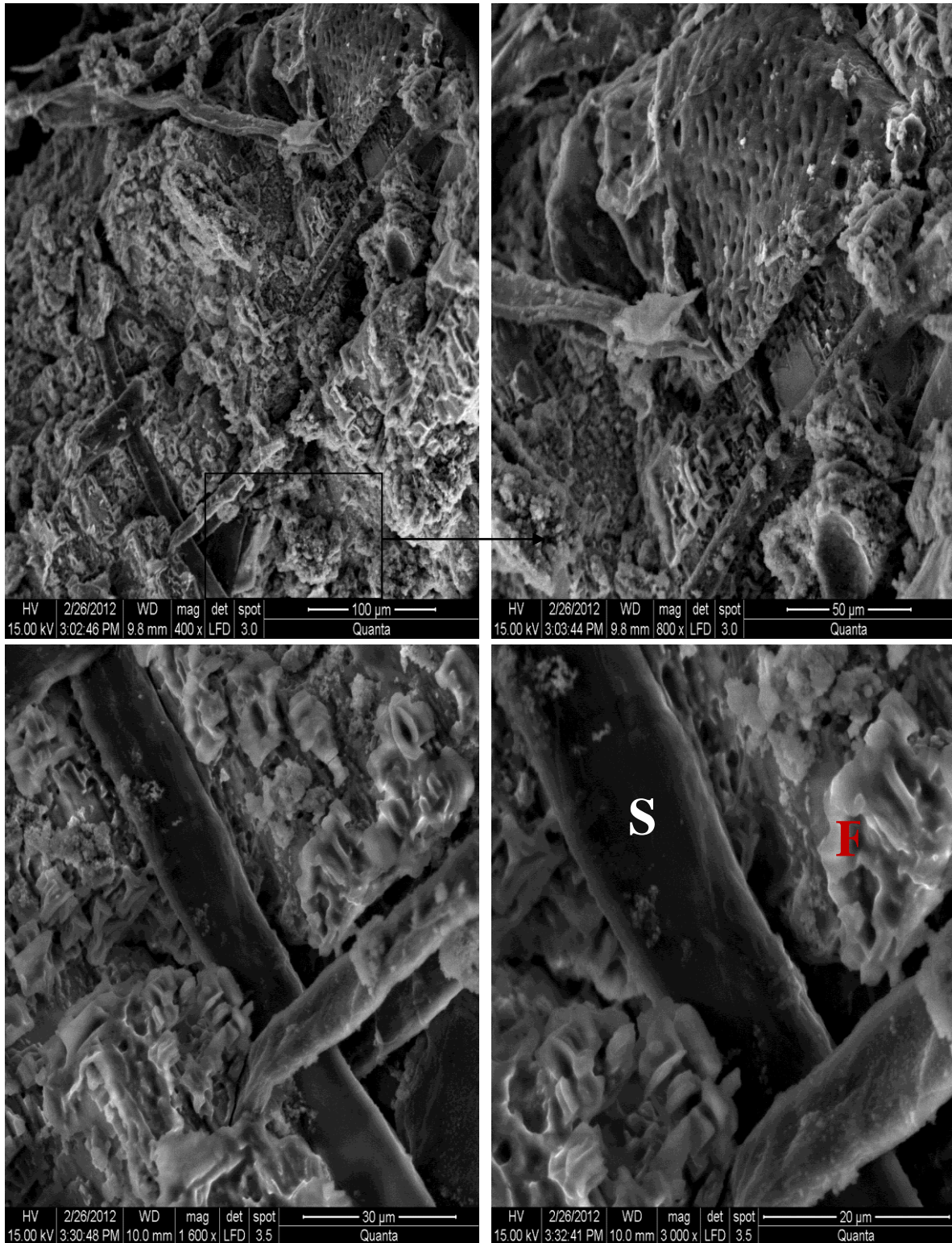


Figure III.1 : Micrographie par MEB de la MES à différents grossissements, a) X400; b) X800; c) X1600; d) X3000.

Les spectres électroniques de la partie sombre (Figure III.2) obtenus par microanalyse chimique [44] ont révélé l'existence d'ions chlorure et fluorure combinés sous forme de cristaux de Na, Pd, Ca et K avec des taux appréciables et mélangés avec de faibles quantités de carbone. Alors que le fragment fluorescent (figure III.3) contient plus d'atomes de carbone appartenant probablement à des composés pétroliers, qui semblent avoir précipité avec des oxydes de Fe, Ni et Si en pourcentages significatifs, donnant vraisemblablement à l'échantillon un aspect fluorescent.

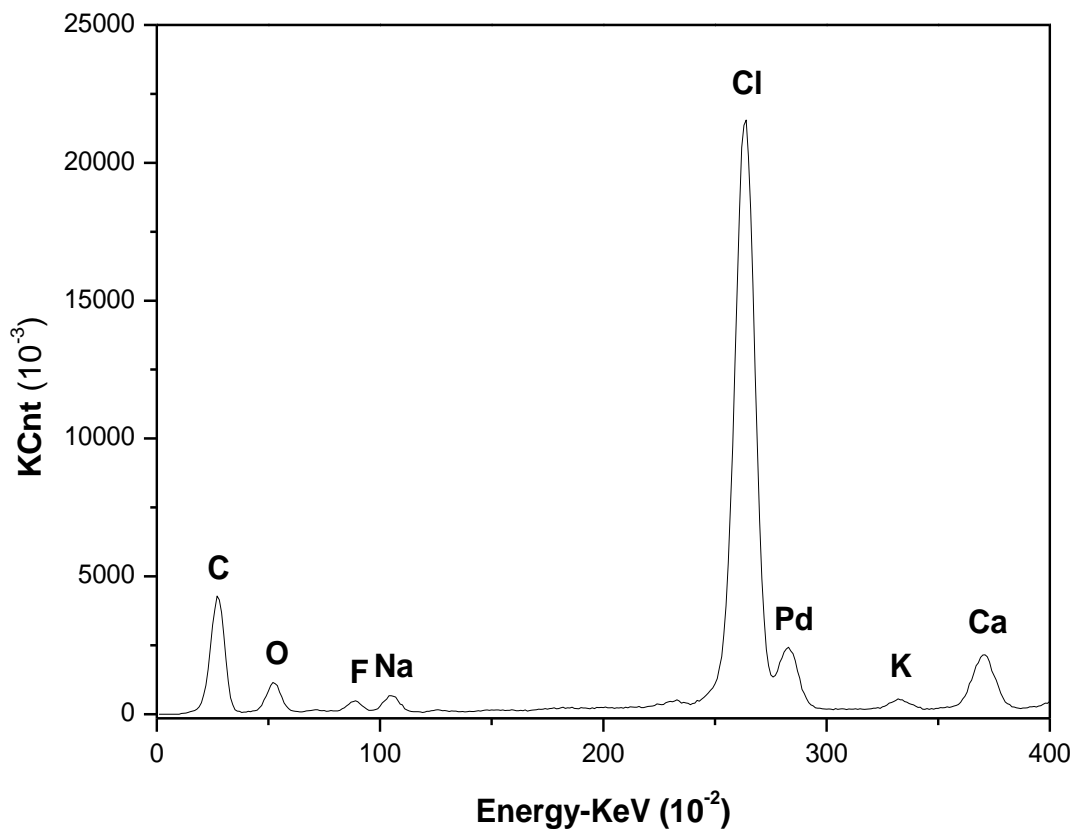


Figure III.2 : Microanalyse EDA de la partie sombre 'S' de la MES.

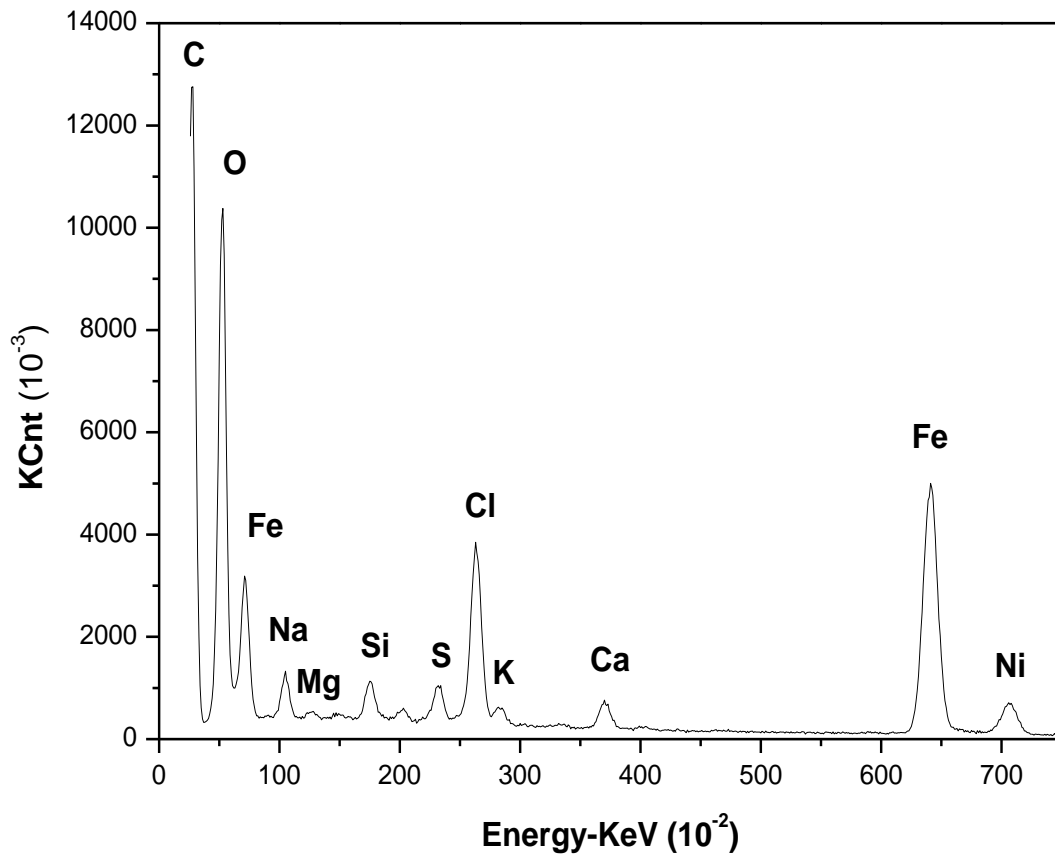


Figure III.3 : Microanalyse EDA de la partie fluorescente 'F' de la MES.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) de la MES et de la MES totale

La matière en suspension de l'eau de production (MES) pétrolière est représentée par un dépôt brunâtre (A) ou noir (B) plus pulvérulent (Figure III.4). La suspension brute de l'eau de production est analysée par diffraction des rayons X sur poudre afin d'identifier les différentes phases minéralogiques qui la constitue. Le diffractogramme X montre que les raies de diffraction de la phase minéralogique correspondent le plus à des cristaux de NaCl (cubique à faces centrées) mêlés à une phase de silicate Fe₃Si entourée d'une matière moins solidifiée de matière organique. Le ruthénium (Ru) est aussi identifié dans la MES.

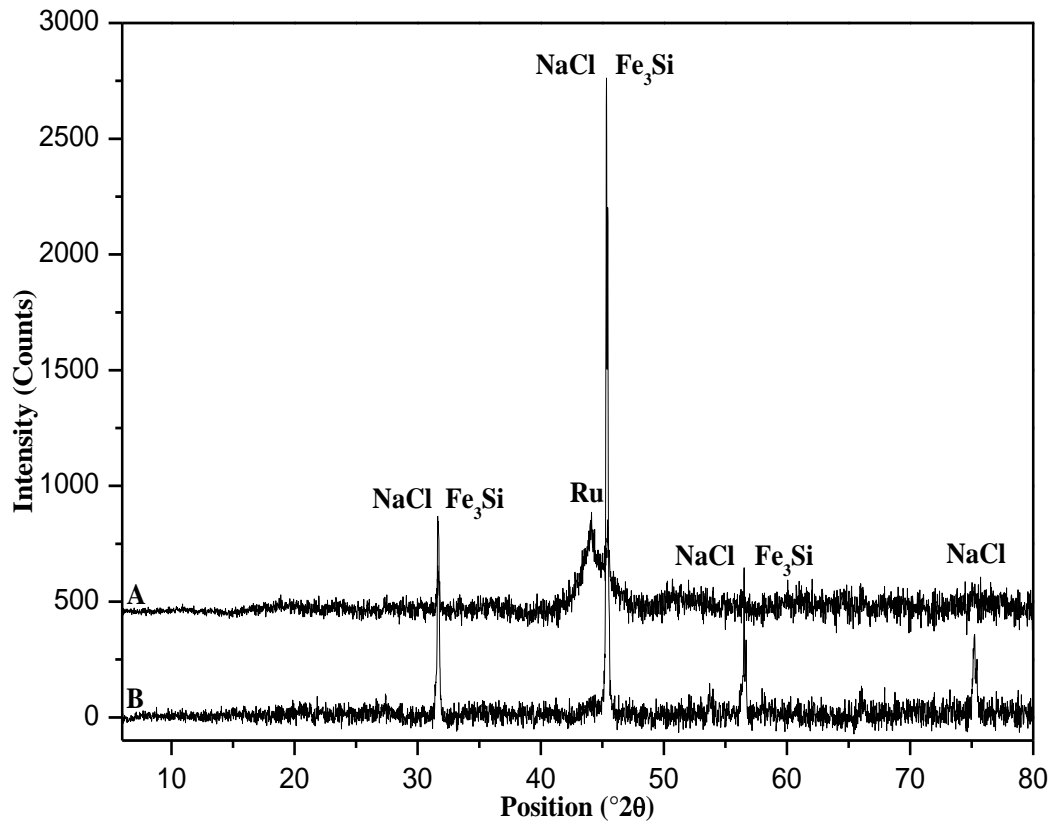


Figure III.4 : Diffractogramme X de la MES de l'eau de production.

L'évaporation totale de l'eau de production à 105 °C a fait apparaître deux parties distinctes, un précipité rougeâtre (C) contenant des cristaux blancs (D). La figure III.5 représente la MES totale (matière en suspension et dissoute) de l'eau de production.

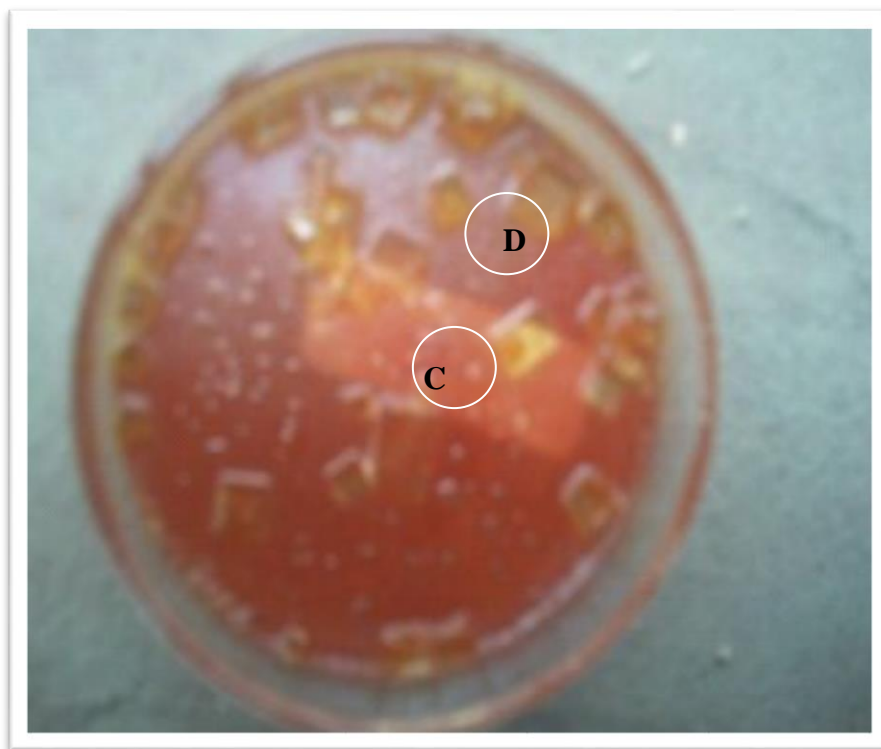


Figure III.5 : Photo représentant la MES totale après évaporation complète de l'eau, renfermant des cristaux blancs (D) et une poudre rougeâtre (C)

Le diffractogramme des cristaux blancs (D) formés et isolés après évaporation complète de l'eau (Figure III.6) sont identifiés comme NaCl. L'analyse par DRX de la poudre rougeâtre (Figure III.7) montre que sa composition est complexe et riche en divers métaux, y compris les métaux lourds, tels que le Pb sous forme de sulfate $PbSO_4$, les métaux de transition représentés par Zn sous forme d'oxyde ZnO et des éléments nobles comme Ag sous forme de chlorure AgCl et de bromure AgBr. On constate aussi la présence d'éléments plus légers tels que le carbone sous forme solide et cristallisée.

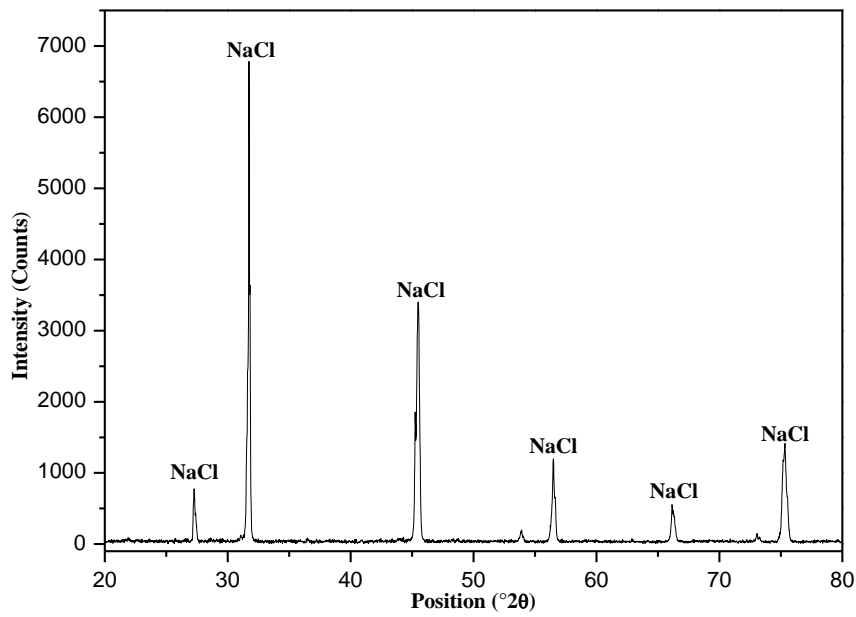


Figure III.6 : Diffractogramme X des cristaux (D) formés lors de l'évaporation complète de l'eau à 105°C / 24 heures

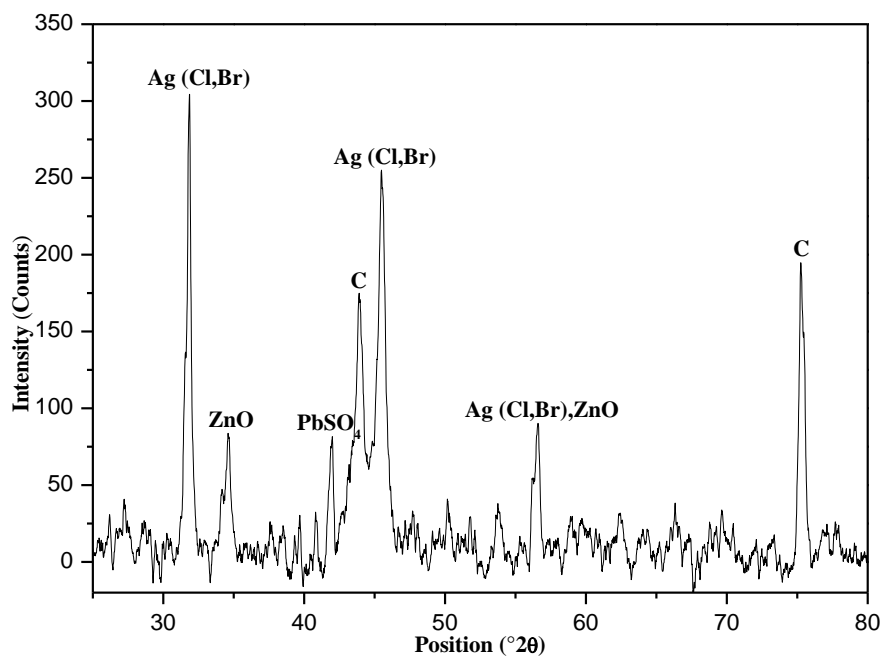


Figure III.7 : Diffractogramme X de la poudre rougeâtre (C) formé lors de l'évaporation complète de l'eau à 105°C / 24 heures.

III.4. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) de la phase organique de l'eau de production

Le spectre IR (Figure III.8) de la phase organique de l'eau de production, extraite dans le CCl_4 , a révélé l'existence de fortes concentrations de composés aromatiques polycycliques, identifiés par une bande étroite et intense, à 795.509 cm^{-1} , correspondant à la vibration de déformation hors du plan de la liaison C-H aromatique [157]. Deux bandes d'élongation infrarouge attribuées à la vibration de valence des doubles liaisons conjuguées des cycles aromatiques, à 1620 cm^{-1} et à 1450 cm^{-1} , pour une structure ayant une symétrie et spécifique aux composés aromatiques polycycliques ont également été observées dans le spectre IR [158]. Cette bande, étroite et intense à 795.509 cm^{-1} , est également observée pour les étalons à 5 mg/mL de naphthalène, d'anthracène et de phénanthrène préparés dans le CCl_4 (Figure III.9), ce qui confirme l'existence d'une quantité significative de HAP. Une bande d'absorption large entre 3600 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} est également observée et est attribuée à l'élongation du groupe O-H de l'eau d'hydratation [157].

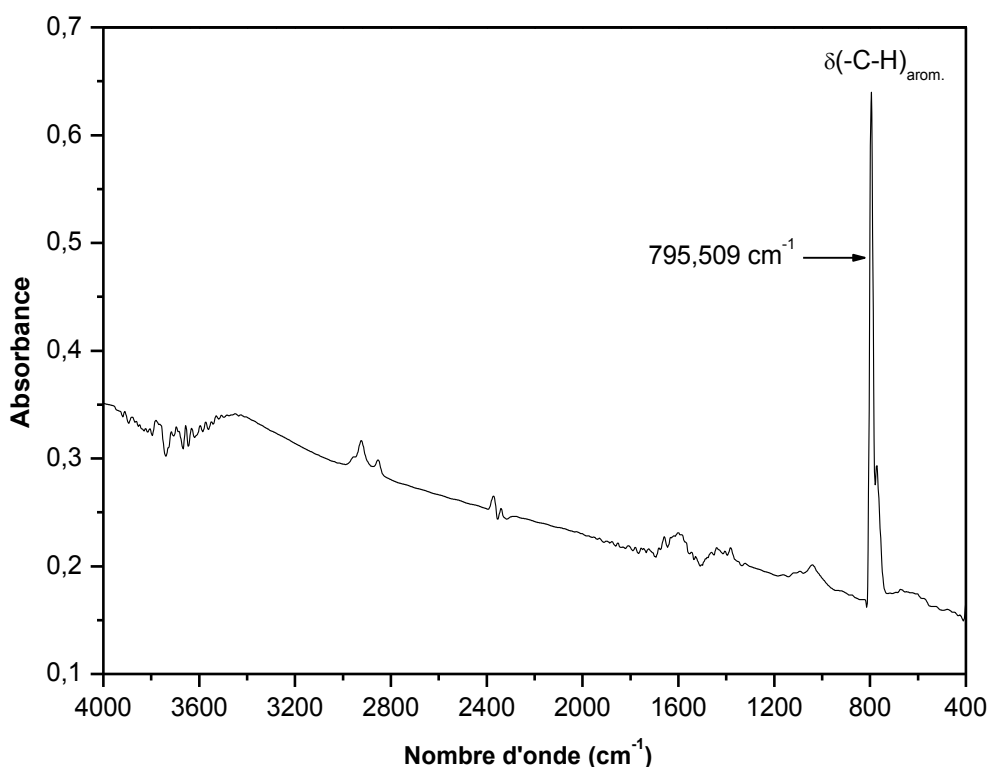


Figure III.8 : Spectre IR de la phase organique de l'eau de production extraite dans le CCl_4

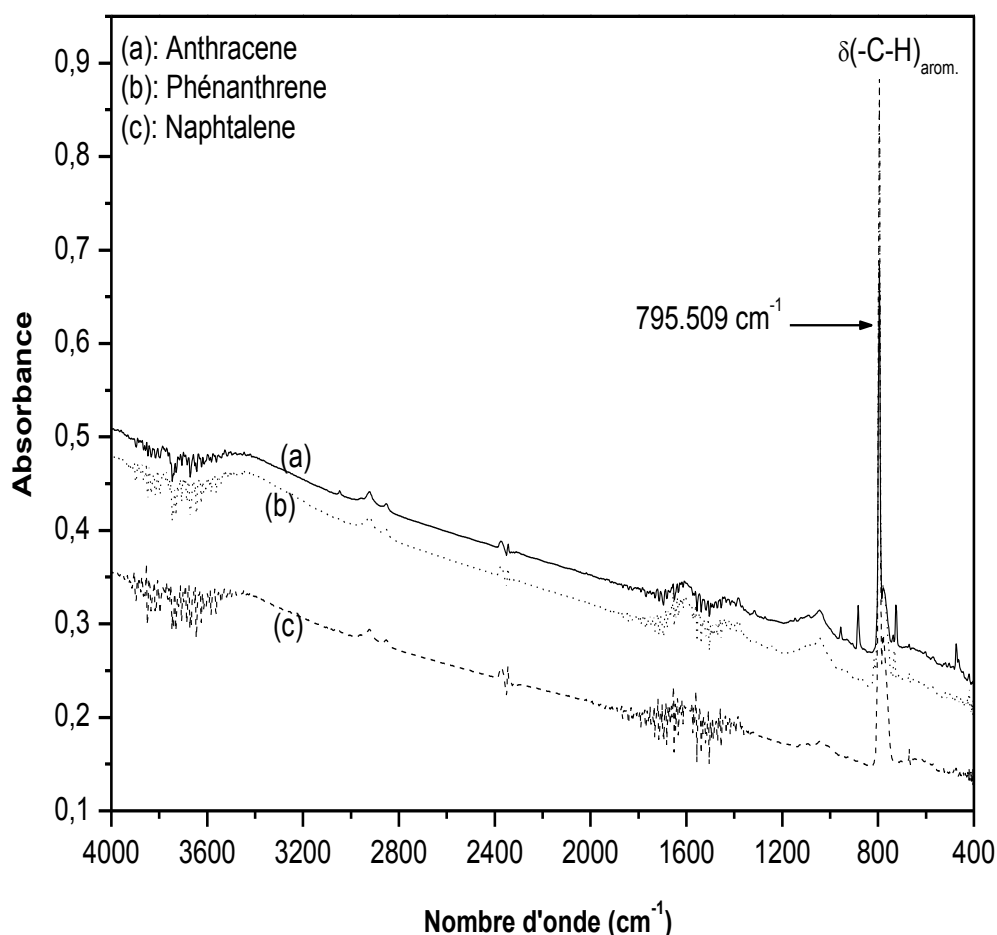


Figure III.9 : Spectre Infrarouge de naphtalène, anthracène et phénanthrène dans le CCl₄ à 5mg/mL

III.5. Analyse par extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE) d'un échantillon brut d'eau de production

Les résultats de l'analyse de l'échantillon brut d'EPP, sans ajout de solvant, par la technique d'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE) nous a permis d'identifier des composés organiques pétroliers, majoritairement des alcanes (Figure III.10). Cette technique d'analyse qualitative et quantitative à la fois est utilisée pour l'identification et la quantification de différents composés organiques. Le paramètre temps est important pour l'absorption des molécules organiques.

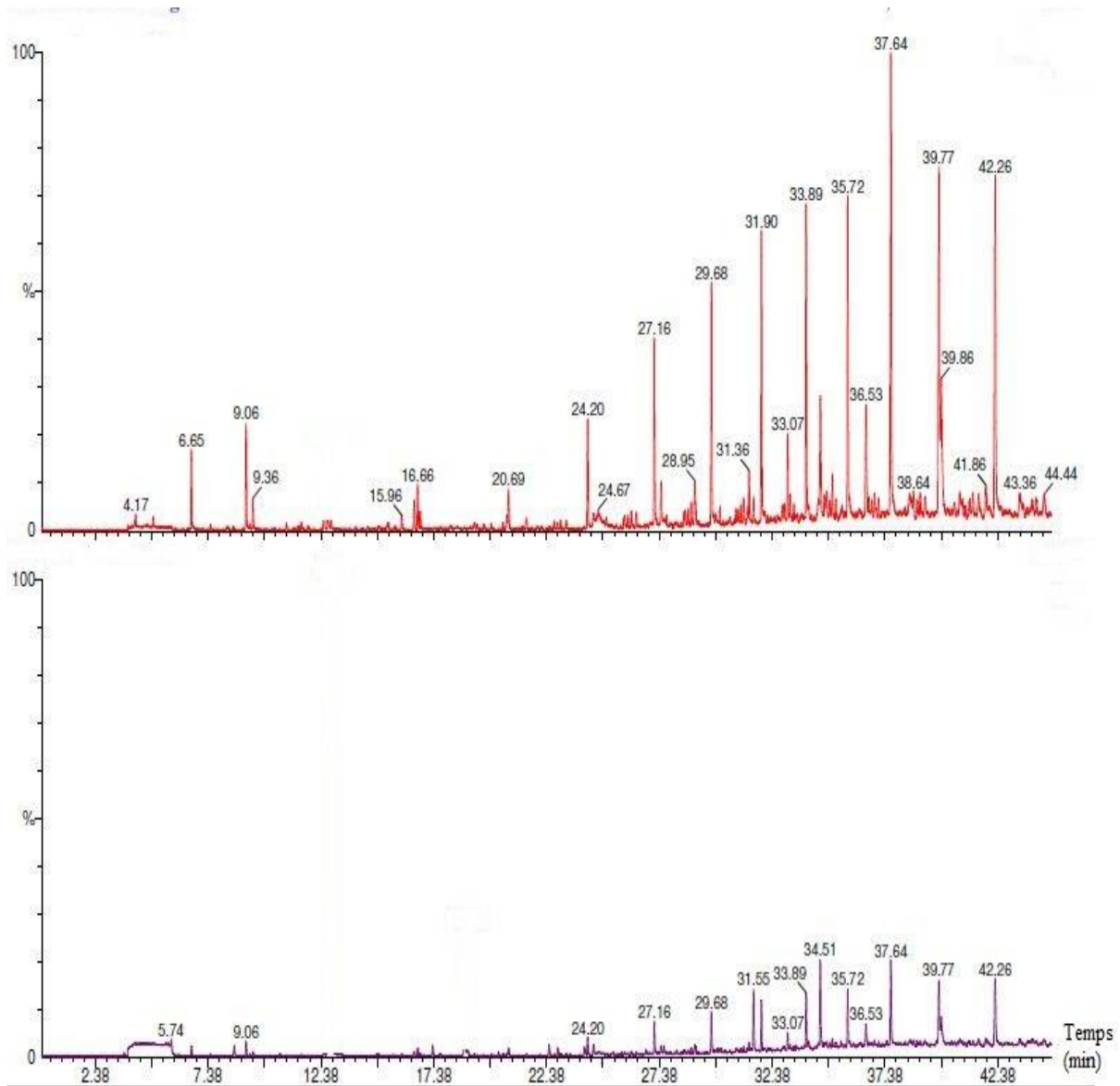


Figure III.10 : Chromatogramme SBSE/GC-MS typique obtenu à partir d'un échantillon d'eau de production brute

Dans cette analyse purement qualitative, seules 30 min d'agitation et de contact entre les différents composés pétroliers et le film PDMS sont utilisées. Les conditions opératoires dans lesquelles l'absorption des composés pétroliers sur le film PDMS s'est établie sont beaucoup plus optimales pour la famille des alcanes. Après 30 min d'agitation et de contact échantillon-barreau SBSE, différents alcanes à différents pourcentages sont identifiés. Les cétones et l'acide carboxylique sont aussi identifiés. Le tableau III.1 dresse les hydrocarbures identifiés dans l'échantillon brut d'EPP.

Tableau III.12 : Liste des composés pétroliers de l'eau de production brute identifiés par la technique de SBSE/GC-MS.

N°	Temps de rétention (min)	Nom	Aire
1	6.65	2-Butanone	1719481
2	9.06	2-Butanone, 3-methyl-	2696910
3	9.36	3-Pentanone	857827
4	24.20	Undecane	3623664
5	27.16	Dodecane	5763826
6	29.68	Dodecane	8065594
7	31.55	2,2,6,7-Tetramethyl-10-	11695940
8	31.90	Tetradecane	8608501
9	33.07	Pentadecane, 7-methyl-	3158936
10	33.89	Pentadecane	9026532
11	34.51	Pentanoic acide, 5-hydroxy-,	16530899
12	35.72	Hexadecane	9734742
13	36.53	Pentadecane,2,6,10-trimethyl-	5481870
14	37.64	Heptadecane	19571256
15	39.77	Eicosane	15122736
16	39.86	Eicosane,2,6,10,14,18-	10596016
17	41.86	2-Octyloxy-10H-acridin-9-one	4675489
18	42.26	Nonadecane	20470886

III.6. Analyse physico-chimique de l'eau de production

Les résultats obtenus (Tableau III.2) montrent que l'eau de production pétrolière à caractère acide, le pH (5.13 et 6.78) se situe dans un intervalle plus au moins proche des valeurs limites inférieures recommandées pour les rejets des installations de déversement industriels (5.5 à 8.5) [6].

Tableau III.13 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau de production.

Caractéristiques de l'eau de production pétrolière	Valeur
pH	5.13 - 6.14 à 25°C
Densité	1576 Kg/cm ³ à 25°C
Conductivité	83.62 mS/cm à 20°C
Turbidité	92.67 FTU
Matières En Suspension (MES)	562 mg/l
Titre Hydrotimétrique	12.8 meq/l
Titre alcalimétrique	0°F
Titre alcalimétrique complet	1°F
Demande Chimique en Oxygène (DCO)	734 mg/l O ₂
Teneur en Cl ⁻	1015.3 mg/l
Teneur en NaCl	1673.1 mg/l
Teneur en Fe ³⁺	0.042 mg/l
Teneur en Pb ²⁺	4.91 mg/l
Teneur en Cr ⁶⁺	0.135 mg/l
Teneur en Ag ⁺	0.0613 mg/l
Teneur en Ba ²⁺	0.91 mg/l
Teneur en Li ⁺	0.0185 mg/l
Teneur en Carbone Organique Total	93,83 mg/l

La conductivité (83.62 ms/cm) est nettement supérieure à la norme qui doit être inférieure à 2 μ s/cm [159]. Cela montre que cette eau est riche en sels minéraux dissous. La turbidité (92,67 FTU) dépasse largement la norme (0 à 50 FTU) [160]. La valeur de la DCO (734mg/l) est très importante, en raison de la présence de fortes concentrations en matières organiques (93.83 mg/l) ; hydrocarbures en particulier, ainsi qu'en matières en suspension (562 mg/l), ces concentrations dépassent largement les valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles (respectivement, 120 mg/l, 20mg/l, 30 mg/l) [6].

Les concentrations en métaux lourds ; Pb^{2+} (4.91 mg/l), Cr^{6+} (0.135 mg/l) sont relativement élevées et dépassent les normes instaurées par la réglementation (respectivement, 1 mg/l, 0.1 mg/l) [161]. La concentration de Ag^{2+} (0.0613 mg/l) et de Ba^{2+} (0,91 mg/l) sont conformes aux normes (respectivement, 3 mg/kg, 302 mg/l) [162]. Les éléments très abondants sont le sodium et les chlorures, ce qui montre que l'eau de production pétrolière a un caractère sodique et de nature proche de celle des eaux saumâtres. Le lithium n'est pas considéré toxique, vu que sa concentration est faible.

III.7.Analyse qualitative de la mixture eau-tween 80-éthanol-naphtalène Par spectrométrie UV-Visible

Les molécules des HAP sont extrêmement stables dans leurs formes neutres et ionisées [163, 164]. Les spectres UV-visibles des HAP légers (2 ou 3 anneaux) montrent des absorptions fortes dans l'ultraviolet correspondant aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et présentent des bandes d'absorption caractéristiques des liaisons aromatiques conjuguées de structure fine considérable, centrées sur la bande "B" avec moins d'intensité à 276 nm, en raison de l'association de la transition électronique avec le mouvement vibratoire qui perturbe la structure symétrique du cycle aromatique [164]. La deuxième bande plus intense à 220 nm est due à l'état de structure plus rigide et symétrique du naphtalène [164-166].

Les spectres UV-visible sont utilisés pour l'analyse qualitative et quantitative [167, 168]. Par conséquent, en mesurant l'absorbance UV d'un échantillon contenant des HAP, un seul hydrocarbure aromatique polycyclique suffit pour quantifier les HAP totaux (HAP_{tot}) par étalonnage [169]. Une série d'opérations sur des données réalisées sur l'analyse qualitative UV-visible de l'éthanol à 96%, de naphtalène ($C_{10}H_8$) et de tween 80, dans le même solvant; à des concentrations connues sont établies. Les spectres UV sont enregistrés sur la plage de longueurs d'onde de 200 à 400 nm en utilisant un spectromètre UV-visible à faisceau unique (SpectroScan 30).

La figure III.11 montre les spectres UV d'éthanol à 96%, utilisé comme solvant, et de $C_{10}H_8$ (1 mg/L) dissous dans l'éthanol à 96%. Les solutions de références utilisées lors du balayage des échantillons d'éthanol à 96% et de $C_{10}H_8$ sont l'eau, et l'éthanol absolu et à 96%, respectivement. Les données du spectre UV de l'éthanol à 96% (1) montrent que l'absorption de l'éthanol à 96% de la lumière UV varie de 200 à 287 nm, avec une diminution considérable et modérée de l'absorption entre 200-210 nm et 210-240 nm, respectivement, jusqu'à atteindre une absorbance nulle à 287 nm. Le balayage UV de l'échantillon $C_{10}H_8$ dans de l'éthanol à 96% (2), avec l'eau comme référence, montre un chevauchement spectral de l'éthanol absolu et de $C_{10}H_8$ dans la région UV où ils absorbent.

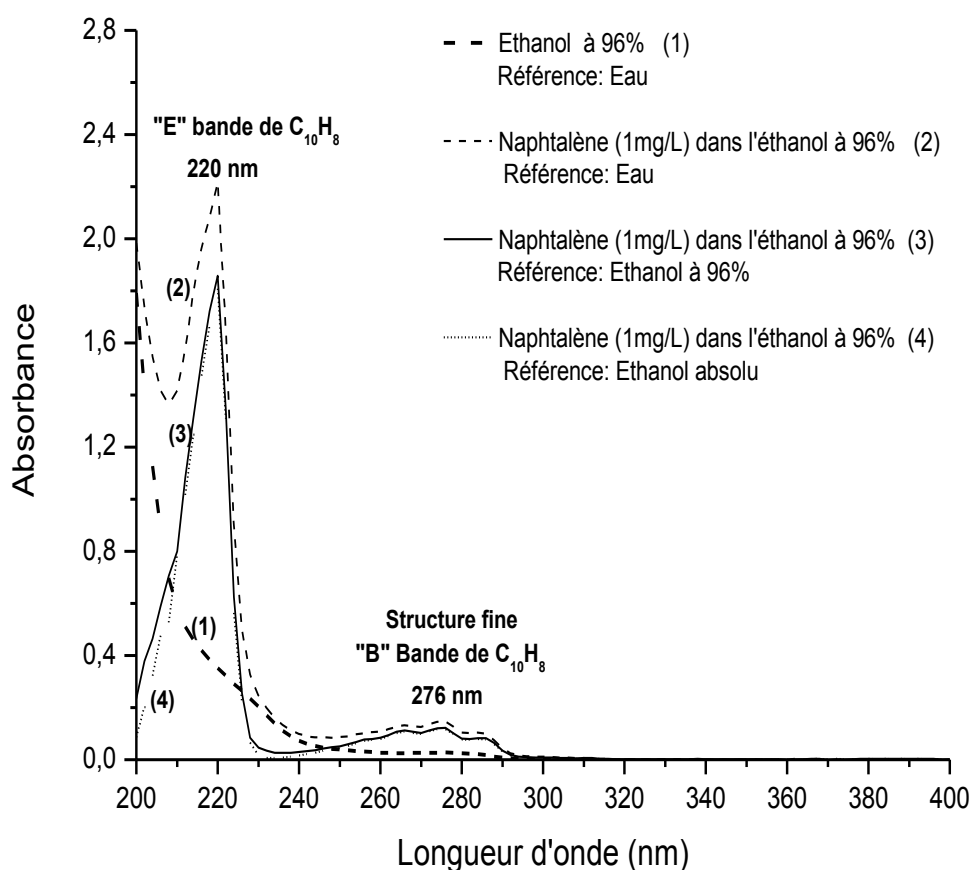


Figure III.11 : Spectre UV de $C_{10}H_8$ (1mg/L) dissout dans l'éthanol à 96%.

De plus, la forme des trois spectres des échantillons $C_{10}H_8$ est similaire et aucun effet de solvant n'est observé sur les longueurs d'onde d'absorption, sauf pour l'existence d'un déplacement du spectre (2) vers des valeurs d'absorbance plus élevées, par rapport aux spectres d'éthanol à 96% [7] ou absolu (4). Cette différence est due à l'absorption de

l'éthanol par rapport à l'eau. Conformément au balayage UV des deux échantillons $C_{10}H_8$ et de l'éthanol à 96%, l'intensité des faisceaux de référence n'a subi aucune absorption de lumière. De plus, les spectres d'absorption révèlent que l'éthanol et l'eau (solvants polaires) ne déstabilisent pas l'orbitale moléculaire de la molécule $C_{10}H_8$. Les résultats obtenus montrent que malgré la présence des molécules $C_{10}H_8$ dans un solvant binaire (eau-éthanol), l'utilisation de deux ou d'un d'entre eux comme référence n'influe pas la forme du spectre obtenu des molécules $C_{10}H_8$. La structure moléculaire de tween 80 (Figure III.12) est caractérisée par un groupe chromophore dans sa structure, qui est l'ester, avec le système π ($C = O$) conjugué avec les deux électrons "n" dans le groupe auxochrome (oxygène du carboxylate dans la position α du carbonyle) correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ et ceci absorbe dans la gamme UV [46].

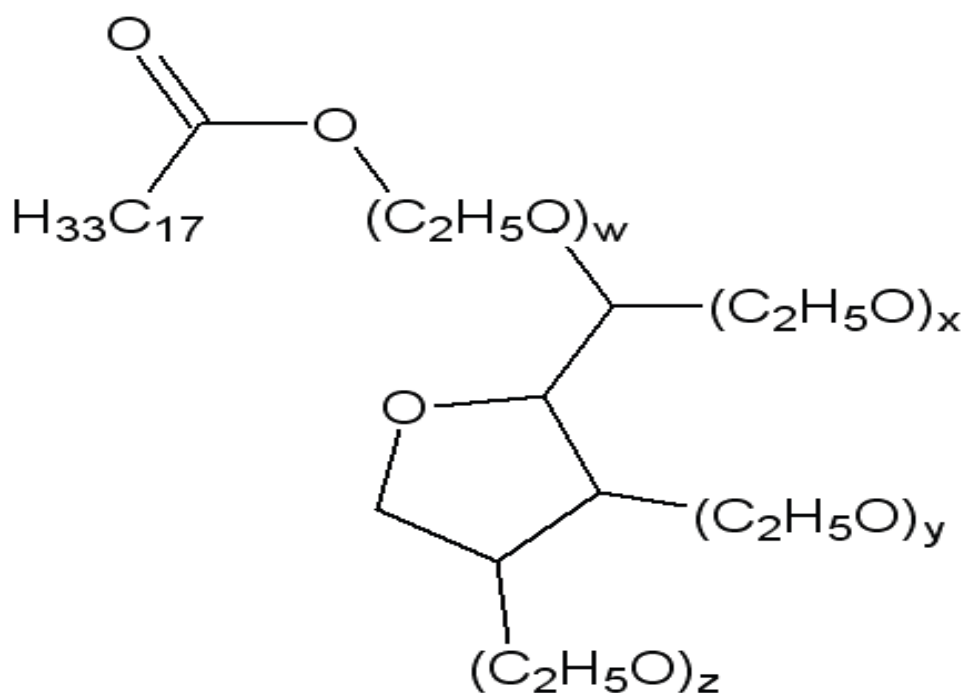


Figure III.12 : Structure moléculaire de tween 80. x, y, z, et w sont sélectionnés comme 5 [170].

Les spectres d'absorption UV (Figure III.13) de tween 80 (1 mL/L) dissous dans de l'éthanol à 96%, avec comme solution de référence d'éthanol 96% (1) et absolu (2), Respectivement; dans les deux formes sont les mêmes et aucun effet de solvant n'est observé sur les longueurs d'onde d'absorption, 238 nm.

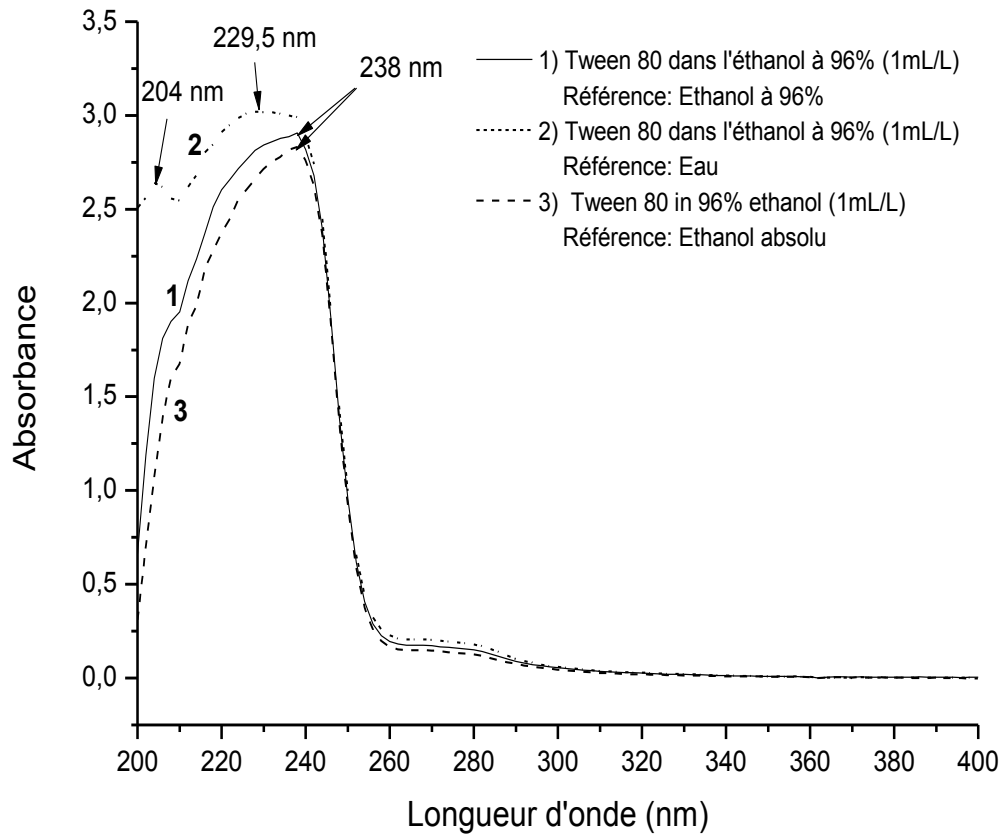


Figure III.13 : Spectre UV de tween 80 (1 mL/L) dissout dans l'éthanol à 96%.

Pour le spectre d'absorption de Tween 80 (1 mL/L), avec l'eau comme référence (2), on observe deux bandes d'absorption, la première allant de 200 à 210 nm et atteint un pic à 204 nm, et la seconde allant de 210 à 287 nm et atteint un pic à 229,5 nm. La bande d'absorption dans la gamme de 200-210 nm est relative à l'éthanol, comme le montre la figure III.11. Ainsi, le choix de la solution de référence joue un rôle important dans l'analyse qualitative et quantitative par spectrométrie d'absorption moléculaire. Les spectres d'absorption de $C_{10}H_8$ (1 mg/L), de Tween 80 (1 mL/L) et de $C_{10}H_8$ -Tween 80 dans l'éthanol à 96%, avec l'éthanol à 96% comme référence, sont présentés sur la figure III.14.

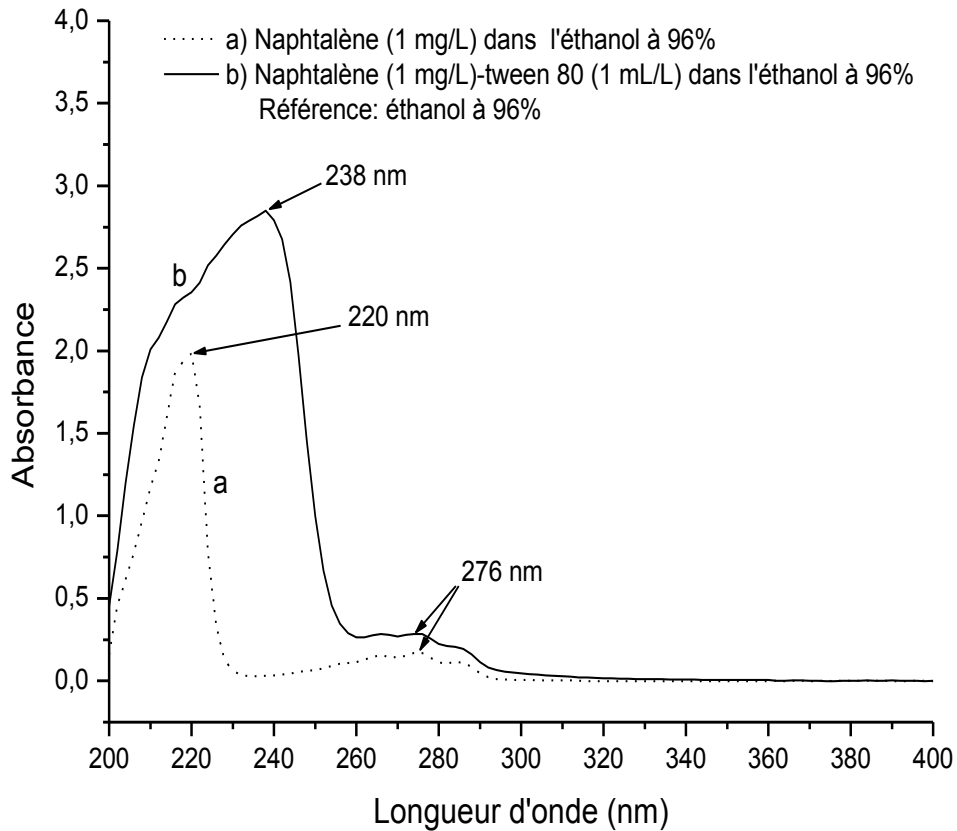


Figure III.14 : Spectre UV de : a) $C_{10}H_8$ (1 mg/L) et b) $C_{10}H_8$ (1 mg/L)-tween 80 (1 mL/L) dans l'éthanol à 96%.

a) $C_{10}H_8$ (1 mg/L) : Dans la gamme des longueurs d'ondes couvertes dans nos expériences (200-400 nm), $C_{10}H_8$ montre deux systèmes de bandes distinctes avec des intensités très différentes. Le système I, pic à 220 nm, est très fort. Le système II est très faible et atteint un pic à 276 nm. On note également que $C_{10}H_8$ peut contribuer à la bande à 220 nm. Des recherches attestent fortement que le continuum observé dans la gamme des longueurs d'onde de 200-232 nm est dû au naphtalène neutre ($C_{10}H_8$), et dans la gamme des longueurs d'onde de 232-296 nm est, par contre, due à la structure fine de naphtalène. Par conséquent, il y a une seule façon à laquelle c'est possible de procéder à la quantification du $C_{10}H_8$ [164, 165], cela exige uniquement que la bande $C_{10}H_8$ la plus forte soit présente [165, 169].

b) $C_{10}H_8$ (1 mg/L)-tween 80 (1 mL/L) : Le spectre du mélange $C_{10}H_8$ -tween 80 dans l'éthanol à 96% montre deux systèmes de bandes distinctes avec des intensités très différentes. Le système I, pic à 238 nm, est très puissant. Le système II, est très faible et atteint un pic à 276 nm.

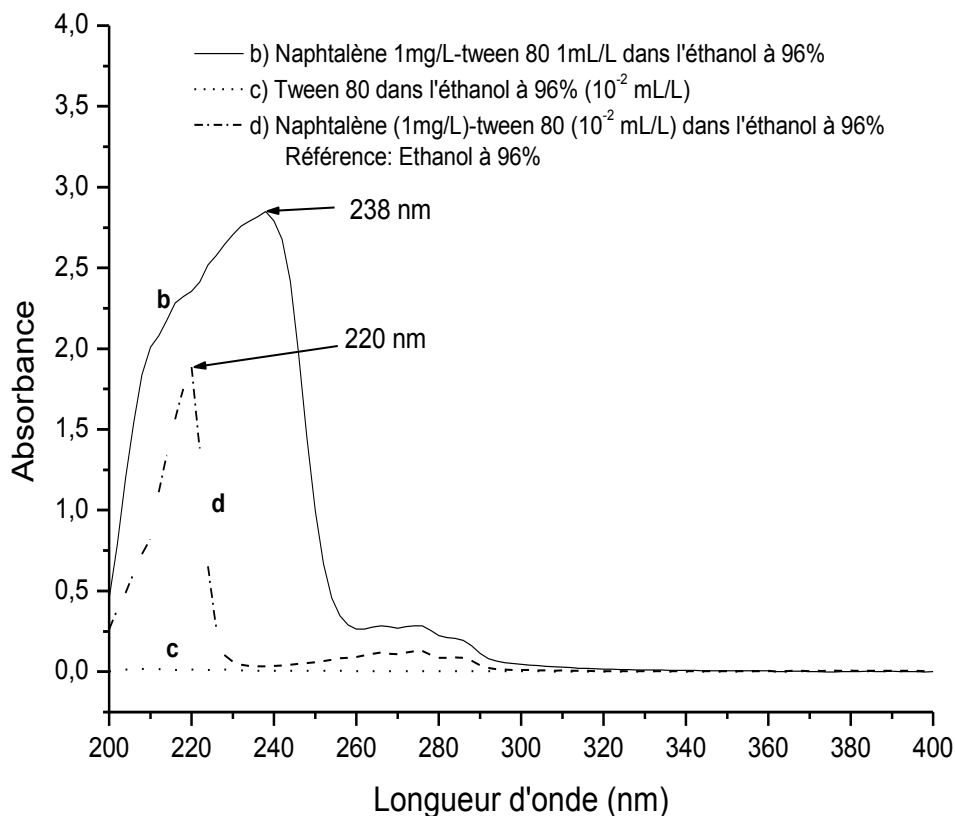


Figure III.15 : Spectre UV de: b) $C_{10}H_8$ (1 mg/L)-tween 80 (1 mL/L), c) tween 80 (10^{-2} mL/L) et d) $C_{10}H_8$ (1 mg/L)-tween 80 (10^{-2} mL/L) dans l'éthanol à 96%.

A partir des résultats obtenus par le balayage UV, on remarque fortement que la bande d'absorption de $C_{10}H_8$ (1 mg/L) est masquée par celle de tween 80 (1 mL/L). De même, aucun effet n'est observé sur la longueur d'onde d'absorption de tween 80 (1 mL/L), 238 nm. La figure III.15 montre qu'avec la diminution de la concentration de tween 80 de 1 mL/L à 10^{-2} mL/L, aucune bande d'absorption n'est observée dans la région UV. Cependant, le balayage UV de la solution $C_{10}H_8$ (1 mg / L)-tween 80 (10^{-2} mL / L) illustre clairement la bande d'absorption de $C_{10}H_8$ à 220 nm, comme le montre la figure III.10. Ces résultats montrent que l'utilisation de faibles concentrations de tween 80 pour la flottation des HAP,

provenant de l'eau de production, n'affectera pas la quantification de ces composés organiques par la spectrométrie d'absorption moléculaire.

III.8. Conclusion

Les résultats des analyses qualitatives (MEB-EDAX et DRX) portées sur la matière en suspension (MES) de l'EPP témoignent de l'existence d'une variété importante de métaux, en particulier les métaux lourds, et d'une forte présence en NaCl. Le spectre IR de la phase organique de l'EPP a montré l'apparition d'une même bande d'absorption vers 795.509 cm^{-1} similaire à celle trouvée pour les spectres IR des HAP, l'anthracène, le phénanthrène et le naphthalène, ce qui atteste de la présence de composés aromatiques polycycliques dans les EPP. Les résultats de l'analyse par la technique d'extraction par sorption sur barreau magnétique (ESBM), portée sur l'EPP, montrent une forte présence en alcane. Quant aux analyses quantitatives, l'analyse par spectrométrie UV-Visible montre une concentration importante en HAP, 3243 mg/L. L'inertie de ces composés, leur faible solubilité dans l'eau et leur fort caractère lipophile entraînent des niveaux d'accumulation très élevés et une persistance dans l'environnement. En outre, les concentrations en Pb^{2+} et en Cr^{6+} , dans la phase aqueuse de l'EPP, obtenues par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) sont, respectivement, de 4.91 mg/L et 0.135 mg/L. Ces concentrations dépassent dangereusement celles requises par la réglementation.

Les spectres UV-Vis du naphthalène dissous dans un mélange du solvant binaire (eau-éthanol) et du Tween 80 ont montré une stabilité dans l'orbitale moléculaire de C_{10}H_8 . L'utilisation d'une petite concentration de Tween 80 s'est révélée être discrète dans la quantification de HAP_{tot} . La quantification des HAP totaux (HAP_{tot}) a été réalisée par spectrométrie ultraviolette visible (UV-Vis) selon la courbe d'étalonnage du naphthalène.

D'après les résultats, il nous est apparu pertinent de traiter ces effluents avant de les évacuer dans le bassin méditerranéen.

Chapitre IV

Traitement par flottation à air induit

IV. Chapitre IV : Traitement par flottation à air induit

IV.1. Partie 1 : Effet du pH sur le processus de flottation et la flottation des HAP en présence de tween 80

IV.1.1. Introduction

La flottation à air induit (FAI) est utilisée dans l'industrie pétrochimique pour les séparations huile-eau [97]. Cette méthode de séparation est généralement précédée par un traitement chimique de l'échantillon afin de déstabiliser les émulsions huile-eau et permettre l'élimination des contaminants cibles [15]. Dans cette partie, le traitement par FAI est appliqué sur une eau de production pétrolière réelle des champs pétroliers d'Algérie. La récupération maximale, par ce procédé, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des EPP fait l'objet de notre recherche. Le paramètre étudié dans cette partie est le pH du milieu. Le volume d'eau récupéré lors de déroulement du procédé a été suivi. Il est bien connu que le pH du milieu joue un rôle important dans le procédé de flottation. En effet, l'affinité des HAP pour la matière en suspension (MES) augmente avec la salinité du milieu et diminue avec son pH (Zhou and Rowland 1997). C'est pourquoi notre étude s'est portée sur une large gamme du pH. Le tween 80 est utilisé en tant que collecteur afin de rendre plus hydrophobes les molécules HAP [104]. Des modèles cinétiques de premier ordre et Higuchi ont été appliqués pour décrire et évaluer la flottation des HAP.

IV.1.2. Effet du pH sur la formation de résidus de flottation

Dans les travaux de recherche menés par Altaher and Alghamdi [171] et Zhang, et al. [172] sur l'élimination de la MES des eaux usées par le procédé de coagulation-floculation, il a été trouvé que l'élimination de cette dernière était faible aux pH acides, et que l'efficacité d'élimination la plus élevée a été trouvée avec un pH élevé. Même sans l'ajout de coagulant, une partie considérable de la MES précipiterait à un pH élevé. En outre, Le pH est un critère important pour la coagulation et l'élimination de la MES. Effectivement, les différents tests de flottation effectués sur un échantillon d'EPP à différents pH, allant de 2 à 11, montrent (Figure IV.1) que la MES présente dans les pulpes et concentrés de flottation est beaucoup plus importante à des pH basiques qu'à des pH acides.

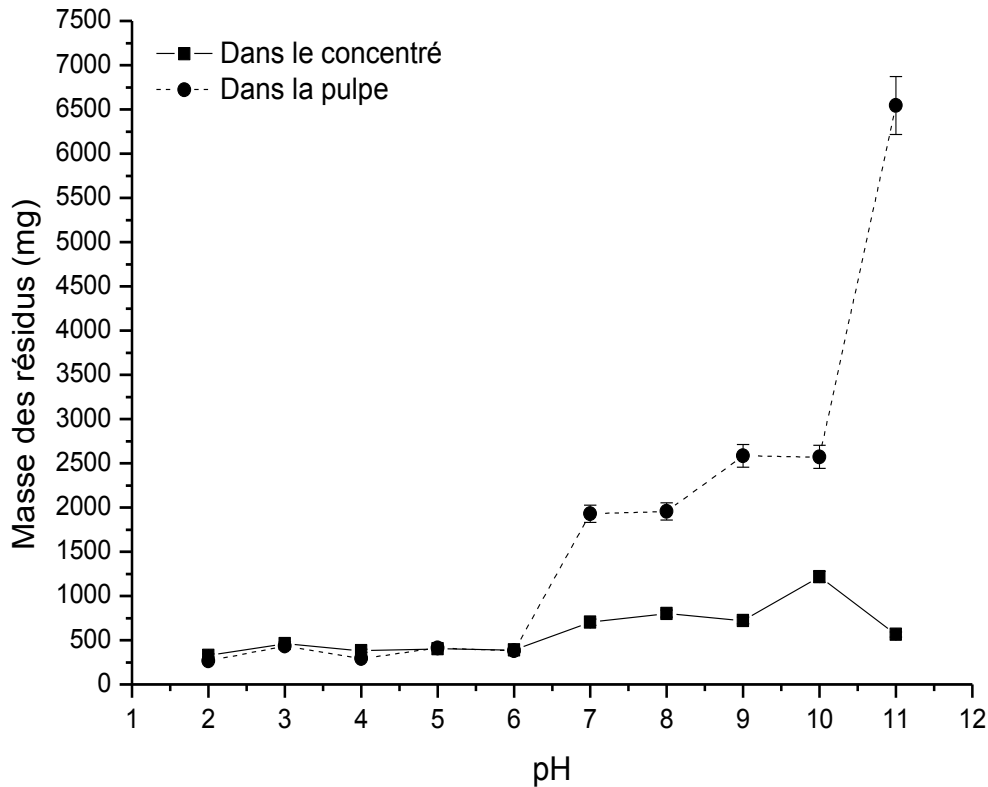


Figure IV.1 : Masse des résidus de flottation en fonction du pH

D'après ces résultats, on peut constater que dans un milieu basique, la MES (riche en minéraux argileux et en métaux caractérisés par MEB couplé à l'EDAX et par DRX) flocule et précipite dans le fond de la cellule de flottation formant ainsi des résidus solides, difficiles à flotter, qui peuvent renfermer probablement d'importantes quantités d'HAP dans ces conditions opératoires.

IV.1.3. Effet du pH sur la flottation des HAP

IV.1.3.1. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR) de la phase organique des concentrés et pulpes de flottation

Les spectres infrarouges des phases organiques des concentrés et des pulpes de flottation des essais à blanc et après ajout du collecteur (Tween 80) à 0.5%, représentés respectivement par les figure IV.2 et figure IV.3, montrent l'apparition d'une même bande d'absorption étroite vers 795.509 cm^{-1} caractéristique des dérivés HAP [157] et de même importance. L'intensité de la bande d'absorption de la phase organique de la pulpe après ajout de tween 80 (Figure IV.3) est moins importante que l'intensité de la bande d'absorption

de la phase organique de la pulpe de l'essai à blanc, sans ajout de tween 80 (Figure IV.2). Ceci explique fortement l'affinité des HAP vis-à-vis du tween 80.

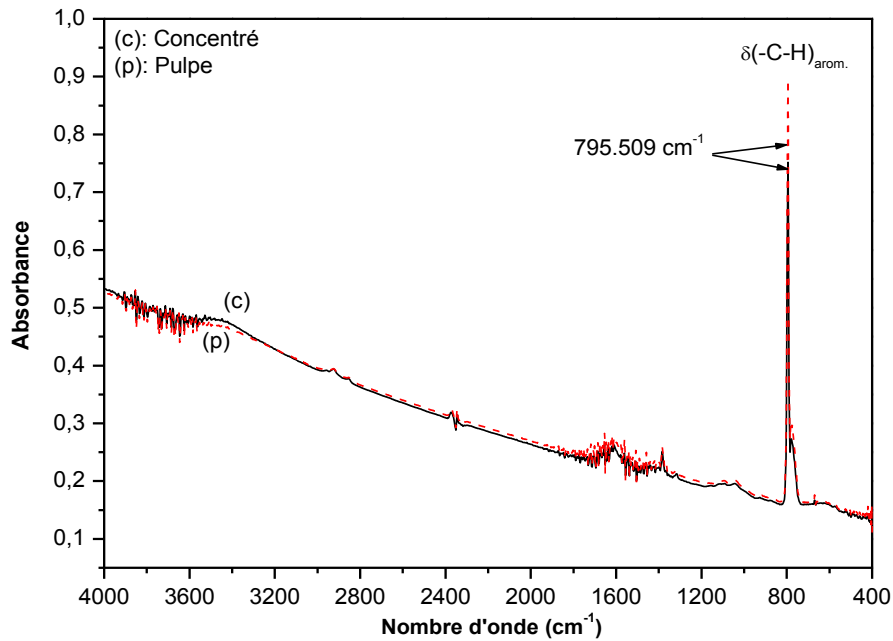


Figure IV.2 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl₄ du concentré et de la pulpe de flottation sans ajout de Tween 80 et sans ajustement du pH.

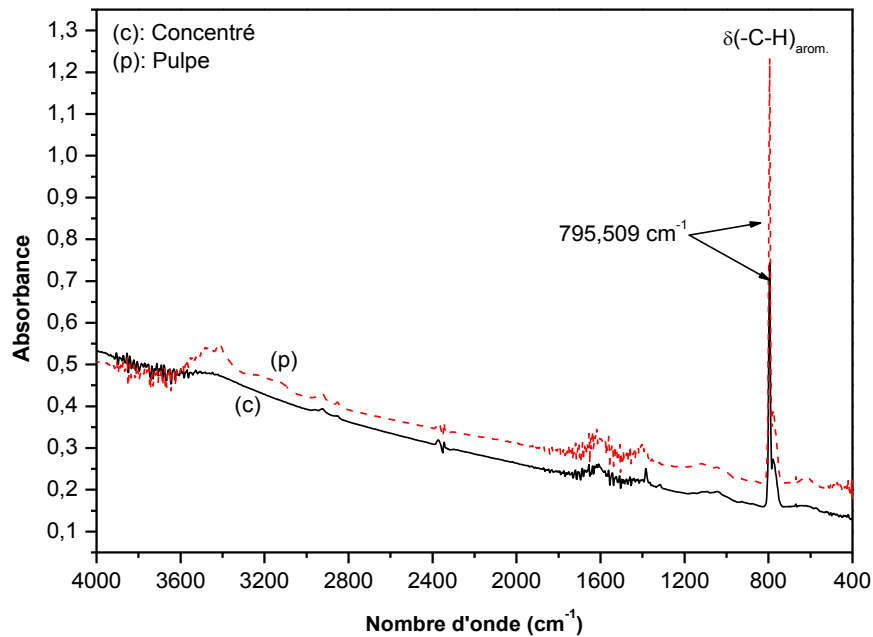


Figure IV.3 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl₄ du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de tween 80 et sans ajustement du pH.

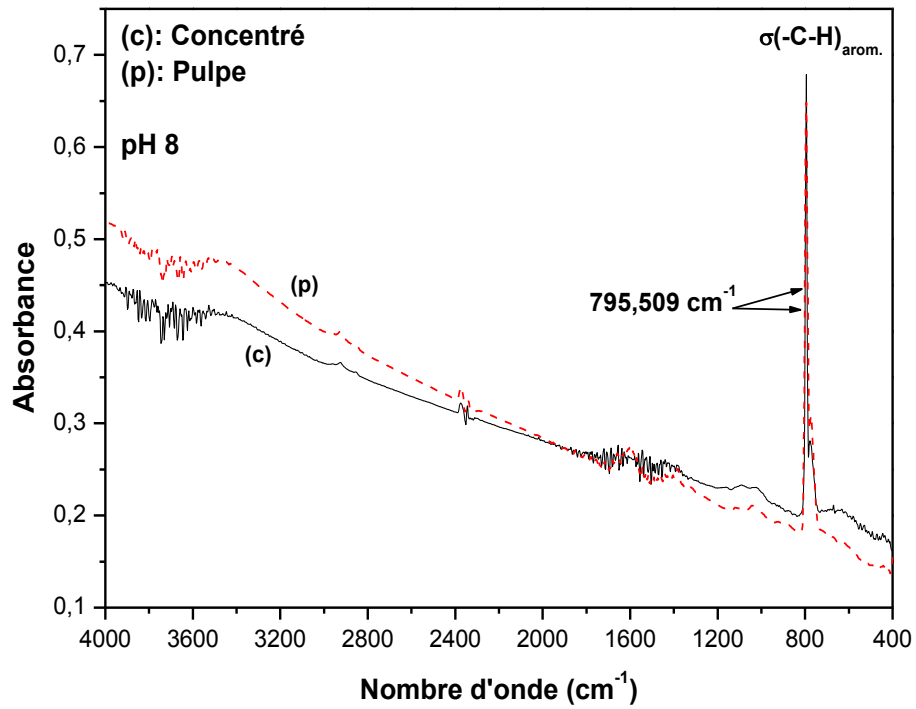


Figure IV.4 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl₄ du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de Tween 80 à 0.5% et à pH 8.

On remarque aussi que malgré l'écart existant entre la valeur du pH de l'EPP prélevée initialement du réservoir qui varie de 5.13 à 6.78 (Figure III.8) et celle du pH de l'essai de flottation fixé à 8 (Figure IV.4), on obtient pratiquement le même spectre infrarouge dont les intensités de la bande de déformation à 795.509 cm⁻¹ sont proches.

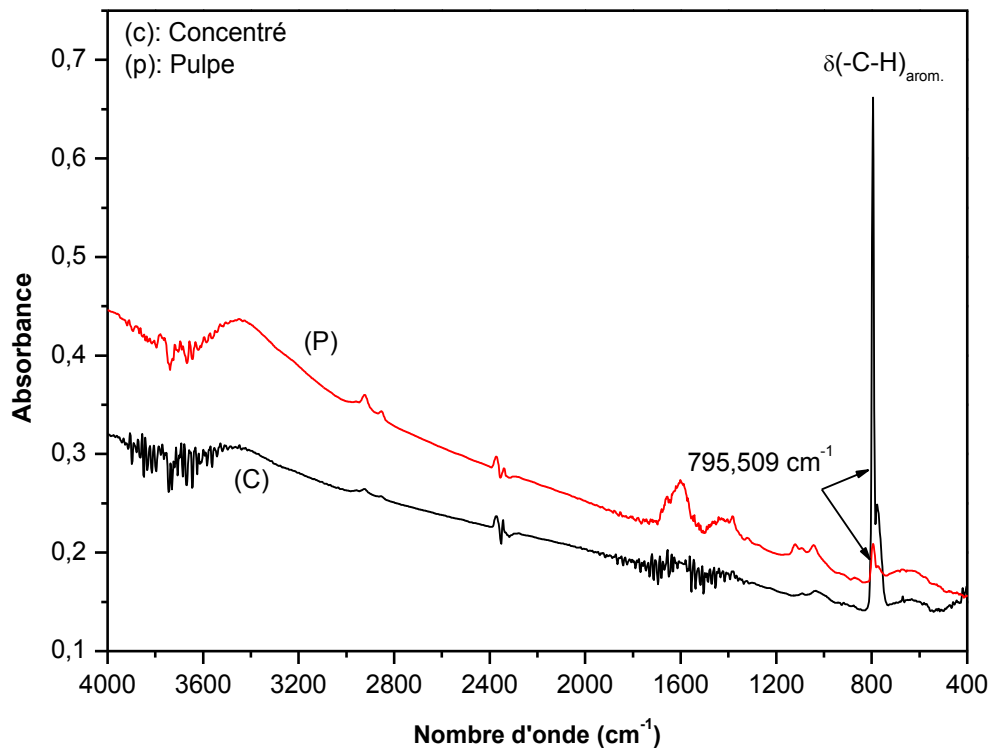


Figure IV.5 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl_4 du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de Tween 80 à 0.5% et à pH 2.

Sinon, on constate qu'aux essais de flottation à pH 2 (Figure IV.5) et à pH 11 (Figure IV.6), l'intensité de cette bande de déformation, 795.509 cm^{-1} est nettement plus importante pour la phase organique des concentrés que pour celle des pulpes et que dans les deux cas (Figure IV.5 et Figure IV.6), l'intensité des phases organiques des pulpes sont pratiquement proches.

Effectivement, les HAP n'ont pas le même comportement dans tous les différents milieux du pH, leur affinité pour la MES est proportionnelle à la valeur du pH. Plus le milieu est basique plus ces molécules aromatiques s'adsorbent plus facilement aux particules solides. Ceci dit, plus le pH du milieu est basique plus les résidus de flottation referment les HAP et moindres est leurs présence dans les pulpes de flottation.

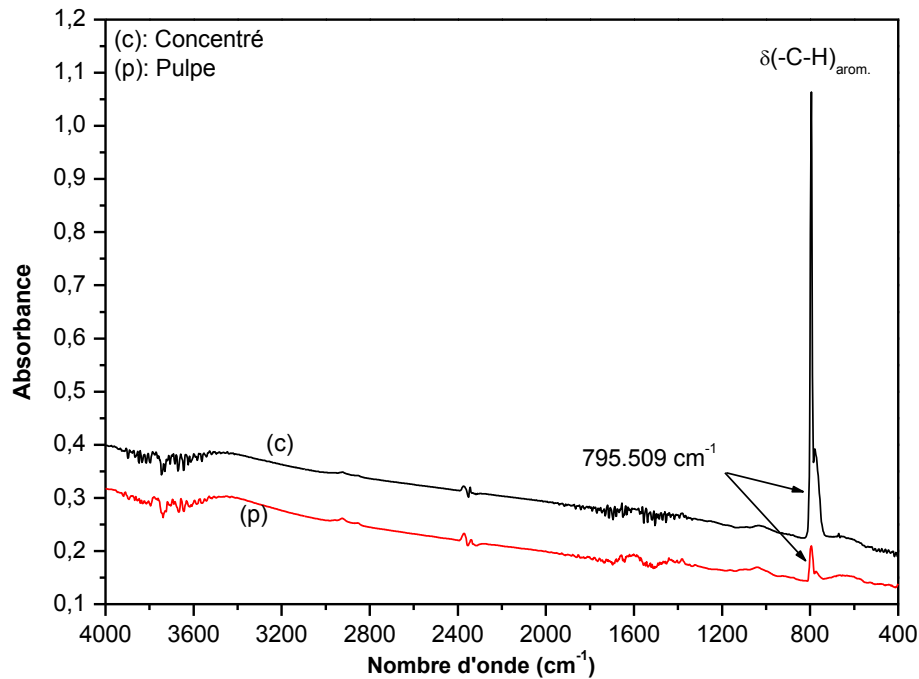


Figure IV.6 : Spectre IR de la phase organique dans le CCl₄ du concentré et de la pulpe de flottation avec ajout de Tween 80 à 0.5% et à pH 11.

IV.1.3.2. Rendement d'épuration et teneur des HAP_{tot}

IV.1.3.2.1. Dans le concentré et la pulpe de flottation

a) Par spectrométrie IR

L'importante masse de résidus de flottation formée à pH très basique (pH 11) (Figure IV.1) explique fortement l'important rendement d'épuration des HAP_{tot} enregistré à ce pH, estimé à 94.09% (Figure IV.7) et leur faible teneur dans la pulpe de flottation (5.9%), en outre, on remarque une teneur de 100 % en HAP_{tot} dans le concentré de flottation (Figure IV.8).

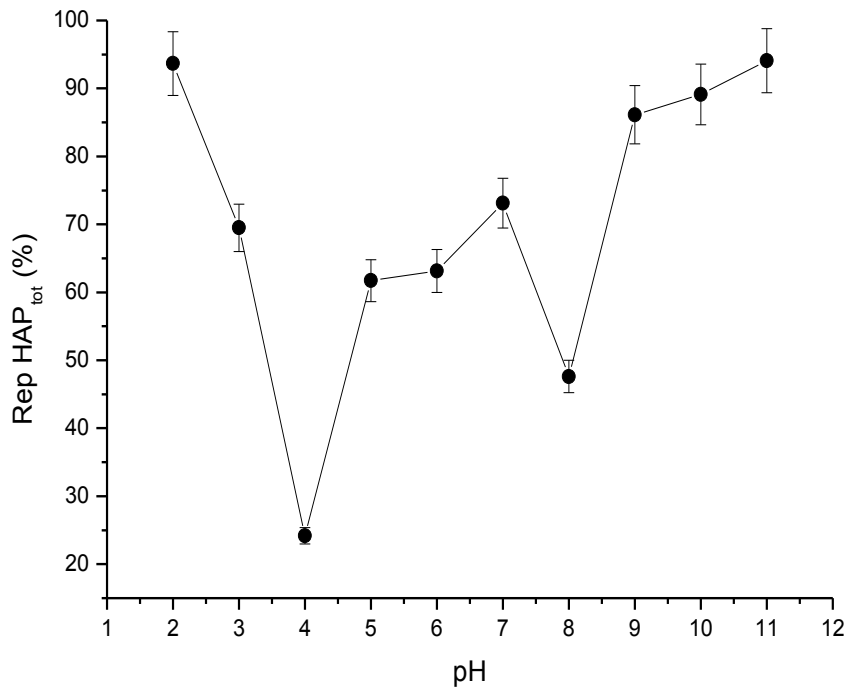


Figure IV.7 : Rendement d'épuration des HAP en fonction du pH

Ceci est dû en particulier à l'excès de charge négative induite d'une part par une forte concentration en ions OH^- et d'autre part par la déprotonation des noyaux aromatiques des HAP, qui provoque la formation de noyaux aromatiques chargés négativement et dont la charge est délocalisée le long des cycles aromatiques. De ce fait, la charge négative superficielle de la MES a tendance à faire précipiter encore plus les cations métalliques et les minéraux qui sédimentent davantage et adsorbent beaucoup plus la matière organique.

Cependant, la forte présence en minéraux dans les EPP entraîne probablement une forte compétition d'adsorption sur la MES entre les HAP et les minéraux aux pH basiques, ce qui explique la forte teneur en HAP_{tot} dans les concentré basiques.

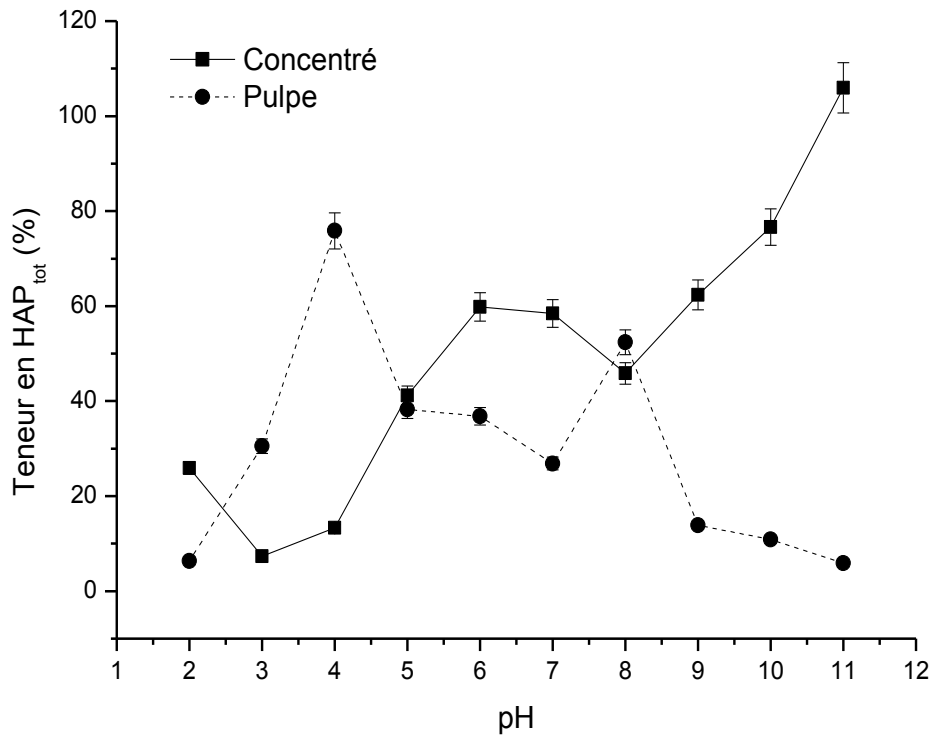


Figure IV.8 : Teneur en HAP_{tot} en fonction du pH

Par contre, à pH très acide (pH 2), la masse des résidus est plutôt la même dans le concentré et la pulpe de flottation, mais à des quantités remarquablement inférieures à celles obtenues à pH 11 (Figure IV.1). Le rendement d'épuration enregistré à ce pH acide est de 93.67%. La teneur en HAP_{tot} dans la pulpe est de 6.33% tandis qu'elle est plus élevée dans le concentré et est de l'ordre de 25.9%. Ceci nous permet de conclure que la flottation des HAP_{tot} est très efficace aussi dans le milieu très acide, pH 2, en raison de l'état moléculaire des HAP qui sont plus hydrophobes et présentent plus d'affinité vis-à-vis du tween 80 (collecteur).

Le pH critique de flottation des HAP pour lequel le rendement d'épuration est optimisé est le pH 11. Néanmoins, le rendement d'épuration à pH 2 est également très élevé et non négligeable comparé à celui obtenu à pH très basique. De plus, le processus de flottation à pH fortement acide ne conduit pas à la formation de résidus solides. En revanche, à pH fortement basique (pH 11), on remarque que malgré une efficacité d'élimination maximale (94,09%) des PAH_{tot} dans la pulpe, ce milieu basique crée une compétition entre le processus de flottation et le mécanisme de coagulation-floculation, ce qui génère des quantités substantielles de boues chargées de polluants organiques et inorganiques,

conduisant à la formation de matrices qui sont encore plus dangereuse que le milieu aqueux, en particulier dans le milieu marin. La variation des teneurs des HAP_{tot} dans les pulpes est en corrélation avec celles des teneurs dans les concentrés (Figure IV.8). Lorsque la teneur croit et est maximale dans le concentré, elle diminue et est minimale dans la pulpe.

b) Par spectrométrie UV-Visible

Les figures IV.9 et IV.10 montrent le rendement d'épuration des HAP_{tot} et leur teneur dans le concentré et la pulpe en fonction du pH. Ces résultats ont été obtenus par spectrométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 220 nm.

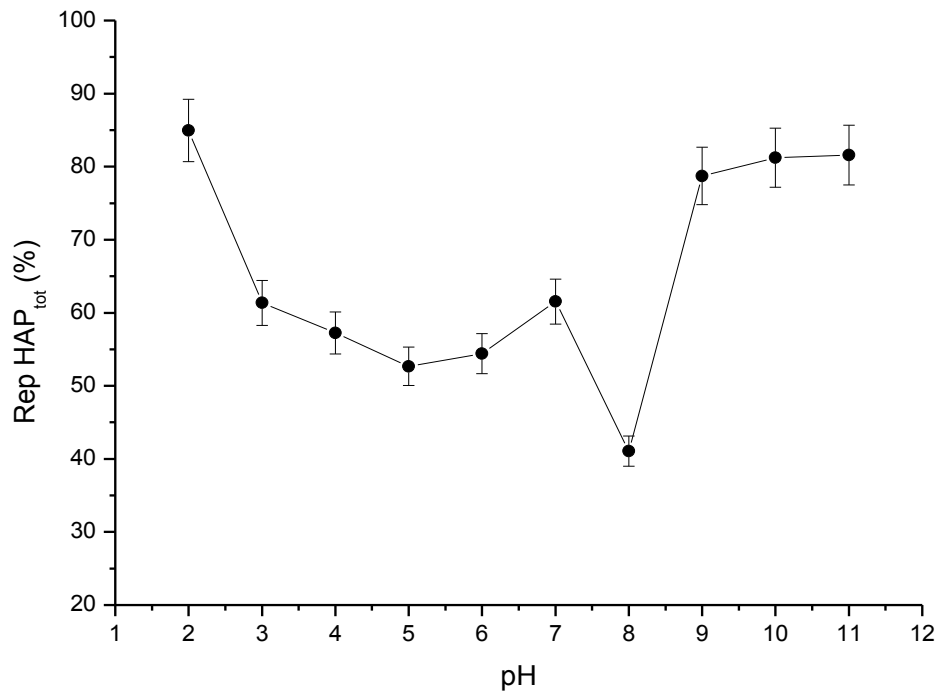


Figure IV.9 : Rendement d'épuration des HAP_{tot} en fonction du pH (par spectrométrie UV-Visible)

. A pH très acide (pH 2) le rendement d'épuration des HAP_{tot} est estimé à 84.95 % tandis que leurs teneurs dans les concentrés et pulpes sont estimées, respectivement, à 69.14 et 15.05%. En parallèle, à pH très basique (pH 11), le rendement d'épuration des HAP_{tot} est estimé à 81.59% tandis que leurs teneurs dans les concentrés et pulpes sont estimées, respectivement, à 79.64 et 18.41%.

On remarque une similitude quant à l'aspect des tracés des figures IV.7 et IV.8, et des figures IV.9 et IV.10, entre les deux techniques spectrométriques d'analyse (IR et UV-Visible). Par contre, une différence symétrique entre les deux valeurs de chaque pH obtenues par les deux techniques spectrométriques est enregistrée.

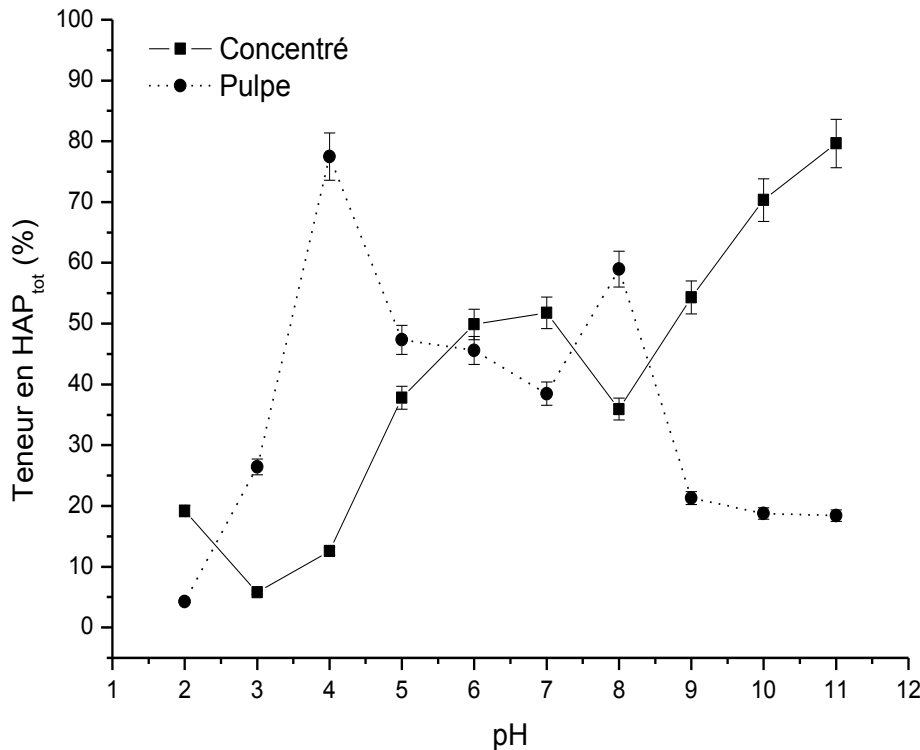


Figure IV.10 : Teneur en HAP_{tot} en fonction du pH (par spectrométrie UV-Visible)

IV.1.3.2.2. Dans les résidus de flottation

, les résultats de la figure IV.11 montrent une importante présence d'HAP dans les résidus de flottation aux pH basiques, allant de 7 à 11. Cette présence est marquée beaucoup plus dans les résidus de flottation des pulpes que dans les résidus de flottation des concentrés. Par contre, aux pH acides allant de 2 à 6, les concentrations des HAP sont pratiquement les mêmes dans les résidus de flottation des pulpes et des concentrés. En effet, ces résultats sont en corrélation avec ceux illustrés par la figure IV.1. Comme expliqué auparavant, à des pH basiques, le processus de coagulation-floculation est favorisé et est en compétition avec le procédé de flottation. Du coup, plus le pH du milieu augmente, plus la formation des résidus de flottation est favorisée. Ainsi, ces HAP qui ont tendance à s'adsorber sur la MES à

des pH basiques [173] précipitent avec les résidus de flottation, ce qui confirme leur forte présence dans ces derniers.

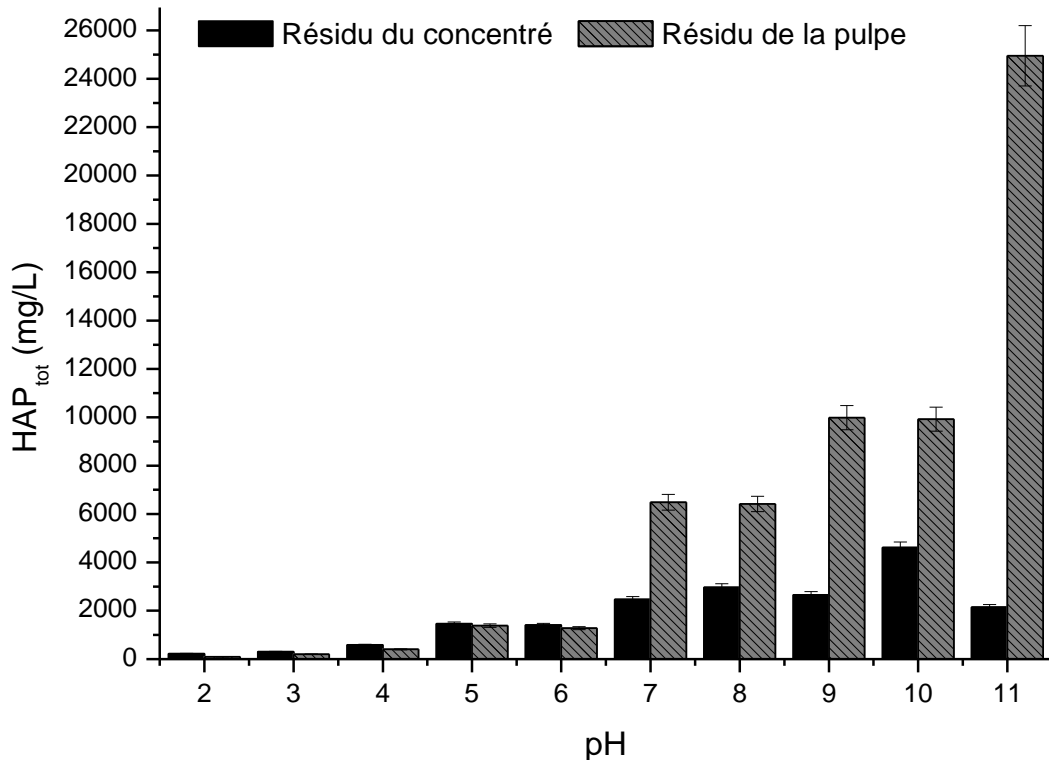


Figure IV.11 : Concentration des HAP_{tot} dans les résidus de flottation (dissous dans 1L d'eau distillée, pH 2) en fonction du pH (par spectrométrie UV-Visible)

IV.1.4. Effet du pH sur le volume d'eau récupéré

La récupération des HAP par flottation est liée à la récupération de l'eau. Alors que la tâche principale est de collecter les particules solides, les bulles d'air transportent également l'eau. Moyo, et al. [174] ont rapporté que la quantité d'eau entraînée dépend de la taille des bulles d'air. On sait que les grandes bulles ont une vitesse de montée élevée, de sorte que le temps de résidence dans la cellule de flottation est plus court [121, 137]. Les résultats de la figure IV.12 montrent que la quantité d'eau transportée de la pulpe au concentré est proportionnelle au pH de l'eau de production.

L'injection d'air dans la cellule de flottation sous agitation continue produit automatiquement des bulles d'air. Durant la croissance de la bulle d'air, les molécules d'eau entourant les bulles d'air se dissocient en ions hydronium H_3O^+ et ions hydroxyde OH^- . A pH

acide, les ions hydronium H_3O^+ sont repoussés des parois des bulles d'air, chargées aussi positivement, se regroupant à l'intérieur de la bulle d'air. Tandis que les ions hydroxyde OH^- se regroupent à la surface de la bulle d'air, les gouttelettes d'eau sont alors chargées négativement.

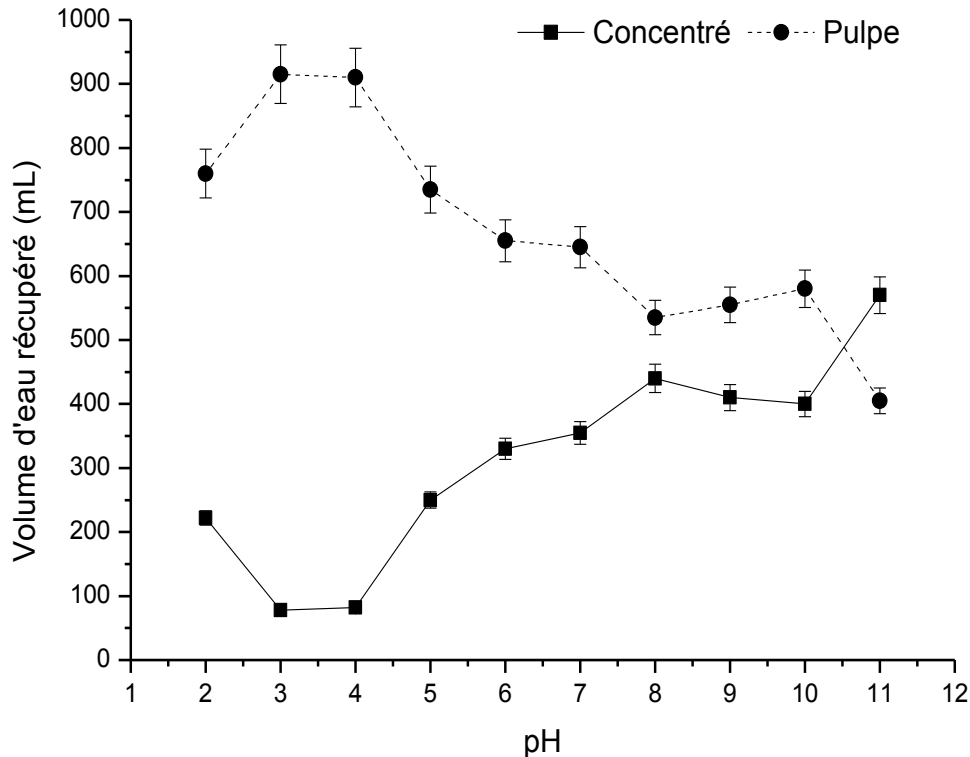
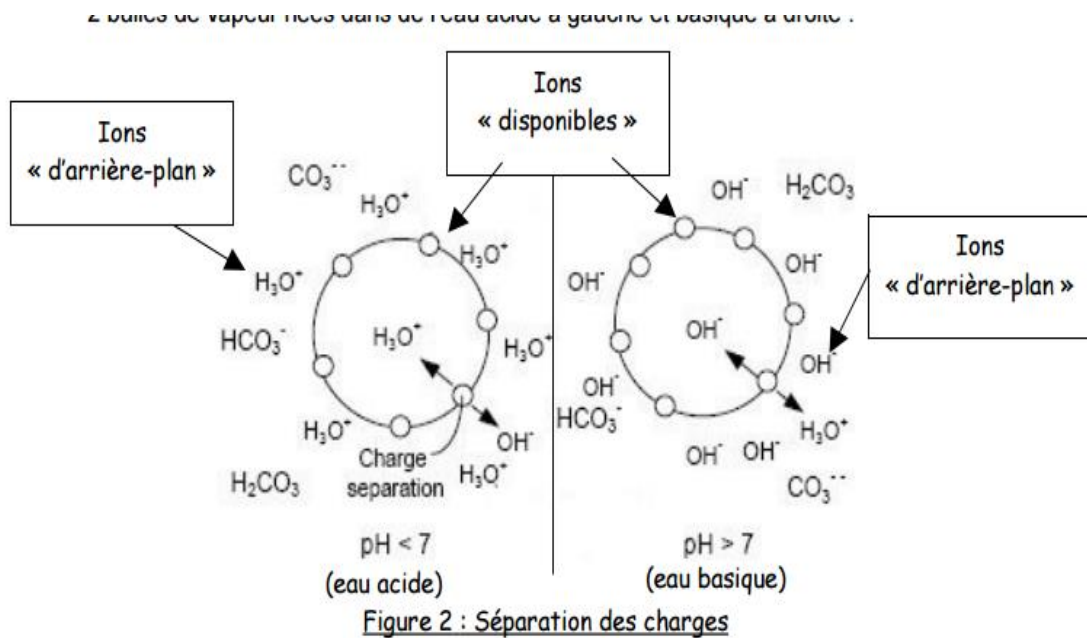


Figure IV.12 : Volume d'eau récupéré en fonction du pH

Contrairement, à pH basique, les ions hydroxydes OH^- sont repoussés des parois des bulles d'air, chargées aussi négativement, se regroupant à l'intérieur de la bulle d'air. Tandis que les ions hydronium H_3O^+ se regroupent à la surface de la bulle d'air, les gouttelettes d'eau sont alors chargées positivement (Figure IV.13).

La séparation des charges est causée par les phénomènes d'attraction-répulsion des molécules constituant les parois des bulles d'air. La charge de cette paroi étant fonction du pH de l'eau de production. La présence naturelle de quantités importantes de sel (NaCl) dans l'eau de production à pH acide conduit à la combinaison des ions Na^+ avec les ions hydroxyde OH^- des parois des bulles d'air empêchant ainsi leur coalescence, ce qui maintient leur diamètre constant durant le processus de flottation. En outre, les bulles d'air à

petit diamètre ont une petite vitesse de montée et un long temps de résidence dans la cellule de flottation, ce qui explique les petits volumes d'eau récupérés dans ces conditions opératoires. Tandis qu'à des pH basiques, le phénomène de coalescence omniprésent conduit à la formation de grosses bulles d'air à grande vitesse de montée, ce qui traduit les grands volumes d'eau récupérés.



(Les ions disponibles sont ceux qui forment les parois des bulles de vapeur)

Figure IV.13 : Séparation des charges

IV.1.5. Etude cinétique de la flottation des HAP_{tot} à pH 2

La figure IV.14 présente la variation de la concentration des HAP_{tot}; prélevés à partir de l'écume, en fonction du temps de flottation à pH 2 et à une concentration teste de tween 80 (0,5%). On observe que la concentration des HAP_{tot} augmente avec le temps de flottation, et atteint une asymptote. On peut noter que l'augmentation de la concentration des HAP_{tot} est marginale si le temps de flottation est prolongé au-delà de 20 min. Par conséquent, 20 min peuvent être considérées comme le temps de flottation optimal des HAP_{tot} auquel la concentration maximale atteinte était d'environ 9,7 mg/L. La quasi-constance de la concentration des HAP_{tot} indique que le processus de séparation par flottation est purement régi par l'adhérence des molécules des HAP_{tot} aux bulles d'air et à l'interaction entre les

molécules des HAP_{tot} et celles de tween 80. Les molécules de tween 80 forment donc des micelles.

Les collecteurs non ioniques libèrent les molécules des HAP_{tot} piégées dans la matière organique (MO) en réduisant la tension de surface entre les interfaces solide-liquide (MO-HAP-eau). Par conséquent, ces molécules des HAP_{tot} qui sont, soit piégées dans les micelles de tween 80 ou libres s'attachent aux bulles d'air et remontent à la surface de la pulpe.

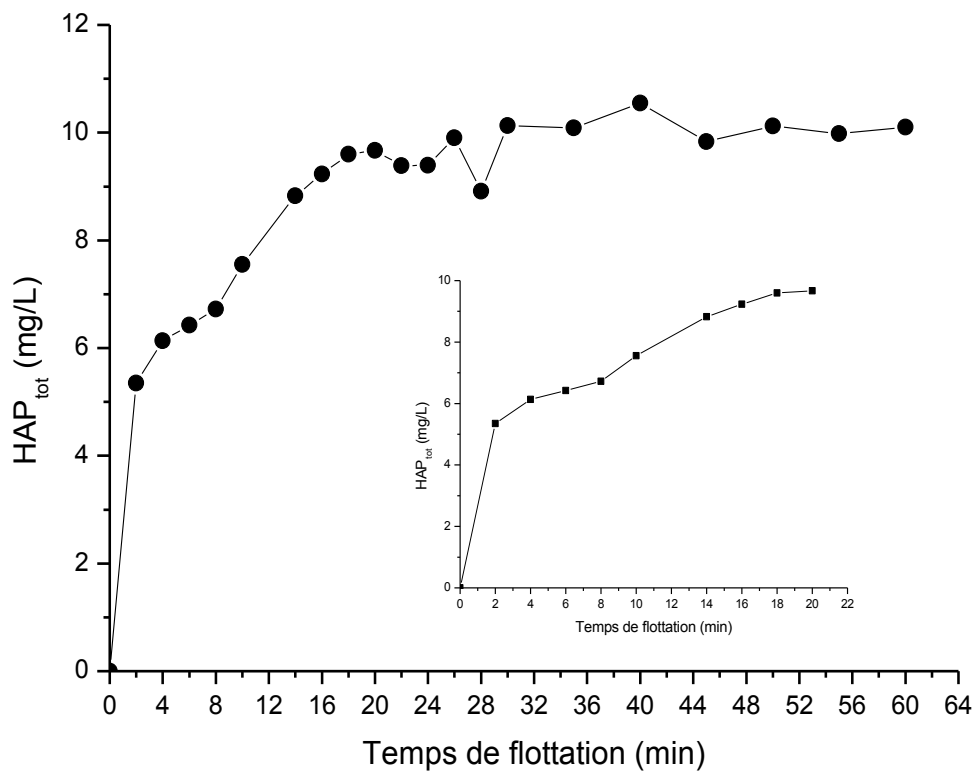


Figure IV.14 : Cinétique de flottation des HAP_{tot} à pH 2

Comme mentionné précédemment, deux modèles ont été proposés pour étudier la cinétique de flottation des molécules des HAP: la cinétique de premier ordre et le modèle Higuchi. Selon l'équation de la cinétique de premier ordre, le tracé de $\ln \frac{C_t}{C_f}$ en fonction du temps (t) devrait aboutir à une ligne droite. Les valeurs de $\ln \frac{C_t}{C_f}$ ont été tracées en fonction du temps et en effet, on observe que les variations sont linéaires avec un coefficient de corrélation élevé $R^2=0.971$ (Figure IV.15-a). De même, selon l'équation du modèle Higuchi,

le tracé de $\frac{C_t}{C_f}$ en fonction de $t^{0.5}$ qui devrait aussi donner une ligne droite étaient aussi linéaires avec un coefficient de corrélation très élevé $R^2 = 0.986$ (Figure IV.15-b). Ceci atteste que la cinétique de flottation des HAP répond beaucoup plus au modèle Higuchi qu'à la cinétique de premier ordre.

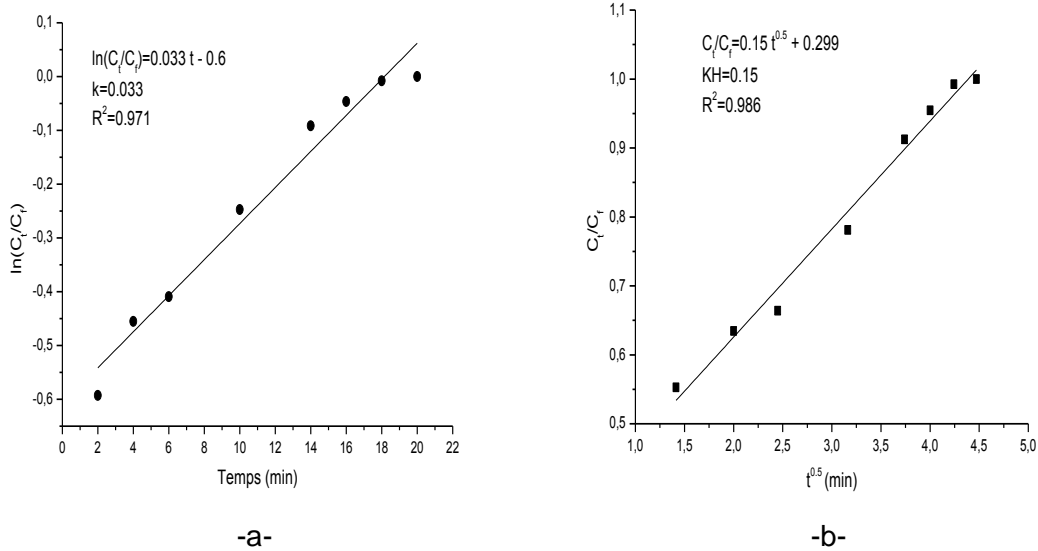


Figure IV.15 : a) Cinétique d'ordre 1 et b) Modèle Higuchi décrivant la flottation des HAP_{tot} à pH 2.

IV.1.6. Conclusion

Le procédé de flottation à air induit (FAI) a été appliqué sur un effluent des champs pétroliers réel pour éliminer au maximum la présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). L'identification et la quantification des HAP sont faites par les deux techniques d'analyse spectroscopies infrarouge (IR) et UV-Visible à 220 nm.

D'après les résultats de test de FAI, sur un échantillon EPP, obtenus sur une large gamme de pH, il s'est avéré qu'à des pH basiques, d'importantes quantités de résidus solides se forment contrairement aux pH acides. Les spectres IR des phases organiques des concentrés et des pulpes de flottation ont montré l'apparition d'une même bande d'absorption vers 795.509 cm^{-1} similaire à celle trouvée pour les spectres IR des HAP. Cependant, la récupération des HAP atteint son maximal aux milieux extrêmement acide (pH 2) et extrêmement basique (pH 11). Le rendement d'épuration d'HAP_{tot} maximale obtenu à pH 2 et à pH 11, par spectrométrie IR est, respectivement, de 93.67 % et de 94.09 %. Quant à leurs teneurs respectives, elles sont de 6.33 % dans la pulpe et 25.9 % dans le concentré,

et de 5.9 % dans la pulpe et 100 % dans le concentré. On a constaté une probable compétition entre les HAP et les minéraux à s'adsorber sur la MES aux pH basiques. Quant au rendement d'épuration des HAP_{tot} maximale et leurs teneurs obtenus à pH 2 et à pH 11, par spectrométrie UV-Visible, on a constaté que les HAP qui absorbent dans le domaine IR n'absorbent pas tous dans le domaine UV-Visible. Le rendement d'épuration des HAP_{tot} est de 84.95% et 81.59%, respectivement. Leurs teneurs sont, respectivement, de 69.14% et 15.05%, et de 79.64% et 18.41%. Ces valeurs obtenues par spectrométrie UV-Visible montrent que l'écart n'est pas aussi important pour l'interprétation des résultats. Comme constaté auparavant, les résidus formés à pH basique renferment d'importantes quantités d'HAP. En outre, le milieu acide ne favorise pas la formation de résidus, le pH critique pour la flottation des HAP est le pH 2. Le pH joue aussi un rôle important dans la récupération de l'eau. La valeur du pH est proportionnelle au volume d'eau récupéré. La cinétique de flottation des HAP, à pH 2, obéit au modèle Higuchi.

IV.2. Partie 2 : Effet de l'étape de conditionnement et de chacun de tween 80 et d'éthanol sur la flottation des HAP

IV.2.1. Introduction

Le conditionnement des particules solides est un aspect important du procédé de flottation, il fournit l'environnement dans lequel les molécules de réactif s'attachent aux particules solides, modifiant ainsi leurs propriétés de surface [175]. Le temps de conditionnement est le temps de contact et de mélange entre les HAP et les réactifs de flottation. Comme une augmentation du temps de conditionnement peut généralement améliorer et favoriser le processus de flottation, l'effet du temps de conditionnement sur la flottation des HAP_{tot} est déterminé. La vitesse d'agitation est choisie à 750 tr/min, car à cette vitesse on a observé que la majorité des particules sont maintenues en suspension sans trop perturber l'interface pulpe-mousse. Le rendement pour cette étape de flottation a été obtenu par spectrométrie IR et UV-Visible, quant au reste des résultats, seule la spectrométrie UV-Visible a été utilisée.

L'effet de tween 80 sur la cinétique de flottation des HAP pendant l'étape de conditionnement a été étudiée. Quant à l'éthanol, on l'a utilisé, en tant que moussant, dans le but de réduire la taille des bulles d'air et d'augmenter ainsi leurs surfaces spécifiques pour plus de récupération de molécules HAP [104]. Ce paramètre, moussant, joue un rôle important dans la viabilité cinétique du procédé de flottation [176]. Le modèle cinétique de premier ordre et le modèle Higuchi ont été appliqués pour décrire et évaluer la flottation des HAP.

IV.2.2. Effet de l'étape de conditionnement sur la flottation des HAP

La figure IV.16 montre que l'étape de conditionnement avant l'injection d'air dans la cellule de flottation et principalement après l'ajout de tween 80 (collecteur), à une concentration d'essai de 0,5%, agit directement sur le processus de flottation. A 10 min de conditionnement de la pulpe, aucune flottation des HAP_{tot} n'a été observée. Il se pourrait que 10 minutes ne soient pas suffisantes pour la formation d'agrégats de HAP-tween 80, ou que des agrégats de HAP-tween 80 se soient formés mais ne se soient pas attachés aux bulles d'air. L'augmentation du temps de conditionnement de 10 à 20 ou même 30 min avait provoqué une augmentation mesurable de la récupération des HAP_{tot}.

La distribution uniforme des molécules de tween 80 dans la pulpe, avant l'introduction des bulles d'air, et leur adsorption à la surface des molécules de HAP_{tot} est favorisée avec un conditionnement croissant - à 20 et 30 min une récupération des HAP_{tot} de 31,8% et 93,67% (par spectrométrie IR), et de 26.39% et 85.95% (par spectrométrie UV-Visible) a été calculée (respectivement), comme décrit précédemment. Ces résultats montrent que le temps nécessaire pour l'adsorption des molécules de tween 80 sur les surfaces des HAP et à leur hydrophobisation pendant l'étape de conditionnement devait être d'environ 30 min. Des temps de conditionnement plus longs étaient généralement plus efficaces, car les molécules des HAP ont plus de possibilités de contact avec les molécules de tween 80 et les bulles d'air.

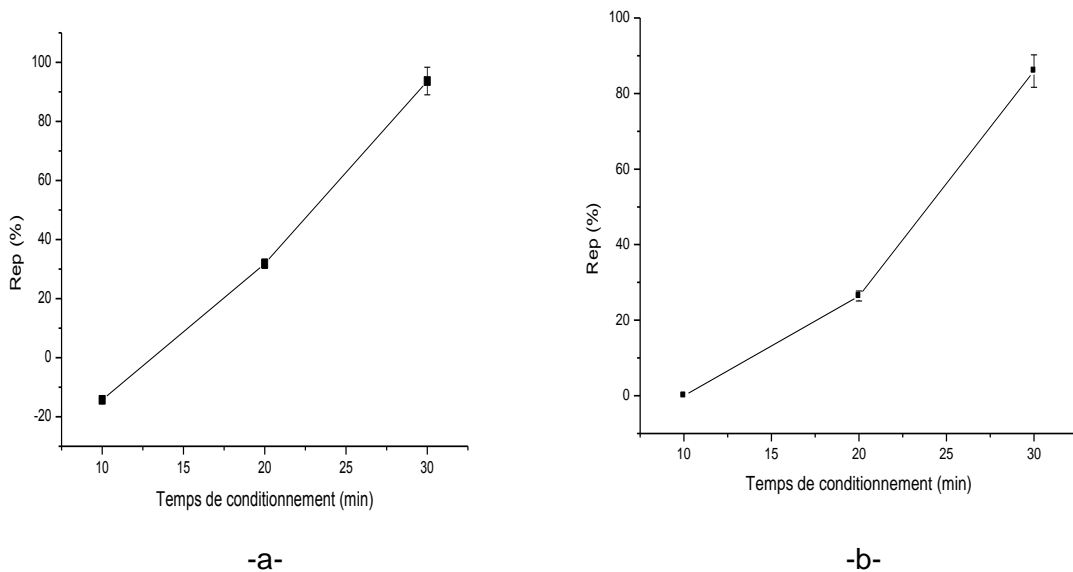


Figure IV.16 : Rendement d'épuration des HAP_{tot} en fonction du temps de conditionnement
a) par spectrométrie IR
b) par spectrométrie UV-Visible

Wang, Shammass, Selke and Aulenbach [88] et Firouzi, et al. [177] ont rapporté que le diamètre typique des bulles d'air induites est approximativement compris entre 100 et 1000 μm . Cela implique que la FAI a une plus grande vitesse de montée des bulles. La grande vitesse de montée des bulles d'air pourrait toutefois avoir un effet négatif sur la récupération des HAP. En effet, les bulles d'air à grande vitesse de montée peuvent d'une part redisperser les agrégats de HAP-tween 80 et augmenter le temps de contact entre les agrégats de HAP-tween 80 et les bulles d'air du fait de l'augmentation du temps d'induction, d'une autre part.

IV.2.3. Effet du temps de conditionnement sur le volume d'eau récupéré

La figure IV.17 montre que le volume d'eau récupéré diminue à mesure que le temps de conditionnement augmente. Ceci indique que le temps de conditionnement affecte de façon considérable la taille des bulles d'air. Effectivement, pour diminuer les diamètres des bulles d'air et améliorer la récupération des HAP, les chercheurs ont opté pour l'ajout d'un moussant et/ou d'un sel inorganique [143, 177].

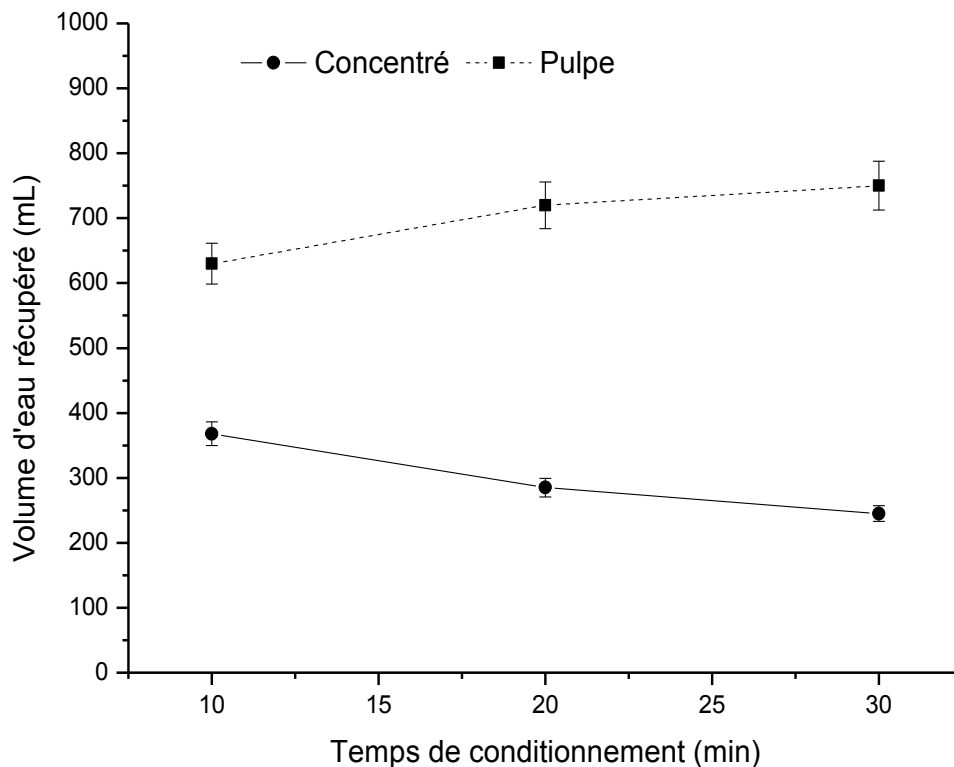


Figure IV.17 : Volume d'eau récupéré en fonction du temps de conditionnement

Dans ces tests de flottation, la présence naturelle de NaCl à concentration considérable, 1673,1 mg/L (Tableau III.2), remet probablement en question le diamètre des bulles produites par la machine de FAI. Des études menées par plusieurs chercheurs ont démontré que certains sels affectent la tension de surface des bulles d'air et inhibent leur coalescence au-dessus d'une certaine concentration [143, 177]. Xu, Nakajima, Ichikawa, Nakamura, Roy, Okadome and Shiina [143] ont rapporté qu'en présence de NaCl, la tension de surface des bulles d'air diminuait ce qui conduit à une diminution de leur taille, donc à une faible récupération d'eau.

IV.2.4. Effet du tween 80 sur la cinétique de flottation des HAP pendant l'étape de conditionnement

La flottation dépend des caractéristiques de surface de la particule; son efficacité globale est grandement accrue lorsque des réactifs chimiques sont utilisés. Le tween 80 a été utilisé dans cette étude, en tant que collecteur, à la concentration d'essai de 0.5%. La principale raison de l'utilisation du tween 80 est sa capacité à améliorer la solubilité des composés organiques hydrophobes en les répartissant dans les noyaux hydrophobes des micelles de tween 80 [175]. Un ensemble de tests de flottation a été établi pour étudier le rôle du tween 80 sur la cinétique de flottation des HAP au cours de l'étape de conditionnement de l'eau de production.

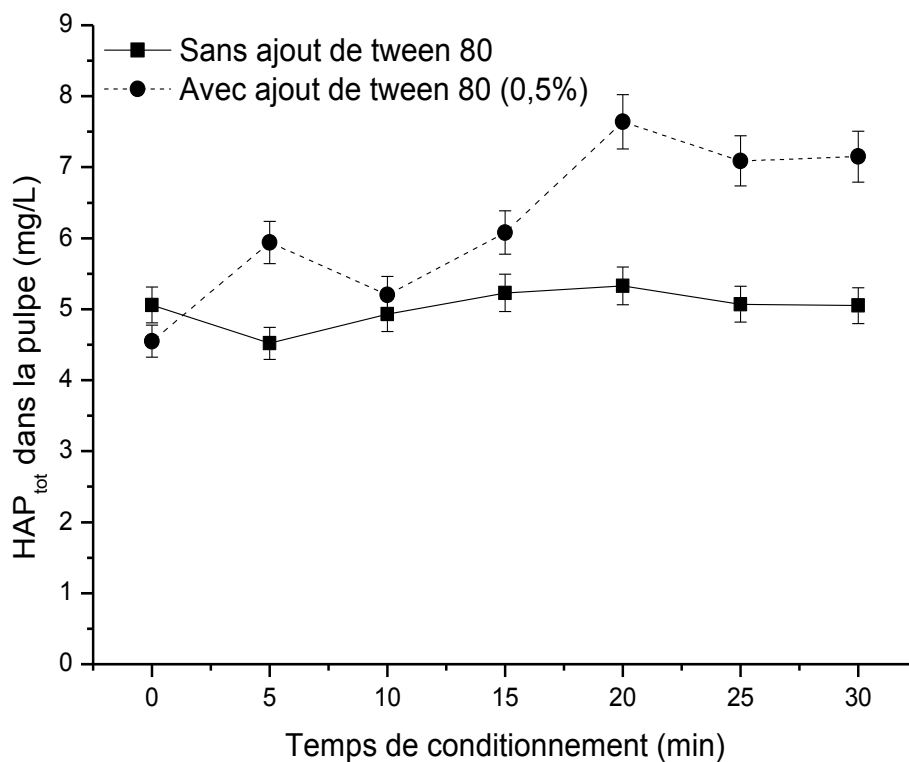


Figure IV.18 : Effet du tween 80 sur la cinétique de flottation des HAP en fonction du temps de conditionnement

Cependant, toute émulsion doit d'abord être déstabilisée et les gouttelettes d'huile produites avant que le processus de flottation n'ait lieu. La déstabilisation de l'émulsion est provoquée par l'ajout de Tween 80 [118]. Les données (Figure IV.18) montrent que l'ajout de Tween 80 affecte la cinétique de flottation des molécules des HAP_{tot} pendant l'étape de conditionnement bien avant que les bulles d'air ne soient introduites [175]. En l'absence de

Tween 80, la quantification des HAP_{tot} dans les échantillons prélevés à la surface de la pulpe n'a pas montré de différence dans les concentrations des HAP_{tot} avec le temps (Figure IV.18). Effectivement, l'huile lourde a une densité proche de celle de l'eau et tend à former une émulsion stable [2]. De plus, en raison de la complexité de la composition de l'eau de production (Tableaux III.1 et 2), il est fort probable que les molécules des HAP, piégées par la matière organique ou à l'état libre dans l'eau de production, aient une faible tendance à atteindre l'interface eau-air (la surface de la pulpe). Le tween 80 affecte la tension interfaciale entre les HAP et l'eau. Les molécules de tween 80 n'ont aucune charge électrique résiduelle. Par conséquent, leurs adsorptions sur les HAP étaient régies par des interactions hydrophobes [178]. Selon les résultats obtenus, l'addition de Tween 80 a conduit à la formation d'un agrégat soluble de HAP-tween 80 à extrémité hydrophobe, créé par la chaîne hydrocarbonée de tween 80, orientée à l'interface eau-air [179], ce qui explique l'accumulation de molécules de HAP à l'interface eau-air pendant les 20 premières minutes et la stabilisation jusqu'à 30 minutes d'étape de conditionnement.

IV.2.5. Effet de l'éthanol sur la cinétique de flottation des HAP à différents temps de conditionnement.

L'éthanol contient le groupe hydrophile OH qui a de fortes propriétés hydrophiles et qui est très faiblement adsorbé sur les minéraux à l'exception des composés naturellement hydrophobes, tels que les HAP [176]. Les molécules d'éthanol se concentrent à la surface des bulles d'air [106], ce qui réduit leur taille et conduit à l'augmentation de la surface spécifique air-eau pour la fixation des molécules [103, 106]. La petitesse de diamètre des bulles d'air est importante pour contrôler le nombre des bulles d'air qui peuvent être attachées aux particules. En outre, de grosses bulles pourraient casser les agrégats de HAP-tween 80 et produire de la turbulence empêchant leur flottation [180].

Des expériences ont été menées pour étudier l'effet de l'éthanol (moussant) sur le temps de conditionnement et la récupération des HAP. Les résultats obtenus ont montré que la flottation des HAP (Figure IV.19) s'est améliorée lorsque l'éthanol est ajouté. L'addition d'éthanol dans la pulpe de flottation augmente significativement la cinétique de la flottation des HAP. La présence d'éthanol a réduit le temps de flottation des HAP_{tot} de 20 min à 12 min. Les chercheurs ont rapporté que les grandes bulles d'air ont une forte vitesse de montée, d'où le contact entre les molécules des HAP et les bulles d'air dans la pulpe est pratiquement faible [180]. En effet, la diminution du temps de flottation des HAP_{tot} peut s'expliquer par le fait que l'ajout de l'éthanol a conduit à la production de bulles d'air plus fines, en raison de la réduction de la tension superficielle de la pulpe [181]. Cela a conduit à la réduction du temps d'induction, c'est-à-dire à une rapide collision entre les agrégats HAP-

tween 80 et les bulles d'air [103, 106] pour les trois tests de flottation à différents temps de conditionnement. Cependant, après 12 min d'aération (étape de flottation), on a remarqué que la concentration de HAP_{tot} dans le concentré était presque constante pour les tests de flottation 2 et 3 jusqu'à la fin du processus, ce qui était dû à la stabilité de la mousse la cellule de flottation.

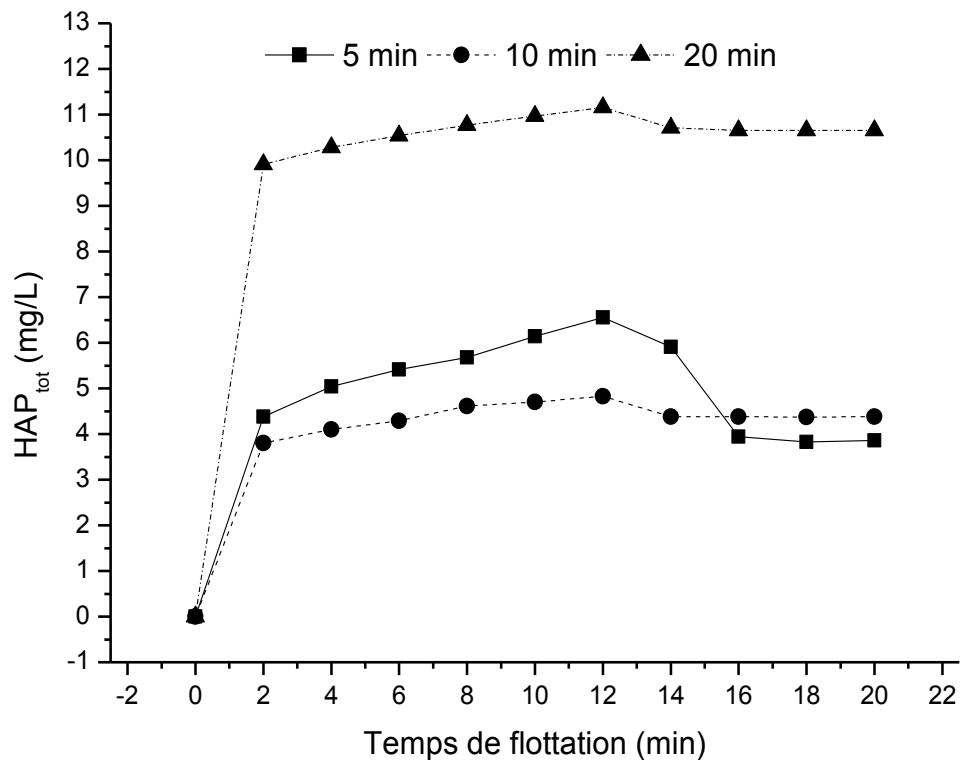


Figure IV.19 : Effet de l'éthanol sur la cinétique de flottation des HAP à différents temps de conditionnement

Enfin, une forte densité de bulles a favorisé une bonne flottation de HAP_{tot} en augmentant la probabilité de rencontre de bulles de HAP et en rendant plus de bulles disponibles pour la fixation à chaque particule.

Pour l'essai de flottation 1 (5 min) nous avons observé après 12 min de flottation une diminution notable de la concentration des HAP_{tot} , comparé aux tests 2 et 3 avec des temps de conditionnement plus longs. Cette diminution demeure faible pendant 4 min avant la stabilisation jusqu'à la fin du procédé de flottation. Cette baisse soudaine de la concentration des HAP_{tot} est due à l'instabilité de la mousse. Le contact HAP-bulle est instable; les molécules des HAP_{tot} tombent au fond de la cellule de flottation. Bien qu'il n'y ait pas de théorie générale pour décrire le comportement de la mousse [103, 106], il est évident que

l'utilisation d'un moussant dans la FAI conduit à stabiliser davantage la couche de mousse [181].

Le détachement des molécules des HAP à la suite du processus de flottation s'explique probablement par le fait que le temps de conditionnement, 5 min, n'était pas suffisant pour répartir uniformément les molécules d'éthanol dans l'eau de production avant l'introduction des bulles d'air, et que juste après l'introduction des bulles d'air et l'importante turbulence existante dans la cellule de flottation, les molécules d'éthanol ne se sont pas toutes adsorbées sur la couche superficielle des bulles d'air, mais cela s'est fait progressivement au cours de la flottation, ce qui est justifié par la stabilité de la mousse après 16 min de flottation jusqu'à la fin du procédé. En général, le moussant détermine la vitesse de flottation dans presque tous les systèmes de flottation et la sélection du moussant doit toujours être en accord avec la cinétique de flottation [182].

Pour décrire l'effet de l'éthanol sur la cinétique de flottation des HAP_{tot} à différents temps de conditionnement, la cinétique de premier ordre et le modèle Higuchi ont été utilisés pour déterminer le modèle mathématique correspondant. On peut voir sur la figure IV.20-a que la cinétique de flottation de premier ordre présente un taux de flottation (k) plus lent; 0.0379, 0.0239 et 0.0116 respectivement, et par conséquent plus variable dans le temps pour les trois essais de flottation à différents temps de conditionnement. Les variations sont linéaires avec des coefficients de corrélation de 0.9721, 0.9593 et 0.9792 respectivement, pour 5, 10 et 20 min de conditionnement. La cinétique de flottation des HAP_{tot} , dans les mêmes conditions, décrite par le modèle Higuchi (Figure IV.20-b) a montré un taux de flottation (K_H) plus élevé au cours des trois tests de flottation à différents temps de conditionnement, 0.1552, 0.1065 et 0.0543 respectivement, en comparaison avec ceux de la cinétique de premier ordre.

La tendance croissante de la vitesse de flottation avec le temps de conditionnement indique une récupération des HAP_{tot} améliorée avec une diminution du temps de flottation (Figure IV.19). On note aussi que la variation de la vitesse de flottation des HAP_{tot} à 5, 10 et 20 min de conditionnement est linéaire avec des coefficients de corrélation élevés de 0.9897, 0.9881 et 0.9998, respectivement. D'après les résultats obtenus avec la cinétique de premier ordre, nous attestons encore que la cinétique de flottation des HAP_{tot} par le procédé de FAI répond au modèle Higuchi pour chaque test de flottation.

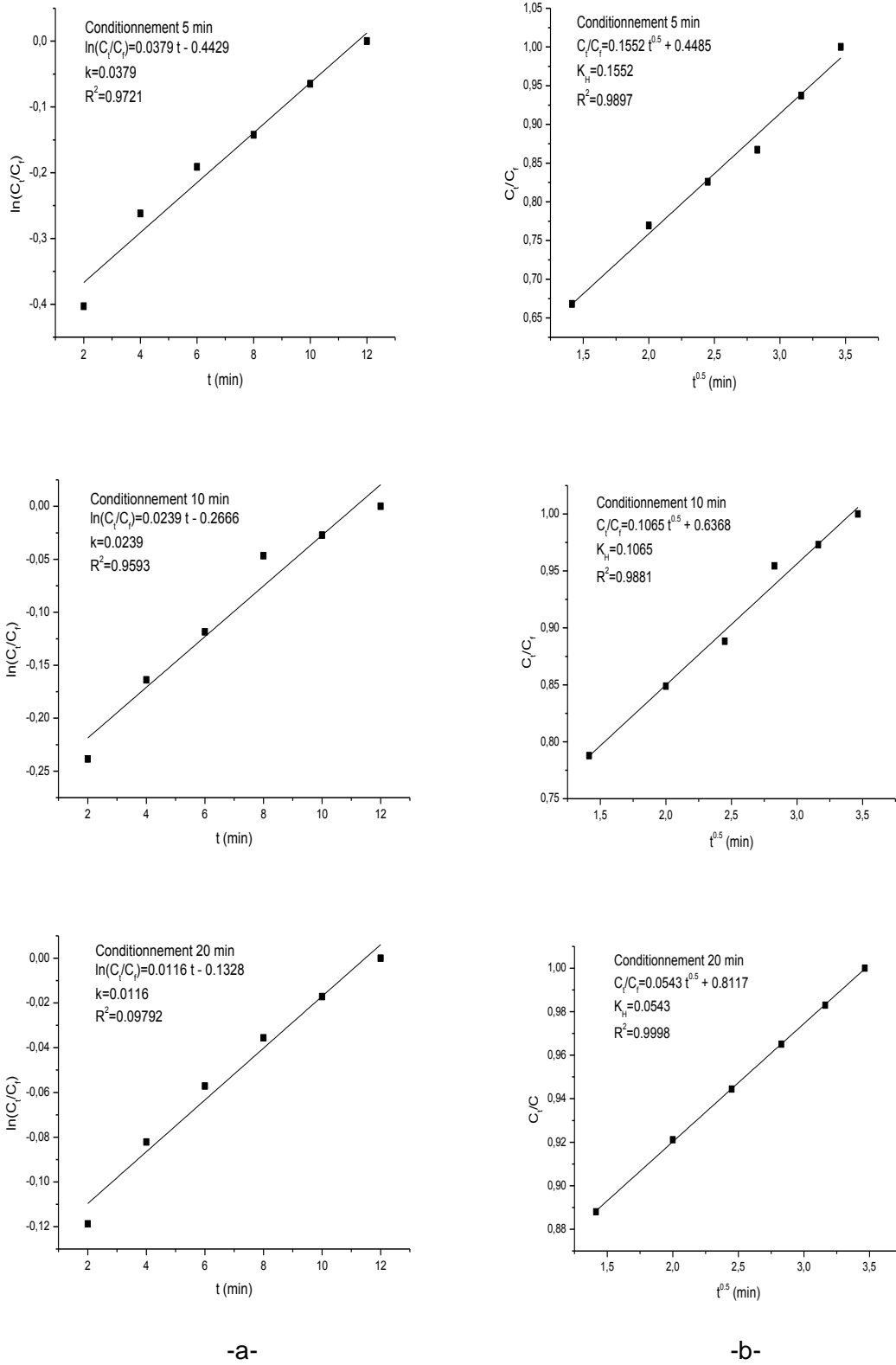


Figure IV.20 : a) Cinétique d'ordre 1 et b) Modèle Higuchi décrivant la flottation des HAP_{tot} à différents temps de conditionnement

IV.2.6. Conclusion

Cette étude a évalué aussi l'importance de l'étape de conditionnement sur l'efficacité d'élimination des HAP à pH 2. Les résultats obtenus confirment le rôle crucial de cette étape dans le procédé de flottation. Des temps de conditionnement plus longs, 20 et 30 min, se sont avérés plus rentables, plus de récupération en HAP et moins en eau.

L'ajout de tween 80 pendant l'étape de conditionnement est d'une importance fondamentale. Les molécules HAP tendent à atteindre la surface de la cellule avant même l'étape de flottation. L'étape de conditionnement avant l'étape de flottation est importante pour la récupération des HAP. Le temps de conditionnement optimal, 30 min, appliqué en présence de tween 80 a entraîné une récupération des HAP_{tot} de 84.95 % et une teneur dans la pulpe de 15.05 % en 20 min de flottation.

L'étude cinétique de la flottation des HAP après l'ajout de l'éthanol, comme agent moussant, montre une réduction du temps de conditionnement de 30 minutes à 10 minutes et du temps de flottation de 20 minutes à 12 minutes. Ces données indiquent qu'il faudrait peut-être des concentrations moindres en éthanol pour réduire le temps de déroulement du procédé, ce qui est avantageux d'un point de vue économique. L'étude détaillée de la cinétique de flottation des HAP en présence d'éthanol à différents temps de conditionnement montre que le procédé de FAI obéit au modèle de Higuchi.

IV.3. Partie 3 : Effet de chacune des concentrations de tween 80 et d'éthanol sur la flottation des HAP

IV.3.1. Introduction :

Le facteur clé pour une flottation efficace est l'attachement de la particule solide à la bulle d'air (Wang et al. 2010). Des additifs chimiques peuvent être ajoutés pour faciliter cet attachement (Ofori et al. 2012, Wang et al. 2010). S'il y a une telle intervention chimique, le type d'additifs chimiques ajoutés et leurs concentrations sont importants. Si les opérateurs peuvent acquérir une compréhension complète des procédés physiques, les conditions opératoires optimales et une réduction de la concentration des contaminants peuvent être établies avec plus de succès. De là, l'efficacité opérationnelle peut être augmentée et les coûts minimisés (Moosai & Dawe 2003).

Dans cette partie, l'effet de la concentration de chacun de tween 80 et d'éthanol sur la flottation des HAP provenant des EPP a été étudié. Les temps de conditionnement et de flottation sont maintenus, respectivement, à 10 et 12 min. La concentration micellaire critique (CMC) et la concentration critique de coalescence (CCC) ont été fixées. L'impact de ces deux dernières (CMC et CCC) sur la cinétique de flottation des HAP est suivi à différents temps de conditionnement. Des modèles cinétiques de premier ordre et Higuchi ont été appliqués pour décrire et évaluer la flottation des HAP.

IV.3.2. Effet de la concentration de tween 80 sur la flottation des HAP

L'adhésion entre les molécules des HAP et les bulles d'air peut être stimulée en ajoutant des collecteurs. Le tween 80, utilisé comme collecteur non ionique, peut être adsorbé sur la surface des HAP. En milieu aqueux, l'effet hydrophobe des chaînes carbonées des molécules de tween 80 conduit à leur orientation de l'eau vers le centre, formant le noyau de la micelle avec la surface dominée par les groupes hydrophiles polaires [170]. Ainsi, les groupes hydrophobes des molécules de tween 80 libres vont tendre à s'adsorber sur la surface des HAP en réduisant la tension de surface entre les interfaces HAP-eau. Certaines molécules des HAP vont être piégées à l'intérieur des micelles formées par les molécules de tween 80 et certaines vont être attachées aux bulles d'air montantes [117].

L'effet de la concentration de tween 80 sur la flottation des HAP_{tot} est montré sur la figure IV.21. Des essais de flottation ont été réalisés à des concentrations de tween 80 allant de 0,5 à 20% dans l'eau distillée. L'éthanol, utilisé comme moussant, est maintenu constant

dans tous ces tests à la dose d'essai de 0,5 ml/1000 mL d'eau de production. Des études ont montré que l'efficacité de flottation est maximale à de petites concentrations de moussant [183, 184] et que les moussants non seulement empêchent la coalescence des bulles d'air, mais aussi affectent également le processus de désintégration de ces bulles d'air [185]. Edzwald [186] a rapporté que le mécanisme d'efficacité de collision des collecteurs-bulles d'air dépend fortement de la taille de ces bulles d'air et augmente avec la diminution de leur taille.

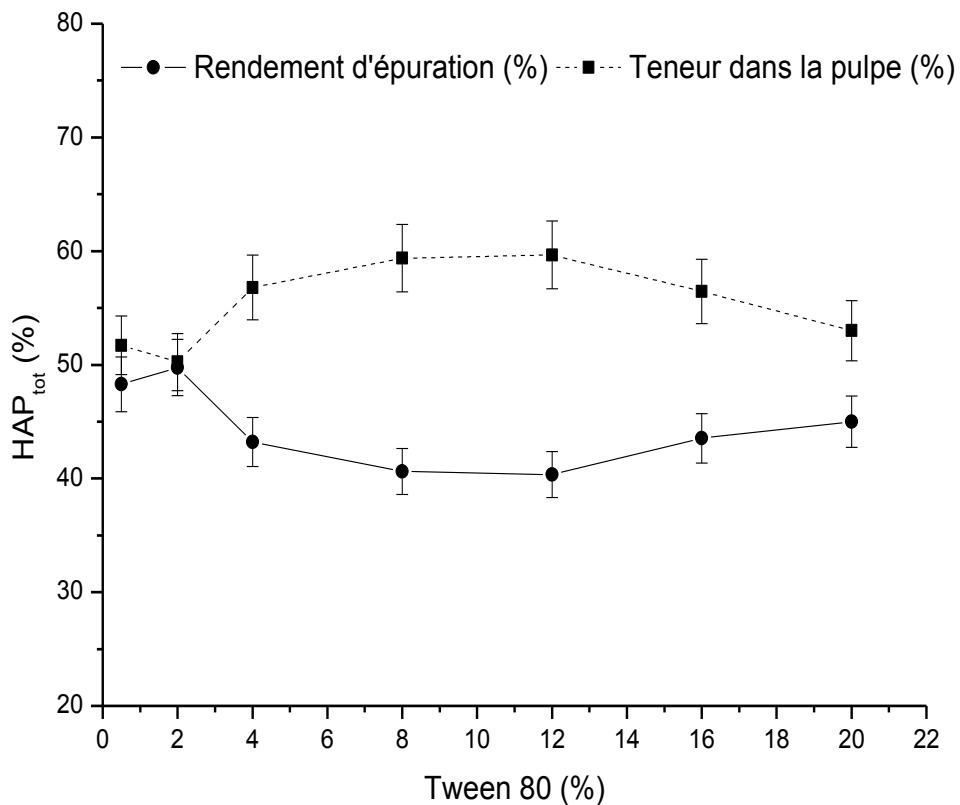


Figure IV.21 : Effet de la concentration de tween 80 sur la flottation des HAP_{tot}.

Les données obtenues montrent que la concentration de tween 80 influe de manière significative sur la récupération des HAP_{tot} par le procédé de FAI. La première micelle formée dans la cellule de flottation est introduite en tant que concentration micellaire critique (CMC) [16, 97]. A cette concentration, les molécules de tween 80 commencent à s'agréger et à former des micelles [16, 143]. La concentration de tween 80 à 2% est choisie comme CMC, à la suite de ces expériences, pour une récupération optimale des HAP_{tot} de 49,76% et une teneur en HAP_{tot} dans la pulpe de 50,24%. La moitié des HAP est récupérée de l'eau de

production. Xu, Nakajima, Ichikawa, Nakamura, Roy, Okadome and Shiina [143] ont rapporté que les propriétés du collecteur varient nettement en dessous et au-dessus de la CMC. En effet, à une concentration de tween 80 inférieure à la CMC, nous observons une diminution de la récupération des HAP_{tot} et une augmentation de la teneur en HAP_{tot} dans la pulpe. Il a aussi été rapporté qu'un collecteur à de très petites quantités est capable de changer les propriétés de surface des particules, souvent avec peu ou pas d'influence sur les propriétés de surface [16]. Pratiquement aucune micelle ne se forme au-dessous de la CMC, les molécules de tween 80 apparaissent comme des macromolécules solubles dans le milieu aqueux et ne peuvent pas interagir avec les HAP [187].

L'adsorption à l'interface air-eau est fonction de la concentration en Tween 80. Les principales interactions entre le tween 80 et les HAP ont lieu autour de la CMC. Au-dessus de la CMC, l'ajout de tween 80 n'a aucun effet sur la tension superficielle [117]. Au-dessus de la CMC, on observe une tendance à la diminution de la récupération des HAP_{tot} et en même temps à l'augmentation de la teneur en HAP_{tot} dans la pulpe jusqu'à 12% en tween 80. Il est bien connu que l'augmentation de la concentration de collecteur entraîne une augmentation de l'adsorption en surface et une diminution correspondante de la tension superficielle [117]. En effet, au-dessus de la CMC, d'autres molécules de tween 80 ajoutées à la pulpe formeront simplement des micelles, car cette voie est maintenant favorisée énergétiquement [188].

Cependant, au-delà de la CMC, la tension superficielle de la phase aqueuse est essentiellement constante et généralement aucune autre molécule des HAP ne sera entraînée à la surface de la cellule de flottation jusqu'aux concentrations de tween 80 au-dessus de 12% à lesquelles on observe une augmentation soudaine de la récupération des HAP_{tot} et une diminution de leur teneur dans la pulpe. A des concentrations élevées en tween 80, plus de micelles se sont formées au sein de la pulpe, ce qui a permis un contact plus rapide entre les HAP et les bulles d'air.

IV.3.3. Effet de la concentration de tween 80 sur le volume d'eau récupéré

Les données de la figure IV.22 montrent que la quantité d'eau transportée par les bulles d'air dans/et à travers la mousse est pratiquement constante dans l'intervalle CMC-12% de la concentration de tween 80 et augmente au-delà de 12%. En effet, comme les collecteurs à l'état liquide jouent aussi le rôle du moussant, il est fort possible qu'à partir de cette concentration, 12%, le tween 80 agit sur la tension superficielle de la phase aqueuse et pénètrent efficacement dans le film interfacial air-eau, ce qui stabilise la taille des bulles d'air et augmente le volume d'eau récupéré. Il est certain que ce phénomène conduit à

l'augmentation de la flottation des HAP_{tot} mais affecte en même temps la qualité du concentré.

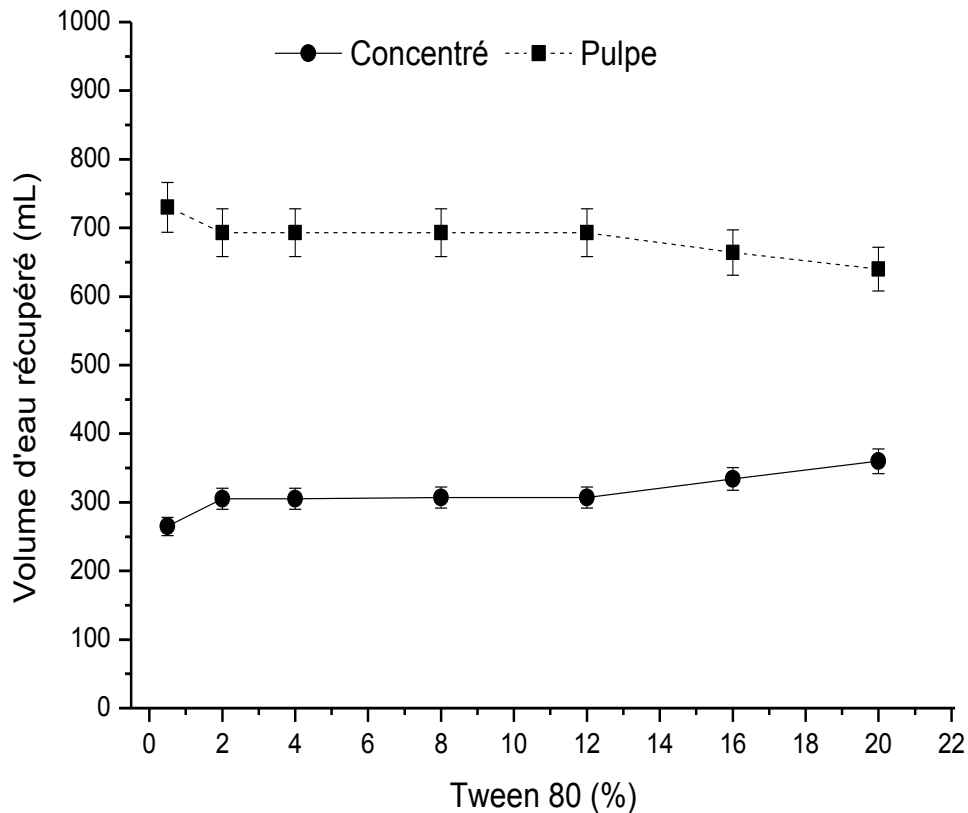


Figure IV.22 : Volume d'eau récupéré en fonction de la concentration de tween 80

IV.3.4. Effet de la concentration de l'éthanol sur la flottation des HAP

Dans les systèmes de flottation, la taille des bulles est l'un des facteurs clé contrôlant la performance du procédé. Il y a un processus primaire qui génère de fines bulles et un processus secondaire qui est la coalescence. La coalescence nécessite l'écoulement du liquide entre les bulles adjacentes, et à mesure que la taille des bulles augmente, la force du courant d'eau autour de la bulle augmente, ce qui rend la collision entre les particules et les bulles plus difficile. L'adsorption des alcools sur la surface de la bulle retarde la coalescence et affecte également leur vitesse de montée de la zone de mélange à la zone de mousse [180, 189].

La figure IV.23 montre la flottation des HAP_{tot} en fonction de la concentration de l'éthanol, variant de 0,2 à 1,5 mL/L. La CMC de tween 80 est maintenue constante dans tous ces tests de flottation. Les molécules d'éthanol s'accumulent préférentiellement à l'interface air-eau et interagissent avec les agrégats HAP-tween 80 lors de la collision et de la fixation HAP-bulle d'air. Les données ont montré qu'à 0,5 mL/L d'éthanol, la récupération optimale des HAP_{tot} est d'environ 48,65% et leur teneur dans la pulpe de 51,35%.

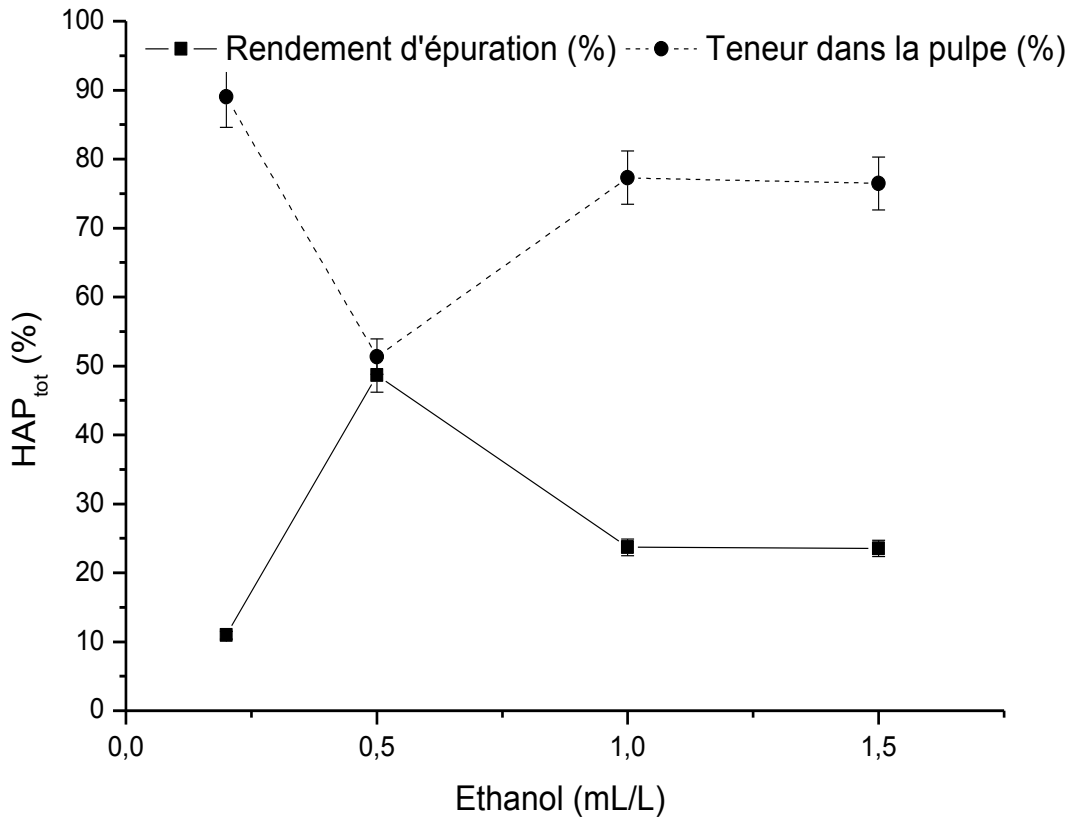


Figure IV.23 : Effet de la concentration d'éthanol sur la flottation des HAP_{tot}

A cette concentration, nous sommes arrivés à récupérer plus de la moitié des HAP_{tot} de l'eau de production. Cela semble impliquer qu'une partie considérable d'éthanol pénètre efficacement dans le film interfacial, ce qui stabilise la taille des bulles d'air dans la zone de mélange et au en parallèle augmente le taux de collision avec les molécules des HAP_{tot} et favorise la formation d'une mousse stable, ce qui amène les molécules des HAP_{tot} à passer à la zone de mousse et à déborder de la cellule de flottation.

Kowalczyk [184] a rapporté que la taille des bulles diminue avec l'augmentation de la quantité d'éthanol à une certaine concentration, la concentration critique de coalescence (CCC), au-dessus de laquelle la taille des bulles reste approximativement constante, et à la CCC la coalescence des bulles est complètement évitée. D'après les résultats obtenus, la CCC de l'éthanol pour ces tests de flottation est de 0,5 mL/L d'eau de production.

Au-dessus de la CCC, on remarque la diminution de la récupération des HAP_{tot} et simultanément une augmentation de leur teneur dans la pulpe. Cheng, et al. [190] ont rapporté que lorsque les bulles d'air sont trop petites, les particules peuvent avoir un temps de contact insuffisant pour se fixer sur les bulles d'air, ou si l'attachement se produit, la flottabilité des bulles d'air peut être faible pour une récupération considérable. Effectivement, au-dessus de la CCC, la récupération des HAP_{tot} est inférieure et approximativement constante, 23,69 et 23,55% pour 1 mL/L et 1,5 mL/L, respectivement. De plus, la teneur en HAP_{tot} dans la pulpe est plus élevée et approximativement constante. Cela signifie que l'attachement HAP-bulle d'air a eu lieu, mais en raison de la taille constante des bulles d'air, la très faible vitesse de montée des bulles d'air de la zone de mélange à la zone de mousse, la récupération des HAP_{tot} est faible.

En dessous de la CCC, la récupération des HAP_{tot} n'est pas importante (10,95%), et leur teneur dans la pulpe est plus élevée (89,05%). Ceci peut s'expliquer par le fait que la petite concentration d'éthanol n'a pas empêché la coalescence des bulles d'air, par conséquent, de grandes bulles d'air se forment et la vitesse de montée des bulles grandit, de ce fait, la possibilité de collision HAP-bulles diminue.

IV.3.5. Effet de la concentration d'éthanol sur le volume d'eau récupéré

Les données de la figure IV.24 montrent que la quantité d'eau transportée par les bulles d'air, de la pulpe vers le concentré, diminue à mesure que la concentration d'éthanol augmente. Moyo, Gomez and Finch [174] ont établi que l'adsorption de l'alcool sur la surface de la bulle entraîne le transport de moins d'eau dans la mousse.

Dans cette étude, de petites variations de quantités d'eau ont été transportées par les bulles d'air dans le concentré, à toutes les concentrations d'éthanol. Gupta, Banerjee, Mishra, Satish and Pradip [185] ont estimé que l'ajout continu d'éthanol au-dessus de la CCC doit avoir un effet très faible sur la taille des bulles d'air, ce qui conduit automatiquement, dans les mêmes conditions, à une probable variation fixe de la quantité d'eau transportée. Mais dans cette étude, on observe que malgré l'augmentation de la concentration d'éthanol au-dessus de la CCC, la quantité d'eau récupérée diminue. Ceci est

probablement lié à l'impact de la forte présence de molécules de HAP (Figure IV.23) sur l'écoulement de l'eau dans la mousse.

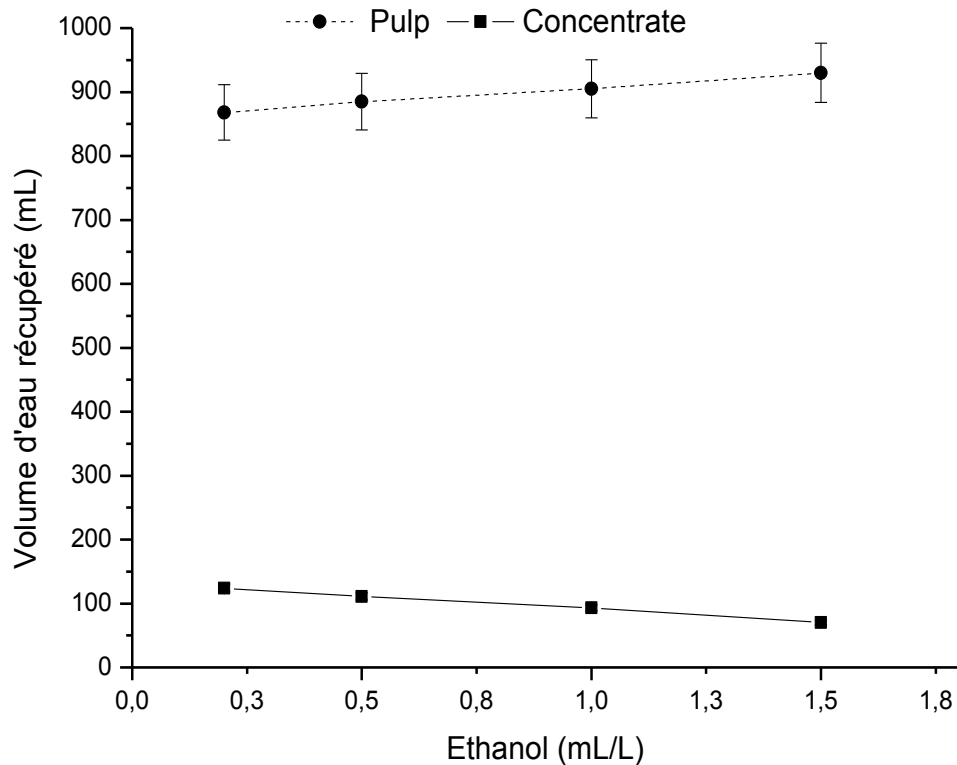


Figure IV.24 : Volume d'eau récupéré en fonction de la concentration d'éthanol

IV.3.6. Effet de chacune de la CMC et de la CCC sur la cinétique de flottation des HAP_{tot} à différents temps de conditionnement

Les résultats obtenus (figure IV.25) pour les deux temps de conditionnement, 5 et 10 min, montrent une flottation rapide des HAP_{tot} pendant les 6 premières minutes, puis une diminution suivie d'une stabilisation. La concentration des HAP_{tot} augmente avec le temps de flottation et approche une asymptote. On peut noter que cette augmentation est marginale si le temps de flottation est prolongé au-delà de 6 min. Par conséquent, 6 min peuvent être considérées comme le temps de flottation optimal des HAP_{tot} dans ces conditions de concentrations en collecteur et en moussant. L'ajout à la fois de tween 80 et d'éthanol à la CMC et à la CCC, respectivement, augmente significativement la cinétique de flottation des HAP_{tot}. On peut voir que la présence de tween 80 et d'éthanol à ces concentrations conduit à une diminution du temps de flottation des HAP_{tot} de 12 à 6 min pour

les deux temps de conditionnement. La formation de la mousse et son retrait subséquent sont les deux dernières étapes du procédé de flottation. Les phénomènes qui se produisent dans la phase de mousse sont connus pour affecter de manière significative les résultats de l'ensemble du procédé. Effectivement, au-delà de 6 minutes de flottation, les molécules des HAP_{tot} commencent à retourner dans la pulpe, puis, se stabilise dans la mousse jusqu'à la fin du procédé.

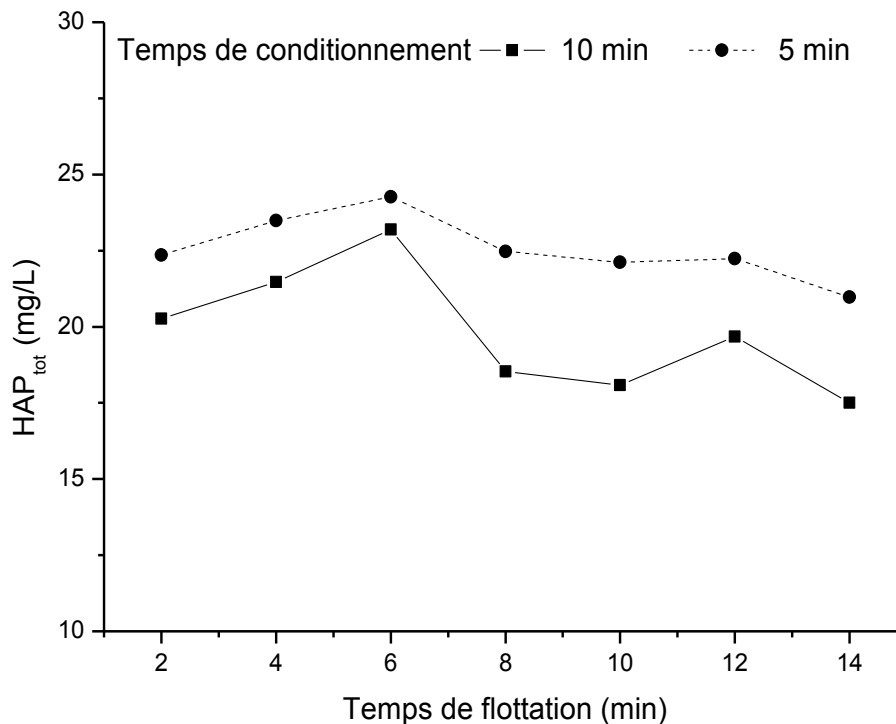


Figure IV.25 : Effet de la CMC et de la CCC sur la cinétique de flottation des HAP_{tot}

Ce comportement pourrait être la cause d'un changement dans la structure de la mousse causée vraisemblablement par la variation de la vitesse de la flottation des HAP , de la pulpe au concentré. En outre, pour les concentrations critiques des réactifs de flottation (CMC et CCC), la concentration des micelles et la taille des bulles d'air sont constantes, et puisque la vitesse d'agitation et le débit d'air sont également maintenus constants dans cette étude, le taux de flottation des HAP_{tot} est limité bien que le temps de flottation soit considérablement diminué.

La figure IV.26 montre une linéarisation de la flottation des HAP_{tot} en fonction de la concentration pour chaque modèle cinétique supposé. Les concentrations suivantes sont

évaluées pour chaque temps de conditionnement de 5 et 10 min. Les données sont tracées pour comparaison. On peut voir que le modèle Higuchi montre des vitesses de flottation plus élevés de 0.07621 et de 0.12036 min⁻¹ au cours du temps pour les temps de conditionnement de 5 et 10 min, respectivement. Tandis que, la cinétique du premier ordre montre des vitesses de flottation plus lentes, au cours du temps, de 0.02049 et 0.03375 min⁻¹ pour les temps de conditionnement de 5 et 10 min, respectivement.

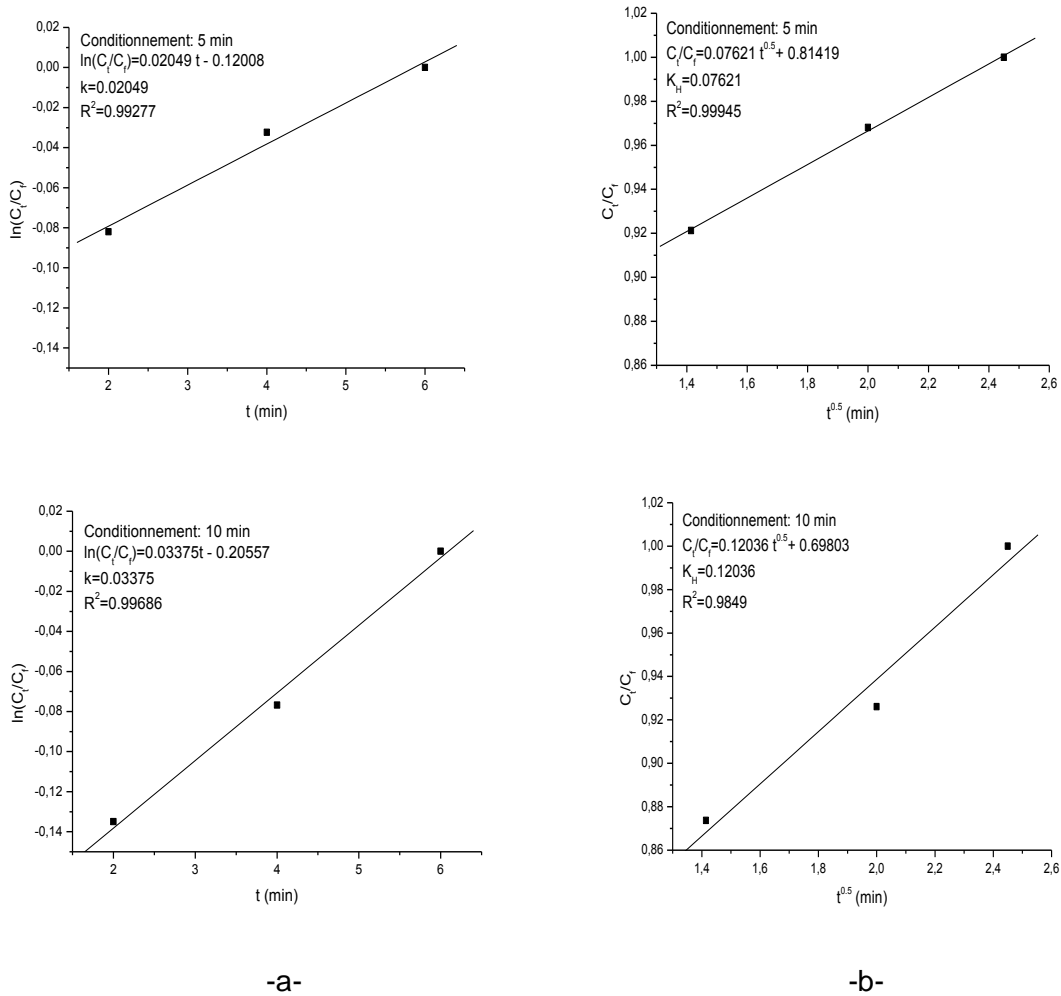


Figure IV.26 : a) Cinétique d'ordre 1 et b) Modèle Higuchi décrivant l'effet de chacune de la CMC et de la CCC sur la flottation des HAP_{tot}

Les deux modèles cinétiques proposés considèrent que la collision HAP-bulles d'air et la concentration des bulles d'air dans la cellule de flottation restent constantes dans le temps.

Le modèle Higuchi est également trouvé pour décrire la séparation HAP/eau par le procédé de FAI, et le temps de conditionnement optimal dans cette étude et dans ces conditions opératoires est de 10 min comme l'illustre la vitesse de flottation de 0.12036 min^{-1} .

IV.3.7. Conclusion

Selon les résultats de FAI obtenus, la flottation optimale des HAP_{tot} , 49.76%, a été obtenue à la concentration micellaire critique de tween 80 (CMC) de 2% et à la concentration critique de coalescence de l'éthanol (CCC) de 0,5 mL/L d'EPP, en 10 min de conditionnement et 12 min de flottation. Dans ces conditions opératoires, environ la moitié des HAP_{tot} a été retirée des EPP.

Au-dessus de la CMC de tween 80 et de la CCC de l'éthanol, la récupération des HAP_{tot} a diminué et leur teneur dans la pulpe a augmenté. Cependant, on a constaté qu'à une concentration de tween 80, 12%, la flottation des HAP_{tot} a ré-augmenté en parallèle que le volume d'eau récupéré. Ceci pourrait être dû à l'excès de micelles de tween 80, ce qui a augmenté les chances de contacts HAP-bulle d'air. En outre, il est fort possible qu'à partir de cette concentration, le tween 80 a agi sur la tension superficielle de l'eau et a pénétré efficacement dans le film interfacial air-eau, ce qui a stabilisé la taille des bulles d'air et du coup a augmenté le volume d'eau récupéré. Il est certain que ce phénomène conduit à l'augmentation de la flottation des HAP_{tot} mais affecte en même temps la qualité du concentré.

L'étude cinétique de l'effet de la CMC et de la CCC sur la flottation des HAP_{tot} a montré que ces conditions opératoires ont réduit le temps de flottation de 12 à 6 min. La cinétique de flottation des HAP_{tot} est décrite par le modèle de Higuchi. La vitesse d'agitation et le débit d'air étant constants, la flottation des HAP est limitée.

IV.4. Partie 4 : Effet de la vitesse d'agitation et du sel de mer sur la flottation des HAP

IV.4.1. Introduction

L'effet du débit d'air sur le diamètre des bulles d'air dépend de la vitesse d'agitation de la turbine [15]. A un débit d'air constant, l'augmentation de la vitesse d'agitation améliore la dispersion de l'air dans la pulpe, ce qui réduit la taille des bulles d'air formées. Cependant, à une valeur de débit d'air limite, une grande quantité de mousse se forme favorisant le phénomène de coalescence (V, Ahmed, and Jameson 1985). Néanmoins, l'augmentation de la force ionique, sel, réduit la dispersion de l'air, par conséquent, limite la formation de la mousse [142].

Dans cette partie, l'effet de la vitesse d'agitation, du débit d'air et du sel de mer sur la flottation des HAP provenant des eaux de production pétrolière (EPP.) est étudié. Le tween 80 est utilisé à la concentration micellaire critique (CMC), 2%. Et l'éthanol à la concentration critique de coalescence (CCC), 0.5 mL/L d'EPP. Le temps de conditionnement est fixé à 10 min et le temps de flottation à 6 min. Du sel de mer est ajouté à la place d'un sel industriel pour étudier l'effet de la force ionique sur la flottation des HAP.

IV.4.2. Effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP

Les distributions des vitesses du liquide dans la cellule de flottation augmentent généralement avec la vitesse d'agitation. La fonction de l'agitation est d'augmenter les chances de collisions entre les particules et les bulles d'air, et de rendre les particules et l'air entièrement dispersés et mélangés dans la phase liquide. Malgré le fait que certains chercheurs ont rapporté que la turbulence et l'agitation peuvent améliorer le contact entre les particules et les bulles d'air [191], d'autres résultats suggèrent que les floccs formés pourraient également être désintégrés sous la turbulence et à des forces de cisaillement élevées [130, 192].

La figure IV.27 montre l'effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP, à aération complète. Les résultats indiquent que pour les particules hydrophobes constituant une émulsion stable, une vitesse d'agitation moins élevée est bénéfique pour maintenir la pulpe en suspension et éviter une turbulence excessive par rapport à la flottation minérale conventionnelle [191]. Les molécules des HAP ont besoin d'une vitesse d'agitation moins élevée pour flotter.

La récupération optimale des HAP_{tot} est de 46,4%. Tandis que leur teneur dans la pulpe est de 53,6%. Presque la moitié des HAP_{tot} est récupérée à la vitesse d'agitation de 750 tr/min. A cette vitesse d'agitation, les chances d'un plus grand apport en air et d'une meilleure circulation des molécules des HAP et des réactifs de flottation (tween 80 et éthanol) dans la pulpe sous la couche de mousse pourraient favoriser la formation de bulles d'air et la fixation sélective des molécules des HAP à ces bulles d'air. Au-dessous, à 700 tr/min, la récupération des HAP_{tot} diminue et automatiquement, leur teneur dans la pulpe augmente. Le même cas est observé pour la vitesse d'agitation au-dessus de 750 tr/min. Cependant, au-dessus d'une certaine valeur de la vitesse d'agitation, 800 tr/min, une linéarité de la flottation des HAP_{tot} est observée pour toutes les valeurs de vitesses d'agitation élevées.

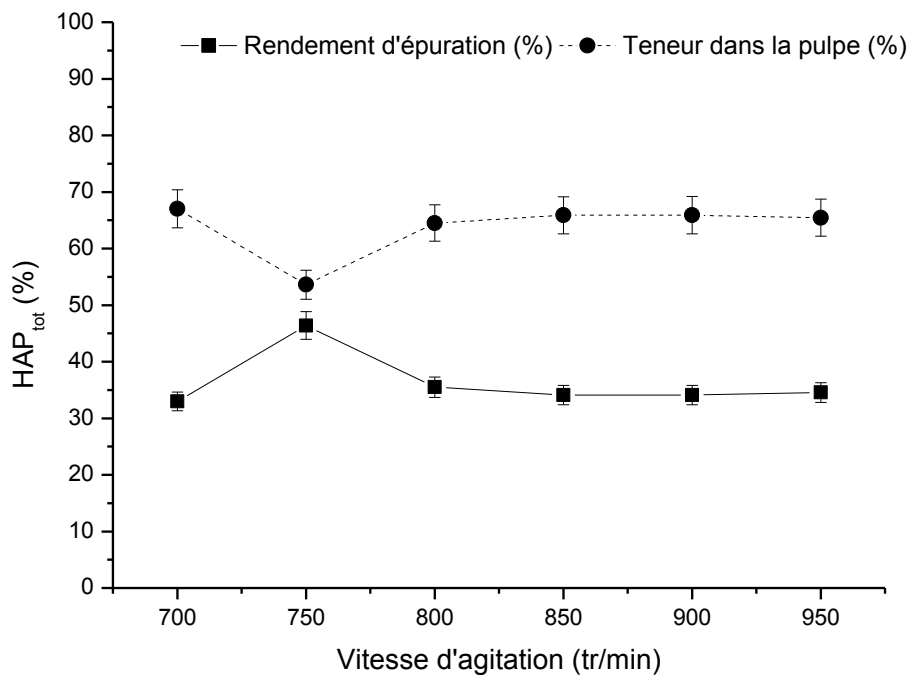


Figure IV.27 : Effet de la vitesse d'agitation sur la flottation des HAP_{tot}

En comparaison avec l'essai de flottation à 750 tr/min, à des vitesses d'agitation moins élevées, 700 tr/min, la dispersion d'air en fines bulles par la turbine est insuffisante; par conséquent, l'attachement tween 80-HAP-bulle d'air est faible, ce qui entraîne une faible récupération des HAP. Tandis qu'au-dessus de 750 tr/min, le niveau de turbulence est plus élevé, dans cette gamme, la turbine peut détruire complètement les agrégats tween 80-HAP-

bulle d'air, donc le détachement tween 80-HAP-bulle d'air est beaucoup plus supérieur qu'à 750 tr/min par conséquent, la récupération des HAP est pratiquement faible.

IV.4.3. Effet de la vitesse d'agitation sur le volume d'eau récupéré

Koh and Smith (2011) ont rapporté qu'il y a plus de rétention d'air à des vitesses d'agitation élevées, et que ces dernières ont un effet directe sur l'attachement et le détachement particule-bulle d'air. Une forte relation entre les HAP et la récupération d'eau a indiqué que le taux de récupération des HAP est inversement proportionnel à la quantité d'eau récupérée lors du processus de flottation.

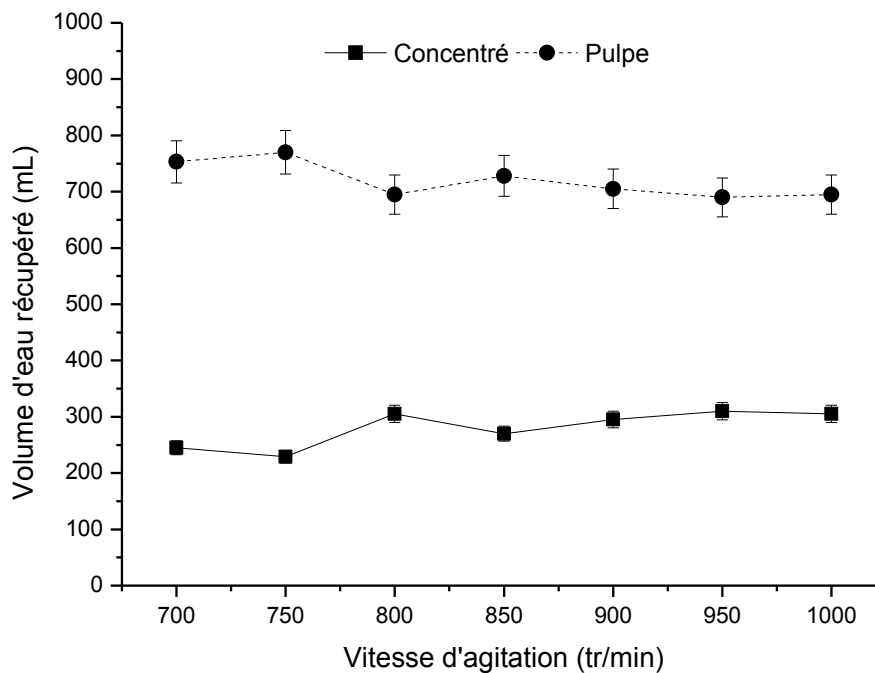


Figure IV.28 : Volume d'eau récupéré en fonction de la vitesse d'agitation

La figure IV.28 montre qu'à des vitesses d'agitation moins élevées, 750 tr/min, la récupération de l'eau est faible, tandis qu'elle augmente au-dessus de cette valeur. Cependant, pour toutes les vitesses d'agitation au-delà de 800 tr/min, aucun changement de volume d'eau entraînée n'a été observé. La récupération d'eau varie en changeant la hauteur de la mousse et son taux d'élimination. L'augmentation de la vitesse d'agitation augmente la rétention d'air et diminue le momentum des HAP qui améliore la probabilité de collision et d'attachement aux bulles d'air. Par conséquent, les bulles formées sont si volumineuses et

légères que leur vitesse de montée est rapide. Par conséquent, de grandes quantités d'eau sont récupérées.

IV.4.4. Effet du débit d'air sur la flottation des HAP

La flottation des particules solides augmente avec l'augmentation du débit d'air jusqu'à une certaine aération, puis diminue au fur et à mesure que le débit d'air augmente. Cette diminution peut être expliquée par le fait que la turbine ne peut pas supporter un mélange colossal de bulles d'air et de pulpe ce qui entraîne une réduction du volume balayé par l'air (Abdo and Darwish 1991). Autrement dit, un taux d'aération élevé peut nuire aux performances de la cellule de flottation en raison de fortes turbulences locales et du dépôt des particules solides dans certaines parties de la cellule. Dans notre étude, la vanne d'air au sommet de la colonne montante de la cellule de flottation est utilisée pour le contrôle de l'aération, elle peut être ouverte à moitié ou au complet durant les essais de flottation. La valeur du débit d'air n'est pas donnée. L'air pénètre dans la cellule de flottation une fois que la turbine tourne et c'est à différentes vitesses de rotation de la turbine que le débit d'air entrant varie. De ce fait, deux essais de flottation ont été effectués, à aération complète et à aération à moitié.

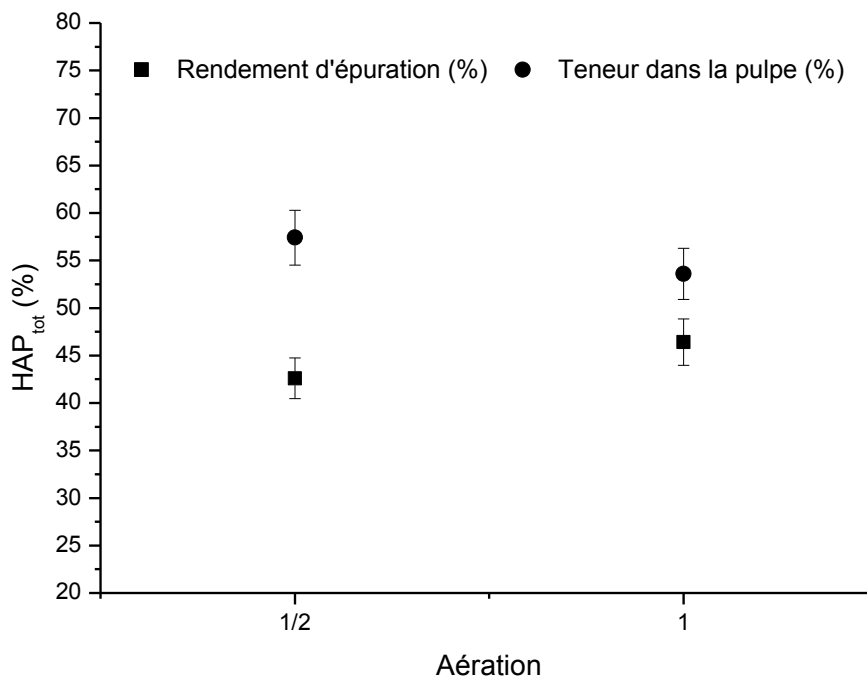


Figure IV.29 : Rendement des HAP_{tot} en fonction du débit d'air

La figure IV.29 montre l'effet du débit d'air sur la flottation des HAP à une agitation de 750 tr/min, dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats montrent que la récupération des HAP_{tot} a diminuée de 46.4% à 42.6% lorsque le débit d'air injecté dans la cellule de flottation est faible, à moitié. Tandis que leur teneur dans la pulpe a augmenté de 53.6 % à 57.4 %. Abdo and Darwish [193] ont expliqué ceci par la diminution de la quantité d'eau transportée par les bulles d'air dans/et à travers la mousse, et par le fait que la faible aération peut causer une surcharge de mousse qui entraine le drainage des particules solides dans la mousse vers la pulpe.

IV.4.5. Effet du débit d'air sur le volume d'eau récupéré

Les résultats de la figure IV.30 montrent qu'à un débit d'air faible, ouverture de la vanne d'air à moitié, la quantité d'eau transportée par les bulles d'air dans/et à travers la mousse lors de la flottation des HAP diminue par rapport à la quantité d'eau transportée par les bulles d'air lorsque la vanne d'air est ouverte au complet.

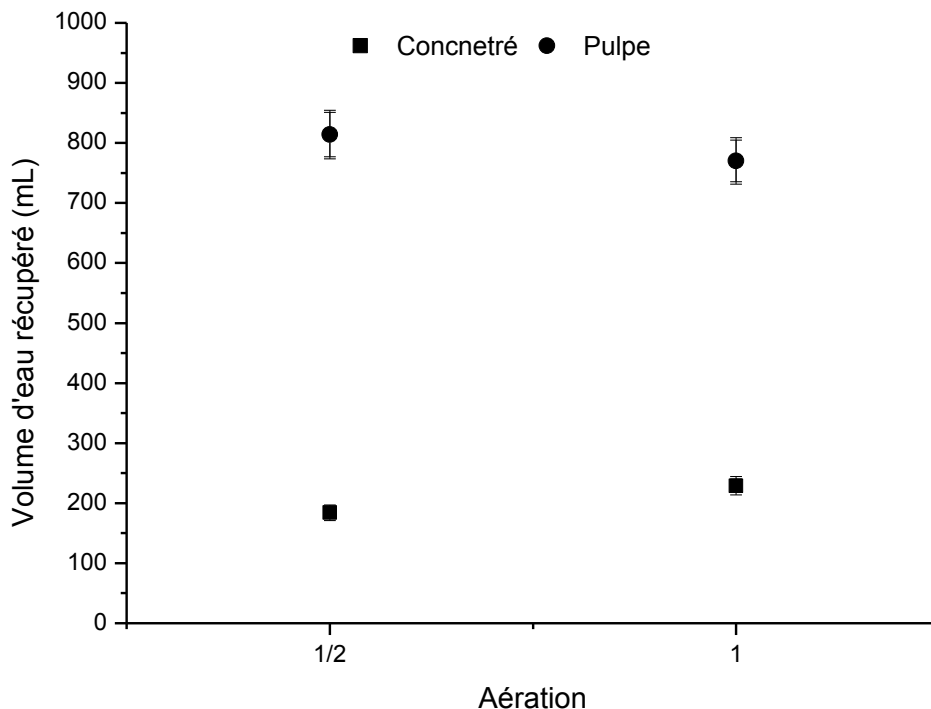


Figure IV.30 : Volume d'eau récupéré en fonction du débit d'aération

D'un côté, c'est avantageux puisque on cherche à minimiser au maximum la récupération de l'EPP lors du procédé de flottation des HAP, mais dans ce cas, la flottation des HAP est faible par rapport à ce qu'on a obtenu à aération complète, dans les mêmes conditions opératoires. Ce qui n'est pas dans l'intérêt de ces essais de flottation. Il est bien connu que la récupération de l'eau varie en changeant la hauteur de la mousse. Et qu'à une vitesse d'agitation précise, les chances d'une plus grande entrée d'air et d'une meilleure circulation des HAP dans la pulpe au-dessous de la couche de mousse peuvent améliorer la formation de bulles d'air et la fixation des HAP à ces bulles. Dans notre cas, il est fort possible que la vitesse d'agitation employée, 750 tr/min, est assez faible pour une si faible aération, ce qui a limité l'entrée de l'air dans la pulpe et en parallèle la formation de bulles d'air [193]. Donc, il est préférable et rentable de travailler à aération complète.

IV.4.6. Effet du sel de mer sur la flottation des HAP

Dans le processus de flottation, Il est bien connu qu'après l'injection d'air dans la pulpe de flottation, sous agitation continue, des bulles d'air de différents diamètres se forment. Cependant, la formation du film liquide mince entre deux bulles d'air diminue progressivement jusqu'à une épaisseur de « quasi-équilibre ». L'amincissement supplémentaire du film liquide de « quasi-équilibre » continue jusqu'à la rupture. A la rupture, il se produit une coalescence entre les deux bulles [194]. De nombreuses recherches ont montré que les sels inhibent la coalescence des bulles d'air en retardant l'amincissement du film liquide entre elles [177, 194]. Dans un effort pour minimiser l'utilisation de sels industriels, le sel de mer a été introduit comme une pratique conventionnelle. Le chlorure et le sodium sont les ions les plus typiques dans l'eau de mer alors que leur proportion combinée (NaCl) est d'environ 85.7% de tous les sels. Les sels de mer sont un terme général pour les sels dissous dans l'eau de mer [195].

Tableau IV.14 : Sel récupéré après évaporation totale d'eau de mer

Echantillon d'eau de mer	Sel de mer à 105 °C (g/L)	Sel de mer à 700 °C (g/L)	Perte de masse (g/L)
1	36.71	32.06	4.65
2	38.81	32.78	6.03
3	37.32	33.16	4.16

Le sel de mer provient de l'eau de mer de la Méditerranée, échantillonnée au niveau de la baie des Aiguades, situés à environ trois kilomètres de la ville de Bejaïa. Certaines étapes ont été appliquées afin de le débarrasser de toutes les matières organiques pour une utilisation finale dans la flottation des HAP. Les résultats portés sur trois échantillons d'eau de mer montrent une perte de masse moyenne importante de 4.94 g/L (Tableau III.2).

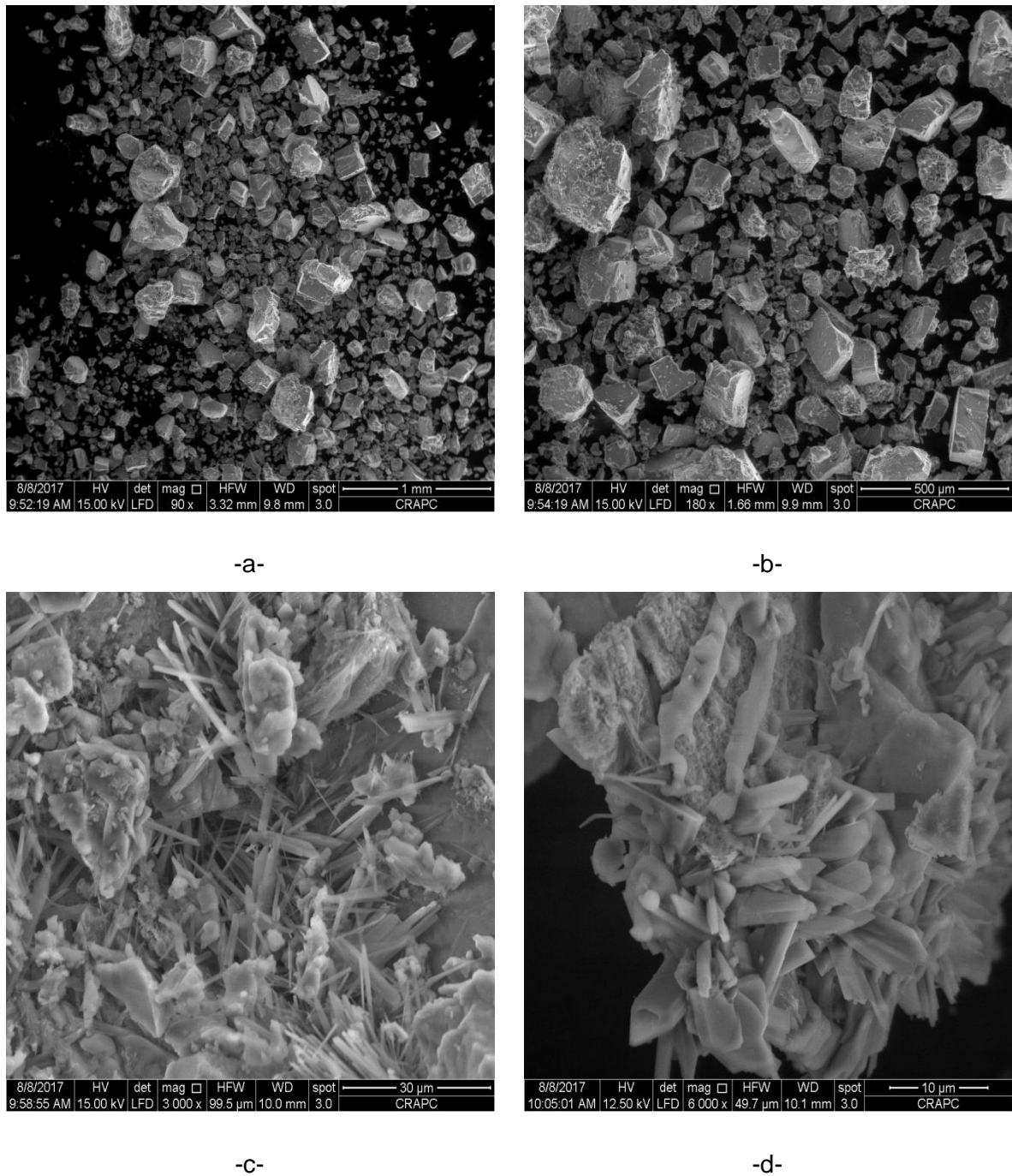


Figure IV.31 : Micrographies par MEB du sel de mer, après calcination à 700 °C, à différents grossissements, a) x90; b) x180; c) x3000; d) x6000.

La figure IV.31 illustre des micrographies MEB du sel de mer, à 700 °C, à différents grossissements x90, x180, x3000 et x6000. Les cristaux du sel apparaissent sous différentes microstructures. Sur les micrographies (Figure IV.31-a et IV. 31-b) réalisées, respectivement, avec les grossissements x90 et x180, on remarque la présence de cristaux blancs de forme cubique, de différentes dimensions. Tandis que les micrographies (Figure IV. 31-c et IV. 31-d) à x3000 et x6000, montrent sur les cristaux cubiques, la présence d'autres cristaux blancs de forme tubulaire allongée. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre du sel de mer (Figure 0.32) montre que les raies de diffraction de la phase minéralogique correspondent à des cristaux de NaCl.

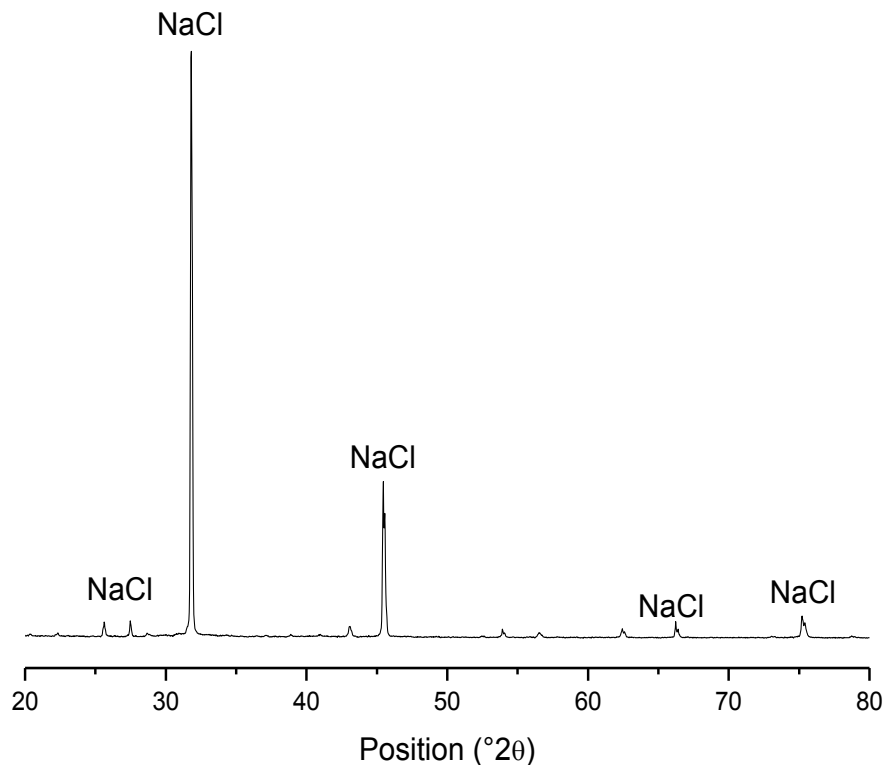


Figure IV.32 : Diffractogramme X du sel de mer après calcination à 700 °C.

La figure IV.33 montre l'effet du sel de mer (NaCl) sur la flottation des HAP_{tot} dans l'EPP, sachant que la concentration initiale en sel (NaCl) est d'environ 1641,9 mg/L. Une augmentation significative de la récupération des HAP_{tot} et une diminution de leur teneur dans la pulpe après ajout de sel de mer sont observées. La récupération des HAP_{tot} avant

l'ajout du sel de mer est de 46.4 %, et après ajout de 100 mg/L d'EPP de sel de mer, la récupération des HAP_{tot} a atteint 54.24 %. Tandis que leur teneur dans la pulpe est passée de 53.6 % à 45,76 %, respectivement. Chen et al. (1998) ont rapporté qu'à la CMC du collecteur, l'augmentation de la concentration en sel favorise la flottation des particules solides. Le résultat est intéressant puisque plus de la moitié des HAP_{tot} est récupérée.

Il a été constaté que les sels augmentent la flottation des particules naturellement hydrophobes et favorisent la stabilité de la mousse [196, 197]. La présence de tween 80 dans l'eau de production recouvre l'interface HAP-eau. La force motrice de l'adsorption du tween 80 sur les molécules des HAP est l'effet hydrophobe [198]. Il y a un déplacement à la fois des ions de sel de mer ajoutés et des ions de sel déjà présents dans les doubles couches électriques par les molécules de tween 80, qui pénètrent les doubles couches électriques et s'adsorbent sur l'interface HAP-eau. Les ions de sels de mer adsorbés sur la surface des molécules des HAP favorisent l'abaissement de leur potentiel électrochimique.

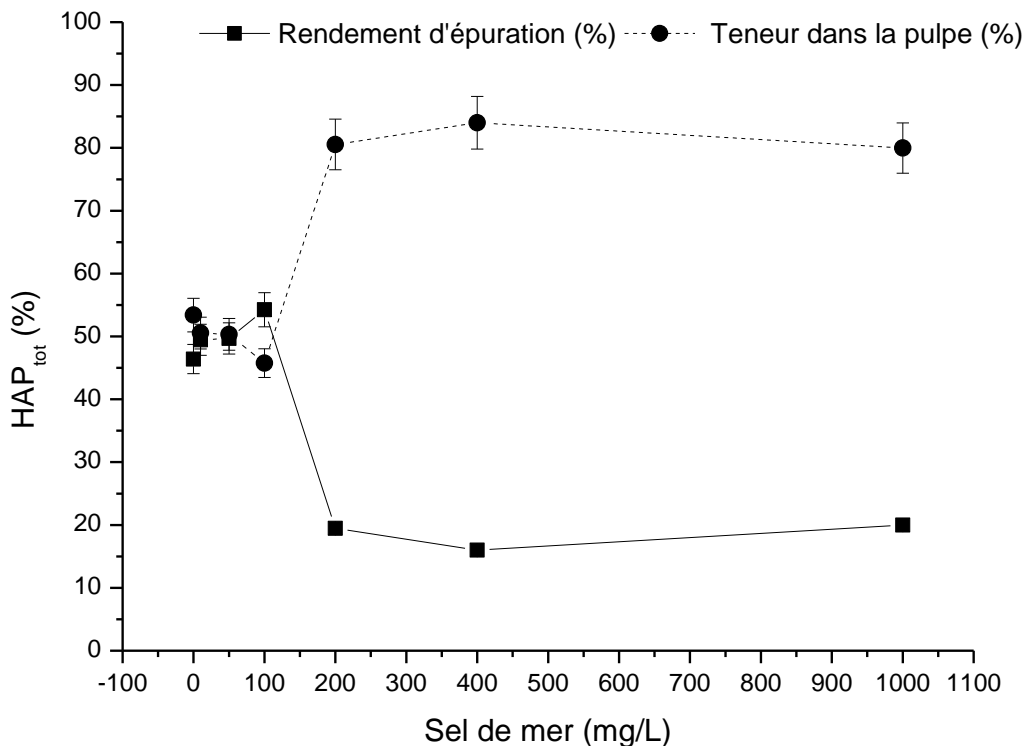


Figure IV.33 : Rendement des HAP_{tot} en fonction de la concentration en sel de mer

Ce phénomène réduit la stabilité des couches d'hydratation entourant les molécules des HAP, entraînant l'ouverture de sites de surface hydrophobes. Les sites peuvent ensuite attirer les bulles d'air par une liaison hydrophobe.

En dessous de 100 mg/L, à 10 et 50 mg/L, la flottation des HAP_{tot} est moins importante comparée à celle obtenue à 100 mg/L. Par conséquent, une même augmentation de la récupération des HAP_{tot} et une diminution de leur teneur dans la pulpe sont observées par rapport aux résultats obtenus sans ajout de sel de mer. Tandis qu'au-dessus de 100 mg/L, une importante diminution de la récupération des HAP_{tot} et une augmentation de leur teneur dans la pulpe sont observées pour toutes les concentrations de sel de mer. Au-delà de 200 mg/L, on remarque une stabilisation dans les pourcentages de séparation pour toutes les concentrations de sel de mer. Quinn et al. (2007) ont rapporté qu'à une certaine concentration en sel, la dispersion de l'air au sein de la pulpe devient trop faible. Par conséquent, la probabilité de collision-attachement HAP-bulle d'air est très faible.

Les recherches faites sur les eaux de production simulées au laboratoire ont montré que lorsque les concentrations de sel augmentent, l'efficacité de flottation des hydrocarbures, provenant des émulsions huile-eau, augmente en raison de leur influence sur les doubles couches électriques des bulles d'air et des gouttelettes d'huile [199].

IV.4.7. Effet du sel de mer sur le volume d'eau récupéré

D'après les résultats obtenus (Figure IV.34), on remarque qu'à l'ajout de sel de mer à des quantités à lesquelles on a enregistré une bonne récupération des HAP, une légère augmentation du volume d'eau récupéré par rapport à l'essai de flottation sans ajout de sel de mer. Cependant, au fur et à mesure que la concentration de sel de mer augmente, le volume d'eau récupéré diminue jusqu'à 200 mg/L, au-delà de laquelle le volume d'eau récupéré est resté constant.

Il est bien connu que le sel réduit la taille des bulles d'air et inhibe leur coalescence et par conséquent leur vitesse de montée diminue (Xu et al., 2009). En revanche, dans le cas de l'influence du sel sur la vitesse de montée des bulles d'air, il n'y a pas d'uniformité parmi les chercheurs (Firouzi et al., 2015). Dans notre cas, il est fort possible que l'ajout de petites concentrations de sel dans la pulpe, à la vitesse d'agitation de 750 tr/min, favorise la dispersion de l'air et du coup augmente leur vitesse de montée vers la mousse. Cependant, plus la concentration de sel augmente, plus la dispersion de l'air devient faible, par conséquent, la vitesse de montée diminue, et c'est ce qu'on a remarqué dans l'intervalle de 10 mg/L-200 mg/L.

El-Kayar, et al. [200] et Firouzi, Howes and Nguyen [177] ont rapporté que dans le cas de concentrations élevées en sel, au côté de la faible dispersion de l'air dans la pulpe, les temps de coalescence sont considérablement plus longs en raison de l'effet inhibiteur du sel. Au fur et à mesure que les tailles des bulles d'air diminuent, leur vitesse de montée diminue, par conséquent, la quantité d'eau entraînée diminue, en outre, la formation de la mousse est limitée.

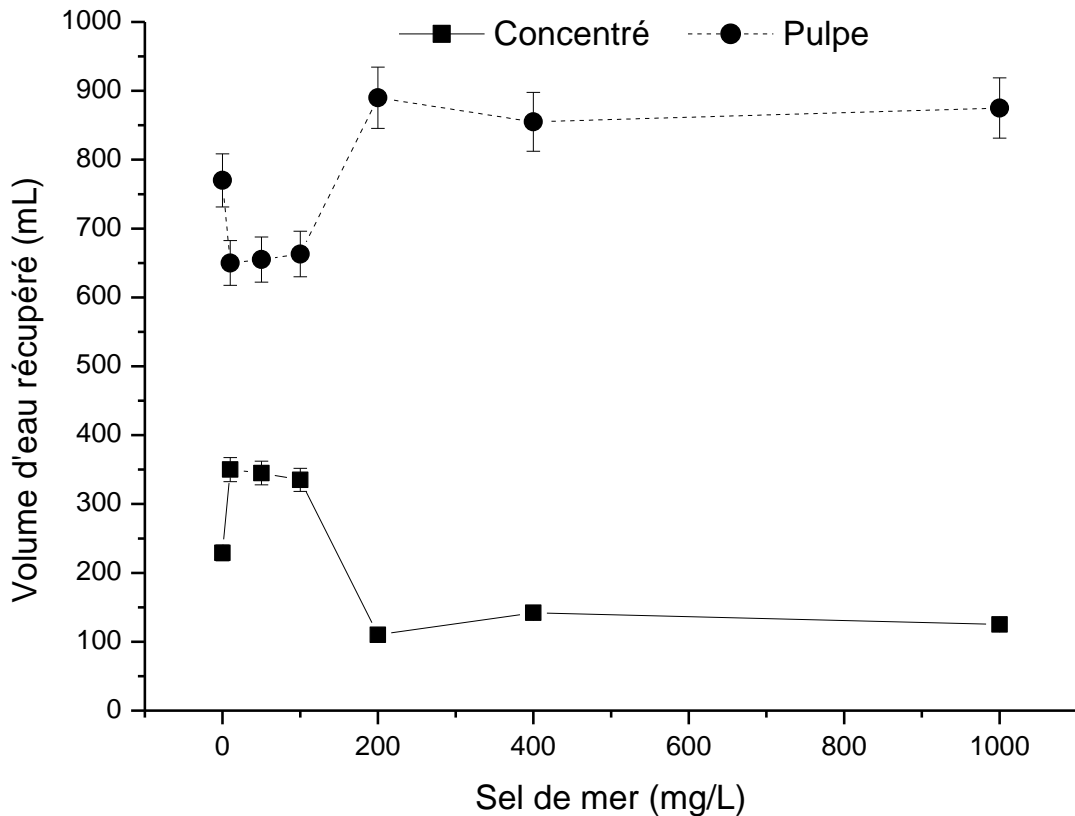


Figure IV.34 : Volume d'eau récupéré en fonction de la concentration en sel de mer

IV.4.8. Effet du débit d'air sur la flottation des HAP_{tot} après ajout du sel de mer

Il est certes que les sels inorganiques non seulement inhibent la coalescence des bulles d'air, mais affecte également la forme et la vitesse de montée des bulles en tandem [141, 143]. D'un côté, plus le nombre de bulles d'air augmente, plus la surface spécifique augmente et plus le nombre de molécules de HAP qui s'attachent aux bulles d'air augmente. Et d'un autre côté, plus la vitesse de montée des bulles d'air est faible, plus la probabilité de collision-attachement des HAP-bulle d'air est grande.

La figure IV.35 montre les résultats de l'effet du débit d'aération sur la flottation des HAP dans les mêmes conditions opératoires, après ajout dans la pulpe de 100 mg/L d'EPP de sel de mer, contenant déjà environ 1641,9 mg/L de NaCl. Les données montrent, pour une aération faible, la récupération de 69.32 % de HAP, tandis qu'à une aération complète, environ 54.24 % de HAP ont été récupérés. Par conséquent, leur teneur dans la pulpe est passée de 45.76 %, à aération complète, à 30.68 % à faible aération.

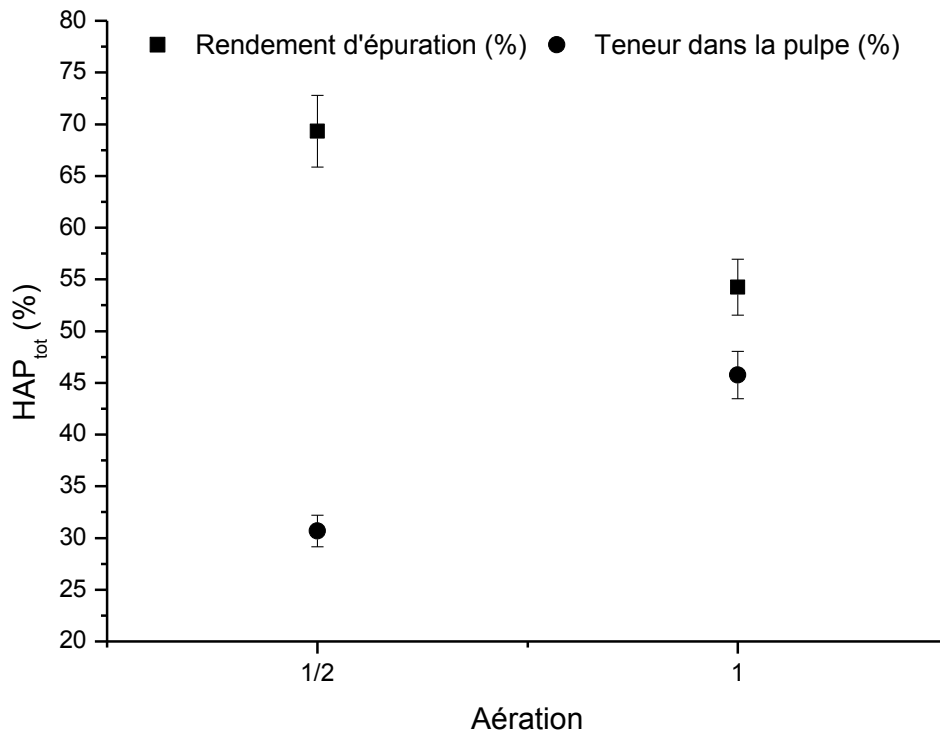


Figure IV.35 : Effet du débit d'aération sur la flottation des HAP_{tot}, après ajout du sel de mer

D'après ces résultats, on constate que l'introduction d'un faible débit d'air à la vitesse d'agitation de 750 tr/min produit certainement plus de bulles d'air, en nombre, et plus de surface spécifique, d'un côté. Et assure une bonne dispersion de ses bulles d'air au sein de la pulpe, d'un autre côté, minimisant au maximum le phénomène de coalescence. Et comme la vitesse de montée est si faible, la probabilité de collision-attachement des HAP-bulle d'air est si grande, ce qui se traduit par la récupération de 69.32 % de HAP.

IV.4.9. Effet du débit d'air sur le volume d'eau récupéré après ajout du sel de mer

La figure IV.36 montre une diminution considérable de la récupération de l'eau après ajout du sel de mer à faible aération. Dans ces conditions opératoires, il est évident que la quantité d'air qui arrive dans la pulpe est faible, par conséquent, la quantité d'eau transportée par les bulles d'air formées dans/et à travers la mousse est aussi faible. En outre, la combinaison de la force ionique, sel de mer, et de la faible aération à la vitesse d'agitation de 750 tr/min a probablement réduit d'avantage le diamètre des bulles d'air, par conséquent, leur vitesse d'agitation ce qui a augmenté leur nombre ainsi que leurs surfaces spécifiques, vu la récupération importante des HAP, 69.32% en 6 min de flottation.

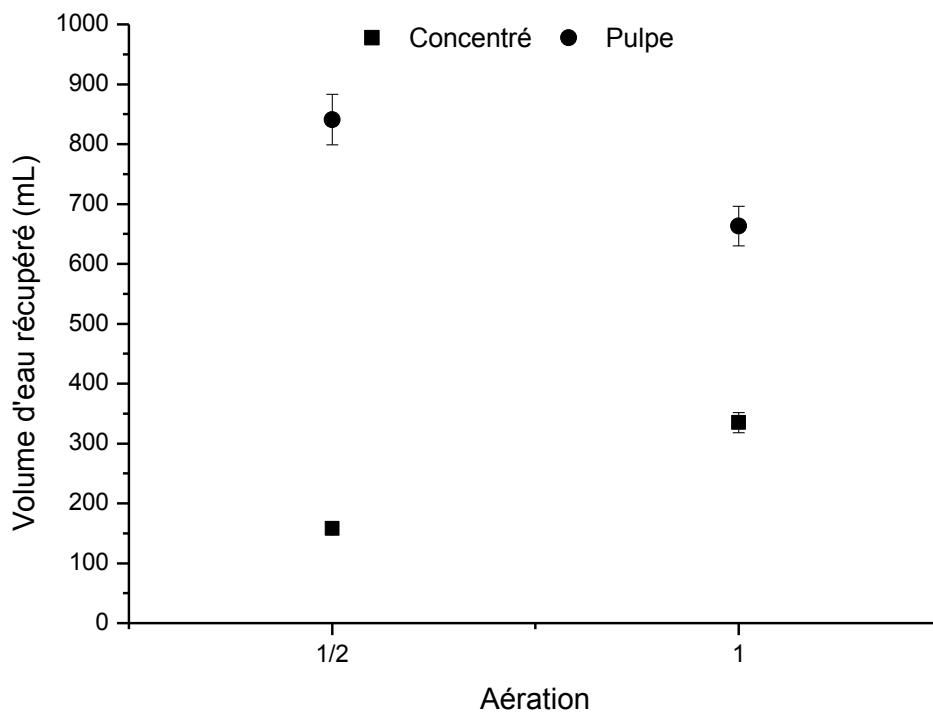


Figure IV.36 : Volume d'eau récupéré en fonction du débit d'air après ajout du sel de mer

IV.4.10. Conclusion

D'après les résultats obtenus, une vitesse d'agitation modérée est favorable pour la flottation des HAP. On a constaté qu'à la vitesse d'agitation de 750 tr/min, presque la moitié des HAP ont été éliminés de la pulpe, 46.4%, en un temps de conditionnement de 10 min et un temps de flottation de 6 min. Par contre, une faible aération semble ne pas promouvoir,

dans ces conditions opératoires, la flottation des HAP puisque le rendement d'épuration des HAP est passé à 42.6%. Tandis qu'une diminution du volume d'eau récupéré est enregistrée.

L'ajout de sel de mer comme pratique conventionnelle à la place d'un sel industriel, a favorisé d'avantage la flottation des HAP, la récupération est passée de 46.4% à 54.24% à 100 mg/L d'EPP de sel de mer. Les résultats sont intéressants puisque plus de la moitié des HAP a été récupérée. Cependant, l'introduction d'un faible débit d'air a augmenté considérablement la flottation des HAP, de 54.24% à 69.32%. De même, un faible volume d'eau est récupéré, ce qui est aussi le but de ces essais de flottation au côté de la récupération des HAP. Par contre, plus la concentration de sel de mer augmente plus la récupération d'eau diminue jusqu'à une certaine concentration au-delà de laquelle le volume récupéré reste constant.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était la récupération maximale des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des eaux de production pétrolière par le procédé de flottation à air induit et ce, en utilisant le moins possible de produits chimiques et en un court temps. L'état de l'art a montré qu'il existe de nombreuses techniques de traitement des EPP dans le monde. Le procédé de flottation est classé comme étant le plus efficace et le moins coûteux. De nombreuses recherches portées sur le traitement des EPP par flottation dans le monde ont été effectuées sur une eau simulée à l'échelle de laboratoire. Dans ce travail, l'EPP est récupérée au niveau de la SONATRACH de Bejaia, Algérie, un effluent réel.

La caractérisation physicochimique de l'EPP témoigne de l'existence d'une variété importante de composés organiques et inorganiques. Cette eau a un caractère acide, son pH varie entre 5.3 à 6.78. Sa densité et sa turbidité attestent d'une présence importante en particules solides. On a mesuré pour un échantillon d'EPP environ 562 mg/L de matière en suspension, les différentes analyses appliquées ont montré une diversité dans sa contenance en élément chimiques, notamment le palladium, le nickel, le soufre, le potassium, le silicium, le fer, l'argent, le ruthénium, etc. Une forte présence en métaux, en particulier les métaux lourds, est observée. Les concentrations en Pb^{2+} et en Cr^{6+} , dans la phase aqueuse de l'EPP, obtenues par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) sont, respectivement, de 4.91 mg/L et 0.135 mg/L. Cependant, une forte présence en NaCl est enregistrée, 1673.1 mg/L.

La spectrométrie IR appliquée sur la phase organique de l'EPP a montré l'apparition d'une même bande d'absorption vers 795.509 cm^{-1} similaire à celle trouvée pour les spectres IR des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), l'anthracène, le phénanthrène et le naphthalène, ce qui atteste de la présence de composés aromatiques polycycliques. En outre, l'analyse quantitative, spectrométrie UV-Visible, montre une concentration importante en HAP totaux (HAP_{tot}), 3243 mg/L. Par ailleurs, les résultats de l'analyse par la technique d'extraction par sorption sur barreau magnétique (ESBM), portée sur l'EPP à l'état brut, montrent une présence exclusive d'alcane.

L'application du procédé de flottation à air induit à l'échelle de laboratoire, comme procédé de traitement, nous a montré une réponse favorable quant à la récupération des HAP des EPP et le type d'additifs chimiques utilisés. Effectivement, les spectres UV-Visible du naphthalène ($C_{10}H_8$) dissous dans un mélange du solvant binaire (eau-éthanol) et du tween 80 ont montré une stabilité dans l'orbitale moléculaire de $C_{10}H_8$. L'utilisation d'une petite

concentration de tween 80 s'est révélée être discrète dans la quantification des HAP_{tot} par spectrométrie UV-Visible.

Les essais de FAI effectués à différents pH sur des échantillons d'EPP ont montré l'importance que joue ce paramètre. En fait, des résidus solides se forment à mesure que le pH, dans le domaine basique, augmente. Ce phénomène rend le procédé de flottation difficile, puisque d'importantes quantités d'hydrocarbures y sont piégées. En outre, si ce procédé dans ces conditions s'appliquait à l'échelle industrielle, de grandes quantités de boues seraient formées, ce qui aurait posé de sérieux problèmes environnementaux. Cependant, à des pH acides, les conditions opératoires sont favorables à l'application de ce procédé. Le pH le plus acide, pH 2, se trouve être le plus optimal pour la flottation des HAP. L'étude cinétique de la flottation des HAP montre que le temps de flottation optimal est de 20 min et que leur flottation obéît au modèle de Higuchi.

Cette étude a aussi évalué l'importance de l'étape de conditionnement sur la flottation des HAP. Les résultats obtenus confirment le rôle crucial de cette étape dans le procédé de FAI. L'ajout de tween 80, collecteur, pendant l'étape de conditionnement est d'une importance fondamentale. Les molécules HAP tendent à atteindre la surface de la cellule avant même l'étape de flottation. Le temps de conditionnement optimal appliqué en présence de tween 80 a entraîné une récupération des HAP_{tot} de 84,95 % et une teneur dans la pulpe de 15,05 % en 20 min de flottation.

L'étude cinétique de la flottation des HAP après l'ajout de l'éthanol, comme agent moussant, montre une diminution du temps de conditionnement de 30 min à 10 min et du temps de flottation de 20 min à 12 min. Ces données indiquent qu'il faudrait peut-être des concentrations moindres en éthanol pour réduire le temps de déroulement du procédé, ce qui est avantageux d'un point de vue économique. L'étude détaillée de la cinétique de flottation des HAP en présence d'éthanol à différents temps de conditionnement montre que le procédé de FAI obéît au modèle de Higuchi.

L'essai de FAI effectué en 10 min de conditionnement et 12 min de flottation a été amélioré à une concentration micellaire critique de tween 80 (CMC) de 2% et à une concentration critique de coalescence d'éthanol (CCC) de 0,5 mL/L d'EPP pour une récupération des HAP_{tot} de 49,76% et une teneur dans la pulpe de 50,24%. Environ la moitié des HAP_{tot} a été récupéré des EPP.

Au-dessus de la CMC de tween 80 et de la CCC d'éthanol, la flottation des HAP_{tot} a diminué tandis que le volume d'eau récupéré est presque constant. Cependant, à partir

d'une concentration précise de tween 80, 12%, on a constaté une ré-augmentation de la flottation des HAP_{tot} ainsi que le volume d'eau récupéré. Effectivement, l'augmentation de la concentration de tween 80 a conduit à la formation de plus de micelles, ce qui a augmenté les chances de contact HAP-bulle d'air. De plus, les collecteurs à l'état liquide jouent aussi le rôle du moussant, donc il est fort possible qu'à partir de cette concentration, le tween 80 agit sur la tension superficielle de l'eau et pénètre efficacement dans le film interfacial, ce qui a stabilisé la taille des bulles et favoriser la formation de la mousse. Ce phénomène affecte vraisemblablement la qualité du concentré, ce qui n'est pas le cas de cette étude.

L'étude cinétique de la flottation des HAP à la CMC et la CCC a montré une réduction du temps de flottation de 12 à 6 min pour les deux temps de conditionnement, 5 et 10 min, respectivement. La vitesse d'agitation et le débit d'air étant constants, la flottation des HAP est limitée. La cinétique de flottation des HAP_{tot} est décrite par le modèle de Higuchi.

Cette étude nous a aussi montré qu'une vitesse d'agitation modérée est favorable pour la flottation des HAP, 750 tr/min. En un temps de conditionnement de 10 min et un temps de flottation de 6 min 46.4% des HAP ont été récupérés. Cependant, une faible aération semble ne pas promouvoir, dans ces conditions opératoires, la flottation des HAP puisque le rendement d'épuration des HAP est passé à 42.6%. Tandis qu'une diminution du volume d'eau récupéré est enregistrée. L'ajout de sel de mer comme pratique conventionnelle à la place d'un sel industriel a favorisé la flottation des HAP. Dans les mêmes conditions opératoires, à aération complète, environs 54.24% des HAP ont été récupérés après ajout de 100 mg/L de sel de mer. Cependant, à faible aération, la flottation des HAP a atteint 69.32%. De même, un faible volume d'eau est récupéré. Ce qui est aussi le but de ces essais de flottation aux côtés de la récupération des HAP. Ces résultats sont alléchants, puisque plus de la moitié des HAP a été récupéré en peu du temps et à moindre coûts.

En perspective, nous envisageons de traiter par FAI la phase la plus proche du pétrole dans le bac de stockage des hydrocarbures, ce qu'on appelle la phase intermédiaire, qui se situe entre le pétrole et l'EPP. Cette phase est majoritairement riche en hydrocarbures qu'en eau que les opérateurs n'évacuent pas lors de la purge. Ce problème est déjà soulevé par la SONATRACH. On a déjà entamé cette étape en procédant aux essais préliminaires sur l'effet de la concentration initiale des HAP sur leur flottation, mais comme technique d'analyse il fallait beaucoup plus que la spectrométrie UV-Visible. En outre, la concentration des HAP est tellement élevée que les dilutions peinent à donner des valeurs logiques par cette technique d'analyse. Donc soit on procède par la quantification individuelle de chaque HAP par chromatographie en phase gazeuse/chromatographie en phase liquide à haute performance, ou bien par la méthode classique, c.-à-d. de quantifier directement la quantité

du pétrole et ce par pesée après extraction liquide-liquide avec un solvant organique. Ce paramètre est important puisque il est directement lié aux restes des paramètres influençant le procédé de flottation, notamment la CMC du collecteur et la CCC du moussant.

REFERENCES

Références

1. Wake, H., Oil refineries : a review of their ecological impacts on the aquatic environment. *Estuar. Coast. Shelf. Scie* 2005, 62.
2. Flores, R. M., Co-Produced Water Management and Environmental Impacts. 2014, 437-508.
3. Hosny, R.; Fathy, M.; Ramzi, M.; Abdel Moghny, T.; Desouky, S. E. M.; Shama, S. A., Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. *Egyptian Journal of Petroleum* 2016, 25, (3), 391-396.
4. Zheng, J.; Chen, B.; Thanyamanta, W.; Hawboldt, K.; Zhang, B.; Liu, B., Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. *Marine pollution bulletin* 2016, 104, (1-2), 7-19.
5. Alzahrani, S.; Mohammad, A. W., Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. *Journal of Water Process Engineering* 2014, 4, 107-133.
6. Motta, A.; Borges, C.; Esquerre, K.; Kiperstok, A., Oil Produced Water treatment for oil removal by an integration of coalescer bed and microfiltration membrane processes. *Journal of Membrane Science* 2014, 469, 371-378.
7. Pardue, M. J.; Castle, J. W.; Rodgers, J. H., Jr.; Huddleston, G. M., 3rd, Treatment of oil and grease in produced water by a pilot-scale constructed wetland system using biogeochemical processes. *Chemosphere* 2014, 103, 67-73.
8. Chebbi, S.; Belkacemi, H.; Merabet, D., Physicochemical Characterization and Kinetic Study of Flotation Process Applied to the Treatment of Produced Water. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* 2016, 06, (03).
9. Verdin, A.; Sahraoui, A. L.-H.; Durand, R., Degradation of benzo[a]pyrene by mitosporic fungi and extracellular oxidative enzymes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2004, 53, (2), 65-70.
10. Nikolaou, A.; Kostopoulou, M.; Petsas, A.; Vagi, M.; Lofrano, G.; Meric, S., Levels and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2009, 28, (6), 653-664.
11. Lu, M.; Wei, X., Treatment of oilfield wastewater containing polymer by the batch activated sludge reactor combined with a zerovalent iron/EDTA/air system. *Bioresource technology* 2011, 102, (3), 2555-62.
12. Rattanapan, C.; Sawain, A.; Suksaroj, T.; Suksaroj, C., Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. *Desalination* 2011, 280, (1-3), 370-377.

13. Painmanakul, P.; Sastaravet, P.; Lersjintanakarn, S.; Khaodhiar, S., Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical Engineering Research and Design* 2010, 88, (5–6), 693-702.
14. El-Kayar, A.; Hussein, M.; Zatout, A. A.; Hosny, A. Y.; Amer, A. A., Removal of oil from stable oil-water emulsion by induced air flotation technique. *Separations Technology* 1993, 3, (1), 25-31.
15. Saththasivam, J.; Loganathan, K.; Sarp, S., An overview of oil-water separation using gas flotation systems. *Chemosphere* 2016, 144, 671-80.
16. Moosai, R.; Dawe, R. A., Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup. *Separation and Purification Technology* 2003, 33, (3), 303-314.
17. Fakhru'l-Razi, A.; Pendashteh, A.; Abdullah, L. C.; Biak, D. R.; Madaeni, S. S.; Abidin, Z. Z., Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of hazardous materials* 2009, 170, (2-3), 530-51.
18. Santo, C. E.; Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Bhatnagar, A.; Kumar, E.; Boaventura, R. A. R., Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chemical Engineering Journal* 2012, 183, 117-123.
19. Reynolds, R. R., Produced Water and Associated Issues: A manual for the independent operator
Oklahoma Geological Survey Open-File Report 2003, 6, 1-56.
20. Chan, L.-H.; Starinsky, A.; Katz, A., The behavior of lithium and its isotopes in oilfield brines: Evidence from the Heletz–Kokhav field, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2002, 66, (04), 615–623.
21. Banque de Schémas - SVT - Académie de Dijon, <http://svt.ac-dijon.fr/schemassvt/>
2005-2018
22. Lee, K.; Neff, J., Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. Springer New York: 2011.
23. Neff, J., Bioaccumulation in Marine Organisms. Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water
Elsevier Science, Oxford, UK. 2002, 452
24. Røe Utvik, T. I., Chemical characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North-Sea. *Chemosphere* 1999, 39, (15), 2593-2606
25. Stephenson, M. T., A Survey of Produced Water Studies. In *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Ray, J. P.; Engelhardt, F. R., Eds. Springer US: Boston, MA, 1992; pp 1-11.

26. Megouda, N.; Hamlat, M. S.; Kadi, H.; Saibi, H.; Gherbi, A., Removal of natural uranium from water produced in the oil industry using Algerian bentonite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2007, 272, (1), 75-79.
27. Roach, R. W.; Carr, R. S.; Howard, C. L.; Cain, B. W., An assessment of produced water impacts at two sites in the Galveston Bay system. *United States Fish and Wildlife Service, Clear Lake Field Office unpublished report. Houston, Texas* 1993.
28. Lefebvre, Y., *Seawater Circuits: Treatments and Materials*. Editions Technip: 1998.
29. Moghadasi, J.; Müller-Steinhagen, H.; Jamialahmadi, M.; Sharif, A., Scale deposits in porous media and their removal by EDTA injection. *Proceedings of 7th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities, Engineering Conferences International, Tomar, Portugal* 2007.
30. Hansen, B. R.; Davies, S. R., Review of Potential Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water. *Chemical Engineering Research & Design* 1994, 72, (2), 176-188.
31. Igunnu, E. T.; Chen, G. Z., Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 2014, 9, (3), 157-177.
32. Edwan Kardena, Q. H., Petroleum Oil and Gas Industry Waste Treatment; Common Practice in Indonesia. *Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology* 2015, 06, (05).
33. Hirayama, A.; Maegaito, M.; Kawaguchi, M.; Ishikawa, A.; Sueyoshi, M.; Al-Bemani, A. S.; Mushtaque, A.; Esechie, H.; Al-Mazrui, S. A.; Al-Haddabi, M. H.; Al-Khanjari, S. S., Omani Oil Fields Produced Water: Treatment and Utilization. In *SPE International Petroleum Conference and Exhibition in Mexico*, Society of Petroleum Engineers: Villahermosa, Mexico, 2002.
34. Clark, C. E.; Veil, J. A., Produced Water Volumes and Management Practices in the United States. Report No. ANL/EVS/R-09/1, Contract No.DE-AC02-06CH11357, US DOE/National Energy Technology Laboratory, Washington, DC (September 2009). http://www.ead.anl.gov/pub/dsp_detail.cfm?PubID=2437. 2009.
35. Abdel-Shafy, H. I.; Mansour, M. S. M., A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 2016, 25, (1), 107-123.
36. USEPA, Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons. Environmental Criteria and Assessment Office. Cincinnati, OH. Final Draft. *ECAO-CIN-842. March 1993. Vagi* 1993.
37. Kumar, V.; Kothiyal, N. C.; Saruchi; Vikas, P.; Sharma, R., Sources, distribution, and health effect of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – current knowledge and future directions. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society* 2016, 4, (4), 302-321.

38. Shiri, M.; Zolfigol, M. A.; Kruger, H. G.; Tanbakouchian, Z., Advances in the application of N₂O₄/NO₂ in organic reactions. *Tetrahedron* 2010, 66, 9077e9106.
39. Dąbrowska, D.; Kot-Wasik, A.; Namieśnik, J., Stability Studies of Selected Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Organic Solvents and Identification of Their Transformation Products. *Polish Journal of Environmental Studies* 2008, 17, (1), 17-24.
40. Nikolaou, A.; Kostopoulou, M.; Lofrano, G.; Meric, S., Determination of PAHs in Marine Sediments: Analytical Methods and Environmental Concerns. *Global NEST Journal* 2009, 11, (4), 391-405.
41. Liu, G.; Niu, Z.; Van Niekerk, D.; Xue, J.; Zheng, L., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Coal Combustion: Emissions, Analysis, and Toxicology. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 2008, 192, 1-28.
42. Gharibzadeh, F.; Rezaei Kalantary, R.; Nasser, S.; Esrafil, A.; Azari, A., Reuse of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soil washing effluent by bioaugmentation/biostimulation process. *Separation and Purification Technology* 2016, 168, 248-256.
43. Verdin, A.; Sahraoui, A. L.-H.; Durand, R., Degradation of benzo(a)pyrene by mitosporic fungi and extracellular oxidative enzymes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2004, 53, (2), 65-70.
44. Culotta, L.; De Stefano, C.; Gianguzza, A.; Mannino, M. R.; Orecchio, S., The PAH composition of surface sediments from Stagnone coastal lagoon, Marsala (Italy). *Marine Chemistry* 2006, 99, (1-4), 117-127.
45. Dachs, J.; Bayona, J. M.; Raoux, C.; Albaigés, J., Spatial, vertical distribution and budget of polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean seawater. *Environmental science & technology* 1997, 31, (3), 682-688.
46. Wuelfing, W. P.; Kosuda, K.; Templeton, A. C.; Harman, A.; Mowery, M. D.; Reed, R. A., Polysorbate 80 UV-vis spectral and chromatographic characteristics – defining boundary conditions for use of the surfactant in dissolution analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2006, 41, 774–782.
47. El Nemr, A.; Abd-Allah, A. M. A., Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt. *Chemosphere* 2003, 52, (10), 1711-1716.
48. Valavanidis, A.; Vlachogianni, T.; Triantafyllaki, S.; Dassenakis, M.; Androutsos, F.; Scoullou, M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface seawater and in indigenous mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from coastal areas of the Saronikos Gulf (Greece) *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2008, 79, (6), 733–739.
49. Olivella, M. A., Polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and surface waters of Lake Maggiore, a subalpine lake in Northern Italy. *Chemosphere* 2006, 63, (1), 116-131.

50. Maldonado, C.; Bayona, J. M.; Bodineau, L., Sources, Distribution, and Water Column Processes of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Northwestern Black Sea Water. *Environmental science & technology* 1999, 33, (16), 2693-2702.
51. Luo, X.; Mai, B.; Yang, Q.; Fu, J.; Sheng, G.; Wang, Z., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides in water columns from the Pearl River and the Macao harbor in the Pearl River Delta in South China. *Marine pollution bulletin* 2004, 48, (11), 1102-1115.
52. Meyer, J. N.; Nacci, D. E.; Di Giulio, R. T., Cytochrome P4501A (CYP1A) in killifish (*Fundulus heteroclitus*): heritability of altered expression and relationship to survival in contaminated sediments. *Toxicological Sciences* 2002, 68, (1), 69-81.
53. Klumpp, D. W.; von Westernhagen, H., Biological effects of pollutants in Australian tropical coastal waters: Embryonic malformations and chromosomal aberrations in developing fish eggs. *Marine Pollution Bulletin* 1995, 30, (2), 158-165.
54. Klekowski, E. J.; Corredor, J. E.; Lowenfeld, R.; Klekowski, E. H.; Morell, J. M., Using mangroves to screen for mutagens in tropical marine environments. *Marine Pollution Bulletin* 1994, 28, (6), 346-350.
55. Faksness, L.-G.; Grini, P. G.; Daling, P. S., Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. *Marine Pollution Bulletin* 2004, 48, (7-8), 731-742.
56. Burns, K.; Codi, S., Non-volatile hydrocarbon chemistry studies around a production platform on Australia's northwest shelf. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 1999, 49, (6), 853-876.
57. Harman, C.; Thomas, K. V.; Tollefsen, K. E.; Meier, S.; Bøyum, O.; Grung, M., Monitoring the freely dissolved concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and alkylphenols (AP) around a Norwegian oil platform by holistic passive sampling. *Marine Pollution Bulletin* 2009, 58, (11), 1671-1679.
58. Knez, J., Endocrine-disrupting chemicals and male reproductive health. *Reproductive biomedicine online* 2013, 26, (5), 440-448.
59. Ray, J. P.; Engelhardt, F. R., Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions. Springer US: 2012.
60. da Silva, S. S.; Chiavone-Filho, O.; de Barros Neto, E. L.; Foletto, E. L., Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. *Journal of environmental management* 2015, 147, 257-63.
61. Algérie, Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. . *JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE* 2006.

62. Veil, J. A.; Puder, M. G.; Elcock, D.; Redweik Jr, R. J. A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane; Argonne National Lab., IL (US): 2004.
63. Li, K.; Christensen, E. R.; Van Camp, R. P.; Imamoglu, I., PAHs in dated sediments of Ashtabula River, Ohio, USA. *Environmental science & technology* 2001, 35, (14), 2896-2902.
64. Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A. G.; Vidal, J. L. M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. *Journal of chromatography A* 2010, 1217, (41), 6303-6326.
65. Shariati-Feizabadi, S.; Yamini, Y.; Bahramifar, N., Headspace solvent microextraction and gas chromatographic determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Analytica Chimica Acta* 2003, 489, (1), 21-31.
66. Bakker, M. I.; Casado, B.; Koerselman, J. W.; Tolls, J.; Kollöffel, C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *Science of the Total Environment* 2000, 263, (1-3), 91-100.
67. Anyakora, C.; Ogbeche, A.; Palmer, P.; Coker, H.; Ukpo, G.; Ogah, C., GC/MS analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment samples from the Niger Delta region. *Chemosphere* 2005, 60, (7), 990-997.
68. Srogi, K., Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environmental chemistry letters* 2007, 5, (4), 169-195.
69. Todo, K.; Sato, K., Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *ENVIRONMENTAL RESEARCH QUARTERLY* 2002, 66-106.
70. OSPAR Commission, Discharges, spills and emissions from offshore oil and gas installations in 2009, including assessment of data reported in 2008 and 2009. In 2012.
71. Pollestad, A. In *The Troll oil case—practical approach towards zero discharge*, Tekna Produced Water Conference, 2005; 2005; pp 18-19.
72. Hagström, E. L.; Lyles, C.; Pattanayek, M.; DeShields, B.; Berkman, M. P., Produced Water—Emerging Challenges, Risks, and Opportunities. *Environmental Claims Journal* 2016, 28, (2), 122-139.
73. Hommel, R. K., Formation and physiological role of biosurfactants produced by hydrocarbon-utilizing microorganisms. In *Physiology of Biodegradative Microorganisms*, Springer: 1997; pp 107-119.
74. Tellez, G. T.; Nirmalakhandan, N.; Gardea-Torresdey, J. L., Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advances in Environmental Research* 2002, 6, (4), 455-470.

75. Delin, S.; Jianlong, W.; Kaiwen, L.; Ding, Z., Kinetic Performance of Oil-field Produced Water Treatment by Biological Aerated Filter¹. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 2007, 15, (4), 591-594.
76. Gurden, C.; Cramwinckel, J. In *Application of reedbed technology in production water management*, SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, 2000; Society of Petroleum Engineers: 2000.
77. Cañizares, P.; Beteta, A.; Sáez, C.; Rodríguez, L.; Rodrigo, M. A., Use of electrochemical technology to increase the quality of the effluents of bio-oxidation processes. A case studied. *Chemosphere* 2008, 72, (7), 1080-1085.
78. Zhou, F.; Zhao, M.; Ni, W.; Dang, Y.; Pu, C.; Lu, F., Inorganic polymeric flocculent FMA for purifying oilfield produced water: preparation and uses. *Oilfield Chem* 2000, 17, 256-259.
79. Houcine, M. In *Solution for heavy metals decontamination in produced water/case study in southern Tunisia*, SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, 2002; Society of Petroleum Engineers: 2002.
80. Renou, S.; Givaudan, J.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P., Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of hazardous materials* 2008, 150, (3), 468-493.
81. Ma, H.; Wang, B., Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. *Journal of hazardous materials* 2006, 132, (2-3), 237-243.
82. Grigson, S.; Wilkinson, A.; Johnson, P.; Moffat, C.; McIntosh, A., Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2000, 14, (23), 2210-2219.
83. Thoma, G. J.; Bowen, M. L.; Hollensworth, D., Dissolved air precipitation/solvent sublimation for oil-field produced water treatment. *Separation and Purification Technology* 1999, 16, (2), 101-107.
84. Renou, S.; Givaudan, J. G.; Poulain, S.; Dirassouyan, F.; Moulin, P., Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of hazardous materials* 2008, 150, (3), 468-93.
85. Younker, J. M.; Walsh, M. E., Bench-scale investigation of an integrated adsorption–coagulation–dissolved air flotation process for produced water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2014, 2, (1), 692-697.
86. Haarhoff, J.; Edzwald, J. K., Adapting dissolved air flotation for the clarification of seawater. *Desalination* 2013, 311, 90-94.
87. Laskowski, J., *Coal Flotation and Fine Coal Utilization*. Elsevier Science: 2001.
88. Wang, L. K.; Shammas, N. K.; Selke, W. A.; Aulenbach, D. B., Flotation Technology. *Humana Press, c/o Springer Science + Business Media* 2010, 12.
89. Conway, R. A.; Nelson, R. F.; Young, B. P., High-solubility gas flotation. *Water Pollut Control Fed* 53:1198 1981.

90. Ellis, M. M.; Fischer, P. W., Clarifying oil field and refinery waste waters by gas flotation. *J Pet Technol* 25 Apr 1973, pp 426-430.
91. Sport, M. C., Design and operation of dissolved gas-flotation equipment and the treatment of oil field produced brine. *J Pet Technol* 22 Aug 1970, pp 918-920.
92. Zabel, T. F., Flotation in Water Treatment. In *Innovations in Flotation Technology*, Mavros, P.; Matis, K. A., Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 1992; pp 431-454.
93. Rodrigues, R. T.; Rubio, J., DAF–dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. *International Journal of Mineral Processing* 2007, 82, (1), 1-13.
94. Edzwald, J. K., Dissolved air flotation and me. *Water research* 2010, 44, (7), 2077-106.
95. Koh, P. T. L.; Schwarz, M. P., CFD model of a self-aerating flotation cell. *International Journal of Mineral Processing* 2007, 85, (1-3), 16-24.
96. Degrement, Memento technique de l'eau. 10 end. 2005, Vol. 1. Degrement SA.
97. Painmanakul, P.; Sastaravet, P.; Lersjintanakarn, S.; Khaodhiar, S., Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical Engineering Research and Design* 2010, 88, (5-6), 693-702.
98. da Silva, S. S.; Chiavone-Filho, O.; de Barros Neto, E. L.; Nascimento, C. A., Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. *Journal of hazardous materials* 2012, 199-200, 151-7.
99. Ulusoy, U.; Kursun, I., Fulltext for PIM2010-Comparison of Different 2D Image Analysis Measurement Techniques for. 2016.
100. Albijanic, B.; Ozdemir, O.; Nguyen, A. V.; Bradshaw, D., A review of induction and attachment times of wetting thin films between air bubbles and particles and its relevance in the separation of particles by flotation. *Advances in colloid and interface science* 2010, 159, (1), 1-21.
101. Langmuir, I., The mechanism of the surface phenomena of flotation. *Transactions of the Faraday Society* 1920, 15, (June), 62-74.
102. Zech, O.; Haase, M. F.; Shchukin, D. G.; Zemb, T.; Moehwald, H., Froth flotation via microparticle stabilized foams. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2012, 413, 2-6.
103. Farrokhpay, S., The significance of froth stability in mineral flotation--a review. *Advances in colloid and interface science* 2011, 166, (1-2), 1-7.
104. Kosior, D.; Zawala, J.; Niecikowska, A.; Malysa, K., Influence of non-ionic and ionic surfactants on kinetics of the bubble attachment to hydrophilic and hydrophobic solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2015, 470, 333-341.

105. Yarar, B., Flotation-Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000, John Wiley & Sons, Ltd, 238-267.
106. Nguyen, A. V.; George, P.; Jameson, G. J., Demonstration of a minimum in the recovery of nanoparticles by flotation: Theory and experiment. *Chemical Engineering Science* 2006, 61, 2494–2509.
107. Dukhin, S. S.; Kretzschmar, G.; Miller, R., Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces: Theory, Experiment, Application. Elsevier Science: 1995.
108. Wang, L.; Peng, Y.; Runge, K.; Bradshaw, D., A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. *Minerals Engineering* 2015, 70, 77-91.
109. Gao, Y.; Wang, G.; Evans, G. M.; Wanless, E. J.; Sathe, M.; Mitra, S.; Moreno-Atanasio, R., Modelling the Motion of a Collected Particle over a Bubble Surface. *Procedia Engineering* 2015, 102, 1346-1355.
110. Váchová, T.; Basařová, P.; Brabcová, Z., Three-phase Contact Expansion During the Bubble Adhesion on an Inclined Plane. *Procedia Engineering* 2012, 42, 1897-1907.
111. Nguyen, A.; Schulze, H. J., *Colloidal Science of Flotation*. Taylor & Francis: 2003.
112. Ralston, J.; Fornasiero, D.; Hayes, R., Bubble–particle attachment and detachment in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 1999, 56, (1–4), 133-164.
113. Nguyen, A. V.; Phan, C. M.; Evans, G. M., Effect of the bubble size on the dynamic adsorption of frothers and collectors in flotation. *International Journal of Mineral Processing* 2006, 79, (1), 18-26.
114. Eastoe, J.; Tabor, R. F., Surfactants and Nanoscience. *Colloidal Foundation of Nanoscience* 2014, 135-157.
115. Schramm, L. L., Surfactants: Fundamentals and Applications in Petroleum Industry. *Cambridge University Press* 2000.
116. Fauduet, H., Mécanique des fluides et des solides appliquée à la chimie. Éd. Tec & Doc: 2011.
117. Mouton, J.; Mercier, G.; Blais, J.-F., Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted-Soil Treatment Using Flotation. *Water, Air, and Soil Pollution* 2008, 197, (1-4), 381-393.
118. Roodbari, N. H.; Badiei, A.; Soleimani, E.; Khaniani, Y., Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. *Arabian Journal of Chemistry* 2016, 9, S806-S811.
119. Ofori, P.; O'Brien, G.; Firth, B.; McNally, C., The Use of Tri-Block Copolymer Surfactants as Promoters to Improve Flotation Recovery of Poorly Floating Coal Components. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 2012, 32, (3), 103-119.
120. Briant, J., Phénomènes d'interface. Agents de surface: principes et modes d'action. Editions Technip: 1989.

121. Cho, Y. S.; Laskowski, J. S., Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. *INTERNATIONAL JOURNAL OF MINERAL PROCESSING* 2002, 64, 69-80.
122. Kowalczyk, P. B., Determination of Critical Coalescence Concentration and Bubble Size for Surfactants Used as Flotation Frothers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52, 11752-11757.
123. Zhang, W.; Nasset, J. E.; Rao, R.; Finch, J. A., Characterizing Frothers through Critical Coalescence Concentration (CCC)95-Hydrophile-Lipophile Balance (HLB) Relationship. *Minerals* 2012, 2, (4), 208-227.
124. Hoseini, S. M.; Salarirad, M. M.; Moghaddam, M. R. A., TPH removal from oily wastewater by combined coagulation pretreatment and mechanically induced air flotation. *Desalination and Water Treatment* 2013, 53, (2), 1-9.
125. Meyssami, B.; Kasaeian, A. B., Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology* 2005, 96, 303-307.
126. Zouboulis, A. I.; Matis, K. A.; Stalidis, G. A., Parameters influencing flotation in removal of metal ions. *International Journal of Environmental Studies* 1990, 35, (3), 183-196.
127. Kalyani, V. K.; Gouricharan, T.; Pallavika, Effect of conditioning on the beneficiation of dilute coking coal fines by froth flotation *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 2004, Vol.5, No.1, 1303-0868, 2005, pp. 72-77.
128. Ramaswamy, B.; Kar, D. D.; De, S., A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of Environmental Management* 2007, 85, (1), 150-154.
129. Lau, E. V.; Foo, K. L.; Poh, P. E., The Recovery of Oil from Oil/Sand Slurries in a Laboratory-Scale Flotation Cell. *International Journal of Environmental Science and Development* 2013, 351-354.
130. Koh, P. T. L.; Smith, L. K., The effect of stirring speed and induction time on flotation. *Minerals Engineering* 2011, 24, (5), 442-448.
131. Clarke, A. N.; Wilson, D. J., Separation by Flotation. *Separation & Purification Reviews* 2006, 7, (1), 55-98.
132. De Rijk, S. E.; Van Der Graaf, J. H. J. M.; Den Blanken, J. G., Bubble Size in flotation thickening *Water Research* 1994, 28, (2), 465-473.
133. Jameson, G. J., Hydrophobicity and floc density in induced air flotation for water treatment. *Colloids and Surfaces* 1999, 151, 269-281.
134. Gaudin, A. M.; Groh, J. O.; Henderson, H. B., Effects of particle size on flotation *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers* 1931, 414, 3-23.
135. Li, Y.; Zhao, W.; Gui, X.; Zhang, X., FLOTATION KINETICS AND SEPARATION SELECTIVITY OF COAL SIZE FRACTIONS. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2013, 49, (2), 387-395.

136. Rubio, J.; Souza, M. L.; Smith, R. W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering* 2002, 15, 139–155.
137. Sawyerr, F.; Deglon, D. A.; O'Connor, C. T., Prediction of bubble size distribution in mechanical flotation cells. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy* 1998, 179-186.
138. Zouboulis, A. I.; Avranas, A., Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation *Colloids and Surfaces* 2000, 172, 153–161.
139. Liu, J. C.; Chen, Y. M.; Ju, Y.-H., Separation of Algal Cells from Water by Column Flotation *Separation Science and Technology* 1999, 34, (11), 2259–2272.
140. Chen, Y. M.; Liu, J. C.; Ju, Y.-H., Flotation removal of algae from water. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 1998, 12, 49-55.
141. Marrucci, G., A theory of coalescence. . *Chemical Engineering Science* 1969, 24, (6), 975–985.
142. Quinn, J. J.; Kracht, W.; Gomez, C.; Gagnon, C.; Finch, J., *Comparing the effect of salts and frother (MIBC) on gas dispersion and froth properties*. 2007; Vol. 20, p 1296-1302.
143. Xu, Q.; Nakajima, M.; Ichikawa, S.; Nakamura, N.; Roy, P.; Okadome, H.; Shiina, T., Effects of surfactant and electrolyte concentrations on bubble formation and stabilization. *Journal of colloid and interface science* 2009, 332, (1), 208-14.
144. Zhang, L.; Somasundaran, P.; Ososkov, V.; Chou, C. C., Flotation of hydrophobic contaminants from soil. *Colloids and Surfaces* 2001, 177, 235–246.
145. Ramaswamy, B.; Kar, D. D.; De, S., A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of environmental management* 2007, 85, (1), 150-4.
146. Zouboulis, A. I.; Jun, W.; Katsoyiannis, I. A., Removal of humic acids by flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2003, 231, (1-3), 181-193.
147. Bu, X.; Xie, G.; Peng, Y.; Ge, L.; Ni, C., Kinetics of Flotation. Order of Process, Rate Constant Distribution and Ultimate Recovery. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2016, 53, (1), 342–365.
148. Siepmann, J.; Peppas, N. A., Higuchi equation: derivation, applications, use and misuse. *Int J Pharm* 2011, 418, (1), 6-12.
149. Algérie, J. O. R. A., Loi n°83-03 du 5 février, relative à la protection de l'environnement. *Journal officiel de la République Algérienne du 08/02/1983* 1983.
150. Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Détermination de la conductivité: méthode électrométrique, MA. 115-Cond. 1.0, Rév. 4. *Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec* 2010, 8 p.
151. Clescerl, L. S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D., standard methods for the examination of water and wastewater 2005, 21rd edition.

152. Québec, Centre d'expertise en analyse environnemental du Québec, Détermination des solides en suspension totaux et volatils: méthode gravimétrique, MA. 115-S.S. 1.1 (SM 2540 D), Rév. 4. *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec* 2009, 11 p.
153. Vogel, A. I.; Mendham, J.; Toullec, J.; Mottet, M., *Analyse chimique quantitative de Vogel*, De Boeck, Bruxelles. 2006.
154. Weide, T.; Guschin, V.; Becker, W.; Koelle, S.; Maier, S.; Seidelt, S., Analysis of pure tar substances (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the gas stream using ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy and multivariate curve resolution (MCR). *Applied Spectroscopy* 2015, 69, (1), 143.
155. Monakhova, Y. B.; Astakhov, S. A.; Kraskov, A.; Mushtakova, S. P., Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2010, 103, (2), 108.
156. Mistry, B. D., Chemistry "UV, IR, PMR, JCNMR and Mass Spectroscopy". *A Handbook of Spectroscopic Data* 2009, 1.
157. Avram, M.; Mateescu, G. D., *Spectroscopie infrarouge: applications en chimie organique*. Dunod: 1970.
158. Dash, D. C., *Analytical Chemistry*. PHI Learning. 2011.
159. Pardue, M. J.; Castle, J. W.; Rodgers Jr, J. H.; Huddleston III, G. M., Treatment of oil and grease in produced water by a pilot-scale constructed wetland system using biogeochemical processes. *Chemosphere* 2014, 103, 67-73.
160. Li, G.; Guo, S.; Li, F., Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro-electrolysis. *Journal of Environmental Sciences* 2010, 22, (12), 1875-1882.
161. Flores, R., Co-produced Water Management and Environmental Impacts. *Coal and Coalbed Gas*. Elsevier, Boston 2014, 437-508.
162. Zhao, X.; Wang, Y.; Ye, Z.; Borthwick, A. G.; Ni, J., Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganisms. *Process Biochemistry* 2006, 41, (7), 1475-1483.
163. Crawford, M. K.; Tielens, A. G. G. M., IONIZED POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS AND THE DIFFUSE INTERSTELLAR BANDS *THE ASTROPHYSICAL JOURNAL* 1985, 293, 45-48.
164. Salama, F.; Allamandola, L. J., POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON IONS AND THE DIFFUSE INTERSTELLAR BANDS. *Advances in Space Research* 1995, 15, 413-422.

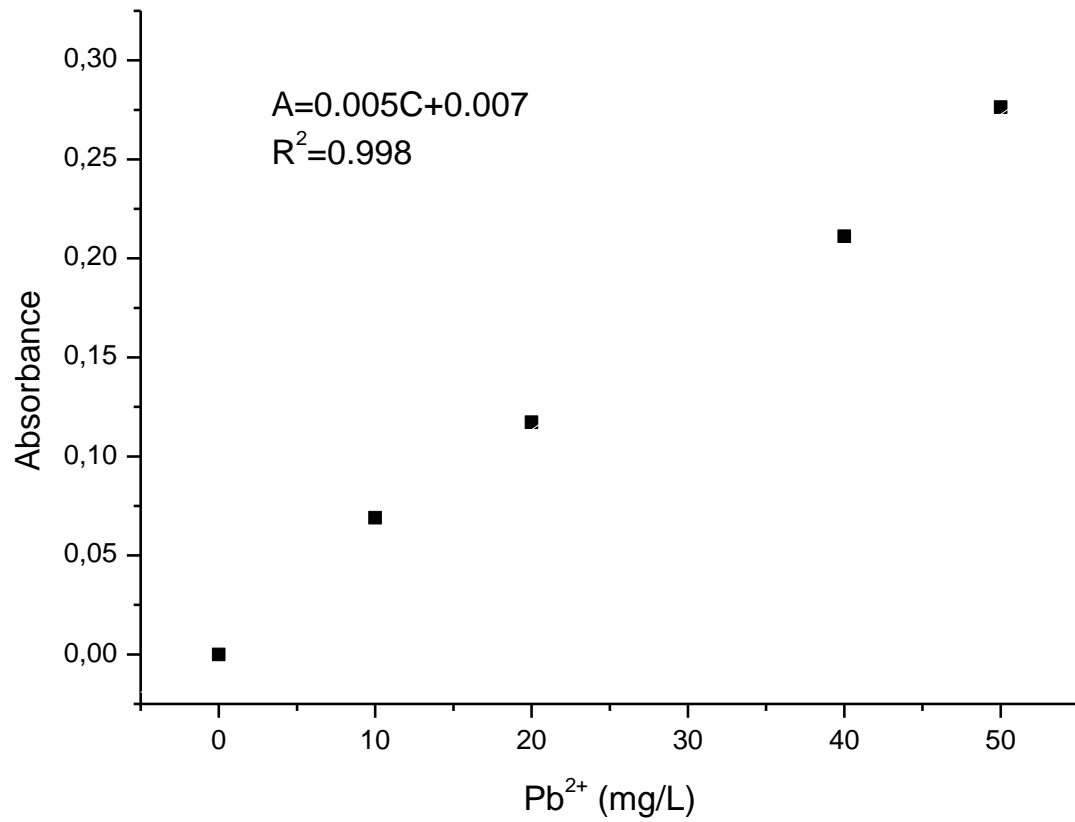
165. Salama, F.; Allamandola, L. J., The ultraviolet and visible spectrum of the polycyclic aromatic hydrocarbon $C_{10}H_8^+$: possible contributions to the diffuse interstellar bands and to the ultraviolet-visible extinction *THE ASTROPHYSICAL JOURNAL* 1992, 395, 301-306.
166. Salama, F.; Allamandola, L. J., Neutral and Ionized Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Diffuse Interstellar Bands and the Ultraviolet Extinction Curve. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 1993, 89, (13), 2277-2284.
167. Weide, T.; Guschin, V.; Becker, W.; Koelle, S.; Maier, S.; Seidelt, S., Analysis of pure tar substances (polycyclic aromatic hydrocarbons) in the gas stream using ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy and multivariate curve resolution (MCR). *Applied spectroscopy* 2015, 69, (1), 143-53.
168. Monakhova, Y. B.; Astakhov, S. A.; Kraskov, A.; Mushtakova, S. P., Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 2010, 103, (2), 108-115.
169. Lee, K.; Neff, J., International Produced Water Conference: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. *Springer Science+Business Media* 2007.
170. Karjiban, R. A.; Basri, M.; Rahman, M. B. A.; Salleh, A. B., Structural Properties of Nonionic Tween80 Micelle in Water Elucidated by Molecular Dynamics Simulation. *APCBEE Procedia* 2012, 3, 287-297.
171. Altaher, H.; Alghamdi, A., Enhancement of Quality of Secondary Industrial Wastewater Effluent by Coagulation Process: A Case Study. *Journal of Environmental Protection* 2011, 02, (09), 1250-1256.
172. Zhang, Y. L.; Huang, Z. Z.; Zhou, M. M., Influence of Influent pH on Ceramic Printing Wastewater Treatment. *Applied Mechanics and Materials* 2012, 260-261, 1074-1078.
173. Zhou, J. L.; Rowland, S. J., Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters. *Water Research* 1997, 31, (7), 1708-1718.
174. Moyo, P.; Gomez, C. O.; Finch, J. A., CHARACTERIZING FROTHERS USING WATER CARRYING RATE. *Canadian Metallurgical Quarterly* 2007, 46, (3), 215-220.
175. Baziar, M.; Mehrasebi, M. R.; Assadi, A.; Fazli, M. M.; Maroosi, M.; Rahimi, F., Efficiency of non-ionic surfactants - EDTA for treating TPH and heavy metals from contaminated soil. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2013, 11, (1), 41.
176. Khoshdast, H.; Sam, A., Flotation Frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation. *The Open Mineral Processing Journal* 2011, 4, 25-44.
177. Firouzi, M.; Howes, T.; Nguyen, A. V., A quantitative review of the transition salt concentration for inhibiting bubble coalescence. *Advances in colloid and interface science* 2015, 222, 305-18.

178. Santhanalakshmi, J.; Balaji, S., Adsorption Studies of Nonionic Surfactants onto Polyvinyltoluene Microlatexes in Aqueous Medium. 2001; Vol. 232, p 219-224.
179. Liu, Z.; Laha, S.; Luthy, R. G., Surfactant Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Compounds in Soil-Water Suspensions. *Water Science and Technology* 1991, 23, (1-3), 475-485.
180. Azgomi, F.; Gomez, C. O.; Finch, J. A., Correspondence of gas holdup and bubble size in presence of different frothers. *International Journal of Mineral Processing* 2007, 83, (1-2), 1-11.
181. Matis, K. A.; Peleka, E. N.; Zamboulis, D.; Erwe, T.; Mavrov, V., Air sparging during the solid/liquid separation by microfiltration: application of flotation. *Separation and Purification Technology* 2004, 40, (1), 1-7.
182. Bulatovic, S. M., Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Volume 1: Flotation of Sulfide Ores. Elsevier Science: 2007.
183. Merkus, H. G., Flotation. In *Production, Handling and Characterization of Particulate Materials*, Merkus, H. G.; Meesters, G. M. H., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 389-405.
184. Kowalczyk, P. B., Determination of Critical Coalescence Concentration and Bubble Size for Surfactants Used as Flotation Frothers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013, 52, (33), 11752-11757.
185. Gupta, A. K.; Banerjee, P. K.; Mishra, A.; Satish, P.; Pradip, Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. *International Journal of Mineral Processing* 2007, 82, (3), 126-137.
186. Edzwald, J. K., Dissolved air flotation and me. *WATER RESEARCH* 2010, 44, 2077-2106.
187. Baziar, M.; Mehraeebi, M. R.; Assadi, A.; Fazli, M. M.; Maroosi, M.; Rahimi, F., Efficiency of non-ionic surfactants - EDTA for treating TPH and heavy metals from contaminated soil *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL HEALTH SCIENCE & ENGINEERING* 2013, 11, (41), 1-6.
188. Shah, A.; Shahzad, S.; Munir, A.; Nadagouda, M. N.; Khan, G. S.; Shams, D. F.; Dionysiou, D. D.; Rana, U. A., Micelles as Soil and Water Decontamination Agents. *Chemical Reviews* 2016, 116, (10), 6042-6074.
189. Cassel, E. A.; Kaufman, M. K.; Matijevic, E., THE EFFECTS OF BUBBLE SIZE ON MICROFLOTATION *Water Research* 1975, 9, 1017-1024.
190. Cheng, G.; Shi, C. L.; Liu, J. T.; Yan, X. K., Bubble-Distribution Measurement in a Flotation Column. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 2016, 36, (5), 241-250.

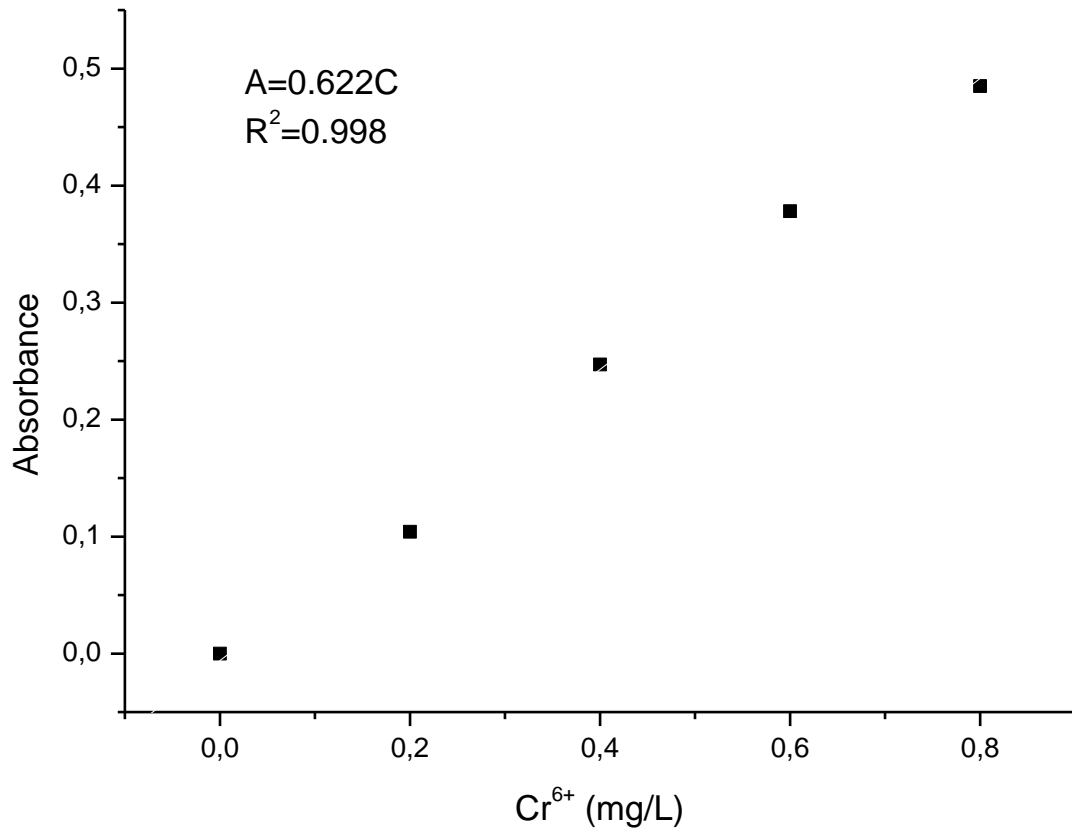
191. Akdemir, Ü.; Sönmez, İ., Investigation of coal and ash recovery and entrainment in flotation. *Fuel Processing Technology* 2003, 82, (1), 1-9.
192. Ogunniyi, I. O.; Vermaak, M. K. G., Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines. *Minerals Engineering* 2009, 22, (4), 378-385.
193. Abdo, M. S. E.; Darwish, A. M., Effect of Some Operating Variables on the Flotation of Aluminium Particles. *Chem. Eng. Technol.* 1991, 14, 118-121.
194. Marrucci, G., A theory of coalescence *Chemical Engineering Science* 1969, 24, 975-985.
195. Lee, B.-H.; Yang, A.-R.; Kim, M. Y.; McCurdy, S.; Boisvert, W. A., Natural sea salt consumption confers protection against hypertension and kidney damage in Dahl salt-sensitive rats. *Food & Nutrition Research* 2017, 61, (1), 1264713.
196. Ozdemir, O., SPECIFIC ION EFFECT OF CHLORIDE SALTS ON COLLECTORLESS FLOTATION OF COAL. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 2013, 49, (2), 511-524.
197. Zhang, W., The Effects of Frothers and Particles on the Characteristics of Pulp and Froth Properties in Flotation—A Critical Review. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2016, 04, (04), 251-269.
198. Santhanalakshmi, J.; Balaji, S., Adsorption Studies of Nonionic Surfactants onto Polyvinyltoluene Microlatexes in Aqueous Medium. *Journal of colloid and interface science* 2000, 232, (2), 219-224.
199. Medrzycka, K. B.; Zwierzykowski, W., The Effect of the Nature of Inorganic Ions on Hydrocarbon Flotation. *Separation Science and Technology* 1988, 23, (6-7), 719-729.
200. El-Kayar, A.; Hussein, M.; Zatout, A. A.; Hosny, A. Y.; Amer, A. A., Removal of oil from stable oil-water emulsion by induced air flotation technique. *Separations Technology* 1993, 3, 25-31.

Annexe

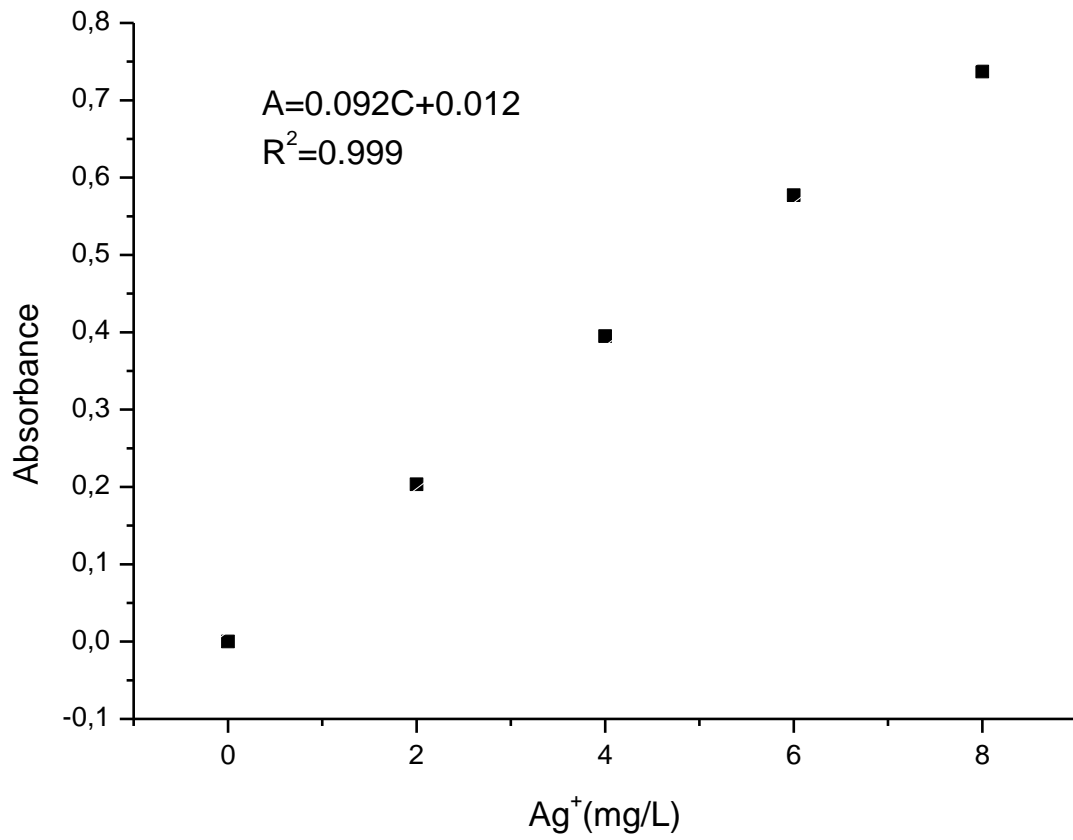
Annexe A : Courbe d'étalonnage du plomb (Pb^{2+}) établie par spectrométrie d'absorption atomique à 283,3 nm dans une flamme air-acétylène.



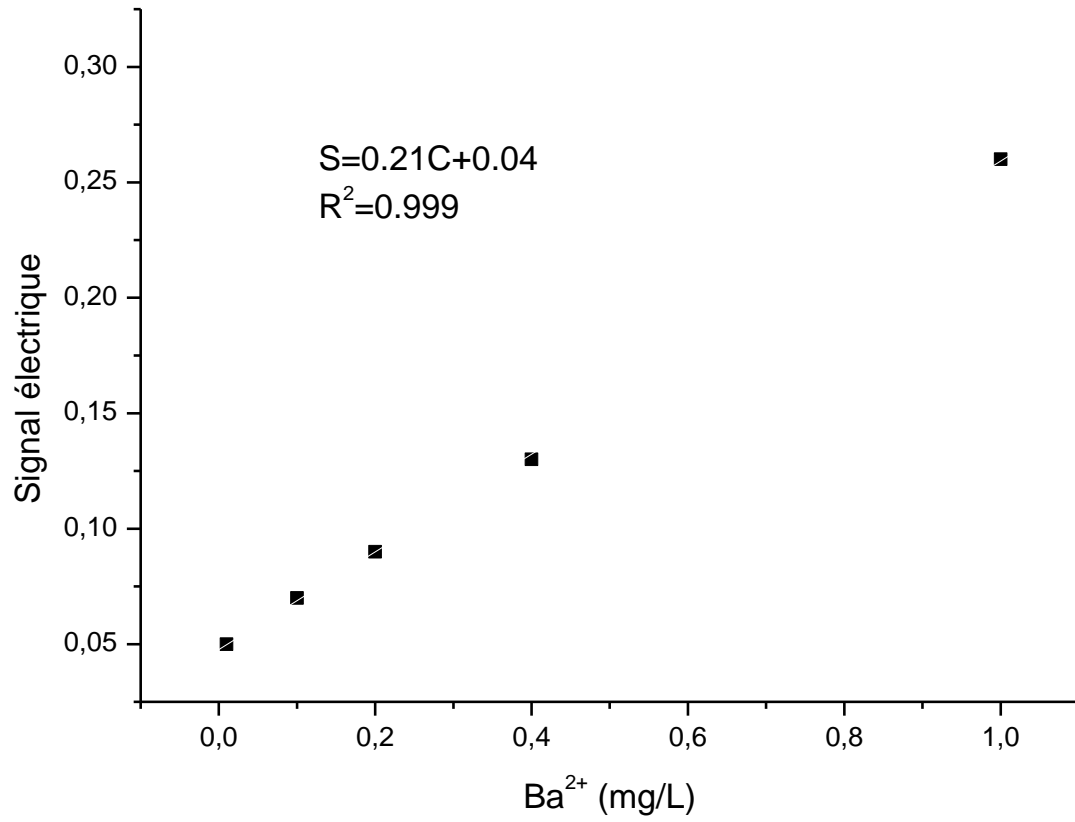
Annexe B : Courbe d'étalonnage du chrome (Cr^{6+}) établie par spectrométrie d'absorption moléculaire à 540 nm.



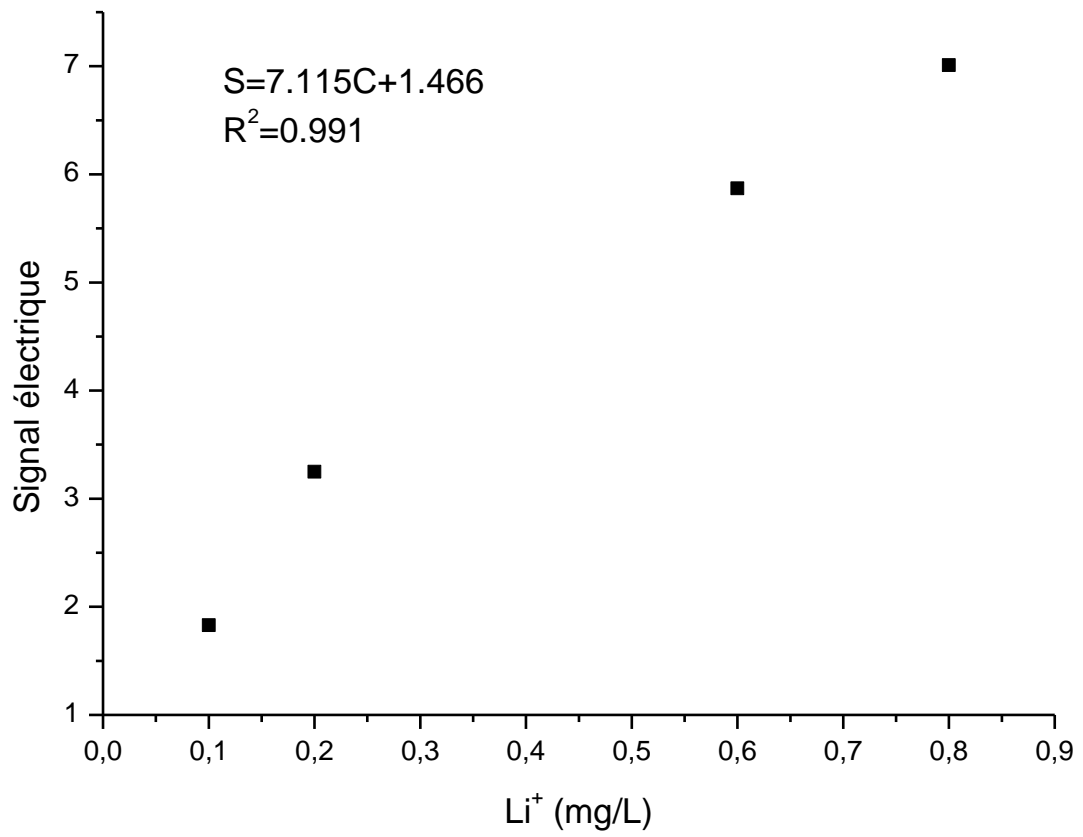
Annexe C : Courbe d'étalonnage d'argent (Ag^+) établie par spectrométrie d'absorption atomique à 328,1 nm dans une flamme air-acétylène.



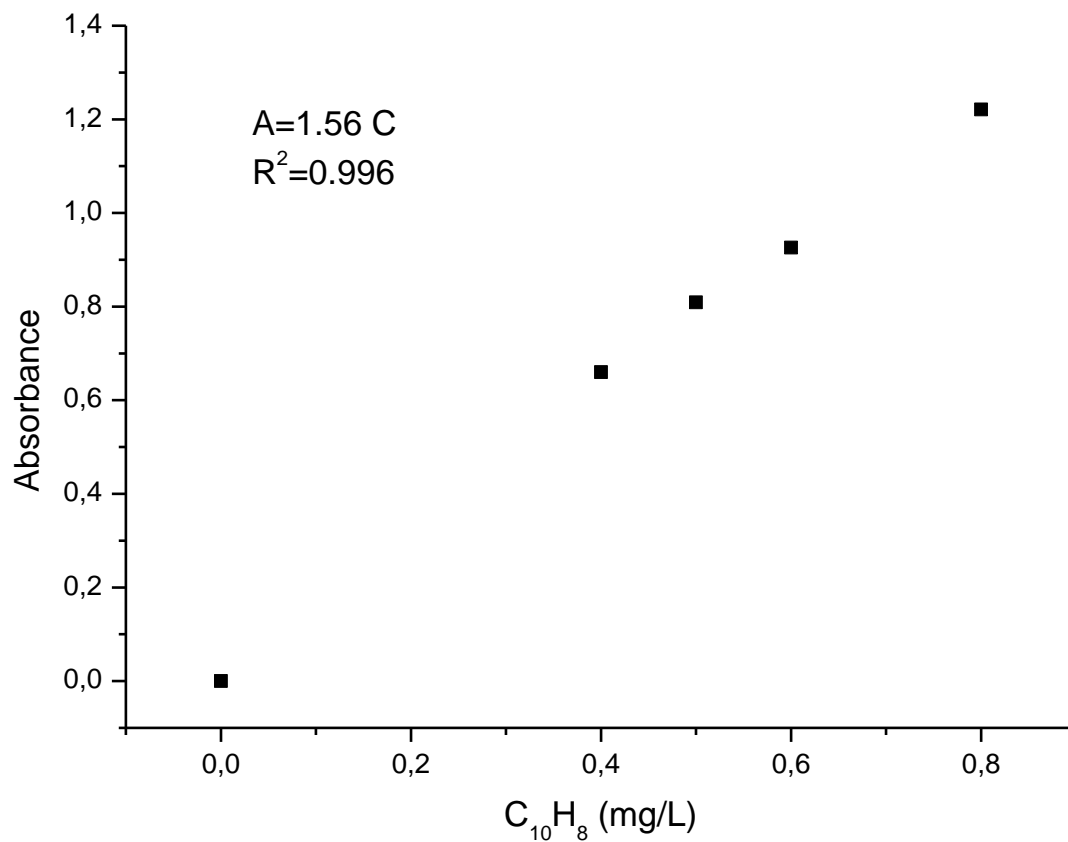
Annexe D : Courbe d'étalonnage du baryum (Ba^{2+}) par photométrie de flamme.



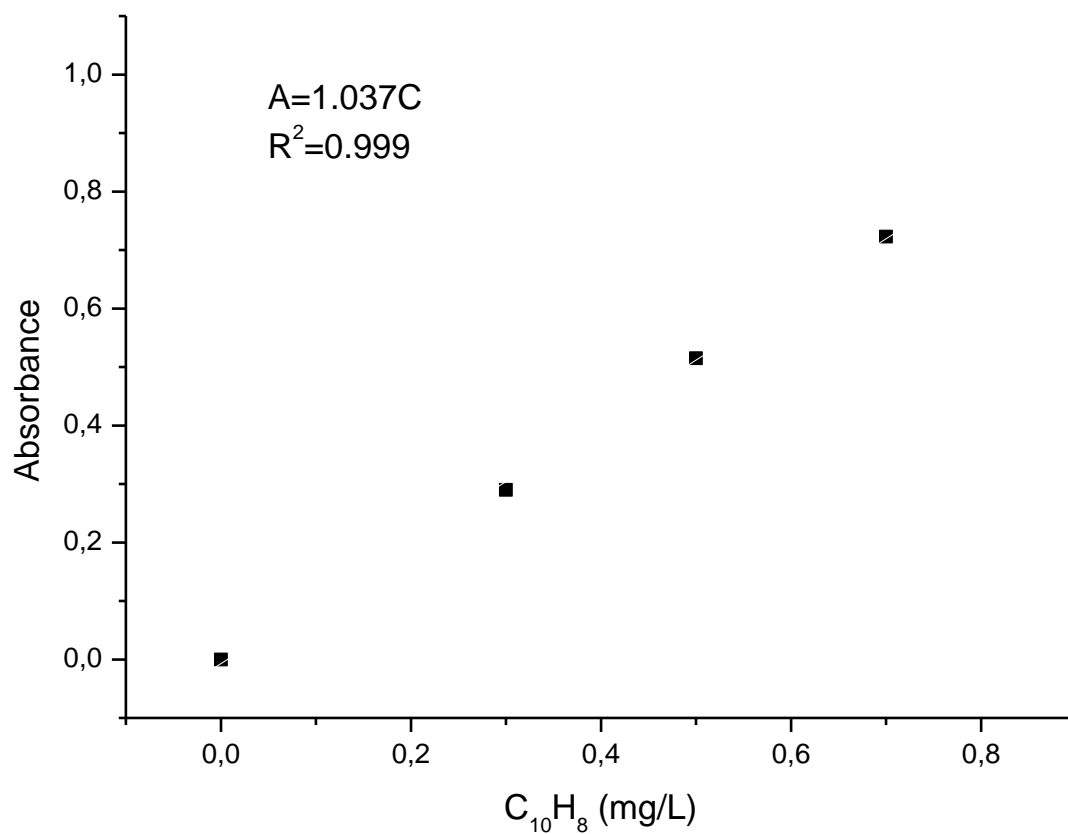
Annexe E : Courbe d'étalonnage du Lithium (Li⁺) par photométrie de flamme.



Annexe F : Courbe d'étalonnage de naphthalène ($C_{10}H_8$) établie par spectrométrie d'absorption moléculaire à 220 nm.



Annexe G : Courbe d'étalonnage de naphthalène ($C_{10}H_8$) établie par spectrométrie d'absorption moléculaire à 220 nm.



Résumé :

L'eau de production pétrolière (EPP) est un sous-produit des champs pétroliers, produit en même temps que les hydrocarbures. Au niveau de la SONATRACH-Bejaia, en 1997, environ 21 072 m³ d'eau ont été rejetés à la mer, sans aucun traitement. Chargée de polluants inorganiques et organiques, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), cette eau a fait l'objet de plusieurs recherches. Le but de notre travail était d'appliquer un procédé de flottation à air induit (FAI) pour éliminer les HAP des EPP sans modifier la qualité du concentré, c'est-à-dire avec une récupération minimale de l'eau. L'idéal de ce processus est de l'appliquer dans un délai opérationnel court et en utilisant le moins possible de produits chimiques. Plusieurs paramètres influençant la FAI ont été étudiés, tels que le pH, les additifs chimiques, les temps de conditionnement et de flottation, etc. Le sel de mer a été utilisé à la place des sels industriels. La spectrométrie UV-Visible a été utilisée pour quantifier les HAP. Les résultats ont montré que l'application de la FAI à pH basique entraîne la production de grandes quantités de résidus solides contenant des HAP difficiles à flotter. Cependant, la récupération des HAP était optimale en milieu acide. L'étude cinétique discutée dans ce travail a montré que la flottation des HAP suit le modèle de Higuchi. Le Tween 80 et l'éthanol ont été utilisés, respectivement, comme collecteur et comme moussant. L'étude cinétique a montré que leurs concentrations optimales ont considérablement réduit le temps opérationnel du processus. Il a aussi été démontré que la récupération de HAP était favorable à une vitesse d'agitation moyenne. Cependant, l'ajout de sel de mer a favorisé la récupération des HAP. De plus, les résultats ont été meilleurs à faible aération.

Abstract :

Produced water (PW) is a byproduct of oilfield, produced along with the production of hydrocarbons. At the level of SONATRACH-Bejaia, in 1997, surroundings 21 072 m³ of PW were discharged into the sea, without any treatment. Loaded with inorganiques and organiques pollutants, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), this water has been the subject of several researches. The purpose of our work was to apply induced air flotation (IAF) process to remove PAHs from PW without altering the concentrate quality, i.e. with minimal water recovery. The ideal of this process is to apply it in a short operational time, and to use as little as possible of chemicals. PW was characterized before IAF treatments. Several parameters influencing IAF were studied at complete aeration, such as pH, chemicals, conditioning and flotation time, etc. Sea salt was used instead of industrial salts. UV-Visible spectrometry has been used to quantify PAHs. The results have shown that applying IAF at basic pH leads to the production of large amounts of solid residues witch enclose PAHs difficult to float. The recovery of PAHs was optimal at acidic medium. The kinetic study discussed in this work has shown that the flotation of PAHs follows the Higuchi model. Tween 80 and ethanol were used, respectively, as collector and frother. The kinetic study has shown that their optimal concentrations have reduced greatly the operational time of the process. It was also shown that the recovery of PAH was found favorable at a moderate impeller speed. However, addition of sea salt has promoted the recovery of PAHs. Moreover, results have been better at low aeration.

ملخص:

المياه المنتجة هي نتاج ثانوي لحقول النفط، يتم إنتاجها مع إنتاج الهيدروكربونات. على مستوى SONATRACH بجاية، في عام 1997، تم تصريف المياه المحيطة بـ 21 072 متر مكعب من المياه المنتجة في البحر، دون أي علاج. هذه المياه ملينة بالعديد من الملوثات غير العضوية والعضوية، مثل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. الغرض من عملنا هو تطبيق عملية تعويم الهواء المستحث لإزالة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات من المياه المنتجة دون تغيير جودة، أي بأقل قدر من استرداد المياه. والمثل الأعلى لهذه العملية هو تطبيقها في وقت تشغيل قصير، واستخدام أقل قدر ممكن من المواد الكيميائية. تم تمييز الماء المنتج قبل العلاج بفعل تعويم الهواء. تمت دراسة العديد من البارامترات التي تؤثر على تذبذب الهواء المستحث في تهوية كاملة، مثل الكيماويات، ووقت التعويم، إلخ. تم استخدام ملح البحر بدلاً من الأملاح الصناعية. تم استخدام الطيف المرئي للأشعة فوق البنفسجية لقياس الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. وقد أظهرت النتائج أن تطبيق تعويم الهواء المستحث في درجة الحموضة الأساسية يؤدي إلى إنتاج كميات كبيرة من مخلفات صلبة تحتوي على الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات التي يصعب تعويمها. كان استرداد الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات هو الأمثل في الوسط الحمضي. وقد أظهرت الدراسة الحركية التي نوقشت في هذا العمل أن تعويم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات يتبع نموذج هيجوتشي. استخدمت توين 80 والإيثانول، على التوالي. أظهرت الدراسة الحركية أن تركيزاتها المثلى قللت إلى حد كبير من الوقت التشغيلي للعملية. وقد تبين أيضاً أن تعويم الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات وجد في سرعة المحرك المعتدل. ومع ذلك، فإن إضافة ملح البحر قد شجع على استعادة الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات. علاوة على ذلك، كانت النتائج أفضل في تهوية منخفضة.