

**Polytechnic International Publications**



# AJOT

**ALGERIAN JOURNAL OF TECHNOLOGY**

**Chemical Engineering  
Process Engineering  
Environement Engineering  
Industrial Engineering**

**1997**

**Series C Volume 13 Number 1**

**ISSN 1111 - 357 X**

ALGERIAN JOURNAL OF TECHNOLOGY

Directeur de la publication : Le Directeur de l'ENP, Professeur M.K BERRAH

Directeur de la rédaction : A. ZERGUERRAS

Diffusion et abonnement : C. LARBES

Publicité et Sponsoring : M. BOUABDELLAH

SERIE D

Comité de Coordination

CHITOUR, C.E	ENP, Alger	ALGERIE
KERBACHI, R	ENP, Alger	ALGERIE
BETTAHAR, F	USTHB, Alger	ALGERIE

Comité de Rédaction

BELABBES, R	ENP, Alger	ALGERIE
BENACHOUR, D	Université Ferhat Abbas, Sétif	ALGERIE
BESSIERE, J.M.	E.N.S.C, Montpellier	FRANCE
BETTAHAR, F	USTHB, Alger	ALGERIE
BENSMAILI, A	USTHB, Alger	ALGERIE
CANSELIER, J.P	ENSIGC, Toulouse	FRANCE
CHITOUR, C.E	ENP, Alger	ALGERIE
DERRICHIE, Z	ENP, Alger	ALGERIE
GILOT, B	ENSIGC, Toulouse	ALGERIE
GUERMOUCHE, M.H	USTHB, Alger	ALGERIE
LEENAERTS, R	U.C.L, Louvain	BELGIQUE
VERGNAUD, J.M	Université de St Etienne	FRANCE
AMAMRIA, A	ENP, Alger	ALGERIE
BELHANECHÉ, L	ENP, Alger	ALGERIE
GAID, A	USTHB, Alger	ALGERIE
KERBACHI, R	ENP, Alger	ALGERIE
MAMERI, N	ENP, Alger	ALGERIE

*Les textes soumis pour publication peuvent être envoyés à la Direction de la Rédaction de l'AJOT, Ecole Nationale Polytechnique, BP 182, 16200, El-Harrach Alger. Tél 52-53-03, Fax (232) 2.5229.73.*

## Avant Propos

Il est bien connu que les manuels de post-graduation, les monographies de recherche, les hand book de spécialité s'éditionent à des coûts toujours croissants et cela d'autant plus que la langue utilisée n'est pas l'anglais, faute d'un marché suffisant. Les acheteurs potentiels ce sont surtout les grandes bibliothèques et en particulier celles des Universités et Laboratoires concernées ; les achats individuelles de tels livres sont devenus un luxe plutôt rare.

Devant cette difficulté, les chercheurs se rabattent sur les publications de revues, de journaux et autres périodiques de leur spécialité. Même avec cette documentation, le chercheur ne peut s'adonner qu'à un nombre de titres très réduit et souvent avec l'aide des Sociétés Savantes et autres Associations auxquels il a adhéré moyennant cotisation annuelle.

La difficulté n'est pas seulement au niveau de l'acquisition des ouvrages et périodiques, le chercheur a un besoin irrépensible de communiquer les résultats de ses travaux. Quand il retient à cet effet un périodique international de bonne référence et à large audience, il doit souvent financer la publication de son article et accepter des délais, à sa parution, qui ne cesse de s'allonger. S'il opte pour un périodique, moins encombré, international récent ou national, ce qu'il gagne en délais il le perd dans une diffusion plus restreinte.

Le chercheur désireux de communiquer dans le cadre d'une conférence ou un symposium international, s'il ne fait pas le déplacement pour sa communication acceptée, il doit s'attendre à la non publication de son article. Par ailleurs une telle opération n'est pas sans frais pour lui, et cela sans évoquer ce qu'il aura à endurer, pour concrétiser de tel déplacement.

Si le chercheur éprouve le besoin de connaître et de se faire connaître pour stimuler la progression de ses travaux selon une démarche balisée, pour assurer sa propre promotion et celle de l'établissement qui l'emploie, il n'a pas ou presque pas l'alternative lui permettant de le satisfaire à peu de frais.

Le fait réel est que les potentialités humaines nationales pour publier non seulement existent, elles sont même conséquentes ; celles qui résident dans le pays sont en situation quasi-étouffée, les autres qui résident à l'étranger, en particulier dans les pays développés, publient au profit des établissements de ces derniers.

Il s'avère, compte tenu de ces observations, qu'une politique véritable d'encouragement doit être élaborée à l'échelle du pays au profit de l'édition et de la diffusion du livre et de la documentation publiables par des compétences nationales. Les coûts d'une telle politique seront progressivement compensés par une meilleure valorisation des travaux locaux et à la longue, pour une politique bien conçue et soigneusement appliquée, des retombées économiques bénéfiques seront même possibles.

Cette politique du livre et des périodiques, qui pourra devenir aussi régionale, si souhaité, doit prendre ce problème dans sa globalité et dans tous ses aspects composants révélés par des débats denses et fructueux. Cela va du réseau de librairies et de bibliothèques à renforcer, à la formation aux métiers y afférents, des supports papier aux supports diversifiés audiovisuels induit par les techniques informatiques, de l'écriture en langue nationale à celle en anglais en passant par les langues vernaculaires du pays, etc. Pour s'ouvrir et diffuser sur un marché toujours en extension, il y'a lieu de développer des capacités de traduction diversifiées ne serait-ce que pour réduire les coûts unitaires et avoir une meilleure appréhension de la culture de l'autre.

L'édition à compte d'auteur, doit être l'exception et non la règle. La stratégie éditoriale doit innover, développer de nouvelles collections, initier des séries spécialisées avec les Universitaires, etc. L'aide apportée par l'Etat doit stimuler la production et la diffusion des livres et périodiques.

Les établissements activant des recherches dans les mêmes filières, assureront une meilleure diffusion à leur production éditoriale, en regroupant leurs moyens sur l'édition commune de périodiques.

Pour finir, soulignons que ce propos n'a pas la prétention d'exposer ce qui doit être fait ou pas, sur ce problème complexe de l'édition et de la diffusion auquel seront confrontés la plupart des périodiques nationaux. Ce qui a été dit dans ce sens est plus fondé sur l'illustration des possibilités que sur des recommandations. Ce qui est recherché ici est plutôt une sensibilisation aux difficultés rencontrées, particulièrement par les post-graduants et les chercheurs, qui ne sont d'ailleurs pas propres à notre pays, mais concernent d'autres en voie de Développement ou même développés. La politique de dynamisation de ce secteur, ne peut être que le fruit d'un débat constructif et régulièrement renouvelé sur ce sujet en fonction des nécessités apparues entre-temps.

Le Directeur de la Rédaction  
A. ZERGUERRAS

## Présentation des publications de la série D.

Cette nouvelle livraison de la Revue Algerian Journal Of Technology se veut à la fois proche de la communauté universitaire et du milieu industriel .C'est ainsi qu'un article important est consacré à l'évaluation de la pollution par les hydrocarbures dans le port d'Alger. De l'évaluation de cette pollution , il sera ensuite et tout naturellement possible , à l'échelle laboratoire , de proposer des méthodes de réduction de cette pollution. Il sera nécessaire ensuite de passer au « **scale up** » et là les moyens de l'industrie des pouvoirs publics devraient être mis en œuvre pour proposer des prototypes en grandeurs réelles capables de lutter contre cette pollution.

Deux autres articles concernent la valorisation des matières premières naturelles en vue de déterminer les modes d'extraction les plus appropriés. Là encore , la collaboration est non seulement nécessaire mais incontournable , si l'on veut que cette recherche soit appliquée dans les faits.

Les autres articles sont exclusivement consacrés à l'étude du pétrole et de ses dérivés . C'est ainsi qu'une première contribution a trait à l'étude d'un réacteur à film tombant permettant la sulfonation de sous- produits du pétrole . Le but étant d'optimiser les conditions en vue d'obtenir des détergents appropriés .

Un autre article a concerné l'analyse et le calcul des propriétés physiques d'un nouveau pétrole brut. Ces analyses préliminaires nous permettent de déduire toutes les autres propriétés physiques , ce qui permet d'éviter le recours à l'expérimentation.

Une dernière contribution scientifique a concerné l'élaboration de masses catalytiques pouvant permettre l'obtention d'essence à haut indice d'octane à partir de résidus pétroliers ou de gas oil lourd.

Cette présentation sommaire est faite pour inciter les lecteurs à devenir des auteurs potentiels . S'agissant de la seule revue dans le domaine du génie chimique de la chimie industrielle et du raffinage, les auteurs sont invités à soumettre leurs projets de publication à la revue . Cette dernière dispose d'un comité de lecture capable de répondre à l'attente des chercheurs. De plus , il n'est pas exclu que la revue prenne en charge la publication de Séminaire , Workshop et autres colloques , organisés sous l'égide de la Société Algérienne de Technologie (S.A.T) . Cette association sans but lucratif , se veut le **barycentre** de toutes les préoccupations des technologues dans les domaines professionnels et de l'avancement des sciences et de la technologie . Il demeure entendu que le comité de lecture aura à se prononcer sur l'opportunité et l'apport scientifique attendu .

**Le coordonnateur**  
**Professeur CHITOUR Chems Eddine.**

## EXTRACTION A L'HEXANE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN. ESSAIS PAR PLANIFICATION FACTORIELLE DES EXPERIENCES.

R.DERRICHE\*, E.H. BENYOUSSEF, N. BENYAHIA et R. BELABBES

Ecole Nationale polytechnique, Département de Génie Chimique,  
Laboratoire de valorisation des espèces végétales  
10, Avenue Hassen Badi, El Harrach, Alger

**ملخص:** استخلاص بواسطة الهكسان لعصارة خشب الارز الاطلسي الجزائري قد تمت دراسته بالطريقة الستاتيكية المتقطعة. طريقة التخطيط الفكتوريال للتجارب استعملت لإيجاد علاقة مردود العصارعة مع مختلف العوامل المؤثرة و هي: مدة التلامس، سطح التبادل، الرطوبة، التوزيع فوق الأطباق و كذلك نسبة كتلة الخشب إلى حجم المذيب. النتائج اظهرت تأثير الوسائط. آثار كل هذه الوسائط قد حُصيت، فالوسيط الأولي يمكن أن يكون التلامس صلب-سائل، أي أكبر سطح تبادل و توزيع احسن في الانبى. الكلمات الأساسية: ارز الاطلس، تخطيط التجارب، آثار الوسائط على المرودود.

### Résumé:

L'extraction à l'hexane de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien a été menée de manière statique discontinue. La méthode de planification factorielle des expériences a été utilisée pour corréler les rendements en concrète au différents paramètres opératoires: le temps de contact, la surface d'échange, l'humidité, la répartition sur des plateaux et le rapport masse de végétal au volume de solvant.

Les résultats ont montré l'influence des différents paramètres. L'effet de chacun de ces paramètres a été calculé, le facteur primordial semble être le contact solide liquide, à savoir une grande surface d'échange et une bonne répartition dans l'alambic.

**Mots clés:** bois de cèdre de l'Atlas, planification des expériences, effets des paramètres sur le rendement.

### Abstract:

Extraction of cedar wood concrete in hexane has been carried out in a static discontinuous process. The factorial planning of experiences has been used to correlate yields in concrete with other operative parameters such as: contact time, surface of exchange, humidity, distribution on trays and the vegetable mass-volume of solvent ratio.

Results have shown the influence of the various parameters on the concrete yield. The effect of each variable has been calculated, the predominant factor seems to be the solid-liquid contact area and a good distribution in the still.

**Key words:** Atlas cedar wood, planning of experiences, effects of parameters on the yield.

## INTRODUCTION

L'extraction par solvants volatils de concrètes ou résinoïdes des plantes végétales peut s'effectuer dans un alambic statique ou rotatif. Les rendements obtenus varient avec les conditions opératoires [1-4]. Les paramètres influençant le processus peuvent être soit liés à l'état de la plante: degré de division, humidité..., soit au procédé tels que le temps de contact, la répartition de la charge végétale dans l'alambic et du rapport quantité de matière végétale/ volume de solvant utilisé.

Pour corréler le rendement aux différents paramètres opératoires, nous procéderons par planification factorielle des expériences. En effet, la planification d'expériences a pour but de structurer judicieusement les essais de telle sorte qu'à partir d'un petit nombre d'expériences, il soit possible de tester l'existence (présence ou absence) de l'effet de divers facteurs.

L'objectif du plan est de permettre l'élaboration d'un modèle mathématique, souvent formel, moyennant le minimum d'essais. Le plan le plus utilisé est le plan factoriel à deux niveaux, un tel plan nécessite  $2^n$  essais correspondant au total des combinaisons des deux niveaux des  $n$  variables; lorsque le nombre de variables devient supérieur ou égal à quatre, le nombre d'essais à réaliser devient très rapidement important ( $2^5=32$ ).

Nous cherchons alors à diviser le plan d'expériences en bloc d'essais comprenant le même nombre d'essais, ceux-ci étant judicieusement répartis dans le domaine de telle manière que chaque bloc ait le même poids. C'est le principe du découpage en plans factoriels partiels  $2^{n-p}$   $p$  étant l'ordre de réduction du plan [5]. Ainsi si nous

choisissons comme variable l'humidité, la surface d'échange, le temps de contact, le rapport du volume de solvant à la masse de végétal et la répartition sur des plateaux, nous avons  $n = 5$ ; nous avons utilisé dans ce cas, la procédure de découpage avec  $p = 2$ , ce qui nous a permis d'expérimenter selon deux blocs avec  $2^3 = 8$  essais pour chaque bloc.

Dans le premier bloc, nous avons choisi comme variables les trois premières citées et pour le deuxième les trois dernières.

## TRAITEMENT MATHÉMATIQUE

Afin de simplifier l'écriture de toutes les combinaisons, il faut définir un nouveau système de coordonnées en prenant pour origine le point d'intersection des valeurs moyennes entre les deux niveaux de chaque variable.

Si  $x_{ii}$  est la valeur inférieure de la variable  $x_i$  et  $x_{is}$  sa valeur supérieure, nous définissons la variable réduite  $X_i$  par la relation suivante:

$$X_i = \frac{x_i - (x_{ii} + x_{is}) / 2}{(x_{is} - x_{ii}) / 2} \quad (1)$$

Le domaine expérimental est transformé en un hypercube centré à l'origine et dont les sommets ont pour coordonnées les valeurs  $\pm 1$ , ce qui facilite beaucoup le calcul des coefficients du modèle mathématique qu'on va choisir comme une fonction polynomiale du premier ordre par rapport à  $X_i$  [6-9].

Le modèle s'écrit sous la forme suivante:

$$R_c = a_0 + \sum_i a_i \cdot X_i + \sum_{i,j} a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i,j,k} a_{ijk} \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k \quad (2)$$

Si le modèle du premier ordre s'avère inadéquat, on peut chercher à le représenter par un modèle du second ordre par rapport à  $X_i$ . Pour estimer les nouveaux coefficients du modèle il faut faire de nouvelles expériences. Nous utilisons dans ce cas le modèle composite rotastable qui nécessite  $2n$  expériences supplémentaires, ces essais auront pour coordonnées  $\pm\alpha$  et les autres seront nulles, avec  $\alpha=(2^n)^{1/4}$ , cette valeur garantit que le modèle est rotastable et donne lieu à une très faible erreur [6].

Le modèle établi permettra d'évaluer l'effet simple de chaque facteur ainsi que les interactions entre facteurs, les tests statistiques ont permis de retenir ou de négliger ces effets ainsi que la validité du modèle retenu. Nous ne donnerons pas les détails des calculs de l'analyse de la variance, nous renvoyons le lecteur à la bibliographie citée [10-13]. Toutefois nous signalons que nous avons utilisé la procédure des essais non répétés, l'erreur expérimentale est évaluée au point central du cube, nous admettons que l'erreur est la même en tout point du cube; elle est indépendante du modèle puisqu'elle est obtenue à partir d'observations répétées. Nous avons utilisé le test de Student pour évaluer les coefficients du modèle et le test de Fisher pour vérifier la validité du modèle.

Le calcul des coefficients du modèle se fait par la méthode des moindres carrés, ils s'obtiennent par la résolution du système d'équations suivant pour un modèle du premier ordre:

$$a_0 = \sum_{i=1}^8 \frac{R_{ci}}{8} \quad (3)$$

$$a_i = \sum_{j=1}^8 \frac{X_{ij} \cdot R_{ci}}{8} \quad (4)$$

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^8 \frac{X_{ik} \cdot X_{jk} \cdot R_{ci}}{8} \quad (5)$$

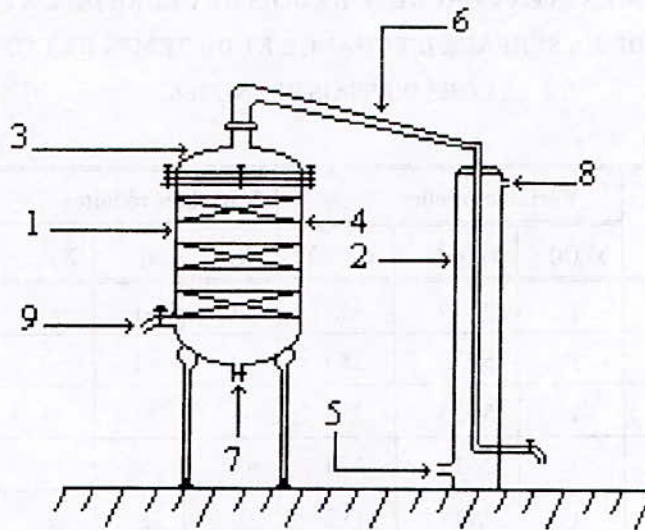
$$a_{123} = \sum_{i=1}^8 \frac{X_{1i} \cdot X_{2i} \cdot X_{3i} \cdot R_{ci}}{8} \quad (6)$$

L'effet individuel ou d'interaction est le double du coefficient lui correspondant dans le polynôme en valeur absolue.

## EXPERIMENTATION

Les essais ont été réalisés dans une installation, schématisée par la figure 1, composé essentiellement d'un alambic comprenant un cylindre en cuivre de 24cm de diamètre et 27cm de hauteur, un chapiteau muni d'un joint d'hermétisation, un col de cygne qui le relie au système de condensation du mélange vapeur d'eau-solvant et une cucurbitte, dans laquelle nous avons placé trois plateaux perforés équidistants pour supporter la charge végétale, elle est munie de deux robinets ayant pour fonction respective, l'un au fond la récupération du solvant chargé d'essence et l'autre latéral l'introduction de vapeur d'eau pour la récupération du solvant à la fin de l'opération. Et d'un condenseur, c'est un cylindre à double paroi de 11cm de diamètre extérieur et 52cm de hauteur, le cylindre intérieur, de 3cm de diamètre, est relié à sa partie supérieure au col de cygne, et se termine à sa partie inférieure par un robinet permettant la récupération du condensat. sa paroi extérieure est munie de deux ouvertures à ses extrémités pour assurer la circulation de l'eau de réfrigération.





- |                |                          |                               |
|----------------|--------------------------|-------------------------------|
| 1- cucurbitite | 5- entrée du réfrigérant | 9- arrivée de vapeur d'eau    |
| 2- condenseur  | 6- col de cigne          | 10- récupération du condensat |
| 3- chapiteau   | 7- robinet de vidange    |                               |
| 4- plateau     | 8- sortie du réfrigérant |                               |

Figure 1: schéma de l'appareil d'extraction des concrètes, méthode statique discontinue.

Les essais d'extraction sont effectués en plaçant une masse de sciure, préalablement pesée, sur un ou plusieurs plateaux dans la cucurbitite. Une fois le temps d'extraction écoulé, le solvant chargé est récupéré, puis un courant de vapeur est envoyé sur la matière végétale pour restituer le solvant qui adhère aux parois et à la plante.

Il faut noter que le solvant doit être purifié avant utilisation par une distillation atmosphérique. Le mélange récupéré après extraction doit également subir une distillation atmosphérique pour récupérer les deux tiers du solvant environ qui sera suivie d'une distillation sous vide ( 100 à 200mm de Hg ) pour obtenir la concrète et réutiliser le solvant.

Pour évaluer un essai, nous procéderons à la détermination du rendement en concrète  $R_c$  qui sera exprimé par rapport à la matière végétale sèche selon l'équation [7]:

$$R_c = \frac{m_c}{m_0} \cdot 100 \quad (7)$$

avec  $m_c$  la masse de concrète récupérée et  $m_0$  la masse de sciure sèche utilisée.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Les essais du premier bloc ont été réalisés en utilisant 450g de sciure répartis sur trois plateaux et un volume de solvant de 9l; les valeurs des paramètres ainsi que les rendements en concrète sont donnés dans le tableau 1.

**TABLEAU 1: RENDEMENTS EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS EN FONCTION DE L'HUMIDITE, DE LA SURFACE D'ECHANGE ET DU TEMPS DE CONTACT OBTENUS LORS D'ESSAIS PLANIFIES.**

Essai	Variables réelles			Variables réduites			R <sub>c</sub> %
	x <sub>1</sub> (h)	x <sub>2</sub> (m <sup>2</sup> )	x <sub>3</sub> (%)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
E 1	1	2,919	35,1	-1	-1	+1	0,13
E 2	3	5,525	35,1	+1	+1	+1	1,10
E 3	1	5,525	35,1	-1	+1	+1	0,54
E 4	3	2,919	35,1	+1	-1	+1	0,20
E 5	1	2,919	13,3	-1	-1	-1	0,80
E 6	3	5,525	13,3	+1	+1	-1	1,74
E 7	1	5,525	13,3	-1	+1	-1	0,99
E 9	3	2,919	13,3	+1	-1	-1	0,27

Les essais E 10 à E 12 sont les essais répétitifs au point central, ils donnent une erreur quadratique moyenne de  $3,04 \cdot 10^{-3}$ .

Le modèle obtenu est:

$$R_c = 0,72 + 0,11 X_1 + 0,37 X_2 - 0,23 X_3 + 0,22 X_1 X_2 - 0,05 X_1 X_3 + 0,04 X_2 X_3 - 0,10 X_1 X_2 X_3 \quad (8)$$

Nous pouvons classer les effets par ordre décroissant:

$$E(A) > E(H) > E(t,A) > E(t) > E(t,H,A) > E(t,H) > E(H,A)$$

$$R_c = 0,72 + 0,11 X_1 + 0,37 X_2 - 0,23 X_3 + 0,22 X_1 X_2 - 0,10 X_1 X_2 X_3 \quad (9)$$

Six expériences supplémentaires ont été réalisées avec les coordonnées réduites ( $\pm \alpha$ ), la modélisation avec un second ordre par rapport à chaque paramètre a montré qu'il n'y a pas d'amélioration notable dans la somme des résidus, le modèle précédent est suffisant.

Les conditions opératoires pour le second bloc, choisies selon le plan factoriel  $2^n$ , n étant le nombre de variables qui sont le temps de contact,

et mettre en évidence l'effet certain de la surface d'échange.

Nous pouvons alors négliger les deux derniers effets et le modèle peut s'écrire:

le nombre de plateaux supportant la sciure et le rapport du volume de solvant à la masse de sciure. Les valeurs des différents paramètres opératoires sont portées sur le tableau 2 ainsi que les rendements obtenus. L'essai E 21 est le point central du cube représentant les essais planifiés.

Le bois utilisé dans cette série d'expériences a une humidité de 9,5%.

**TABLEAU 2: RENDEMENTS EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS EN FONCTION DE LA REPARTITION, DU RAPPORT MASSE DE SCIURE AU VOLUME DE SOLVANT ET DU TEMPS DE CONTACT OBTENUS LORS D'ESSAIS PLANIFIES**

Paramètres	t (h)	v/m (l/kg)	r	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R <sub>c</sub>
Essai n°							(%)
E 13	3	30/1	3	+1	+1	+1	3,15
E 14	3	30/1	1	+1	+1	-1	2,62
E 15	3	20/1	1	+1	-1	-1	2,83
E 16	3	20/1	3	+1	-1	+1	3,05
E 17	2	30/1	3	-1	+1	+1	2,89
E 18	2	30/1	1	-1	+1	-1	2,39
E 19	2	20/1	1	-1	-1	-1	2,74
E 20	2	20/1	3	-1	-1	+1	2,89

Le modèle obtenu dans ce cas est:

$$R_c = 2,82 + 0,092 X_1 - 0,056 X_2 + 0,175 X_3 + 0,030 X_1 X_2 + 0,013 X_1 X_3 + 0,083 X_2 X_3 - 0,005 X_1 X_2 X_3 \quad (10)$$

Les effets sont classés selon l'ordre suivant:

$$E(r) > E(t) > E(r, v/m) > E(v/m) > E(t, v/m) > E(t, r) > E(t, r, v/m)$$

Là également, l'effet primordiale est celui qui tient compte de l'échange solide liquide à savoir la répartition.

Pour cette série d'essais l'erreur quadratique moyenne est plus faible que pour la série précédente, elle est de  $6 \cdot 10^{-4}$ ; nous pouvons alors d'après les tests statistiques négliger les trois derniers effets et le modèle devient:

$$R_c = 2,82 + 0,09 X_1 - 0,06 X_2 + 0,18 X_3 + 0,08 X_2 X_3 \quad (11)$$

L'écart entre le modèle et les résultats expérimentaux, évalué au point central du cube est de 1,5%, valeur équivalente à l'erreur expérimentale pour cette série d'expériences.

L'optimum en rendement obtenu avec ce modèle (3.15%) est un sommet du cube, c'est un temps de contact de 3h une répartition sur trois plateaux et un rapport de 450g de sciure/9l d'hexane.

Il est à noter que les faibles rendements obtenus avec la première série d'essais sont dus essentiellement au traitement mécanique de broyage qu'a subit la sciure en vue d'augmenter sa surface d'échange. En effet une perte en concrète a lieu, car cette dernière adhère aux parois du broyeur, un essai effectué dans les conditions optimales obtenues avec le deuxième bloc a conduit à un rendement de 2,96%, l'écart de 3,1% est très faible par rapport aux erreurs expérimentales. l'écart pourrait également être dû au fait que c'est un autre lot d'échantillons qui est utilisé dans ce cas.

## CONCLUSION

L'étude de la modélisation à l'aide du plan d'expériences factoriel a permis de mettre en évidence les effets les plus importants sur le rendement, il s'agit de la surface d'échange et de la répartition dont l'influence certaine est sur le contact intime solide solvant, toutefois, il faut éviter d'augmenter la surface d'échange en utilisant un broyeur, car ce dernier écrase le végétal et provoque de grande perte en concrète. Aussi l'utilisation d'une technique qui favoriserait ce contact donnerait certainement de meilleurs résultats que dans le cas de l'extraction statique.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1- Y.R. NAVES, "Technologie des parfums" Ed. Masson, Paris, 1974.
- 2- N. BENYAHIA, R. DERRICHE et R. BELABBES, Premier Séminaire Maghrébin sur les Plantes Aromatiques, Tlemcen, 29-31 Mai 1990.
- 3- R. DERRICHE, E.H. BENYOUSSEF, J.M. BESSIERE et R. BELABBES, Riv. Ital. EPPOS, 18, 11, 1996.
- 4- E.H. BENYOUSSEF, R. DERRICHE et R. BELABBES, Premier Séminaire Maghrébin sur les Plantes Aromatiques, Tlemcen, 29-31 Mai 1990.
- 5- P. TRAMBOUZE et J.P. WAUQUIER, "Le développement des procédés de raffinage et pétrochimie", Ed. Technip, 1975.

- 6- V. PAVELIC, U. SAXENA, Chem. Eng., 76, 21, 175, 1969.
- 7- J.S. HUNTER, Chem. Eng. Symp. Ser., 56, 31, 10, 1960.
- 8- L. VIRAC, Int. Chem. Eng., 10, 4, 513, 1970.
- 9- P. DUGEA, M. GIRAUD, "Analyse de la variance et plans d'expériences", Ed. Dunod, Paris, 1969.
- 10- A.H. BOWKER et J. LIEBERMAN, "Méthodes statistiques de l'ingénieur", Ed. Dunod, Paris, 1965.
- 11- L. LEBART, A. MORINEAU et J.P. FRENELON, "Traitement des données statistiques, méthodes et programmes", Ed. Dunod, Paris, 1979.
- 12- Commissariat à l'Energie Atomique, "Statistiques appliquées à l'exploitation des mesures" T2, Ed. Masson, Paris, 1978.
- 13- R.M. BETHEA, R.S. DURAN et T.L. BOUILLON, "statistical methods for engineers and scientists" second Ed., Marcel Dekker Inc., New York 1985.
- 14- I. GUTTMAN, S.S. WILKS et J.S. HUNTER, "Introductory engineering statistics" 3<sup>ed</sup> Wiley, New York, 1982.

## Nomenclature

- A- aire d'échange, m<sup>2</sup>  
 a<sub>i</sub>, a<sub>ij</sub>, a<sub>ijk</sub>- paramètres de l'équation (2)  
 E(i)- effet du paramètre i

H- humidité, %

$m_c$ - masse de concrète, g

$m_s$ - masse de sciure sèche, g

$R_c$ - rendement en concrète, %

r- nombre de plateaux dans l'alambic

t- temps, h

v- volume de solvant, l

$X_i$ - variable réduite du paramètre i

$x_i$ - variable du paramètre i

## ETUDE DE LA POLLUTION DE L'EAU DU PORT D'ALGER CONTAMINEES PAR LES HYDROCARBURES

B.BOUNAB, B.MEKKAS, O.KITOUS, C.E.CHITOUR.

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles, Département de Génie chimique,  
Ecole Nationale Polytechnique, 10, Avenue Pasteur, Belfort, Alger.

### Résumé :

Ce travail consiste à déterminer le degré de pollution de l'eau par les hydrocarbures au niveau du port d'Alger. Nous avons sélectionné trois sites différents à différents temps et un site en profondeur à différentes distances. Ensuite nous avons choisi d'étudier l'action dépolluante de deux détergents pour machines à laver.

### ملخص

هذا العمل يشمل في إيجاد درجة تلوث المياه عن طريق المحروقات على مستوى ميناء الجزائر. اخترنا ثلاثة اماكن مختلفة في مختلفا ومكان في العمق عند مسافات مختلفة. في مرحلة اخرى درسنا فعالية مطهرين مستعملين في الات الغسل لمعالجة التلوث.

### Abstract:

This work consists to determine the degree of pollution of the water by the hydrocarbons at Alger's port level. We have selected tree differents sites at differents times and one site in the depth at differents distances. We also have chosen to study the action dépolluted of two detergents for wash machine.

**Mots clés :** Pollution, Hydrocarbures, Eau, Tensioactifs, Tension superficielle, détergents.

## I- INTRODUCTION

La pollution est un phénomène ancien, sans doute aussi ancien que la société humaine. Ce qui est nouveau c'est l'ampleur et la nature qu'elle prend : la pollution marine constitue depuis déjà trois décennies un problème universel fort préoccupant.

Aujourd'hui la menace est si lourde pour l'ensemble des mers et des océans et l'inquiétude est si grande dans l'opinion publique que les états cherchent individuellement ou en commun toutes les méthodes nécessaires

Pour freiner, réduire ou déranger la pollution marine.

## II- PARTIE THEORIQUE

Chaque année, on rejette dans l'océan un millième de la production mondiale de pétrole, soit près de 4 millions de tonnes. Bien que le pétrole soit totalement dégradable, sa décomposition est lente, car l'activité des micro-organismes est limitée par les faibles concentrations, en éléments nutritifs présents dans l'eau de mer. Par ailleurs en s'interposant entre la mer et l'air, ces hydrocarbures diminuent l'oxygénation de l'eau, ce qui réduit l'évaporation. Dans le pétrole, on distingue trois grandes familles, les hydrocarbures aliphatiques (paraffines + oléfines), les naphthéniques et aromatiques. Les hydrocarbures polyaromatiques présentent un réel danger lorsqu'ils contaminent une eau.

La pollution des hydrocarbures dans l'eau marine est due aux activités humaines, aux déballastages des navires, aux nettoyages des soutes, aux vidanges des eaux de cales, à la pollution due aux retombées atmosphériques, aux accidents des pétroliers en mer et aux rejets des usines.

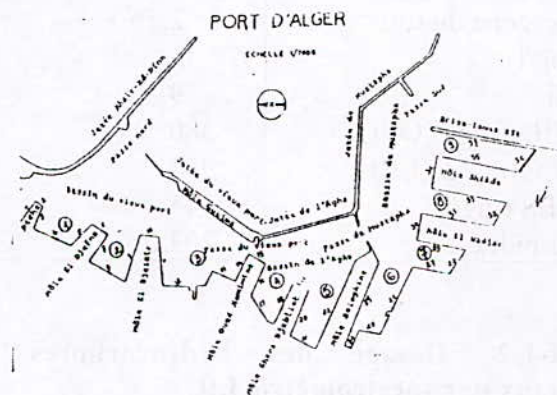
## III- PARTIE EXPERIMENTALE

### III-1- EVALUATION DU DEGRE DE CONTAMINATION DU PORT D'ALGER

Dans le cadre de l'évaluation du degré de pollution du port d'Alger par les hydrocarbures, nous avons réalisé une campagne de prélèvement en surface sur trois sites du bassin Mustapha et en profondeur au niveau du site le plus pollué des prélèvements et ceci à différentes distances pour évaluer la diffusion des hydrocarbures dans la colonne d'eau.

#### III-1-1- Mesures des paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques, retenus pour apprécier la pollution au niveau des sites de prélèvement en surface



sont représentés dans le tableau (1) suivant

**Tableau : 1**

Paramètres	Site n°1			Site n°2			Site n°3		
	20avril	22mai	22juin	20avril	22mai	22juin	20avril	22mai	22juin
T(°C)	19	23	24	20,5	24,5	25	20	25	23
O.D (mg/l)	6,30	5,38	5,25	3,20	2,72	2,36	4,65	4,59	4,22
PH	7,80	7,91	7,75	7,95	8,83	9,30	8,10	7,70	7,35
DB O <sub>5</sub> (mg d'O <sub>2</sub> /l)	160	155	155	220	350	380	180	240	290
DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l)	304	144	240	710	850	960	385	490	662
MES (mg/l)	41	39	73	71	112	145	50	81	93
Turbidité (NTU)	60,3	99,7	107,5	100,8	159,0	205,9	71,5	115,2	132,4

Au niveau du site N°2, le plus pollué relativement aux sites N°1 et N°3, nous avons effectué trois prélèvements en profondeur ( 0,50 et 100cm ).

Les résultats sont représentés dans le tableau (2) suivant :

**Tableau : 2**

Profondeur (cm)	0	50	100
Température (°c)	25	24,5	24,5
Oxygène dissous (mg/l)	2,36	2,32	2,24
PH	9,30	8,85	8,70
DBO <sub>5</sub> (mg d'O <sub>2</sub> /l)	380	330	310
DCO(mg d'O <sub>2</sub> /l)	960	920	880
MES (mg/l)	145	130	126
Turbidité	203,0	184,6	185,1

### III-1-2- Dosage des hydrocarbures totaux par spectrométrie I.R.

Les concentrations d'hydrocarbures totaux extraits des échantillons prélevés en

surface et exprimées en mg/l sont les suivantes (tableau 3) :

**Tableau :3**

Date de prélèvement	Site n°1	Site n°2	Site n°3
20 Avril	0,90	4,80	1,45
22 Mai	0,84	5,62	1,80
22 Juin	0,70	4,00	2,10



### III-1-3- Dosage des hydrocarbures aromatiques par spectrofluométrie.

Nous n'avons pas pu quantifier les hydrocarbures aromatiques par spectrofluométrie à cause de la non-disponibilité du chrysène. Néanmoins, pour déterminer la quantité de la fraction aromatique, nous avons utilisé les spectres obtenus par spectrométrie infrarouge, et déterminer le rapport entre l'aire du pic enregistré entre 1450 et 1600 cm correspondant aux vibrations de valence des aromatiques et l'aire du pic enregistré entre 2800 et 3000cm à partir duquel nous avons quantifié les hydrocarbures totaux.

Le rapport donne la proportion de la fraction aromatique par rapport à celle des hydrocarbures totaux.

### III-1-4- Analyse quantitative par C.P.G.

Nous avons procédé à l'identification de quelques hydrocarbures contenus dans les échantillons prélevés le 22juin. L'examen des chromatogrammes obtenus avec les différents échantillons prélevés en surface et en profondeur, ainsi

qu'avec un mélange étalon d'alcane ( $C_{10}$  et  $C_{23}$ ) nous à permis d'identifier certains alcanes extraits par le  $CCl_4$ .

### III-2- ACTION DES TENSIO-ACTIFS SUR UN MELANGE SIMULE D'HYDROCARBURES

Nous avons choisi d'étudier l'action dépolluante de deux détergents pour machines à laver que nous assimilerons à des dispersants pour la simple raison que ces derniers contiennent des antimousses qui empêchent la formation de mousses.

#### III-2-1-Mélange simulé d'hydrocarbures

Pour déterminer la quantité d'hydrocarbures à injecter dans 1litre d'eau de mer non souillée par ces derniers, on admettra que l'eau de mer contient au maximum 1% en masse d'hydrocarbures.

Donc pour 1 litre d'eau de mer dont la masse volumique est de 1,15 Kg/l on a la composition suivante (tableau 4) :

Tableau : 4

	Masse (g)	Volume (ml)
Hydrocarbures paraffiniques (heptane) 75% en masse paraffiniques	8,6450	12,70
Hydrocarbures aromatiques (Toluène) 12,5% en masse aromatiques	1,4375	1,70
Hydrocarbures naphthéniques (cyclohexane) 12,5% en masse naphthéniques	1,4375	1,80
Total	11,50	16,20

Les détergents utilisés sont assimilés à des dispersants qui favorisent le fractionnement de la nappe, sa dispersion dans l'eau et par conséquent, la biodégradabilité des hydrocarbures déversés. Ainsi, les eaux de surface seront réoxygénés et leur pouvoir autoépuration sera réactivé.

L'objectif de notre travail est de déterminer la quantité de détergents

appliqués à différentes concentrations, à injecter dans le mélange simulé puis dans l'échantillon prélevé au niveau du port d'Alger, pour atteindre la concentration critique pour la formation des micelles (CCM), qui est atteinte lorsque la tension superficielle du mélange est équivalente à celle du dispersant appliqué prise séparément. Nous opérerons avec deux dispersants à savoir «Teldj» et «Tigger».

La dilution des dispersants est faite dans l'eau de mer.

### III-2-2- Expression des résultats

- La tension superficielle du mélange simulé sans ajout de détergents est de 27,4 dynes/cm.
- La tension superficielle de «Teldj » à différentes concentrations est de 16,1 dynes/cm.

- La tension superficielle de «Tigger » à différentes concentrations est de 17,2 dynes/cm.
  - L'ensemble des tensions superficielles est exprimé à une température de 20°C.
- Les volumes nécessaires pour atteindre la CCM et les doses auxquelles les dispersants sont efficaces par rapport à masse d'hydrocarbures présente dans le mélange simulé sont résumés dans le tableau (5) suivant :

**Tableau :5**

Dispersants	« Teldj »				« Tigger »			
	40	60	80	100	40	60	80	100
Concentration (g/l)	40	60	80	100	40	60	80	100
Volume nécessaire pour atteindre la CCM (ml)	45	27	17	11	39	24	15	10
Dose à laquelle le dispersant est efficace par rapport à la masse d'hydrocarbures présente dans le mélange simulé (%)	15,60	14,08	11,82	9,56	13,56	12,52	10,43	8,70

L'évolution de la tension superficielle du mélange simulé en fonction du volume de dispersant ajouté et appliqué à différentes concentrations sera représentée par les graphes : I.1, I.2, I.3, I.4, II.1, II.2, II.3 et II.4.

### III-3- ACTION DU DETERGENT «Teldj » SUR UN ECHANTILLON PRELEVE AU NIVEAU DU PORT D'ALGER.

#### III-3-1- Expression des résultats

La tension superficielle de l'eau du port d'Alger est de 25,6 dynes /cm.

- L'ensemble des tensions superficielles est exprimé à une température de 18°C.
  - Le dispersant est appliqué aux mêmes concentrations qu'avec lesquelles on a opéré sur le mélange simulé d'hydrocarbures.
  - La variation de la tension superficielle de notre échantillon en fonction du volume de dispersant ajouté est donnée par les figures : III.1, III.2, III.3 et III.4.
- On représentera les volumes nécessaires pour atteindre la CCM et les doses auxquelles le dispersant est efficace dans le tableau (6) suivant :

**Tableau : 6**

Dispersant	« Teldj »			
	40	60	80	100
Concentration (g/l)	40	60	80	100
Volume nécessaire pour atteindre la CCM (ml)	47	31	19	13
Dose à laquelle le dispersant est efficace par rapport à la masse d'hydrocarbures présente dans l'échantillon (%)	16,35	16,17	13,21	11,30

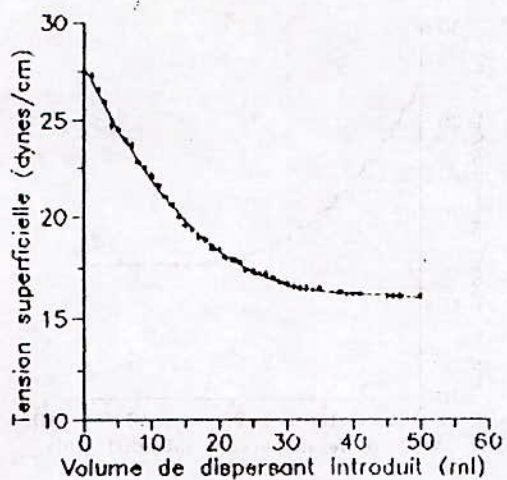


Fig 1.1: Action De TELDJ a 40g/l sur le melange simule

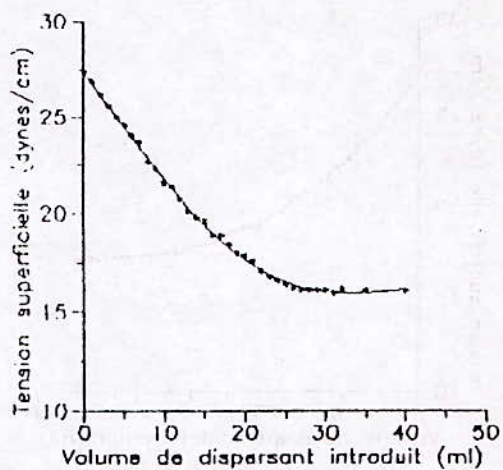


Fig 1.2: Action de TELDJ a 60 g/l sur le melange simule

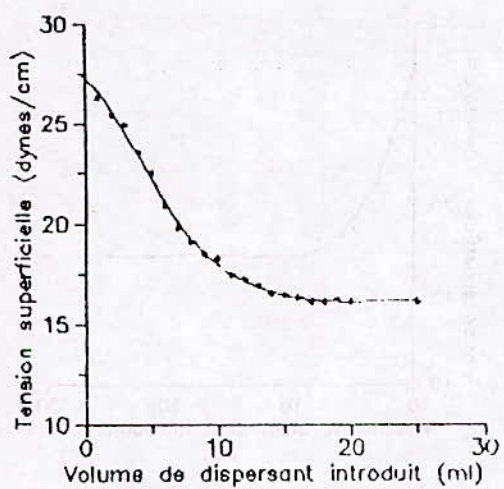


Fig 1.3: Action de TELDJ a 80 g/l sur le melange simule

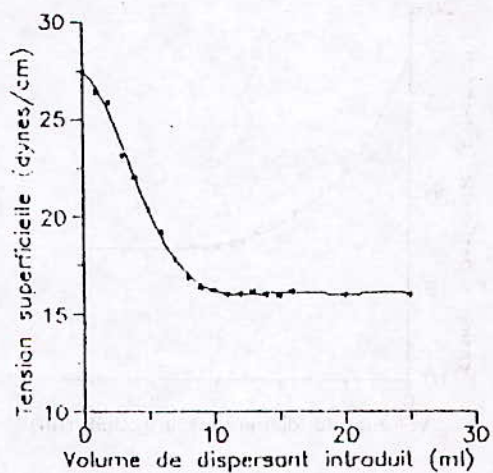


Fig 1.4: Action de TELDJ a 100 g/l sur le melange simule

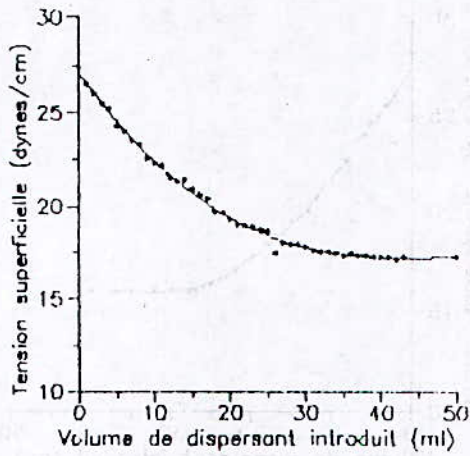


Fig II.1: Action de TIGGER a 40 g/l sur le melange simule

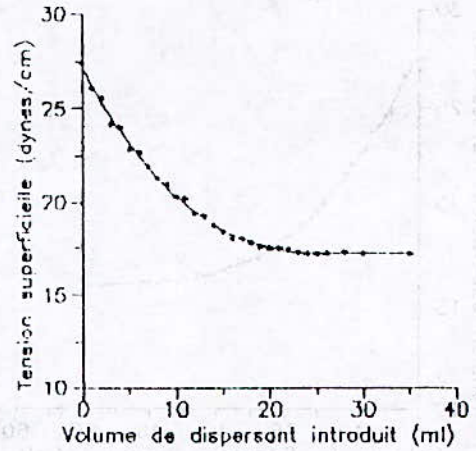


Fig II.2: Action de TIGGER a 60 g/l sur le melange simule

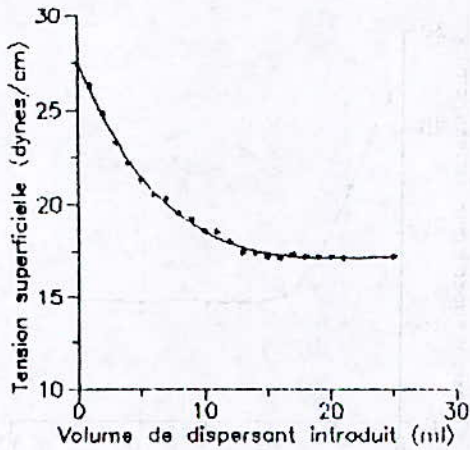


Fig II.3: Action de TIGGER a 80 g/l sur le melange simule

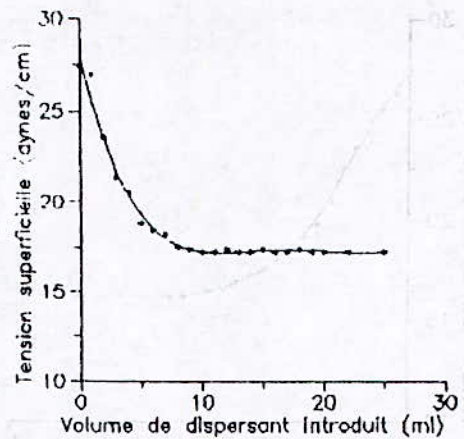


Fig II.4: Action de TIGGER a 100 g/l sur le melange simule

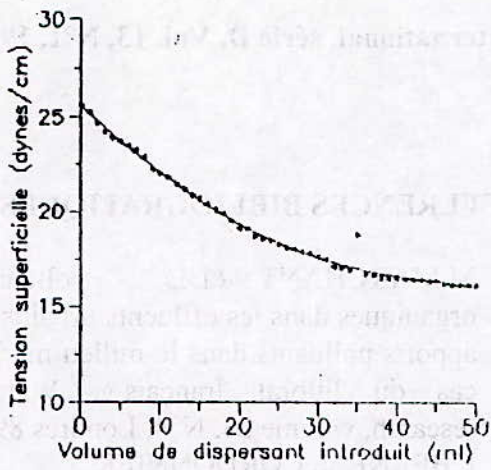


Fig III.1: Action De TELDJ a 40g/l sur l'eau de mer

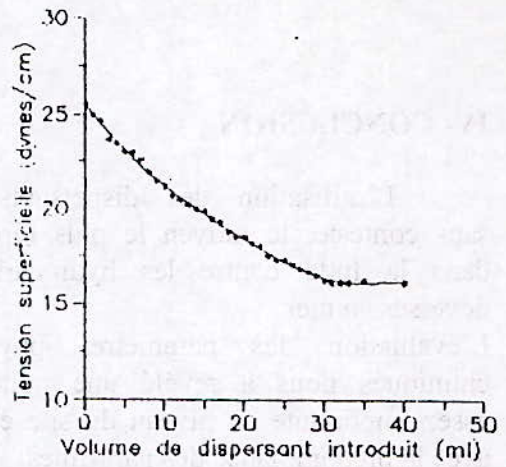


Fig III.2: Action De TELDJ a 60g/l sur l'eau de mer

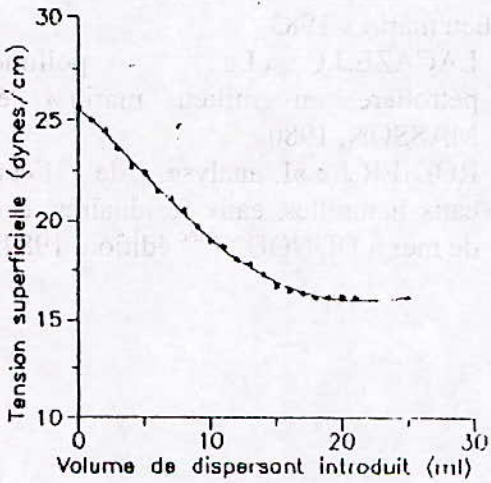


Fig III.3: Action De TELDJ a 80g/l sur l'eau de mer

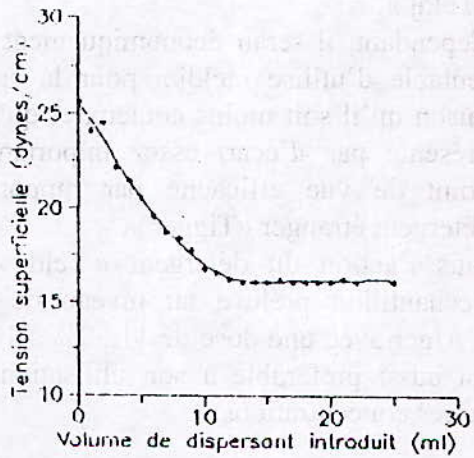


Fig III.4: Action De TELDJ a 100 g/l sur l'eau de mer

#### IV- CONCLUSION

L'utilisation des dispersants est sans conteste, le moyen le plus répandu dans la lutte contre les hydrocarbures déversés en mer.

L'évaluation des paramètres physico-chimiques nous a révélé une pollution assez importante au niveau du site étudié avec la prédominance des paraffines.

Un dispersant habituellement utilisé dans le fractionnement des nappes d'hydrocarbures est efficace à une dose d'environ 3% par rapport à la masse d'hydrocarbures. Dans notre cas nous avons obtenu une dose de 9,56% pour «Teldj» à 100g/l et 8,70% pour «Tigger» à la même concentration.

La fraction de produit nécessaire pour aboutir à la CCM est légèrement moins importante pour «Tigger» que pour «Teldj».

Cependant, il serait économiquement plus rentable d'utiliser «teldj» pour la simple raison qu'il soit moins coûteux et qu'il ne présente pas d'écart assez important du point de vue efficacité par rapport au détergent étranger «Tigger».

Puis l'action du détergent «Teldj» sur l'échantillon prélevé au niveau du port d'Alger avec une dose de 11,30% à 100g/l est aussi préférable à son utilisation aux autres concentrations.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- M.MARCHANT : « Les polluants organiques dans les effluents urbains et apports polluants dans le milieu marin, cas du littoral français ». Waters research, volume 23, N°4, Londres 89.
- 2- F.BERNE, J, CORDONNIER : « Traitement des eaux » Paris, 1991.
- 3- MARCOU, L : « Agent de surface » Techniques de l'ingénieur, A7610, traité généralité, 1991.
- 4- CHITOUR.S.E : « Physico-chimie des surfaces », vol.1, ed. OPU, 1992.
- 5- SCHWARTZ.A.M. : « Chimie et technologie des agents tensioactifs » Ed. DUNOD, 1965.
- 6-AMINO.A.M. CHAUSSEPIED : « Manuel des analyses chimiques en milieu marin » 1983.
- 7- LACAZE.J.C : « La pollution pétrolière en milieu marin » éd. MASSON, 1980
- 8- RODIER.J. : «L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer » DUNOD, 7<sup>ème</sup> édition. 1984.

## CRAQUAGE CATALYTIQUE D'HYDROCARBURES PURS ET DE COUPE PETROLIERE SUR CATALYSEUR A BASE DE BENTONITE

M..MANA, A. MEFTI, C.E. CHITOUR

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles Département Génie Chimique

Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Pasteur Belfort Alger 10

ملخص

العمل المقدم أمامنا يهدف تحضير محفزات التكسير المنشط انطلاقا من بنتونيات جزائرية مغفورة في حمض كلور الماء ، تعيين خصائصها الفيزيائية والكيميائية ، واستعمالها في تكسير جزيئات مثالية : الديكان ، الديكالين والهومان و في تحويل الجراء غازول (غاز أويل) الناتج من التقطير الخام حاسي-ميساود .

Résume :

La présente Etude a pour objet la mise au point de catalyseurs de craquage catalytique a partir de bentonites Algériennes, par imprégnation a l'acide chlorhydrique, leur caractérisation physico-chimique et leur utilisation dans le craquage de molécules-modèles : le decane, la decaline et le cumene et dans la conversion d'une coupe gas-oil issue de la distillation du brut d'Hassi-Messaoud .

Summary :

The purpose of this study is to make cracking catalysts based on Algerian bentonit by hydrochloride acid impregnation , to determine their physical and chemical characteristics , then to use them in cracking of pure hydrocarbons : decan , decalin and cumol and also in the conversion of a gasoil obtained from a Hassi-Messaoud crude oil distillation .

## I INTRODUCTION

Les silice- alumines naturelles ou synthétiques demeurant les catalyseurs les plus utilisés pour le craquage catalytique (1), il nous a semblé utile d'étudier la possibilité d'obtenir ces catalyseurs à

partir de matières disponibles telles que les argiles de l'Ouest Algériens (2), d'autre part ce travail a un second objectif : la valorisation de coupes pétrolière moyennes et lourdes par le biais de transformations catalytiques en vue de produire des quantités supplémentaires d'essence (3).

## II CONSIDERATIONS THEORIQUES

Les réactions de craquage catalytique sont promues par des catalyseurs acides (4). Ces réactions se faisant à haute température on aura à faire à des réactions hétérogènes gaz solide. Les catalyseurs solides acides peuvent être des silice alumines naturelles ou synthétiques. La bentonite

appartient à la première catégorie, elle possède une faible surface spécifique laquelle peut être augmentée par le biais d'un traitement acide(5). L'acide chlorhydrique s'est avéré être celui qui donne des meilleurs résultats(6), il reste à déterminer l'optimum de concentration susceptible de conduire à une plus grande surface et à de meilleures activités et sélectivités dans la conversion des hydrocarbures.

## III PARTIE EXPERIMENTALE

La première étape du travail a consisté à préparer différents échantillons de catalyseurs à partir de bentonite extraite du gisement de M'zila près de Mostaganem à une profondeur de dix mètres. La bentonite brute préalablement séchée à l'étuve pendant douze heures est broyée et tamisée de manière à recueillir la fraction de diamètre inférieur à 50 microns.

Un premier échantillon de 100 grammes est mis en contact avec de l'eau de manière à obtenir une pâte homogène, celle-ci est mise sous forme de granulées que l'on sèche à l'étuve à 105 C puis

que l'on calcine à 500 C : on nomme ce premier échantillon Ko.

D'autres échantillons sont activés à l'acide chlorhydrique de différentes concentrations : 10%, 20% et 30% de la manière suivante : sur 100 g de bentonite on verse une quantité d'acide correspondant à un rapport massique de 1, on obtient ainsi une suspension que l'on agite pendant 25 h à température ambiante. Cette opération est suivie d'une filtration puis d'un lavage de la boue obtenue à l'aide d'eau distillée. Viennent ensuite les opérations de séchage et de calcination telles qu'indiquées ci-dessus. Les échantillons obtenus sont nommés K1, K2 et K3 respectivement.

Catalyseur	K1	K2	K3
Traitement	10 % HCl	20 % HCl	30 % HCl

La deuxième étape est la caractérisation des catalyseurs qui permet de connaître, entre autres leur composition chimique et leur texture.

L'analyse chimique a permis de déterminer la composition chimique des 4 échantillons dont les résultats figurent dans le tableau 1.



Tableau 1 : Composition Chimique des Catalyseurs

% Poids	K0	K1	K2	K3
SiO <sub>2</sub>	59.95	65.21	65.50	64.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.16	116.49	17.47	17.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.57	4.59	3.57	4.08
CaO	4.02	0.14	0.14	0.14
MgO	3.71	4.12	3.71	3.81
Na <sub>2</sub> O	2.40	0.46	0.36	0.46
K <sub>2</sub> O	0.94	0.66	0.52	0.64
FeO	0.28	0.11	0.05	0.11
SO <sub>3</sub>	0.05	0.05	0.05	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.37	0.40	0.39	0.41
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.13	0.10	0.09	0.11
PAF	8.08	8.34	8.84	8.65

tels que ceux du fer du calcium du magnésium du sodium Ce tableau montre une composition majoritaire en silice et en alumine mais aussi la présence d'autres oxydes etc. ...

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =3.71 pour la bentonite non traitée a l'acide (K0) est une caractéristique de montmorillonite associée a de faibles quantités d'illite et de kaolinite.

L'activation acide provoque un enrichissement en silice et un départ des cations Ca<sup>2+</sup> Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup> et Fe<sup>2+</sup> qui sont remplacés par H<sup>+</sup>.

Pour caractériser la texture des catalyseurs,nous avons fait des mesures de surfaces spécifiques et de porosité par la méthode B.E.T.Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2.

Tableau 2 : Surfaces Spécifiques et Porosité des catalyseurs

	K0	K1	K2	K3
Surface(m <sup>2</sup> /g) Spécifique	41.3	79.9	83.7	62.1
Volume(cm <sup>3</sup> /g) Poreux	0.08	0.10	0.09	0.08
Pores 50-100 A(%)	39	64	54	22
Pores+100A (%)	61	36	46	78

Le catalyseur K0 a la plus faible surface spécifique,l'activation acide de la bentonite provoque l'élimination du gypse et de la calcite et fait augmenter la surface spécifique jusqu'à un maximum obtenu pour l'échantillon K2, pour une concentration d'acide supérieur a 20 % on assiste à une diminution de la surface spécifique et on passe à une macroporosité plus importante au détriment des microspores.

L'analyse radiocristallographique par la diffraction des R X,des échantillons de catalyseurs a donne les résultats indiqués au tableau 3.Ceux-ci montrent qu'il y a

predominance de la montmorillonite pour le catalyseur K0.Lors du traitement acide on remarque que :

-Les pics de gypse et de calcite disparaissent pour K1, K2, K3

-Le pic du quartz est présent dans les quatre diffractogrammes : SiO<sub>2</sub> n'est donc pas détruit par l'acide.

L'Intensité de montmorillonite diminue car une partie de cette dernière a perdu sa cristallinité au cours du traitement acide.

Tableau 3 : Analyse Radiocristallographique des Catalyseurs

	Montmorillonite	Illite	Quartz	Gypse	Calcite
K0	14.81	10.00	4.27	7.60	3.03
	4.47	4.94	3.34	-	-
	2.98	-	-	-	-
K1	9.64	8.87	4.27	-	-
	4.48	4.79	3.35	-	-
	2.94	-	-	-	-
K2	9.52	8.85	4.26	-	-
	4.46	4.77	3.34	-	-
	2.94	-	-	-	-
K3	9.62	8.84	4.26	-	-
	4.46	4.74	3.34	-	-
	2.94	-	-	-	-

Ces résultats rejoignent ceux donnés par l'analyse chimique et les mesures de texture. L'Analyse thermique est une autre méthode qui a été expérimentée pour nos catalyseurs afin de connaître l'évolution de leur état lorsqu'ils sont soumis à des traitements thermiques allant

jusqu'à 1200 C. Les résultats sont donnés par les derivatogrammes sur les figures 1 et 2.

On remarque pour tous les échantillons l'existence d'un crochet endothermique entre 100 et 200 C, du au départ de l'eau hygroscopique, ce pic est double d'un signal présentant un maximum vers 210 C' ce dernier met en évidence la présence de cations divalents tels que Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> perdant leur eau d'hydratation.

Le deuxième pic est observé vers 500 C il correspond à la présence d'illite et de kaolinite. Le troisième accident endothermique est présent entre 600 et 700 C avec un maximum vers 670 C que l'on attribue à la déshydratation du minéral entre les feuillets (eau de

Une fois les catalyseurs préparés et caractérisés, nous avons procédé à la mesure de leurs activités catalytiques. Ceci a été réalisé sur un réacteur de type tubulaire.

Le dispositif expérimental décrit par la figure 3 comprend :

\_ Le réacteur tubulaire de 93 cm<sup>3</sup> dispose à l'intérieur d'un four muni d'une régulation de température.

\_ En amont, un système d'injection du réactif avec réglage de débit à l'aide d'une pompe doseuse.

constitution). La deshydroxylation complète a lieu vers 890 – 900 C (départ de l'eau de structure). L'accident exothermique entre 910 et 950 C est peu marqué : c'est une caractéristique de la montmorillonite.

Les thermogrammes des échantillons K1 et K2 sont semblables à celui de K0 mais présentent certaines distinctions :

\_ Atténuation du dédoublement observé à 230 C et du au départ de Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>.

\_ Pic exothermique vers 930 C mettant en évidence la présence de cations H<sup>+</sup> fixes au cours du traitement acide par échange avec les cations monovalents.

\_ En aval du réacteur, un système de condensation et de récupération des effluents liquides et gazeux de la réaction.

L'analyse chromatographique permet d'identifier les constituants de la charge et des produits du craquage.

Une première série d'expériences a consisté à réaliser le craquage catalytique de molécules-modèles représentant chacune une famille d'hydrocarbures et dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 4

Tableau 4 : Caractéristiques Physiques des Molecules-Modeles.

Hydrocarbure	Famille	M(g/mole)	Teb( C)	Densité
Cumene	Aromatique	120,2	150	0,862
Decaline	Naphtene	138	186	0,870
Decane	Paraffine	142,3	173	0,730

**Craquage du cumene :**

Le tableau 5 indique les résultats du craquage du cumene obtenu avec les quatre catalyseurs et pour deux températures de réaction

Tableau 5 : Analyse des Produits de craquage du cumene

Catalyseur	K0		K1		K2		K3	
Température	475	550	475	550	475	550	475	550
Conversion	2.46	3.57	16.7	20.2	21.1	24.7	10.8	13.9
Rendt Gaz %	0.82	1.33	4.60	6.41	5.42	7.60	3.09	4.28
Rendt Liq %	1.56	2.15	11.98	13.81	15.7	17.09	7.59	9.52
Rend Coke%	0.08	0.09	0.12	0.18	0.18	0.21	0.12	0.14
NonTransf.%	96.02	94.95	81.80	78.28	77.48	73.50	88.10	84.76

N.B. Les % restants représentent les composés non identifiés.

Ces résultats montrent que les catalyseurs K1, K2 et K3 présentent des activités bien supérieures à celle de K0 qui est le catalyseur non active à l'acide. Pour tous les catalyseurs la température fait augmenter la conversion du cumene. Les produits majeurs sont le propène dans le gaz et le benzène dans le liquide, ce qui indique que la réaction prépondérante est la désalkylation du cumene.

Le catalyseur K2 donne les meilleurs rendements et ce quelle que soit la température.

**Craquage de la decaline**

Dans les mêmes conditions que pour le cumene, le craquage de la decaline a été réalisé. L'analyse des produits montre un nombre important de constituants qui laisse supposer l'existence de plusieurs réactions parmi lesquelles la scission la déshydrogénation et l'isomérisation.

Le tableau 6 donne les sélectivités de la transformation pour les quatre catalyseurs à deux températures 450 et 500 C.

Tableau 6 : Sélectivités en produits de craquage de la decaline

Catalyseur	K0		K1		K2		K3	
Température	450	550	450	550	450	550	450	550
Conversion	1.52	2.90	10.09	12.92	10.48	13.36	8.99	12
Sélectivité H <sub>2</sub> +C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	8.60	10.02	4.45	7.55	4.28	6.96	4.22	8.34
C <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> Aliphatiques	16.56	9.65	11.48	8.18	13.47	9.58	8.01	5.33
C <sub>7</sub> -C <sub>9</sub> Aromatiques	9.27	12.41	7.23	20.27	7.53	21.55	4.33	19.67
C <sub>10</sub>	31.79	32.41	43.17	33.49	41.51	31.74	47.84	36.25
Tetraline + Naphtalène	25.16	28.97	27.43	24.13	26.24	24.10	30.59	25.75
Coke	8.61	6.55	6.24	6.39	6.97	6.06	5.01	4.67

Il en ressort que le catalyseur K0 est très peu actif dans la conversion de la decaline.

Parmi les trois autres catalyseurs l'échantillon K2 donne les taux de conversion les plus élevés. Les sélectivités en C7-C9 aromatiques augmentent avec la température contrairement aux sélectivités en C3-C6 aliphatiques et en naphthalène + tetraline qui diminuent ..

Le Pourcentage de coke étant important (de l'ordre de 6%), il prouve une rupture du cycle, le % diminue avec la température notamment pour le catalyseur K3.

Pour tous les catalyseurs la température a un effet positif sur la conversion étant donné l'endothermicité des réactions .

### Craquage du decane

Le craquage du decane a été réalisé dans des conditions similaires à celles employées pour la transformation du cumène et de la decaline. L'analyse des produits a montré qu'outre la scission, d'autres réactions se produisent donnant lieu à la formation d'isoparaffines et d'aromatiques.

D'après le tableau 7 donnant la conversion et la sélectivité de la transformation du decane en présence de chacun des quatre catalyseurs et ont deux températures 450 et 500 C, on observe un faible taux de conversion dans le cas du catalyseur K0 .. Le catalyseur K2 s'avère être le plus actif des quatre dans la conversion du decane.

Tableau 7 : Conversion du decane et sélectivités

Catalyseur	K0		K1		K2		K3	
T (o C)	475	550	475	550	475	550	475	550
Taux de conversion	0.39	0.66	4.82	12.06	5.96	13.43	3.25	6.03
Sélectivités en H <sub>2</sub> (%)	2.56	4.54	0.84	1.24	0.50	1.34	1.85	2.65
Méthane	5.13	7.58	2.49	2.90	2.18	3.05	2.77	4.64
C <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> =	5.13	9.09	2.90	3.24	2.52	3.20	3.38	5.47
C <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> =	10.26	9.09	8.92	5.14	7.89	5.73	7.08	6.30
n-C <sub>4</sub> +i-C								
nC <sub>4</sub> +iC <sub>4</sub>	12.82	7.58	10.58	5.47	9.90	6.11	8.31	6.80
Gaz total	35.90	37.9	25.73	18.0	23.0	19.5	23.4	25.86
C <sub>5</sub> +C <sub>5</sub> =	17.95	18.2	20.12	24.9	20.64	24.4	23.7	20.07
C <sub>6</sub> =+MC <sub>5</sub>	15.4	15.15	17.0	18.66	19.13	17.5	19.4	17.74
C <sub>7</sub> +toluén.	10.26	9.09	13.7	16.75	14.5	15.4	12	13.1
C <sub>8</sub> + xylen.	5.13	6.06	11.2	11.36	11.07	12.3	9.23	9.95
DiMeC <sub>7</sub>	2.56	3.03	7.05	7.79	6.88	8.41	6.46	9.29
Liq. total	51.3	51.5	69.1	79.5	72.3	78.0	70.7	70.15
Coke	12.8	10.6	5.2	2.5	4.7	2.5	5.85	3.98

L'effet de la température sur la conversion est positif. Du point de vue sélectivité, on remarque que la fraction C<sub>5</sub> est majoritaire d'où une coupure en milieu de chaîne favorisée par rapport aux autres. Par ailleurs, la température favorise la formation de légers (H<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>) par rapport aux C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>. Le catalyseur K2 produit moins d'hydrogène de méthane et d'éthylène que les autres.

Le coke est en pourcentage faible et ceci est en rapport avec le taux élevé de gaz, notamment pour le K0, il est à noter des réarrangements

conduisant à des réactions de cyclisation (aromatiques), la proportion élevée de sous produits indique cependant une sélectivité moyenne des catalyseurs.

### Craquage catalytique du gas oil léger

Dans cette partie il s'agit de tester les catalyseurs dans des conditions proches de la réalité, à savoir

dans la conversion des coupes pétrolières : le gas oil est un exemple de mélange traité en craquage catalytique et pouvant donner des quantités appréciables d'essence.

Les caractéristiques du gas oil de Hassi-Messsaoud traité sont données dans le tableau 8.

Tableau 8 : Caractéristiques du gas oil

pA	n	d	Viscos.	% CA	% CN	% CP	PI- PF
82	1.4642	0.836	6 Cst	26.4	5.71	65.8	180-365 C

D'après ce tableau, la proportion la plus importante est celle des paraffines. Notre but étant d'obtenir des essences à haut NO, une production élevée d'aromatiques et d'isoparaffines est souhaitée.

L'analyse chromatographique a permis de déterminer la composition chimique du gas oil et des produits de craquage .

La conversion catalytique du gas oil a été réalisée en présence de chaque catalyseur : K0, K1 K2 et K4.

La conversion étant définie comme la somme des pourcentages des produits distillant avant 220 C, nous avons pu établir les comparaisons inscrites au tableau 9.

Tableau 9 : Performances des catalyseurs dans la conversion du gas oil

Catalyseur	K0	K1	K2	K3
Conv.totale	31.29	36.12	38.39	32.90
C 2	1.60	2.08	3.35	1.85
C3 +C4	0.75	1.08	2.12	1.04
Essence	28.94	32.66	32.85	30.01
Coke	2.35	3.25	4.35	2.67
HCO(221 +)	68.71	63.88	61.61	67.10
N.O.	89	90	88	89

D'après ce tableau de résultats on remarque que la conversion augmente du catalyseur K0 jusqu'à K2 ainsi que les rendements en essence et en coke cette différence s'explique par une plus grande acidité et une meilleure surface

spécifique du catalyseur K2 suite au traitement acide

#### IV CONCLUSIONS

La présente étude, malgré sa complexité, nous a permis de confirmer certaines données de la littérature et de mettre en évidence quelques phénomènes.

La bentonite naturelle (K0) possède une faible surface spécifique, laquelle est augmentée par le traitement acide (de 41,34 à 83,67 ), on observe aussi une évolution de la porosité. Cependant, au-delà de 20% de concentration on assiste à une destruction partielle de la structure de la bentonite (catalyseur K3 ).

Dans tous les essais de craquage, que ce soit d'hydrocarbure pur ou de mélange (gas oil ), on observe un optimum de conversion et de sélectivité pour le catalyseur K2.

Le craquage d'hydrocarbures purs a mis en évidence dans chaque cas les réactions prédominantes :

Scission, déshydrogénation et aromatisation, confirmant ainsi les mécanismes réactionnels établis (1) et l'importance de la sélectivité des catalyseurs.

Les essais sur charge réelle ont montré l'efficacité de catalyseurs acides dans la conversion et le rendement en essence de l'opération ainsi que dans la qualité de celle-ci.

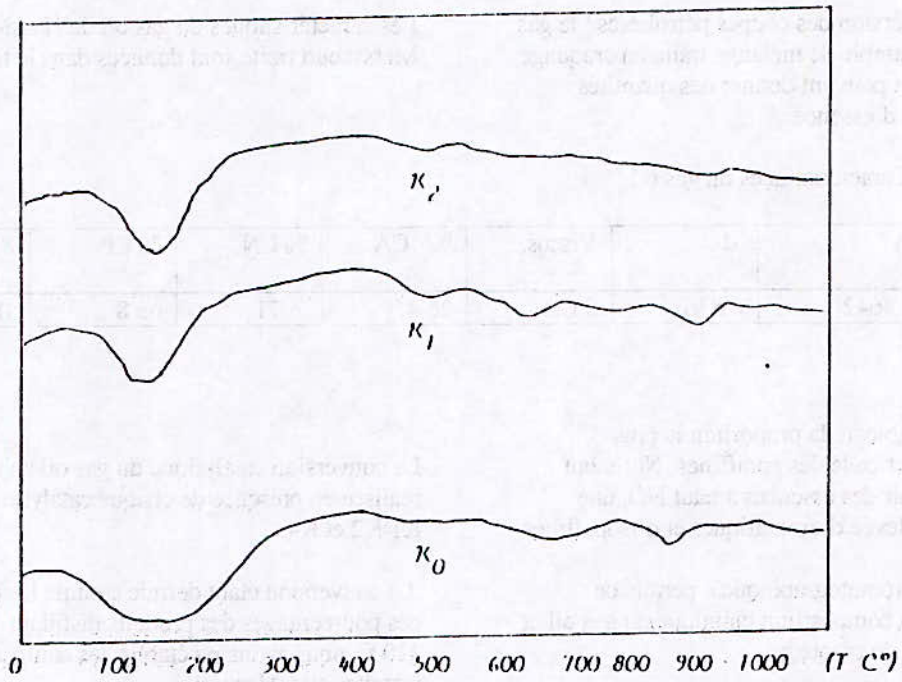


FIGURE 1 : ANALYSE THERMOGRAVIMETR IQUE des CATALYSEURS

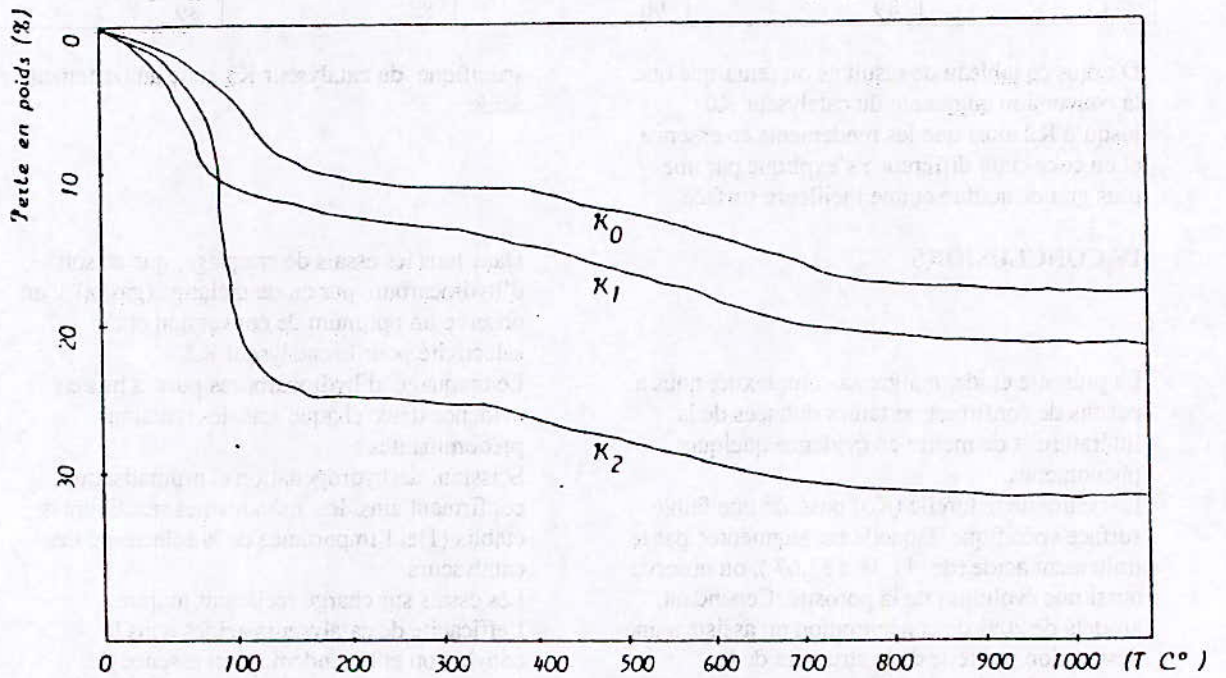
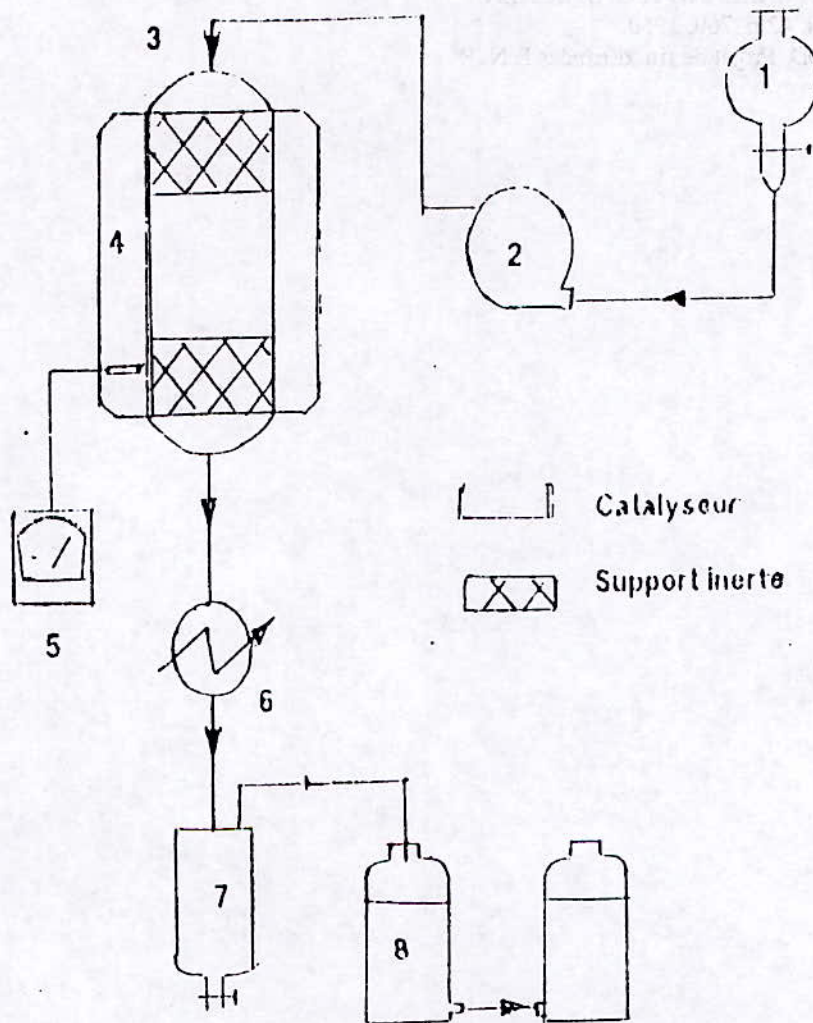


FIGURE 2 : ANALYSE DIFFERENTIELLE DES CATALYSEURS



1-Recipient d'alimentation  
 2-Pompe doseuse  
 3-Reacteur  
 4-Four tubulaire

5-Affichage de temperature  
 6-Refrigerant  
 7-Recette des produits liquides  
 8-Recette des produits gazeux

**FIGURE 3 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE CRAQUAGE**

**BIBLIOGRAPHIE :**

1. D. DECROOCQ Le craquage catalytique des coupes lourdes  
Ed. Technip , 1978.
2. B. BENNIKOUS Thèse de Magister E.N.P. G. Chimique, 1986.
3. C.E. CHITOUR Raffinage du pétrole Tome 1  
Ed. O..P..U., 1983
4. J.F. LEPAGE et Coll. Catalyse de contact I.F.P.  
Ed. Technip, 1978.
5. C. THOMAS, T. HEYCHELAND et G. STECKER  
Ind Eng. Chem. Vol. 42 p. 760, 1950.
6. N. DJELALI, LABIOD Projet de fin d'Etudes E.N..P.  
G. Chimique, 1988.





HYDRODYNAMIQUE DU FILM TOMBANT  
DANS LES REACTEURS A FILM A PAROI LISSE  
ET A PAROI ONDULEE.

A. RAHIM, T. AHMED ZAÏD et C.E. CHITOUR  
Ecole Nationale Polytechnique  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

ملخص :  
يساهم هذا البحث في دراسة مقارنة السيلانات على شكل  
غشاء في مفاعلين ذو غشاء طولها متر واحد (01م). أحد المفاعلين  
شكل سطحه ملساء والأخر موجي، المقارنة تدرس توزيع معدل  
أزمنة الجولان وسمك الغشاء السائل.  
أبرزت النتائج أقصر أزمنة جولان في المفاعل على حالة شكل سطحه  
موجي كيف ما كانت اللزوجة، إضافة لتموجات أنبوب المفاعل  
التي تتميز بتوسيع ملحوظ لطيف أزمنة الجولان.

**RESUME**

Dans le présent travail, nous nous proposons d'effectuer une étude comparative des écoulements en film dans deux réacteurs à film de 1 mètre de longueur dont l'un présente une paroi lisse et l'autre une paroi ondulée. La comparaison porte sur la distribution des temps de séjour moyen et l'épaisseur du film liquide.

Les résultats montrent que l'on obtient des temps de séjour plus courts dans le cas du réacteur à paroi ondulée et ceci quelle que soit la viscosité. De plus, les ondulations du tube de réacteur ont tendance à élargir de manière significative le spectre des temps de séjour.

**ABSTRACT**

The present work is a comparative study of film flow hydrodynamics in two falling film glass reactors of 1 m length, one of which presents a corrugated wall and the other a smooth wall. Residence time distribution and liquid film thickness were compared.

Results show that the residence times are shorter in the corrugated wall falling film reactor for all liquid film viscosities. Moreover, the tube corrugations seem to increase the residence time distribution variance

## I. INTRODUCTION

La réaction de sulfonation est essentiellement une réaction de surface lorsqu'elle est mise en oeuvre dans un réacteur à film. Les échangeurs de matière et de chaleur susceptibles d'être mis en jeu dans un procédé industriel sont généralement élaborés pour offrir une aire d'échange élevée tout en prenant en compte les diverses contraintes particulières aux utilisations; la surface d'échange constitue une propriété intrinsèque de chaque échangeur. Le mode de fonctionnement, c'est-à-dire son hydrodynamique, les spécificités des phases en contact revêtent aussi une importance capitale pour l'obtention de bonnes performances. Dans le cas de la réaction de sulfonation gaz-liquide, une très forte exothermicité alliée à une cinétique quasi instantanée constitue en outre la caractéristique essentielle du processus. C'est pour limiter au maximum la température de la masse réactionnelle constituée par le film liquide qu'un système d'échange de chaleur efficace doit être mis en oeuvre afin d'éviter les points chauds responsables de la formation de produits secondaires et par conséquent d'une mauvaise qualité du produit. La modification de la géométrie de la paroi supportant le film que nous voulons introduire, et l'agitation du film induite par cette modification pourrait améliorer l'évacuation des calories produites par la réaction, assurer une bonne homogénéisation du produit et, partant, améliorer sa qualité.

A cet effet, nous nous proposons, dans ce travail, d'évaluer le comportement hydrodynamique de deux réacteurs à film en verre pyrex de 1 mètre de longueur, dont l'un dénommé RPL, présente une paroi lisse et l'autre, RPO, une paroi ondulée. Le diamètre intérieur du tube à paroi lisse est de 8 mm. Les caractéristiques géométriques de l'ondulation du tube à paroi ondulée sont données sur la figure 1.

L'étude hydrodynamique a été menée en déterminant expérimentalement la distribution des temps de séjour par la méthode des traceurs. Trois paramètres ont été considérés: le débit d'alimentation, la viscosité du liquide, la géométrie de la paroi supportant le film, et leurs influences respectives sur le temps de séjour moyen et l'épaisseur du film évalués.

## II. ELEMENTS DE THEORIE.

### II.1- La distribution des temps de séjour (DTS)

Dans un réacteur réel, les molécules séjournent dans le volume réactionnel pendant des temps "t" qui dépendent notamment du profil hydrodynamique et de la géométrie du réacteur [9]. Dans un appareil à film tombant, par exemple, l'avancement de la phase liquide ne s'effectue pas avec une vitesse uniforme et certaines fractions du débit alimentant l'appareil y séjournent plus que d'autres. Le liquide adjacent à la paroi est freiné par rapport à celui composant la couche superficielle du film. Ces temps peuvent s'écarter notablement du temps de séjour moyen  $t_{\text{moy}}$ . Il existe donc une *distribution des temps de séjour*, et cette dispersion a une influence directe sur les performances de la réaction chimique qui peut avoir lieu dans le réacteur.

### II.2- Fonction de distribution - E(t).

Soit un écoulement continu d'un fluide dans un système ouvert (figure 1)

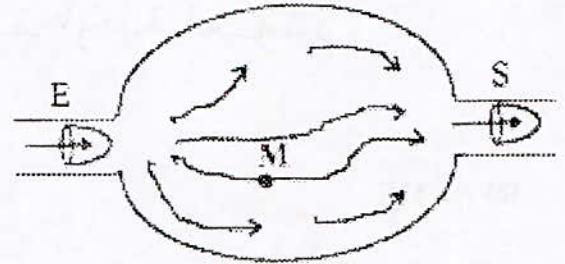


Figure 1- Ecoulement continu d'un fluide dans un système ouvert

Considérons une molécule à l'intérieur d'un réacteur ouvert de section d'entrée E et de section de sortie S, l'âge interne  $\alpha$  de la molécule est défini comme étant le temps écoulé depuis qu'elle a franchi la surface d'entrée E du réacteur, son espérance de vie  $\lambda$  comme étant le temps qui lui reste à passer dans le réacteur avant de franchir la surface de sortie S et, son temps de séjour t comme étant le temps qu'elle aura passé au total dans le réacteur. Ce temps s'écrira :

$$t = \alpha + \lambda$$

Etant donné le grand nombre de molécules et leurs comportements différents liés au type d'écoulement, il existe des fonctions de distribution de ces caractéristiques. La fonction la plus importante est la distribution des temps de séjour  $E(t)$ , tel que  $E(t)dt$  est la fraction du débit de sortie contenant des molécules d'âge compris entre t et t + dt (figure 2).

Par ailleurs, toute fonction de distribution est représentée sous forme normalisée, à savoir :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1$$

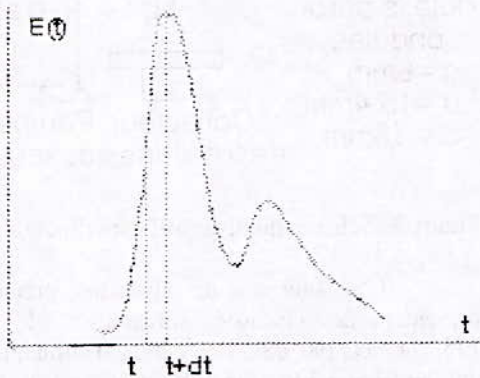


Figure 2- Distribution des temps de séjour.

A partir d'une distribution quelconque, le temps de séjour moyen  $t_{moy}$  et  $\sigma_t^2$  la variance sont respectivement définis par :

$$t_{moy} = \int_0^{\infty} t \cdot E(t) \cdot dt$$

$$\sigma_t^2 = \int_0^{\infty} (t - t_{moy})^2 \cdot E(t) \cdot dt$$

La variance  $\sigma_t^2$  de la distribution permet de caractériser son étalement autour de la moyenne, elle mesure donc la dispersion des temps de séjour autour de la moyenne.

### II.3 - Détermination expérimentale de la DTS

C'est la technique du "stimulus-réponse" avec injection d'un traceur, un colorant en l'occurrence, qui est utilisée ici et qui nous conduit aux courbes de distribution de temps de séjour. Cette méthode consiste à injecter une quantité donnée de traceur à l'entrée du réacteur pendant un temps très court. Soit  $c(t)$  la concentration du traceur relevée à la sortie. Danckwerts [10] propose l'expression suivante pour la détermination de la DTS :

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) \cdot dt}$$

La DTS apparaît ainsi comme la réponse à une impulsion. En pratique, on ne mesure pas les concentrations instantanément mais à des intervalles de temps donnés, et c'est la forme discrète de la DTS, plus exploitable, qui est utilisée :

$$E(t_i) = \frac{c_i}{\sum_{k=1}^N c_k(t) \cdot \Delta t_k}$$

Généralement, dans le domaine des faibles concentrations, la concentration en traceur, mesurée par colorimétrie, est proportionnelle à l'absorbance mesurée :  $c(t) = k \cdot A(t)$  où  $k$  est une constante de proportionnalité.

de sorte que l'expression de  $E(t_i)$  devient :

$$E(t_i) = \frac{A_i(t)}{\sum_{k=1}^N A_k(t) \cdot \Delta t_k}$$

La DTS une fois obtenue, d'autres paramètres peuvent être déterminés :

- le temps de séjour moyen :

$$t_{moy} = \sum_{i=1}^N t_i \cdot E(t_i) \cdot \Delta t_i$$

- le volume accessible :  $V_a = q_v \cdot t_{moy}$

- la variance de la DTS :

$$\sigma_t^2 = \sum_{i=1}^N (t_i - t_{moy})^2 \cdot E(t_i) \cdot \Delta t_i$$

- le nombre de Peclet [11] :

$$P_e = \frac{8}{\sqrt{\left(1 + \frac{8 \cdot \sigma_t^2}{\tau^2}\right) - 1}}$$

D'autres paramètres ont été calculés :

- le nombre de Reynolds  $R_e$  défini par l'expression :

$$R_e = \frac{U \cdot e}{\nu_L}$$

où  $U$  est la vitesse moyenne du film  
 $e$  l'épaisseur moyenne du film  
 $\nu_L$  la viscosité cinématique du fluide.

Ce nombre adimensionnel peut aussi se mettre sous la forme :

$$Re = Q_v \cdot \nu_L$$

où  $Q_v$  désigne le débit volumique du liquide rapporté à l'unité de longueur du périmètre mouillé. Dans le cas de la paroi ondulée la formule modifiée suivante [8] a été utilisée :

$$Re = 4 \cdot Q'_v \cdot \nu_L$$

où  $Q'_v$  représente le débit volumique du liquide rapporté au périmètre mouillé de la section droite minimale.

- l'épaisseur moyenne du film donnée par l'expression :

$$e = \frac{V_r}{\pi \cdot L \cdot \phi}$$

où  $L$  et  $\phi$  sont respectivement la longueur et le diamètre intérieur du réacteur. Dans le cas du tube à paroi ondulée, cette expression est modifiée comme suit :

$$e = \frac{V_r}{\pi \cdot I_{\text{ét}} \cdot \phi_{\text{min}}}$$

avec  $\phi_{\text{min}}$  : diamètre interne minimal du tube ondulé (8 mm);

et  $I_{\text{ét}}$  : la longueur équivalente du tube "étiré" qui n'est autre que la longueur du trajet parcourue par le fluide (1 mètre).

### III. DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE OPERATOIRE

Le schéma du dispositif expérimental est donné sur la figure 3.

Au moyen de la pompe doseuse, nous fixons le débit de la charge organique (solution de glycérine), puis, après quelques instants de mise en régime (quelques minutes), nous introduisons très rapidement à l'aide d'une seringue une gouttelette de colorant (orthotoluène- $\alpha$ - $\beta$ -naphthol) dans le débit d'alimentation. Le collecteur de fractions est mis en route en même temps que l'introduction du colorant. Une vingtaine de fractions sont ainsi recueillies à intervalles réguliers de temps et l'absorbance de chacune d'elles mesurée au moyen d'un colorimètre.

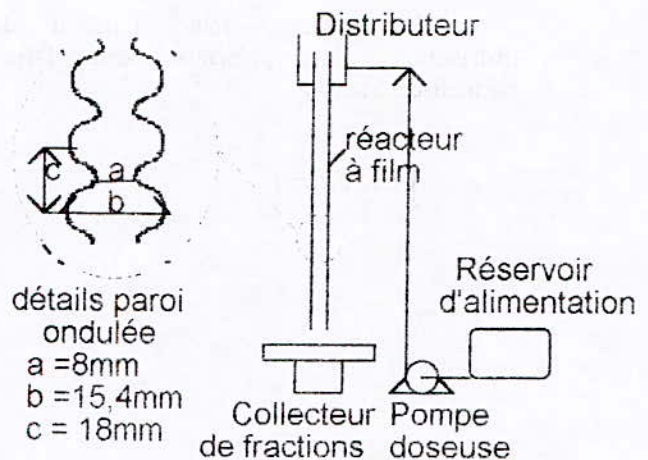


Figure 3- Schéma du dispositif expérimental.

Les solutions de glycérine préparées présentent des viscosités suivantes : 61, 124, 175, 240 et 290 cSt. Les débits d'alimentation ont été fixés à 140, 275, 415 et 575 mL/h. Pour chaque couple viscosité/débit, la distribution des temps de séjour est obtenue en portant la valeur de la fonction de distribution d'âge externe  $E(t)$  en fonction du temps.

Le volume de rétention,  $V_r$  (volume du liquide contenu dans le réacteur) a été mesuré en recueillant le liquide à la sortie du tube pendant une heure après avoir arrêté la pompe. Ce volume est utilisé pour évaluer l'épaisseur du film liquide.

### IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS.

Les tableaux 1 et 2 ci-dessous rassemblent l'ensemble des paramètres hydrodynamiques respectivement pour le réacteur à paroi lisse RPL et à paroi ondulée RPO de 1 m de longueur :

Pour les deux réacteurs, nous constatons que l'épaisseur moyenne du film augmente d'une part, avec le débit de la charge liquide pour une viscosité donnée, et d'autre part avec la viscosité de la charge pour un débit donné. La figure 4 ci-dessous donne l'évolution de l'épaisseur du film liquide en fonction du débit et pour différentes valeurs de la viscosité dans le cas du réacteur à film à paroi lisse. La figure 5 donne l'évolution du temps de séjour moyen en fonction du débit pour le même réacteur. D'une manière générale, le temps de séjour moyen diminue avec le débit de la charge liquide et augmente avec la viscosité et ce pour les deux types de réacteur.

Tableau 1- Paramètres hydrodynamiques du réacteur à paroi lisse RPL.

Viscosité (cSt)	Débit (mL/h)	V <sub>r</sub> (mL)	e (mm)	t <sub>mov</sub> (s)	V <sub>a</sub> (mL)	σ <sub>t</sub> <sup>2</sup> (s <sup>2</sup> )	Pe	Re
61	140	7,75	0,29	158	7,41	1022	53	0,02
	275	9,50	0,37	105	9,22	1054	24	0,04
	415	11,75	0,46	85	11,47	1702	11	0,06
	575	13,75	0,54	74	13,47	954	15	0,08
124	140	8,75	0,33	193	8,28	1475	54	0,01
	275	10,75	0,41	131	10,36	2113	20	0,02
	415	13,25	0,51	114	12,83	1819	18	0,03
	575	15,75	0,61	97	15,33	1577	15	0,04
175	140	9,75	0,36	229	9,13	3200	36	0,007
	275	12,25	0,47	156	11,72	1934	29	0,014
	415	14,75	0,57	131	14,21	3182	14	0,021
	575	17,50	0,68	110	16,97	755	36	0,029
240	140	12,25	0,45	276	11,31	4278	39	0,005
	275	14,50	0,55	186	13,75	3033	26	0,010
	415	18,00	0,69	153	17,24	3801	15	0,015
	575	21,75	0,83	140	20,90	1942	24	0,021
290	140	13,00	0,47	306	11,90	4571	45	0,004
	275	16,75	0,63	218	15,74	2890	36	0,008
	415	22,25	0,84	177	21,16	2908	25	0,013
	575	27,50	1,04	155	26,24	948	54	0,018

Tableau 2- Paramètres hydrodynamiques du réacteur à paroi ondulée RPO.

Viscosité (cSt)	Débit (mL/h)	V <sub>r</sub> (mL)	e (mm)	t <sub>mov</sub> (s)	V <sub>a</sub> (mL)	σ <sub>t</sub> <sup>2</sup> (s <sup>2</sup> )	Pe	Re
61	140	9,25	0,33	87	3,38	2003	10	0,1
	275	11,00	0,40	63	4,81	992	11	0,2
	415	13,50	0,49	55	6,34	633	13	0,3
	575	15,50	0,56	48	7,67	858	7	0,4
124	140	11,50	0,42	104	4,04	1783	15	0,05
	275	14,50	0,52	76	5,81	1372	10	0,10
	415	16,25	0,59	65	7,49	1210	10	0,15
	575	19,25	0,70	60	9,58	896	11	0,21
175	140	14,25	0,52	113	4,39	2177	15	0,04
	275	16,75	0,61	85	6,49	1520	12	0,07
	415	19,75	0,71	79	9,11	3214	8	0,11
	575	22,25	0,80	69	11,02	965	13	0,15
240	140	17,00	0,61	148	5,76	7502	9	0,03
	275	19,25	0,70	104	7,94	3432	9	0,05
	415	22,25	0,80	88	10,14	2920	8	0,08
	575	26,25	0,95	75	11,98	2034	8	0,11
290	140	20,00	0,72	156	6,07	7949	9	0,02
	275	22,50	0,81	110	8,40	2596	12	0,04
	415	26,00	0,94	92	10,61	2625	9	0,06
	575	30,75	1,11	80	12,78	1200	14	0,09

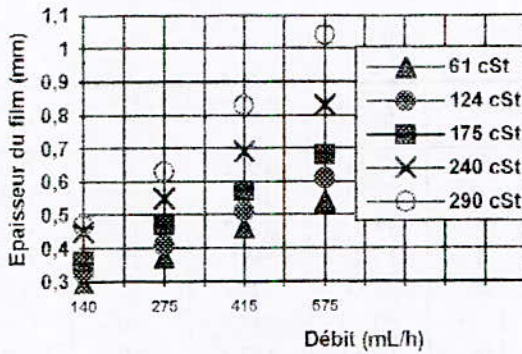


Figure 4- Evolution de l'épaisseur du film en fonction du débit dans le réacteur à paroi lisse.

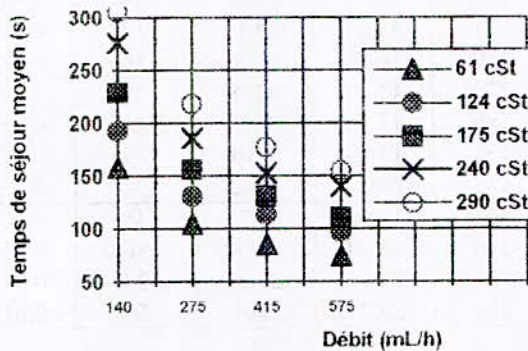


Figure 5- Evolution du temps de séjour en fonction du débit dans le réacteur à paroi lisse.

De plus, pour une viscosité et un débit donnés, nous voyons que les épaisseurs moyennes du film liquide sont plus grandes dans le cas du réacteur à paroi ondulée. Par contre, les temps de séjour sont plus courts dans le cas de ce réacteur et ceci quel que soit la viscosité.

Les figures 6 et 7 ci-après donnent, à titre d'exemple pour une viscosité de 240 cSt, les évolutions comparées de l'épaisseur du film liquide et du temps de séjour moyen en fonction du débit pour les deux types de réacteurs.

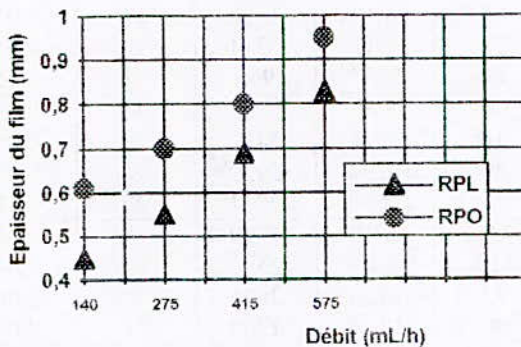


Figure 6- Evolutions de l'épaisseur du film liquide en fonction du débit pour les deux réacteurs RPL et RPO (viscosité = 240 cSt)

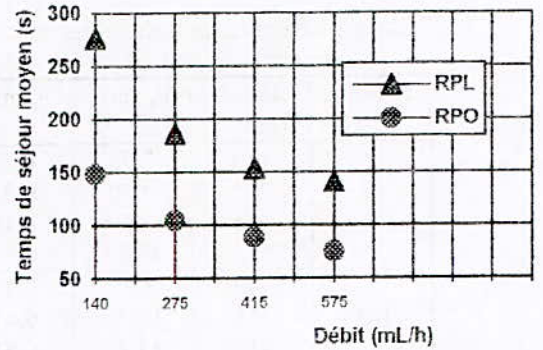


Figure 7- Evolutions du temps de séjour en fonction du débit pour les deux réacteurs RPL et RPO (viscosité = 240 cSt)

Un examen attentif des tableaux 1 et 2 révèle que le volume de rétention  $V_r$  est généralement plus faible dans le cas du réacteur à paroi lisse. ceci explique l'observation faite plus haut relative à l'épaisseur du film qui est plus grande dans le cas du réacteur à paroi ondulée. Dans ce type de réacteur, des travaux [12] ont montré que l'épaisseur du film liquide varie avec l'inclinaison de la paroi ondulée : deux maxima et deux minima de cette épaisseur sont enregistrés pour chaque "période" de la surface, les maxima correspondant aux épaisseurs du film dans les creux et les minima aux arêtes. On peut penser aussi que les parties concaves de la paroi puissent jouer le rôle de zones stagnantes, ce qui ne serait pas sans conséquences sur le déroulement du processus de sulfonation. En effet, le temps de séjour moyen nettement plus faible dans le cas du réacteur RPO (figure 7) suggère que la majeure partie du fluide "court-circuite" ces parties concaves. L'analyse des valeurs de la variance  $\sigma_l^2$  des temps de séjour enregistrées sur les deux réacteurs renforce cette hypothèse. En effet, les valeurs nettement plus grandes de  $\sigma_l^2$  dans le cas du réacteur à paroi ondulée indique un plus large spectre des temps de séjour, ce qui pourrait, par ailleurs, favoriser l'apparition de produits secondaires indésirables lors de la sulfonation dans ce type de réacteur.

En revanche, le nombre de Peclet, caractéristique de la dispersion axiale, est nettement plus faible dans le cas du réacteur à paroi ondulée, ce qui indique une plus grande agitation du film. Cette agitation aura sans nul doute des effets bénéfiques sur les transferts de masse et de chaleur.

En conclusion, une modification de la géométrie de la paroi du tube de réacteur aura tendance à élargir de manière significative le

spectre des temps de séjour. La réaction de sulfonation étant instantanée, une diminution du temps de séjour moyen n'affectera pas forcément la conversion, par contre, l'étalement de la distribution des temps de séjour peut favoriser l'apparition de produits secondaires indésirables.

Il reste que seuls des essais de sulfonation sur ce type de réacteur nous diront si une complication de la géométrie de la paroi du tube de réacteur améliorent réellement les performances du réacteur, notamment du point de vue de la qualité des produits synthétisés.

#### Notations utilisées.

A	Absorbance
c	concentration à la sortie du réacteur
$c_0$	concentration à l'entrée du réacteur
DTS	Distribution des temps de séjour
e	Epaisseur moyenne du film
E(t)	Fonction de distribution des temps de séjour
L	Longueur du réacteur
Pc	Nombre adimensionnel de Peclet
$q_v$	débit volumique du liquide
$Q_v$	débit volumique du liquide rapporté au périmètre mouillé (paroi lisse)
$Q'_v$	débit volumique du liquide rapporté au périmètre mouillé de la section droite minimale (paroi ondulée)
Re	Nombre adimensionnel de Reynolds
RPL	Réacteur à paroi lisse
RPO	Réacteur à paroi ondulée
t	temps de séjour moyen
U	vitesse moyenne du film
Va	volume accessible
Vr	volume de rétention

#### Symboles grecs :

$\alpha$	âge interne d'une molécule en transit dans le réacteur
$\lambda$	espérance de vie d'une molécule dans le réacteur
$\nu_L$	viscosité cinématique du liquide
$\phi$	diamètre intérieur du réacteur
$\sigma_t^2$	variance de la distribution des temps de séjour

#### Références bibliographiques

- [1] Z.Q. SHEN, C.H. LIU, S. LUAN, Transfer of heat and mass transfer in falling liquid film on a screw grooved surface tube. Chem. Eng. Commun., 77 (1989) pp 209-217
- [2] Z.Q. SHEN, C.H. LIU, F. LIU, Effect of systematic grooved surface on the rate of heat and mass transfer in a falling liquid film. Proc. 8th Int. Heat Transfer Conf., San Francisco, CA, Vol. 4, (1986) pp. 1957-1962.
- [3] Z.Q. SHEN, C.H. LIU, F. LIU, Effect of systematic grooved surface on the rate of heat and mass transfer in a falling liquid film. Proc. 8th Int. Heat Transfer Conf., San Francisco, CA, Vol. 4, (1986) pp. 1957-1962.
- [4] SHEN ZI-QIU, LIU CHANG-HOU, LIU FANG, 8th Int. Heat Transfer Conference, San Francisco, 4. (1986) pp. 1957-1962
- [5] G.I. SERGEYEV, V.P. KOVALENKO, Heat and mass transfer in falling films with low-frequency perturbations of the interface. Heat transfer - Soviet Res., 13, (1981) pp. 96-104.
- [6] R.A. SEBAN, A. FAGHRI, Wave effects on the transport to falling laminar liquid films. J. Heat Transfer, Trans. ASME, 100, (1978) pp. 143-147
- [7] M. BOUROUIS, M. PREVOST, Etude numérique de l'écoulement en régime laminaire, dans une conduite pleine à paroi ondulée, Chem. Eng. Journ., 55, (1994)
- [8] M. BOUROUIS, M. PREVOST, Etude expérimentale de l'hydrodynamique du film liquide, isotherme ruisselant à l'intérieur de colonnes tubulaires à paroi ondulée, Chem. Eng. Journ., 54, (1994)
- [9] J. VILLERMAUX, Modélisation de la circulation et de la mise en contact du mélange réactionnel dans les réacteurs réels, Techniques de l'Ingénieur, J4012, (1994)
- [10] P.V. DANCKWERTS, Chem. Eng. Sci., 2, (1953)
- [11] O. LEVENSPIEL, Chemical reaction Engineering, John Wiley & sons, (1972)
- [12] L. ZHAO, R.L. CERRO, Experimental characterization of viscous film flows over complex surfaces., Int. J. Multiphase Flow, 18, (1992) pp. 495-516

# INFLUENCE DE LA MACERATION PREALABLE DANS L'EAU DES GRAINES DE CORIANDRE SUR LE RENDEMENT EN HUILE ESSENTIELLE OBTENUE PAR ENTRAINEMENT A LA VAPEUR D'EAU

E-H.BENYOUSSEF, N.BEDDEK, B.ROUISSI, R.BELABBES.

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE - DEPARTEMENT DE GENIE  
CHIMIQUE.

Laboratoire de Valorisation Des Espèces Végétales Régionales.

10, Avenue Hassen Badi El-Harrach, Alger. ALGERIE.

::

**Mots Clés:** Coriandrum sativum, huile essentielle, entraînement à la vapeur d'eau, taux d'humidité, macération.

ملخص:

درس تأثير المعالجة المائية لحبات القصير على مردود الزيت العطري قبل نقله ببخار الماء.

## ABSTRACT

The influence on the output lubricates of it essential of the steeping in the water of the seeds of coriander previously to their practice to the steam of water was studied.

## RESUME:

L'influence sur le rendement en huile essentielle de la macération dans l'eau des graines de coriandre préalablement à leur entraînement à la vapeur d'eau a été étudiée.



## INTRODUCTION:

Il été constaté lors des travaux antérieurs [1-3], que le fait de macérer les graines de coriandre dans l'eau, avant leur extraction par entraînement à la vapeur d'eau, avait un effet favorable sur l'augmentation du rendement en huile essentielle et que cette augmentation de rendement n'avait acun effet sur la composition de l'huile essentielle qui est comparable à celles rapportées dans la bibliographie [4-15]. Ceci nous a poussé à étudier l'influence de la durée de macération , dans l'eau, des graines de coriandre, sur le rendement et la cinétique d'entraînement de l'huile essentielle.

## INSTALLATION ET PROTOCOLE EXPERIMENTAL

L'appareil d'extraction par entraînement à la vapeur d'eau est constitué de:

### La chaudière

La chaudière a été réalisée au département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Sa tôle est en acier inoxydable, résistant à la corrosion, de désignation AFNOR Z 12 25/20.

Le corps de la chaudière est un cylindre de 1000 mm de longueur, de 400 mm de diamètre intérieur et de 404 mm de diamètre extérieur. Il comporte : à sa partie supérieure, une conduite de vapeur, en acier doux, ayant la forme de la lettre "L", dont les dimensions sont :

- Diamètre intérieur : 60 mm
- Diamètre extérieur : 64 mm
- Hauteur : 580 mm
- Largeur : 730 mm

à sa partie inférieure, une conduite en acier doux pour l'alimentation en eau et un robinet pour la vidange.

### L'alambic

L'alambic est un cylindre en cuivre ayant les dimensions suivantes :

- Diamètre : 235 mm
- Hauteur : 270 mm.

Cet alambic est surmonté d'un chapiteau; la jonction se fait grâce à des écrous. Le chapiteau est prolongé, à sa partie supérieure, par un col de cygne relié au condenseur à l'aide d'un tube.

La cucurbite est munie à sa partie inférieure de deux robinets : l'un pour l'introduction de la vapeur d'eau, l'autre pour l'évacuation des eaux de condensation.

### Le condenseur

Le condenseur est un cylindre à double paroi de 120 mm de diamètre et 530 mm de hauteur. La paroi interne est reliée par sa partie supérieure au col de cygne; sa partie inférieure se termine par un robinet par lequel le distillat est récupéré.

La paroi externe est munie de deux ouvertures à ses extrémités qui assurent la circulation de l'eau de réfrigération.

Nous avons procédé à l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau de l'huile essentielle contenue dans les graines de coriandre de la région de *Sétif*, située dans le Nord Est algérien.

Les graines sont déposées sur un tamis (ou deux) tout en évitant leur tassement. Le tamis est ensuite introduit dans l'alambic. Afin d'éviter tout contact entre les eaux de condensation et le tamis, ce dernier est surélevé par un support en cuivre.

Après avoir soigneusement fermé l'alambic (pour assurer l'étanchéité), la vapeur d'eau est envoyée. Celle-ci traverse les graines, entraînant avec elle les constituants volatils. Le mélange de vapeurs miscibles passe dans le condenseur. Le distillat est ensuite récupéré et l'huile essentielle est séparée du distillat par extraction liquide - liquide au moyen de l'éther éthylique.

Notons que la matière végétale provient du même lot que celle utilisée dans les essais précédents avec un taux d'humidité de l'ordre de 7.2%. La température du distillat a été fixée à 25°C.

### EXPERIENCES:

Les essais ont été réalisés dans des conditions optimales trouvées lors d'une étude précédente[1], à savoir :

- masse de graines de coriandre: 200 grammes,
- débit de vapeur d'eau : 15 ml/mn,
- durée d'extraction : 180 mn.

### RESULTATS ET DISCUSSIONS:

Pour des durées de macération, allant de 15 minutes à 24 heures, nous avons déterminé les rendement en huile essentielle. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure 1.

Les résultats montrent que la macération a un effet positif sur le rendement et ce pour des durées n'excédant pas une demi-heure. Ce résultat pourrait-être expliqué par le fait que cette opération de macération des graines dans l'eau a pour effet de gonfler la graine et de favoriser des réactions d'hydrolyse libérant l'huile essentielle. D'autre part l'opération de macération augmente le taux d'humidité dans la graine, paramètre qui est en général un frein à l'entraînement de l'huile essentielle. Pour cette raison, nous avons mesuré les masses d'eau retenues dans les graines après leur macération dans l'eau. Les résultats de ces mesures sont reportés sur la figure 2.

Les résultats montrent que le taux d'humidité augmente avec la durée de macération et une masse d'eau importante retenue dans les graines a un effet négatif sur l'entraînement de l'huile essentielle, moment que la vapeur doit-être en mesure de vaporiser cette eau avant d'entraîner l'huile.

Vu les deux effets positif et négatif sur le rendement en huile essentielle de la

macération des graines dans l'eau, nous avons suivi l'évolution du rendement en fonction du temps d'entraînement à la vapeur d'eau et ce pour différentes durées de macération des graines du de coriandre dans l'eau. Les résultats obtenus lors de cette étude sont reportés sur la figure 3. Ces résultats montrent que la durée optimale de macération des graines de coriandre dans l'eau est d'environ une demi-heure. Par ailleurs, nous constatons qu'au delà de deux heures de macération des graines de coriandre dans l'eau, les allures des courbes rendement en huile essentielle en fonction de la durée d'entraînement à la vapeur d'eau sont différentes de celle des autres courbes; ceci pourrait-être dû au fait que les graines retiennent initialement une quantité d'eau relativement importante et lors de l'entraînement on doit dans un premier temps vaporiser une bonne quantité de cette eau, chose qui se ferait durant la première heure de traitement, d'ou l'apparition d'un pseudo palier aux alentours d'une heure d'entraînement à la vapeur d'eau.

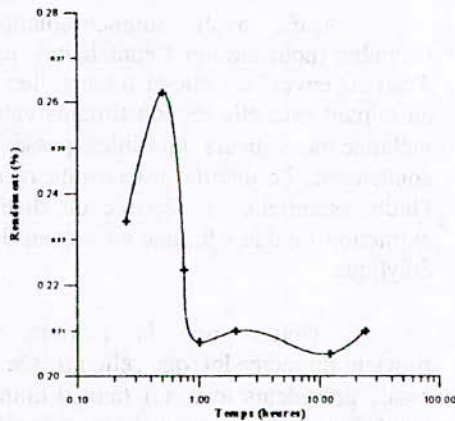


FIGURE 1 : Variation du rendement en fonction de la durée de macération dans l'eau des graines de coriandre

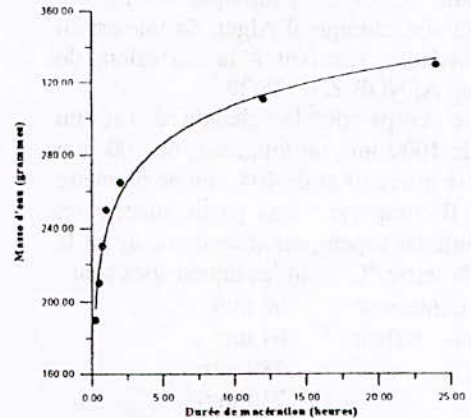


FIGURE 2 : Variation de la masse d'eau retenue dans les graines avec la durée de leur macération.

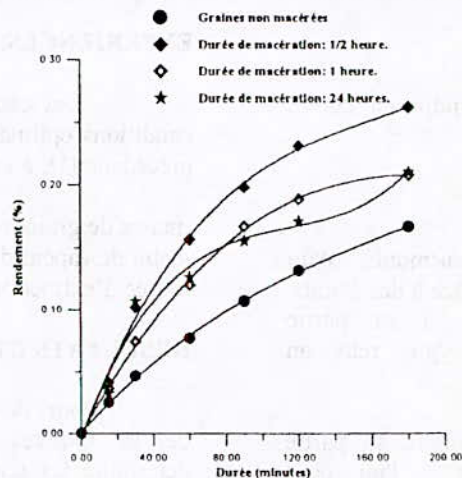


FIGURE 3 : Variation du rendement en huile essentielle avec la durée d'entraînement à la vapeur d'eau pour différentes durées de macération des graines de coriandre.

## CONCLUSION

Cette étude nous a permis de montrer qu'une macération dans l'eau, des graines de coriandre, durant une demi-heure, préalablement à leur entraînement à la vapeur, a un effet très favorable sur le rendement en huile essentielle.

## BIBLIOGRAPHIE

### 1- N.BEDDEK

Thèse de Magister E.N.P. 1995.

### 2- B.ROUISSI

Projet de fin d'études E.N.P 1995.

### 3- E.H.BENYOUSSEF, N.BEDDEK, BELABBES

EPPOS, Rivista Italiana, N° spécial, Janvier 1995 pp 270-274.

### 4 - H.MAHRAN, T.S.EL-ALFY, A.HIFNY SABER

The analysis of the volatile oil of *Coriandrum sativum* L. cultivated in Egypt,  
Bull. Fac. Pharma., Cairo Univ., 6, 1967, pp 157-169.

### 5 - E.SCHARTZ, S.M.J.S.QADRY

Planta. Med., 14, 310, 1966.

### 6 - E.REISCH, E.SCHARTZ, S.M.J.S.QADRY

Planta. Med., 14, 326, 1966.

### 7 - E.SCHARTZ, S.M.J.S.QADRY

Planta. Med., 14, 436, 1966.

### 8 - J.KARLSEN, B.CHINGOVA, R.ZWETKOV, A.BAERHEIN SVENDSEN

Studies of the essential oil of the fruits of *Coriandrum sativum* L. by means gas liquid chromatography,  
Pharm. Weekblad, 106, 1971, pp 293-300.

### 9 - G.K.GUPTA, K.L.DHAR, C.KATAL

Chemical constituents of *Coriandrum sativum* L. seeds,  
Indian perfumer, Vol. XXI, N°2, 1977, pp 86-90.

### 10 - G.JUKNEVICIENE, S.D.DAGYTE, N.STANKEVICIENE

Biological properties and essential oils of some spice plants grown at the Kaunas botanical garden. Plants, the seeds  
of which are used as raw spice materials.  
Liet. TSR Mokslu Akad. Darb., Ser. C(3), 1977, pp 9-16.

### 11 - L.M.SITNOVA, V.E.SIBIRTSEVA, T.I.KARPOVA

Linalool oxid in coriander oil,  
Maslo-Zhir. Prom-st, 12, 1978, pp 24-25.

### 12 - K.FORMACEK & K.H.KUBECZKA

Essential oils analysis by capillary chromatography and Carbon-13 NMR spectroscopy,  
Ed. J.Wiley & Sons, New York, 1982.

### 13- T.HIRVI, I.SALOVAARA, H.OKSANEN, E.HONKANEN

Volatiles constituents of coriander fruit cultivated at different localities and isolated by different methods,  
Progress in essential oil research,  
Ed. E.J.Brunke, Berlin, 1986, pp 111-116.

### 14- D.LAMPARSKY & I.KLIMES

Heterocyclique trace components in the essential oil of coriander,  
Parfumer and Flavorist, Vol.13, Oct.-Nov., 1988.

### 15- A.DOGAN, A.BAYRAK, A.AKGÜL

Studies on essential oil of the coriander seeds grown in Turkey,  
Ankara Univ. Ziraat Fakült. Yilligi, 1986, pp 213-220.

## Etude des propriétés d'un nouveau pétrole algérien (le RA1K), Calcul des propriétés par corrélations.

N. ICHALLAMENE .N. IRMAL ,F. SOUACHI . C.E. CHITOUR\* .

Laboratoire des Energies Fossiles.

Ecole Nationale Polytechnique. 10 Avenue Pasteur .Belfort .BP 182 . Alger.

ملخص:  
تختص هذه الدراسة بدراسة تحليل بتقنية جزائري جديد لحامس الرم (RA1K). تم تقطيرنا أولاً بتقنية T.B.P. تحت الضغط الجوي، وتم تحت الخلاء. ثم حصلنا تجريبياً على مختلف الخصائص الممكنة. أخيراً لكل هذه الخصائص اقترحنا مختلف العلاقات، وإستدجنا الفوارق المسجلة لخمسين نسبة بتولية

### Résumé :

Il s'agit dans cette étude de l'analyse d'un nouveau pétrole brut algérien de Hassi Rmel le RA1K . Nous avons d'abord procédé à une distillation TBP à pression atmosphérique et sous vide ,ensuite nous avons déterminé expérimentalement les différentes propriétés accessibles expérimentalement. Enfin nous avons pour chacune de ces propriétés , proposé différentes corrélations et avons calculé les écarts enregistrés sur l'ensemble de la cinquantaine de fractions analysées.

### Abstract.

Our study consist to carry out some analysis of a new algérian crude oil from Hassi Rmel . A TBP distillation allowed us to obtain about fifty pétroléum fractins at atmosphéric and low pressure (50 and 10 mmmHg).

Some physical and chemical properties of these pétroléum fractions had been analysed . By many méthodes .However it not always easy to measure expérimentally these paramètres. This ,had led us to dévelop équations which us to estimate these properties. The expérimental

Further, we give corrélations from which the fractionnal compositioncorresponding to the three family ,(parrafins , naphtens and aromatics) contained in pétroléum fractions can be dérivé ;

## INTRODUCTION :

L'une des rares certitudes sur lesquelles toutes les analyses des experts s'accordent, est que les besoins énergétiques mondiaux continueront de s'accroître à un rythme soutenu les prochaines années et que le pétrole restera la source d'énergie dominante. Aussi, sa mise en œuvre optimale dans l'industrie du raffinage, le dimensionnement des équipements dans les unités de fabrication et la simulation des procédés et leurs optimisation, reposent sur une connaissance parfaite des caractéristiques physico-chimiques et thermodynamiques de ce pétrole. L'expérience fournit la majorité de ces caractéristiques mais les limitations qu'elle présente telles que la complexité de la mise en œuvre, le coût et la perte de temps font que des méthodes de calcul ont été élaborées pour estimer de façon plus ou moins précise ces paramètres.

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de pétroles algériens par des méthodes expérimentales et corrélatives. Afin d'éviter le recours à l'expérience, nous avons simulé la distillation TBP de différents pétroles. Nous avons procédé à l'estimation de la composition et des propriétés physico-chimiques des fractions issues d'un pétrole brut algérien « RA1K » par différentes corrélations disponibles dans la littérature et les avons comparé aux résultats expérimentaux déjà trouvés. Nous avons proposé des équations donnant ces propriétés et les avons appliqués à ce pétrole.

La caractérisation des pétroles bruts et des fractions pétrolières vise à déterminer leurs compositions et leurs propriétés physico-chimiques, indispensables pour la mise en œuvre de ces produits et leurs valorisations. Nous proposerons par la suite des corrélations permettant le calcul d'une dizaine de propriétés et nous testerons leur validité. Parallèlement nous déterminerons des corrélations spécifiques d'un pétrole brut algérien, le RA1K, .

## I- Caractéristiques physico-chimiques :

Les analyses préliminaires effectuées sur le pétrole brut RA1K ont donné des résultats qui sont portés dans le tableau 1. Les analyses physico-chimiques des propriétés ont été déterminées conformément aux essais normalisés. C'est le cas d'abord de la distillation ASTM et de la distillation TBP . nous avons recueillis 42 fractions lors de la distillation atmosphérique, le reste de la distillation s'est fait sous un vide de 40 mm Hg . nous avons alors recueilli une dizaine d'autres fractions .

Toutes les fractions ont été analysées et les essais normalisés les plus importants (densité et indice de réfraction), ont été réalisés pour la majorité des fractions ? D'autres essais tels que la tension superficielle, la température de congélation ont été réalisés pour certaines fractions choisies de façon à « couvrir » tout le domaine de température.

### Commentaires :

Le pétrole RA1K se classe dans la catégorie des bruts légers, sa densité étant égale à 0.7984 à 15°C soit 45.7 °API. Sa viscosité cinématique étant de 2.85 cSt à 20 °C et la faiblesse du point d'écoulement font penser à un brut de tendance paraffiniques ce qui est confirmé par la valeur du facteur de caractérisation ( $Kuop = 11.96$ ).

Le brut RA1K se caractérise par l'absence d'eau et de sédiments et par son bas point d'écoulement (-35 °C).

Sa faible teneur en soufre avec un pourcentage de 0.0654 en poids, évitera des opérations de désulfuration ultérieures .

**TABLEAU 1 : Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut RA1K [ ]**

Caractéristiques	Résultats	Méthodes
Densité à 15°C	0.7984	densimètre électronique DMA 601-PAAR
Densité en °API	45.7	
Viscosité cinématique en (cSt) à 20°C	2.85	Viscosimètre Cannon -Fenske (norme AFNOR NF T60-100 )
à 37.8°C	2.06	
à 50°C	0.94	
Tension de vapeur REID en Psia	12.2	Norme AFNOR NF M07-007
Teneur en eau par extraction (en %Vol)	0	Norme AFNOR NF M07 - 045
Teneur en sédiment (%poids)	0	Norme AFNOR NF 407-020
Point d'éclair en vase clos(°C)	< 15°C	
Point de congélation en °C	-38°C	
Indice d'acidité	0.375mg KOH/g	Norme AFNOR NF T60-105
Teneur en soufre (% poids)	0.0654	Norme AFNOR NF T60- 112
Résidu Conradson ( % en poids)	0.36	Sulfur-in-oil Analyzer norme 42-94 ASTM
Poids moléculaire ( g/mole)	165	Norme AFNOR NF T60-116
Facteur de caractérisation Kuop	11.96	

## II- Distillation ASTM du pétrole

### brut :

La distillation ASTM s'est faite dans un appareil normalisé (Automatic standard distillation apparatus), en utilisant 100 cm<sup>3</sup> de pétrole brut.

Les résultats de cette distillation sont donnés dans le tableau 2.

**TABLEAU 2 : Distillation ASTM du pétrole brut RA1K [ ]**

% distillé (volume)	0	10	20	30	40	50	60	70
Température d'ébullition (° C)	31	84	119	156	198	245	285	320

### Commentaires :

La courbe de distillation ASTM est donnée sur la figure 1.

Le point initial de cette distillation est de 30°C. Le pourcentage volumique distillé à 200 °C est de 40 %, on peut donc considérer le brut RA1K comme étant riche en essence.

Le pourcentage total distillé à 320°C est de 70 % de la charge initiale, ce qui mène à dire que ce pétrole a une faible proportion en produits lourds .

### III- Distillation TBP du pétrole brut RA1K :

La distillation TBP du pétrole brut RA1K s'est effectuée en deux étapes :

- ◆ Sous pression atmosphérique
- ◆ Sous vide de 40 mmHg, puis à 10mmHg.

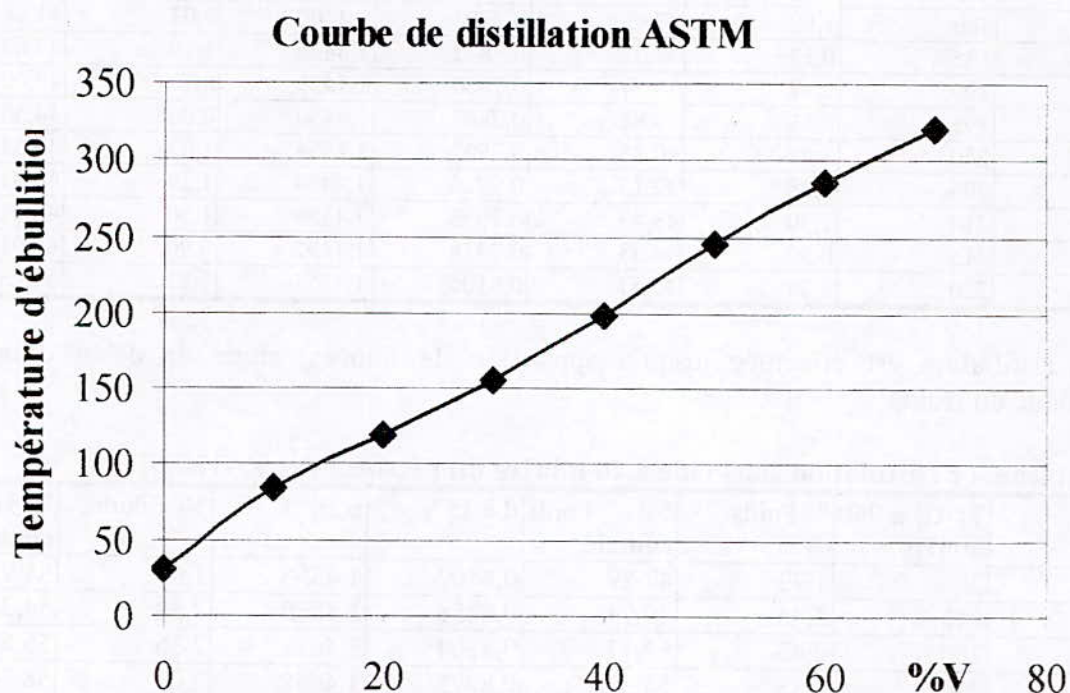
### III-1-Distillation atmosphérique :

Les résultats de la distillation atmosphérique du pétrole brut RA1K sont donnés dans le tableau 3 .

### III-2-Distillation sous vide :

Afin d'éviter le cracking, il faut avoir recours à la distillation sous vide. Le résidu atmosphérique est distillé sous un vide de 40 mm Hg jusqu'à une température de 320°C en tête de colonne, (420°C dans le ballon). Le bilan de cette distillation est donné dans le tableau 4.

A partir de ce point il y' a à nouveau apparition de fumées signe du début du cracking des molécules lourdes. Il faut avoir recours à une distillation sous un vide poussé de 10 mm Hg dont le bilan est donné dans le tableau 5.



**Tableau 3:Distillation atmosphérique du pétrole brut RA1K [ ] .**

FP	T(°C) à 760 mmHg	%Poids	%Poids cumulé	d à 15°C	n 20 °C	% volume	% vol cumulé
PI	<15	4,56	4,56	-	-	4,93	4,93
1	65	3,43	7,99	0,6504	1,3689	4,21	9,14
2	70	1,33	9,32	0,6719	1,3796	1,58	10,72
3	75	1,23	10,55	0,6776	1,3827	1,45	12,17
4	80	1,61	12,16	0,6864	1,3867	1,87	14,04
5	85	0,68	12,84	0,6977	1,3914	1,78	15,82
6	90	1,49	14,33	0,7049	1,3978	1,69	17,51
7	95	0,95	15,28	0,7113	1,4009	1,07	18,58
8	100	1,05	16,33	0,7160	1,4033	1,18	19,76
9	105	1,23	17,56	0,7207	1,4063	1,36	21,12
10	110	1,27	18,83	0,7266	1,4102	1,40	22,52
11	115	1,36	20,19	0,7321	1,4131	1,48	24,00
12	120	2,14	22,33	0,7370	1,4152	2,32	26,32
13	125	1,26	23,59	0,7422	1,4184	1,36	27,68
14	130	1,48	25,07	0,7466	1,4205	1,58	29,26
15	135	0,72	25,79	0,7513	1,4231	0,77	30,03
16	140	2,11	27,90	0,7529	1,4244	2,24	32,27
17	145	0,29	28,19	0,7617	1,4293	0,30	32,57
18	150	0,32	28,51	0,7657	1,4317	0,33	32,90
19	155	0,54	29,05	0,7692	1,4334	0,56	33,46
20	160	1,02	30,07	0,7710	1,4344	1,06	34,52
21	165	2,11	32,18	0,7694	1,4354	2,18	36,70
22	170	1,59	33,77	0,7732	1,4377	1,63	38,33
23	175	1,29	35,06	0,7762	1,4392	1,32	39,65
24	180	1,99	37,05	0,7793	1,4406	2,03	41,68
25	185	0,12	38,22	0,7832	1,4425	1,19	42,87
26	190	0,72	38,94	0,7866	1,4439	0,73	43,60
27	195	0,89	39,83	0,7887	1,4450	0,90	44,50
28	200	1,02	40,85	0,7902	1,4454	1,03	45,53
29	205	1,28	42,13	0,7926	1,4468	1,28	46,81
30	210	1,30	43,43	0,7955	1,4480	1,30	48,11
31	215	0,90	44,33	0,7978	1,4492	0,90	49,01
32	220	1,24	45,57	0,8105	1,4551	1,22	50,23

Cette distillation est effectuée jusqu'à apparition de fumées; signe de début d'un cracking thermique du résidu.

**Tableau 4 : Distillation sous vide à 40 mmHg du pétrole brut RA1K [9].**

FP	T(°C) à 760 mmHg	%Poids	% Poids cumulé	d à 15°C	n 20 °C	% volume	% vol cumulé
33	230	1,72	47,29	0,8107	1,4555	1,69	51,92
34	240	2,45	49,74	0,8156	1,4590	2,39	54,31
35	250	2,43	52,17	0,8204	1,4621	2,36	56,67
36	260	2,15	54,32	0,8275	1,4658	2,07	58,74
37	270	1,47	55,79	0,8282	1,4667	1,41	60,15
38	280	2,29	58,08	0,8327	1,4689	2,19	62,34
39	290	1,62	59,70	0,8347	1,4692	1,54	63,88
40	300	2,31	62,01	0,8364	1,4700	2,20	66,08
41	310	0,99	63,00	0,8470	1,4721	0,93	67,01
42	320	2,41	65,41	0,8484	1,4763	2,26	69,27

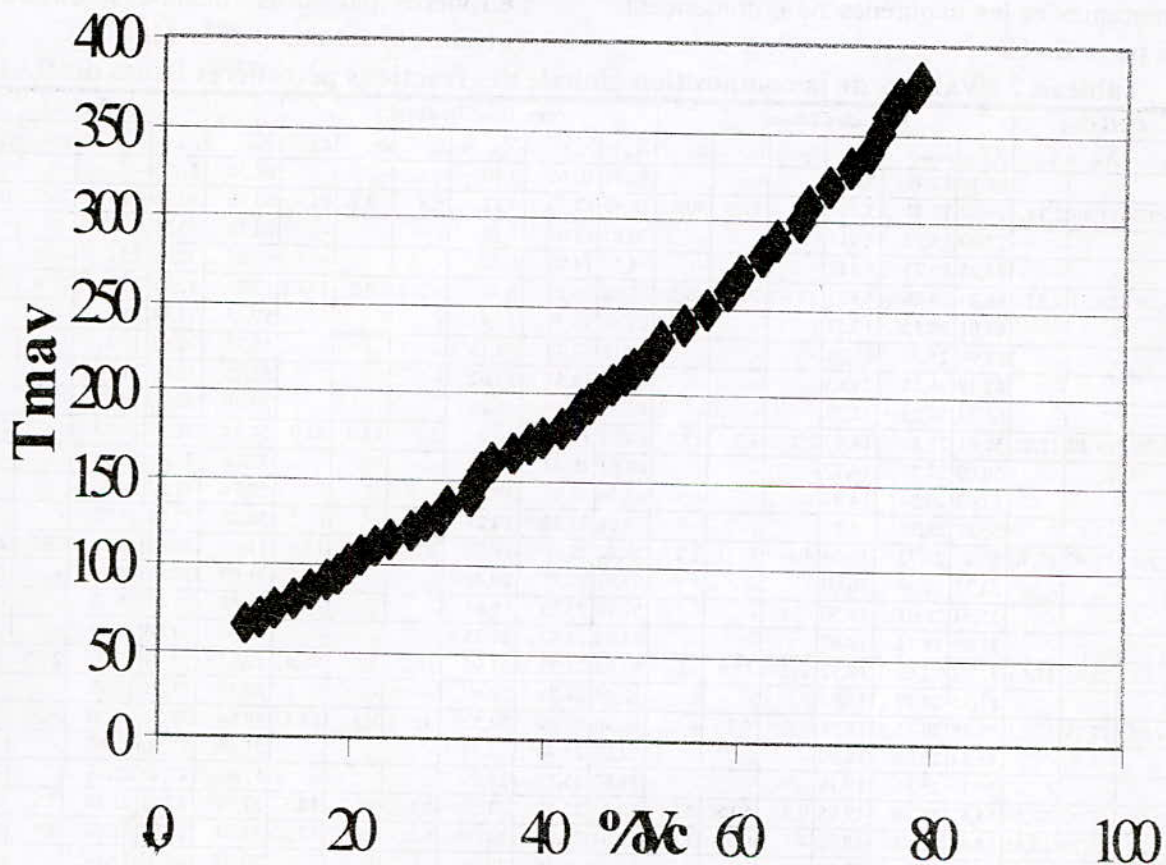


Tableau 5 : Distillation sous vide à 10 mmHg du pétrole brut RA1K [9].

FP	T(°C) à 760 mmHg	%Poids	% Poids cumulé	d à 15°C	n 20 °C	% volume	% vol cumulé
43	330	2,16	67,57	0,8522	1,4789	2,02	71,29
44	340	2,27	69,84	0,8567	1,4811	2,11	73,40
45	350	1,14	70,98	0,8613	1,4841	1,05	74,45
46	360	0,74	71,72	0,8634	1,4843	0,68	75,13
47	370	1,31	73,03	0,8647	1,4852	1,20	76,33
48	375	1,59	74,62	0,8667	1,4882	1,46	77,79
49	380	0,70	75,32	0,8689	1,4885	0,64	78,43
residu	380+	24,68	100	0,9104		21,57	100

La courbe de distillation TBP du pétrole brut RA1K est représenté sur la figure 2.

Fig2. Distillation TBP du RA1K



#### IV- Analyse de la composition :

La méthode expérimentale utilisée pour la détermination de la composition des fractions

pétrolières issues du pétrole brut RA1K est la chromatographie en phase gazeuse [9].

##### 1- Analyse des gaz [9] :

Tableau 6 : Composition des gaz issus du RA1K [9].

Constituant	% poids P/R C5-	% poids P/R brut
Ethane	0.03	0.001
Propane	9.98	0.460
Iso butane	14.30	0.650
N butane	59.98	2.740
Iso pentane	10.06	0.460
N pentane	5.63	0.260
Iso Hexane	0.01	0.001
n Hexane	0.01	0.001
Total	100	4.570

Nous remarquons que pratiquement tout les hydrocarbures présents sont de type paraffinique , ce qui est normal : les aromatiques et les naphènes ne commençant qu'à partir du C<sub>6</sub>.

##### 2- Analyse des fractions pétrolières :

Nous présentons dans le tableau 7 la composition des différentes fractions pétrolières ,par trois méthodes différentes, que nous avons comparées à la C.P.G.

Tableau 7 : Valeurs de la composition globale des fractions pétrolières issues du RA1K

FP	CPG (%)			El Hadi-Chitour						corr. Riazi Daubert 2						n.d.PA (%)						
	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	e <sub>P</sub>	e <sub>N</sub>	e <sub>A</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	e <sub>P</sub>	e <sub>N</sub>	e <sub>A</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	e <sub>P</sub>	e <sub>N</sub>	e <sub>A</sub>	
1	-	-	-	84,39	12,99	2,61	-	-	-	83,94	10,65	3,40	-	-	-	68,38	27,65	-	-	-	-	-
2	85,97	11,46	2,38	79,69	17,41	3,11	7,3	51,9	30,6	78,40	12,70	4,32	8,8	10,8	81,7	63,00	30,75	6,25	26,7	168,3	162,8	
3	-	-	-	77,99	18,20	4,01	-	-	-	76,87	13,67	5,12	-	-	-	62,18	30,88	6,95	-	-	-	-
4	-	-	-	74,05	20,73	5,31	-	-	-	74,58	14,93	6,75	-	-	-	60,21	32,48	7,31	-	-	-	-
5	76,79	20,53	2,67	68,39	24,66	4,89	10,9	20,1	83,2	71,68	16,39	6,76	6,7	20,2	153,2	57,31	35,31	7,38	25,4	72,0	176,2	
6	-	-	-	65,01	24,52	10,52	-	-	-	69,80	16,79	13,41	-	-	-	57,15	31,84	11,01	-	-	-	-
7	-	-	-	62,98	25,75	11,28	-	-	-	68,12	17,73	14,15	-	-	-	55,98	32,61	11,41	-	-	-	-
8	-	-	-	62,18	26,18	11,65	-	-	-	66,87	18,51	14,62	-	-	-	55,35	32,89	11,76	-	-	-	-
9	-	-	-	61,24	26,23	12,55	-	-	-	65,61	19,14	15,25	-	-	-	54,98	32,26	12,77	-	-	-	-
10	60,75	26,29	12,20	59,41	26,58	14,07	2,2	1,1	15,3	64,07	19,72	16,21	5,5	25,0	32,9	54,38	31,37	14,25	10,5	19,3	16,8	
11	-	-	-	58,00	27,27	14,77	-	-	-	62,63	20,43	16,94	-	-	-	53,58	31,62	14,80	-	-	-	-
12	-	-	-	57,09	28,04	14,87	-	-	-	61,34	21,21	17,45	-	-	-	52,74	32,52	14,74	-	-	-	-
13	-	-	-	55,83	28,32	15,87	-	-	-	59,98	21,74	18,28	-	-	-	52,20	32,04	15,75	-	-	-	-
14	57,69	25,90	16,40	55,21	28,75	16,04	4,3	11,0	2,2	58,82	22,39	18,79	2,0	13,6	14,6	51,62	32,48	15,90	10,5	25,4	3,1	
15	-	-	-	54,33	29,06	16,60	-	-	-	57,59	22,93	19,48	-	-	-	51,09	32,45	16,46	-	-	-	-
16	-	-	-	55,54	28,01	16,50	-	-	-	57,10	23,29	19,61	-	-	-	51,58	31,52	16,90	-	-	-	-
17	-	-	-	51,85	29,74	18,43	-	-	-	54,88	23,83	21,28	-	-	-	49,93	31,80	18,26	-	-	-	-
18	65,83	22,51	11,65	51,42	29,69	18,92	21,9	31,9	62,4	53,83	24,23	21,95	18,2	7,6	88,4	49,67	31,43	18,90	24,5	39,6	62,3	
19	-	-	-	51,35	29,77	18,91	-	-	-	52,89	24,71	22,40	-	-	-	49,39	31,63	18,98	-	-	-	-
20	54,89	27,29	17,83	52,38	29,11	18,56	4,6	6,7	4,1	52,36	25,09	22,55	4,6	8,1	26,5	49,68	31,32	19,00	9,5	14,8	6,6	
21	-	-	-	55,54	25,98	18,70	-	-	-	52,66	24,90	22,44	-	-	-	51,65	27,90	20,45	-	-	-	-
22	-	-	-	55,19	25,88	19,16	-	-	-	51,65	25,19	23,15	-	-	-	51,46	27,48	21,06	-	-	-	-
23	55,54	17,09	26,29	55,37	25,78	19,08	0,3	50,8	27,4	50,84	25,58	23,58	8,5	49,7	10,3	51,37	27,51	21,12	7,5	61,0	19,7	
24	53,29	25,70	20,43	55,48	25,83	18,92	4,1	0,5	7,4	50,01	25,99	24,00	6,2	1,1	17,5	51,21	27,77	21,02	3,9	8,1	2,9	
25	-	-	-	55,05	26,11	19,06	-	-	-	48,99	26,36	24,66	-	-	-	50,83	28,03	21,14	-	-	-	-
26	-	-	-	54,93	26,40	18,87	-	-	-	48,08	26,79	25,13	-	-	-	50,52	28,56	20,92	-	-	-	-
27	-	-	-	55,63	25,96	18,62	-	-	-	47,50	27,07	25,43	-	-	-	50,76	28,34	20,90	-	-	-	-
28	47,85	22,72	24,25	45,71	30,80	17,89	4,5	35,6	26,2	47,06	27,48	25,46	1,7	21,0	5,0	51,06	28,59	20,35	6,7	25,8	16,7	
29	-	-	-	46,50	30,08	23,84	-	-	-	74,47	21,00	4,53	-	-	-	67,76	18,39	13,85	-	-	-	-
30	-	-	-	46,69	30,36	23,37	-	-	-	74,17	21,15	4,68	-	-	-	67,80	18,66	13,54	-	-	-	-
31	-	-	-	47,39	29,77	23,25	-	-	-	74,00	21,22	4,78	-	-	-	68,13	18,38	13,48	-	-	-	-
32	-	-	-	42,59	37,67	20,17	-	-	-	71,46	22,36	6,17	-	-	-	65,67	20,32	14,02	-	-	-	-
33	-	-	-	46,23	33,17	21,01	-	-	-	72,14	22,04	5,82	-	-	-	67,56	18,82	13,63	-	-	-	-

FP	CPG (%)			El Hadi-Chitour						corr. Riaz Daubert 2						n.d.PA (%)							
	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	e <sub>P</sub>	e <sub>N</sub>	e <sub>A</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	e <sub>P</sub>	e <sub>N</sub>	e <sub>A</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>N</sub>	X <sub>A</sub>	e <sub>P</sub>	e <sub>N</sub>	e <sub>A</sub>		
34	-	-	-	48,10	31,17	21,15	-	-	-	71,69	22,15	6,16	-	-	-	68,64	16,82	14,54	-	-	-		
35	-	-	-	49,69	29,63	21,09	-	-	-	71,27	22,27	6,46	-	-	-	69,60	15,33	15,07	-	-	-		
36	-	-	-	49,75	30,68	19,98	-	-	-	70,39	22,64	6,97	-	-	-	69,77	14,99	15,24	-	-	-		
37	-	-	-	53,10	26,19	21,12	-	-	-	70,78	22,42	6,80	-	-	-	71,63	13,18	15,19	-	-	-		
38	-	-	-	54,16	25,55	20,69	-	-	-	70,42	22,58	7,00	-	-	-	72,33	12,80	14,88	-	-	-		
39	-	-	-	55,89	23,68	20,83	-	-	-	70,52	22,60	6,88	-	-	-	73,27	13,10	13,63	-	-	-		
40	-	-	-	58,18	20,66	21,54	-	-	-	70,61	22,56	6,83	-	-	-	74,57	12,38	13,05	-	-	-		
41	-	-	-	54,01	29,73	16,64	-	-	-	69,33	23,40	7,27	-	-	-	72,48	17,56	9,96	-	-	-		
42	-	-	-	58,89	22,14	19,35	-	-	-	69,39	23,07	7,54	-	-	-	75,52	11,35	13,14	-	-	-		
43	-	-	-	60,61	20,35	19,43	-	-	-	69,13	23,12	7,75	-	-	-	76,72	9,72	13,55	-	-	-		
44	-	-	-	61,44	20,25	18,69	-	-	-	68,81	23,26	7,93	-	-	-	77,43	9,33	13,24	-	-	-		
45	-	-	-	62,72	19,45	18,22	-	-	-	68,47	23,35	8,18	-	-	-	78,48	7,79	13,73	-	-	-		
46	-	-	-	64,01	18,19	18,18	-	-	-	68,50	23,41	8,09	-	-	-	79,27	8,37	12,36	-	-	-		
47	-	-	-	66,40	14,73	19,24	-	-	-	68,56	23,36	8,08	-	-	-	80,72	7,19	12,09	-	-	-		
48	-	-	-	68,28	12,08	20,01	-	-	-	68,39	23,26	8,35	-	-	-	82,09	3,85	14,06	-	-	-		
49	-	-	-	68,10	13,17	19,10	-	-	-	68,28	23,38	8,34	-	-	-	82,07	4,84	13,08	-	-	-		
e <sub>m</sub>							6,7	23,3	28,8						6,9	17,4	47,8				13,9	48,3	51,8

La détermination expérimentale de la composition (effectuée par CPG) a été limitée aux fractions pétrolières dont les températures d'ébullition sont inférieures à 200°C, l'analyse des fractions plus lourdes étant complexe. La composition a été également évaluée par différentes corrélations et a donné des écarts relativement importants par rapport à l'expérimentation.

Les résultats obtenus par les corrélations d'El Hadi-Chitour et Riaz-Daubert 2 sont les plus proches de la chromatographie, ils présentent tout de même des écarts moyens respectifs de 19.6% et 24.03%. Seule l'estimation de la composition des fractions en paraffines donne de bons résultats, l'identification des naphènes et des aromatiques étant quand à elle , très

approximative. Afin d'obtenir des résultats plus précis, nous recommandons le couplage de la CPG à la spectroscopie de masse.

**V- Résultats donnés par l'expérience pour différentes propriétés :**

Plusieurs propriétés physiques ont été déterminées pour les fractions pétrolières, les plus importantes étant : l'indice de réfraction ,la tension superficielle et le point d'écoulement.Nous les avons aux corrélations empiriques disponibles.

**V-1. Densité :**

Nous donnons dans le tableau 6 les valeurs des différentes densités calculées par différentes corrélations et comparées aux valeurs expérimentales.

**Tableau 6 : Valeurs des densités des fractions pétrolières issues du RA1K**

FP	d exp	d <sub>1</sub>	e <sub>1</sub>	d <sub>1</sub>	e <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	e <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>	e <sub>5</sub>
1	0,6504	0,7349	12,99	0,7844	20,61	0,6235	4,13	0,6904	6,16	0,6647	1,73
2	0,6719	0,7399	10,12	0,7859	16,97	0,6422	4,42	0,6998	4,15	0,6821	1,51
3	0,6776	0,7441	9,81	0,7870	16,15	0,6479	4,39	0,7049	4,02	0,6892	1,71
4	0,6864	0,7478	8,94	0,7882	14,84	0,6550	4,57	0,7105	3,51	0,6961	1,41
5	0,6977	0,7512	7,67	0,7895	13,16	0,6634	4,91	0,7165	2,69	0,7027	0,72
6	0,7049	0,7547	7,06	0,7907	12,17	0,6747	4,29	0,7219	2,41	0,7092	0,61
7	0,7113	0,7584	6,62	0,7919	11,33	0,6803	4,36	0,7265	2,13	0,7154	0,58
8	0,7160	0,7626	6,50	0,7931	10,77	0,6847	4,37	0,7305	2,02	0,7214	0,75
9	0,7207	0,7674	6,47	0,7943	10,21	0,6902	4,23	0,7345	1,92	0,7272	0,90
10	0,7266	0,7728	6,36	0,7955	9,48	0,6972	4,05	0,7387	1,67	0,7328	0,85
11	0,7321	0,7791	6,42	0,7967	8,83	0,7025	4,05	0,7426	1,44	0,7382	0,83
12	0,7370	0,7862	6,68	0,7979	8,27	0,7064	4,15	0,7462	1,24	0,7433	0,86
13	0,7422	0,7942	7,01	0,7992	7,68	0,7122	4,04	0,7498	1,03	0,7483	0,83
14	0,7466	0,8031	7,56	0,8004	7,21	0,7161	4,08	0,7531	0,87	0,7532	0,88

15	0,7513	0,8127	8,18	0,8017	6,71	0,7209	4,05	0,7564	0,68	0,7578	0,87
16	0,7529	0,8232	9,34	0,8029	6,65	0,7235	3,91	0,7589	0,80	0,7623	1,25
17	0,7617	0,8343	9,54	0,8043	5,60	0,7321	3,88	0,7630	0,18	0,7666	0,64
18	0,7657	0,8461	10,50	0,8057	5,22	0,7366	3,80	0,7660	0,03	0,7707	0,66
19	0,7692	0,8583	11,58	0,8070	4,91	0,7398	3,82	0,7686	0,08	0,7747	0,72
20	0,7710	0,8708	12,94	0,8083	4,83	0,7419	3,78	0,7708	0,03	0,7786	0,98
21	0,7694	0,8835	14,83	0,8095	5,21	0,7440	3,31	0,7725	0,40	0,7823	1,67
22	0,7732	0,8962	15,91	0,8109	4,87	0,7482	3,23	0,7751	0,24	0,7858	1,63
23	0,7762	0,9086	17,06	0,8123	4,65	0,7511	3,23	0,7774	0,15	0,7892	1,68
24	0,7793	0,9207	18,14	0,8137	4,41	0,7539	3,26	0,7796	0,03	0,7925	1,70
25	0,7832	0,9320	19,00	0,8151	4,08	0,7575	3,28	0,7819	0,16	0,7957	1,59
26	0,7866	0,9424	19,81	0,8166	3,81	0,7602	3,35	0,7840	0,32	0,7987	1,54
27	0,7887	0,9517	20,67	0,8180	3,72	0,7625	3,32	0,7859	0,35	0,8017	1,65
28	0,7902	0,9595	21,42	0,8195	3,71	0,7635	3,37	0,7875	0,34	0,8045	1,81
29	0,7926	0,9655	21,81	0,8210	3,58	0,7663	3,32	0,7607	4,02	0,8072	1,85
30	0,7955	0,9694	21,86	0,8226	3,40	0,7687	3,37	0,7626	4,13	0,8099	1,81
31	0,7978	0,9709	21,70	0,8241	3,30	0,7711	3,34	0,7645	4,17	0,8124	1,83
32	0,8105	0,9698	19,65	0,8260	1,91	0,7646	5,66	0,7673	5,33	0,8149	0,54
33	0,8107	1,2336	52,16	0,8291	2,27	0,7830	3,42	0,7702	4,99	0,8196	1,10
34	0,8156	1,1809	44,79	0,8325	2,07	0,7897	3,18	0,7736	5,15	0,8240	1,03
35	0,8204	1,0687	30,27	0,8359	1,89	0,7957	3,01	0,7767	5,33	0,8282	0,95
36	0,8275	1,0434	26,09	0,8396	1,46	0,8027	2,99	0,7798	5,77	0,8322	0,57
37	0,8282	1,0229	23,50	0,8431	1,80	0,8051	2,79	0,7823	5,54	0,8361	0,95
38	0,8327	0,9884	18,69	0,8469	1,71	0,8096	2,77	0,7849	5,74	0,8398	0,86
39	0,8347	0,9839	17,87	0,8507	1,92	0,8109	2,85	0,7872	5,69	0,8435	1,06
40	0,8364	0,9769	16,80	0,8546	2,18	0,8131	2,78	0,7895	5,61	0,8472	1,30
41	0,8470	0,9708	14,62	0,8591	1,43	0,8175	3,49	0,7918	6,52	0,8510	0,47
42	0,8484	0,9693	14,24	0,8632	1,75	0,8254	2,71	0,7939	6,42	0,8548	0,75
43	0,8522	0,9691	13,72	0,8676	1,81	0,8306	2,53	0,7959	6,60	0,8587	0,76
44	0,8567	0,9722	13,48	0,8721	1,80	0,8352	2,51	0,7978	6,87	0,8628	0,71
45	0,8613	0,9756	13,27	0,8768	1,80	0,8411	2,35	0,7996	7,16	0,8671	0,67
46	0,8634	0,9800	13,50	0,8813	2,07	0,8423	2,45	0,8013	7,20	0,8716	0,95
47	0,8647	0,9853	13,94	0,8856	2,42	0,8447	2,32	0,8029	7,15	0,8765	1,36
48	0,8667	0,9913	14,38	0,8880	2,46	0,8501	1,91	0,8037	7,27	0,8790	1,42
49	0,8689	0,9980	14,86	0,8903	2,47	0,8511	2,05	0,8044	7,42	0,8816	1,47
e <sub>moy</sub>			15,52		5,75		3,50		3,33		1.16

d1 : corrélation de HOLDER  
 d2 : corrélation de Riazi .Daubert1  
 d3 : corrélation de Riazi-Daubert2

d4 : corrélation de Skander et al.  
 d5 : corrélation proposée  
 e<sub>i</sub> : erreur par rapport à l'expérience.

**Commentaires :**

Nous constatons à travers la lecture des résultats que la corrélation de Skander et al. avec un écart moyen de 3.33%, donne des résultats proches de "expérimentation, les écarts les plus faibles étant obtenus pour les fractions ayant des températures d'ébullition inférieures à 220°C. Par contre la corrélation de Riazi-Daubert2 donne des résultats plus précis pour les fractions lourdes, nous recommandons donc d'utiliser ces deux

corrélations dans ces deux intervalles respectifs pour l'estimation de cette propriété. Pour ce qui est de l'interprétation des résultats, nous constatons que les 20 premières fractions tendent vers un comportement paraffinique au moment où les fractions ayant des températures d'ébullition supérieurs à 300°C ont une tendance naphénique. Les valeurs expérimentales suivent une équation de la forme :

$$SpGr = a.Teb^3 + b.Teb^2 + c.Teb + d \quad R^2 = 0.9985$$

avec :

a=7,2730E-09, b=-6,3840E-06,  
c=2,2374E-03, d=5,4522E-01

**V-2. Autres propriétés.**

Dans le tableau 7 sont portés les valeurs expérimentales des trois propriétés importantes : la tension superficielle ,l'indice

de réfraction. la température de congélation et le point d'aniline.

**Tableau7: valeurs expérimentales des propriétés physico-chimiques.**

FP	Ts <sub>exp</sub>	n <sub>exp</sub>	T <sub>eb</sub>	T <sub>cong</sub> 1	PA <sub>exp</sub>
1		1,3689	65	128,6	
2		1,3796	70	137,3	59,5
3		1,3827	75	140,8	
4		1,3867	80	145,4	
5		1,3914	85	150,8	
6		1,3978	90	154,8	
7	23,60	1,4009	95	158,6	
8		1,4033	100	161,8	54,8
9		1,4063	105	165,0	
10	23,90	1,4102	110	168,6	
11		1,4131	115	172,1	
12		1,4152	120	175,3	53,5
13	24,20	1,4184	125	178,6	
14		1,4205	130	181,7	53,6
15		1,4231	135	184,8	
16	24,80	1,4244	140	187,0	54,0
17		1,4293	145	191,3	
18		1,4317	150	194,2	
19		1,4334	155	196,8	
20		1,4344	160	199,0	
21	25,40	1,4354	165	200,3	55,4
22		1,4377	170	203,0	
23	25,70	1,4392	175	205,5	
24		1,4406	180	208,1	56,3
25	26,70	1,4425	185	210,8	
26		1,4439	190	213,36	
27		1,445	195	215,56	
28		1,4454	200	217,60	
29		1,4468	205	219,85	61,7
30		1,448	210	222,21	61,4
31		1,4492	215	224,40	
32	27,50	1,4451	220	228,91	
33		1,4555	230	232,17	
34		1,459	240	236,43	66,8
35	28,00	1,4621	250	240,51	
36		1,4658	260	244,93	
37		1,4667	270	248,16	
38		1,4689	280	251,95	73,0
39		1,4692	290	255,32	
40		1,47	300	258,54	
41	29,00	1,4721	310	262,73	
42		1,4763	320	265,75	80,0
43		1,4789	330	268,91	80,8
44		1,4811	340	271,98	82,4
45		1,4841	350	274,89	

46		1,4843	360	277,53	85,4
47		1,4852	370	279,98	
48		1,4882	375	281,19	87,8
49		1,4885	380	282,35	88,8

### Conclusion.

Nous avons procédé à la distillation TBP du pétrole brut RA1K, et nous avons par la suite calculé sa composition par comparaison de trois corrélations. La corrélation d'El Hadi - Chitour donne des résultats du même ordre que celle de Riazi-Daubert. Par la suite nous

### Bibliographie.

1. Chitour, C.E., " Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières", Edition OPU, Tome 2, Alger, (1983).
2. Chitour, C.E., " Thermodynamique du pétrole", Edition OPU, Volume 3, (1998).
3. Edmister W. C., B.I.Lee, «Applied Hydrocarbon Thermodynamics», vol 1, Gulf Publishing Company, (1984)
4. Kesler, M.G., B.I.Lee., Aiche Journal, Vol.21, (1975).
5. Kesler, .M.G., B.I.Lee, Hydrocarbon Processing vol.55, n°3, p.153, (1976).
6. Nerst- Bingham, cités par Yaws, C.L., J.W.Miller., C.R.Shorr., Chem.Eng., 25, (1976).

avons calculé cinq propriétés différentes par différentes corrélations et les avons comparés à celles de l'expérience quand elles sont disponibles. Les corrélations donnent des résultats avec des écarts acceptables , ce qui permet d'estimer ces propriétés **sans faire l'expérience.**

7. Reid, R.C., J. M. Prausnitz et B.E. Poling "The Properties of Gases and Liquids", 4<sup>e</sup> Edition Mc Graw Hill (1987).
8. Riazi, M.R., T.E.Daubert, Hydrocarbon Processing, March, (1980).
9. Riazi.M.R., T. E.Daubert, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 25, (1986).
10. Riazi, M.R., T.E.Daubert, Ind. Eng. Chem. Res., 26, N°4, p.755-759(1987).
11. Watanasiri.S., V.H.Owens et K.E.Starling., Ind.Eng.Chem.Process.Des.Dev., n°2, (1985).
12. Wuithier, P., « le Pétrole: raffinage et génie chimique », Tome 1, ed.Technip, (1972).

## Préface sur l'environnement et les articles s'y référant

Si le milieu naturel où évolue l'homme, n'a pas subi en cette fin du XXème siècle une dégradation irréversible, c'est grâce aux progrès réalisés par les scientifiques et technologues du génie des procédés en général et du génie de l'environnement en particulier. Devant le danger réel et sous la pression exercée par diverses associations de sauvegarde de l'environnement, de grands axes de recherches ayant tous pour finalité la protection du milieu et des ressources naturelles et la préservation de la santé du citoyen, ont pu être développés.

C'est ainsi que des produits très élaborés mais biodégradables sont nés, que le recyclage et le traitement des effluents industriels liquides et gazeux sont en voie d'être généralisés et que des composés nocifs et de large utilité ont trouvé des substituants plus tolérables.

C'est aussi grâce aux innovations des génies de l'environnement et des procédés que la contamination des atmosphères urbaines par les émissions d'un trafic routier de plus en plus dense, est plus ou moins maîtrisée : des catalyseurs éliminent avec une grande efficacité les polluants des gaz d'échappement et réduisent par-là l'ampleur de la pollution photochimique.

Si en l'espace de quelques décennies de grands succès ont été réalisés, il n'en demeure pas moins qu'un grand nombre de défis reste à relever. L'un de ces défis qui nécessite une collaboration pluridisciplinaire, d'une part et planétaire d'autre part, réside dans la recherche de solutions aux bouleversements climatiques qui menacent le monde par suite de l'augmentation des volumes des gaz à effet de serre émis dans l'atmosphère.

La revue présente dans ce numéro trois articles liés à des problèmes divers de l'environnement.

Dans le premier, les auteurs présentent une étude très intéressante sur la biodégradabilité de la matière active d'un certain nombre de détergents.

Le deuxième article traite quand lui de la contamination de l'atmosphère en milieu urbain par le monoxyde de carbone. A l'exemple de Blida, les auteurs montrent entre autre l'influence de la structure du parc automobile sur les niveaux de contamination.

Enfin le troisième article porte sur l'étude des caractéristiques de la cordiérite qui est un matériau entrant dans la dépollution des gaz d'échappement des véhicules à essence.

**Le Coordonnateur**

**Pr. R. KERBACHI**



## ETUDE DE LA BIODEGRADABILITE D'UN TENSIO-ACTIF ANIONIQUE COMMERCIAL ALKYL BENZENESULFONATES DE SODIUM LINEAIRES (LAS)

S. BOUTRIA, A. AMMAMRIA et R. KERBACHI

Ecole Nationale Polytechnique, Département de Génie de l'Environnement

10 Avenue Hacén Badi, El Harrach, Alger, Algérie

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة قابلية التدهور الحيوي لمادة سالبة فعالة سطحيا ألا وهي سلفونات ألكيل البنزن (LAS) ذات السلاسل الكاربونية الخطية و ذلك بمختلف الطرق: التنقية بواسطة الأرواح المحفزة و الطلب الكيميائي الحيوي من الأوكسجين. وللمقارنة تم كذلك فحص قابلية التدهور الحيوي لمادتين سالبتين فعاليتين سطحيا هما: سلفونات ألكيل بنزن الصوديوم آخر (ABS) ولوريل سولفات الصوديوم (LSS) فالتائج المحصل عليها تظهر أن LAS ومركب سام بالنسبة للكائنات المجهرية عند تركيز 50 مغ/ل. كما أن LSS قابل للتلف حيويًا حتى عند النسب العالية، و تظهر الدراسة من جهة أخرى ان التلفية الحيوية ل ABS يتم تعطيلها في حضور التركيز المتزايد لهذه المادة.

### Résumé

Le but de ce travail est l'étude de la biodégradabilité d'un tensio-actif anionique commercial alkylbenzènesulfonates de sodium linéaires (LAS) par différents tests de biodégradabilité tels que l'épuration biologique par boues activées et la demande biochimique en oxygène (DBO). A titre de comparaison, la biodégradabilité de deux autres tensio-actifs anioniques alkylbenzène sulfonates de sodium (ABS) et alkylsulfate de sodium (le laurylsulfate de sodium ou LSS) ont été également étudiées. Les résultats obtenus montrent entre autres que le LAS est toxique pour les micro-organismes à une concentration de 50 mg/l. Le laurylsulfate de sodium (LSS) est biodégradable même à des teneurs élevées. L'étude montre par ailleurs que la biodégradabilité du tensio-actif ABS est inhibée en présence de concentrations croissantes de celui-ci.

### Abstract

The aim of this work is the investigation of the biodegradability of a commercial anionic surfactant namely linear alkylbenzenesulfonates (LAS) by several tests of biodegradability such as the treatability by laboratory activated sludge and biochemical oxygen demand (BOD). For purpose of comparison, the biodegradability of two others anionic surfactants: alkylbenzenesulfonates of sodium (ABS) and an alkylsulfate of sodium namely laurylsulfate of sodium (LSS) was also investigated. The results obtained show also that the LAS is toxic for the micro-organisms at a concentration of 50 mg/l. The LSS is biodegradable even at high concentrations. The study shows on the other hand that the biodegradability is inhibited in presence of increasing concentration of ABS.

**Mots clés:** Biodégradabilité, tensio-actifs anioniques, inhibition des micro-organismes.



## I- INTRODUCTION

Les détergents synthétiques anioniques de type alkylbenzènesulfonate (ABS) ont été à l'origine de plusieurs nuisances lors de leur apparition après la deuxième guerre mondiale. Celles-ci se manifestaient particulièrement par d'énormes quantités de mousses qui perturbaient la pêche, la navigation et les traitements d'épuration biologique. Ces mousses étaient dues essentiellement au principal constituant du détergent synthétique appelé matière active ou agent de surface ou encore tensio-actif. Celui-ci est composé de chaînes hydrocarbonées ramifiées non ou difficilement biodégradables. Par la suite, la fabrication de détergents de type alkylbenzène-sulfonate de sodium linéaire (LAS) a permis la réduction ou la suppression des mousses.

Différentes études en laboratoire ont montré que la biodégradabilité des LAS commerciaux varie entre 80 et 90 % [1]. Cependant, celle-ci dépend de leur composition en homologues et isomères.

Une biodégradation facile et complète des substances organiques provenant des rejets industriels et domestiques constitue une des principales conditions pour le maintien de l'équilibre biologique dans l'environnement.

Les tensio-actifs LAS comme tout produit organique synthétique doivent répondre à cette exigence avant tout rejet dans le milieu récepteur. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail portant sur l'étude de la biodégradabilité d'un tensio-actif commercial de type LAS utilisé dans la fabrication de certains détergents synthétiques anioniques en Algérie.

A titre comparatif, nous présentons également l'étude de la biodégradabilité d'un tensio-actif de type ABS et d'un tensio-actif anionique de type alkylsulfate, le laurylsulfate de sodium ou LSS.

## II. METHODOLOGIE

### II.1. Evaluation de la biodégradabilité par le procédé des boues activées:

#### a) Description de l'essai de biodégradabilité:

Le dispositif expérimental utilisé consiste en une série de cellules pouvant contenir chacune 3 litres de liqueur mixte (boues activées et eau usée). Des diffuseurs d'air permettent l'aération et le mélange complet de cette liqueur. Le système fonctionne en semi-continu c'est à dire que les boues activées sont alimentées en une seule fois toutes les 24 heures. Le prélèvement quotidien d'un certain volume de liqueur mixte permet de fixer le temps de séjour des boues activées.

Cinq cellules (C1 à C5) ont été, au départ,ensemencées avec 25 ml de boues activées

provenant de la station d'épuration des eaux usées urbaines de Baraki.

Le milieu synthétique de base utilisé pour leur alimentation est composé d'une solution de labnamine et d'eau de robinet pour l'apport des oligo-éléments. Le labnamine est un produit alimentaire en poudre contenant des éléments nutritifs pouvant permettre la croissance des micro-organismes et ayant un rapport DBO<sub>5</sub>/DCO égal à 0.53.

L'essai de biodégradabilité comporte l'étude de la réponse des cellules de boues activées à différents chocs tels que:

- l'introduction brutale et l'augmentation de la concentration des tensio-actifs LAS ou LSS (cellules C1 à C5).

- la variation de la concentration des micro-organismes par le changement du volume de purge des boues activées.

Les tensio-actifs LAS ou LSS ont été ajoutés à différentes concentrations dans les cellules de boues activées.

Le tensio-actif anionique LAS est un tensio-actif commercial composé de différents homologues et isomères et synthétisé par sulfonation d'alkylbenzènes linéaires LAB dont le nombre de carbone est réparti essentiellement entre C<sub>10</sub> et C<sub>13</sub> [2].

Le tensio-actif anionique laurylsulfate de sodium (LSS) CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>OSO<sub>3</sub>Na est de type alkylsulfate primaire.

Les concentrations de labnamine, LAS et LSS étudiées au cours de cet essai ainsi que les DCO correspondantes sont indiquées dans le tableau N°1.

Le tableau N°2 indique la durée des tests relative à l'ajout des divers tensio-actifs LAS ou LSS.

Les différents volumes de purge des boues activées sont indiqués dans le tableau N°3.

**Tableau N°1: Composition, concentrations et DCO des différents substrats.**

Cellules de boues activées	Produit(s) testé(s)	DCO (mg/l)
C1, C2, C3, C4, C5	400 mg/l labnamine	433.74
C1, C5	400 mg/l labnamine+13.65 mg/l LSS	471.14
C1, C2	400 mg/l labnamine +27.3 mg/l LSS	510.66
C2	400 mg/l labnamine +54.6 mg/l LSS	586.97
C2, C3, C4, C5	400 mg/l labnamine +8.7 mg/l LAS	451.67
C2, C3, C4, C5	400 mg/l labnamine +13 mg/l LAS	459.85
C1, C2, C3, C4, C5	400 mg/l labnamine +18 mg/l LAS	469.35
C1, C3, C4, C5	400 mg/l labnamine +26 mg/l LAS	484.56
C1, C3, C4, C5	400 mg/l labnamine +30 mg/l LAS	492.17
C1, C3, C4, C5	400 mg/l labnamine +50 mg/l LAS	530.19

Tableau N°2: Durée en jours des tests de biodégradabilité.

Concentration du Tensio-actif	C1	C2	C3	C4	C5
13.65 mg/l LSS	9-47	-	-	-	1-8
27,3 mg/l LSS	48-57	59-77	-	-	-
27.3 mg/l LSS	-	79-81	-	-	-
54.6 mg/l LSS	-	82-135	9-14	9-14	9-14
8.7 mg/l LAS	-	9-14	30-47	30-47	30-47
13 mg/l LAS	-	30-47	48-58	48-58	48-58
18 mg/l LAS	57-58	48-58	59-77	59-77	59-77
26 mg/l LAS	59-77	-	78-79	78-79	78-79
50 mg/l LAS	78-79	78-79	82-83	82-83	82-89
50 mg/l LAS	82-83	-	87-90	-	90-93
30 mg/l LAS	85-90	-	-	-	-

Tableau N°3: Variation du volume de purge des boues activées.

Jour	Volume de purge des boues activées (ml/j)
1-26	100
27-47	25
48-60	500
61-135	25

### b) Méthodes analytiques:

Pour suivre l'évolution de l'épuration, les paramètres DCO, DBO et matière active ont été étudiés. La mesure de la DCO a été effectuée selon la méthode décrite par le Standard Methods [3]. La DBO a été mesurée par la méthode manométrique à l'aide d'un respiromètre Hach [4]. La matière active a été dosée selon la méthode au bleu de méthylène (méthylène blue active substance ou MBAS) [5].

### II.2. Evaluation de la biodégradabilité par les tests de demande biochimique en oxygène (DBO).

Les tests de DBO ont été utilisés pour la détermination de la biodégradabilité et de la toxicité pour les micro-organismes des tensio-actifs anioniques alkylbenzènesulfonates LAS, ABS et alkylsulfate LSS.

Une eau de DBO aérée (milieu minéral) [3] estensemencée avec des micro-organismes provenant d'une des cellules de boues activées. On ajoute à ce milieu différents volumes d'une solution concentrée

de tensio-actifs LAS ou LSS constituant la seule source de carbone pour les micro-organismes. Les concentrations étudiées sont égales à 17.85; 35.70; 107.10 et 178.50 mg/l pour le LAS. Pour le LSS, les concentrations utilisées s'élevaient à 13.65; 27.30 et 136.50 mg/l.

Afin d'étudier l'effet des tensio-actifs LAS et ABS sur l'oxydation biologique d'un substrat organique biodégradable, différents volumes de solution concentrée de LAS ou d'ABS ont été ajoutés à l'eau de DBOensemencée et contenant 100 mg/l d'un produit diététique en poudre biodégradable appelé nutraforce [6]. Les concentrations étudiées sont égales à 26; 52; 78; 104 et 130 mg/l pour le LAS. Des concentrations de 17; 38; 59.23; 80.52 et 101.81 mg/l ont été étudiées pour l'ABS.

De même, l'effet des tensio-actifs LAS et LSS sur l'oxydation biologique du labnamine a été étudié avec une eau de DBOensemencée contenant 200 mg/l de labnamine, 13; 26 et 130 mg/l de LAS. Des concentrations de 27.30 et de 136 mg/l ont été utilisées en ce qui concerne le LSS.

### III. Résultats et discussion:

#### III.1. Evaluation de la biodégradabilité par le procédé des boues activées.

Les cellules C1 à C5 contenant les boues activées ont été alimentées durant tout l'essai de biodégradabilité (135 jours) avec 400 mg/l de labnamine. Outre le labnamine, celles-ci ont reçu le LAS (cellules C1, C2, C3, C4 et C5), le LSS (cellules C1, C2 et C5). Les concentrations de LAS, de LSS étudiées au cours de cet essai ainsi que les DCO à l'influent sont indiquées dans le tableau N°2.

### III.1.1 Evolution de la DCO et de la DBO<sub>5</sub>:

Les figures 1 a, b, c et d illustrent l'évolution de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> pour les cellules de boues activées C1, C2, C3 et C4 respectivement. L'examen de ces figures indique une épuration correcte de l'influent entre le 1<sup>er</sup> et le 8<sup>ème</sup> jour avec des DCO à l'effluent inférieures ou égales à 82.41 mg/l (soit un rendement d'élimination de plus de 80%) pour une DCO à l'influent de 433.74 mg/l correspondant à 400 mg/l de labnamine. Il en ressort que le labnamine est facilement assimilé par les micro-organismes.

#### a) Effet de l'ajout du LAS:

L'épuration demeure satisfaisante, avec des DCO à l'effluent inférieures ou autour de 100 mg/l et des DBO<sub>5</sub> inférieures à 40 mg/l après l'ajout du LAS à une concentration de 8.7 mg/l (9<sup>ème</sup>-14<sup>ème</sup> jour), de 13 mg/l (30<sup>ème</sup>-47<sup>ème</sup> jour) dans C2, C3, C4 et C5 (fig. 1 b, c, d et e respectivement), de 18 mg/l (57<sup>ème</sup>-58<sup>ème</sup> jour) dans C1 (fig.1a) et (48<sup>ème</sup>-58<sup>ème</sup> jour) dans C2, C3, C4 et C5 (fig.1b,c,d et e respectivement) et de 26 mg/l (59<sup>ème</sup>-77<sup>ème</sup> jour) dans C1, C3, C4 et C5 (fig.1a,c,d et e respectivement). Les valeurs élevées de DCO (142.22 mg/l et 177.5 mg/l) relevées au 44<sup>ème</sup> et au 14<sup>ème</sup> jour pour C2 (fig.1 b) et C3 (fig.1c) respectivement sont probablement dues à une aération insuffisante des boues activées par suite du mauvais fonctionnement d'une pompe d'aération. Un manque d'aération entraîne la diminution de la biodégradabilité des tensio-actifs de type LAS [7,8]. Comme l'indiquent les figures 1 a,c,d et e, l'augmentation de la concentration du LAS à 50 mg/l, à partir du 78<sup>ème</sup> jour, à l'entrée des cellules C1, C3, C4 et C5 a entraîné une nette détérioration de la qualité de l'effluent pour toutes les cellules de boues activées, ce qui s'est caractérisé par des valeurs de DCO et de DBO<sub>5</sub> très élevées à la sortie. On relève ainsi au 79<sup>ème</sup> jour à l'effluent 216.59; 134.63; 231.66 et 122.93 mg/l de DCO et 100; 57; 68 et 72 mg/l de DBO<sub>5</sub> pour C1, C3, C4 et C5 respectivement.

Après la suppression de l'ajout du LAS dans les cellules (79<sup>ème</sup>-81<sup>ème</sup> jour), la DCO a diminué au 82<sup>ème</sup> jour pour atteindre des teneurs de 180; 64.7; 147 et 47 mg/l à l'effluent de C1, C3, C4 et C5 respectivement.

Les faibles valeurs de DCO relevées à la sortie de C3 (64.71 mg/l) (fig.1 c) et de C5 (47 mg/l) (fig.1 e) sont probablement dues à une plus grande concentration, au départ, de micro-organismes ou MVES (matières volatiles en suspension assimilées aux boues activées).

Celle-ci a en effet atteint, au 79<sup>ème</sup> jour, 1384; 2172; 836 et 2396 mg/l pour C1, C3, C4 et C5

respectivement.

La biodégradation des tensio-actifs LAS augmente avec la concentration des micro-organismes [7,8].

La réintroduction à nouveau de 50 mg/l de LAS (82<sup>ème</sup>-83<sup>ème</sup> jour) dans C1, C3 et C4 et (82<sup>ème</sup>-89<sup>ème</sup> jour) dans C5 a entraîné une plus grande détérioration de l'épuration. Cette détérioration s'est principalement caractérisée par des valeurs de DCO à l'effluent s'élevant jusqu'à plus de 280 mg/l et de 430 mg/l au 83<sup>ème</sup> jour pour C1 et C4 respectivement (fig.1 a et d), à plus de 450 mg/l au 84<sup>ème</sup> jour pour C3 (fig.1 c) et à plus de 440 mg/l au 90<sup>ème</sup> jour pour C5 (fig.1 e).

L'arrêt temporaire de l'ajout du LAS (83<sup>ème</sup>-84<sup>ème</sup> jour) dans C1 et (84<sup>ème</sup>-86<sup>ème</sup> jour) dans C3 ou la diminution de sa concentration à 30 mg/l à l'influent (85<sup>ème</sup>-90<sup>ème</sup> jour) pour C1, (87<sup>ème</sup>-90<sup>ème</sup> jour) pour C3 et (90<sup>ème</sup>-93<sup>ème</sup> jour) pour C5 n'a pas entraîné l'amélioration de la qualité de l'effluent, les valeurs de DCO et de DBO<sub>5</sub> restant très élevées. On relève ainsi pour C1 plus de 340 mg/l de DCO (89<sup>ème</sup>-91<sup>ème</sup> jour) et plus de 150 mg/l de DBO<sub>5</sub> (91<sup>ème</sup> jour). Pour C3, on mesure plus de 440 mg/l de DCO au 90<sup>ème</sup> jour et 140 mg/l de DBO<sub>5</sub> au 86<sup>ème</sup> jour. Enfin, pour C5, on observe une DCO de plus de 340 mg/l (92<sup>ème</sup>-93<sup>ème</sup> jour) et une DBO<sub>5</sub> correspondante de plus de 90 mg/l au 91<sup>ème</sup> jour.

La détérioration de la qualité de l'effluent pour toutes les cellules de boues activées (augmentation de la DCO de l'effluent jusqu'à environ 216-450 mg/l et de la DBO<sub>5</sub> jusqu'à 68-146 mg/l) après l'augmentation de la concentration du LAS à 50 mg/l indique une inhibition des micro-organismes. Les valeurs très élevées de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> relevées à l'effluent même après l'arrêt temporaire de l'ajout du LAS ou la diminution de sa concentration à 30 mg/l (DCO et DBO<sub>5</sub> fluctuant respectivement entre 306.68 et 445.71 mg/l et entre 75 et 95 mg/l (selon la cellule considérée) indiquent également une inhibition des micro-organismes. Celle-ci est d'ailleurs confirmée par les valeurs de DBO<sub>5</sub> indiquées dans le tableau N°4 où on constate une diminution de la DBO<sub>5</sub> lorsque la concentration du LAS est augmentée de 26 à 30 mg/l et de 30 à 50 mg/l.

Après arrêt définitif de l'ajout du LAS dans C1 et C3 (91<sup>ème</sup>-135<sup>ème</sup> jour) (fig.1 a et 1 c respectivement) dans C4 (84<sup>ème</sup>-135<sup>ème</sup> jour) (fig.1 d) et dans C5 (94<sup>ème</sup>-135<sup>ème</sup> jour) (fig.1 e), les DCO et les DBO<sub>5</sub> de l'effluent sont restées très élevées au début. Elles se sont élevées respectivement jusqu'à 171.4 mg/l et 117 mg/l au 93<sup>ème</sup> jour pour C1, 336.84 mg/l (92<sup>ème</sup> jour) et 114 mg/l (93<sup>ème</sup> jour) pour C3, 340.4 mg/l et 142 mg/l au 86<sup>ème</sup> jour pour C4, 171.43 mg/l (96<sup>ème</sup> jour) et 59 mg/l (99<sup>ème</sup> jour) pour C5. La même efficacité d'épuration qu'avant le début de l'ajout de 50 mg/l de LAS (78<sup>ème</sup> jour) n'a été récupérée par les quatre cellules de boues

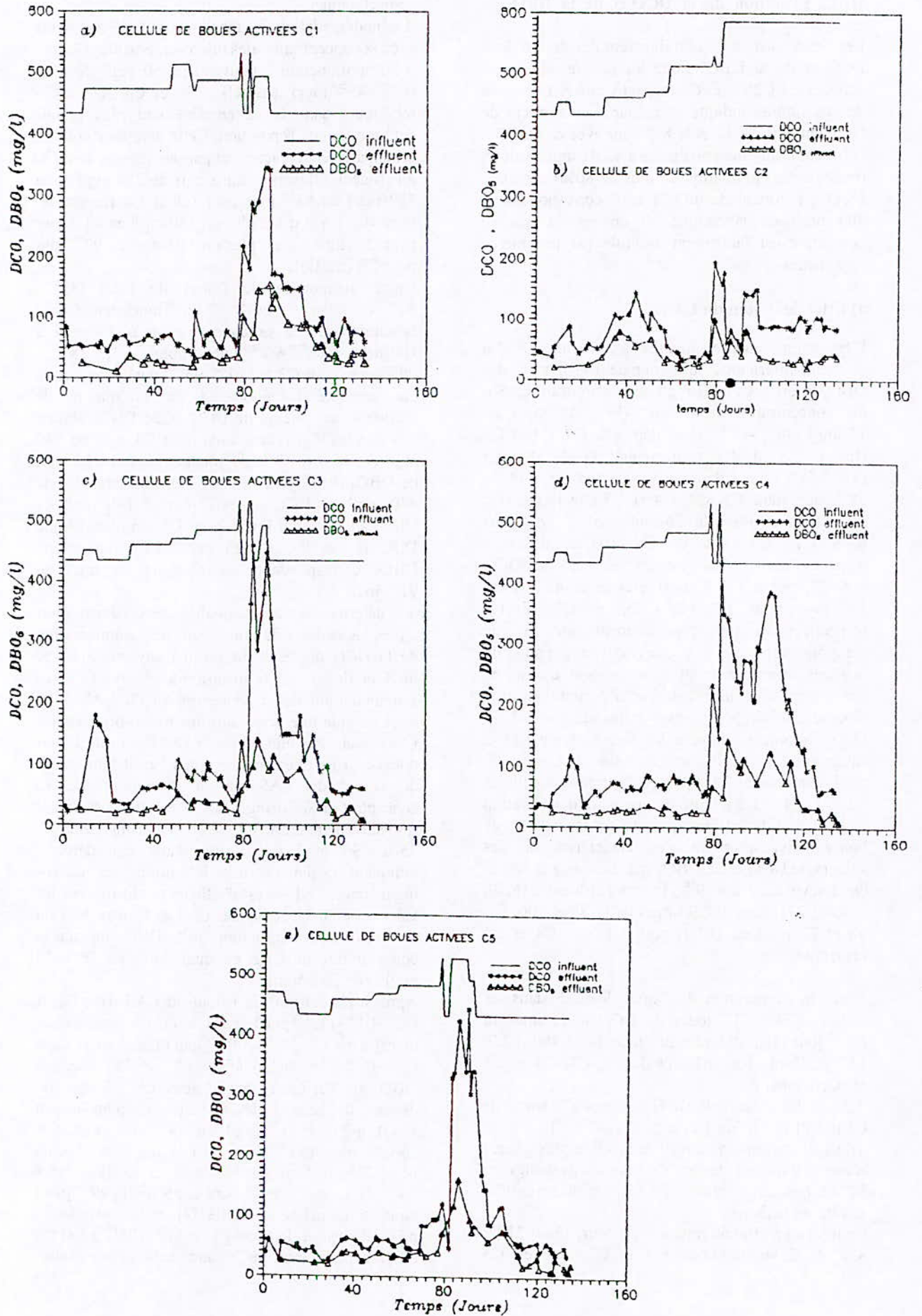


Fig.1 : EVOLUTION DE LA DCO ET DE LA DBO<sub>5</sub> EN FONCTION DU TEMPS

activées C1, C3, C4 et C5 qu'après 26, 23, 43 et 18 jours respectivement. Cette situation peut s'expliquer par une inhibition ou une intoxication des micro-organismes par cette concentration de LAS ou par la présence de sous-produits de biodégradation relativement stables car les boues activées des cellules C3, C4 et C5 ont récupéré pratiquement le même pouvoir d'épuration qu'avant le début de l'ajout du LAS en une semaine ou moins après arrêt de l'introduction du LAS dans les cellules entre le 15<sup>ème</sup> et le 29<sup>ème</sup> jour.

**Tableau N°4: Effet de différentes concentrations des tensio-actifs LAS et LSS sur la DBO<sub>5</sub> de l'eau usée synthétique contenant 400 mg/l de labnamine.**

Produits testés	DBO <sub>5</sub> (mg/l)
400 mg/l labnamine+13 mg/l LAS	243
400 mg/l labnamine+18 mg/l LAS	320
400 mg/l labnamine+26 mg/l LAS	330
400 mg/l labnamine+30 mg/l LAS	280
400 mg/l labnamine+50 mg/l LAS	230
400 mg/l labnamine+13.65 mg/l LSS	247
400 mg/l labnamine+27.30 mg/l LSS	346
400 mg/l labnamine+54.60 mg/l LSS	398

L'effet inhibiteur et toxique de la concentration de 50 mg/l de LAS est d'ailleurs confirmé par une mauvaise décantation et un aspect visqueux des boues activées, une grande quantité de mousse dans les cellules, un débordement de la liqueur mixte hors de celles-ci et une grande perte de boues dans les effluents qui prirent un aspect très trouble ce qui a entraîné la diminution de la concentration des MVES malgré la diminution du volume de purge des boues activées de 500 à 25 ml entre le 61<sup>ème</sup> et le 135<sup>ème</sup> jour (voir tableau N°3).

L'observation microscopique des boues activées des différentes cellules a révélé la disparition des protozoaires dont des amibes et des ciliés (*Lionotus*, *Vorticella convallaria*, *Vorticella microstoma*, *Epistylis Opercularia* et *Aspidisca costata*) et de certains microorganismes non identifiés ainsi qu'une nette diminution du nombre de métazoaires tels que les rotifères *Philodina* et proales. Des espèces de *vorticella* telles que *V.convallaria*, *V.octava*, *V.aequilata* sont signe d'épuration [9].

La présence des rotifères est également signe d'une bonne épuration car c'est une faune détritivore qui se nourrit de débris organiques (cadavres de protozoaires etc...) et qui peut être bactérivore et

prédatrice des protozoaires [10].

Tous ces micro-organismes se trouvaient en grand nombre dans les cellules de boues activées avant l'introduction dans celles-ci de 50 mg/l de LAS au 78<sup>ème</sup> jour. Des résultats similaires ont été obtenus par Janicke [11] qui a constaté qu'une concentration de 50 mg/l d'un tensio-actif LAS provoque la diminution de l'efficacité de traitement, l'altération des boues activées et l'augmentation des DCO et des DBO<sub>5</sub> à l'effluent. Pitter [12] signale également un ralentissement de la biodégradation et enfin un arrêt de celle-ci après une diminution initiale rapide du LAS introduit dans un système de boues activées à une concentration de 50 mg/l.

#### b) Effet de l'ajout du LSS:

Contrairement au LAS, l'ajout du LSS à une concentration de 13.65 mg/l (9<sup>ème</sup>-47<sup>ème</sup> jour) et 27.3 mg/l (48<sup>ème</sup>-57<sup>ème</sup> jour) dans C1 (fig.1a), de 27.30 mg/l (59<sup>ème</sup>-77<sup>ème</sup> jour et 79<sup>ème</sup>-81<sup>ème</sup> jour) et 54.6 mg/l (82<sup>ème</sup>-135<sup>ème</sup> jour) dans C2 (fig.1b) et de 13.65 mg/l (1<sup>er</sup>-8<sup>ème</sup> jour) dans C5 (fig.1e) ne provoque pas de perturbation de l'épuration. Une très bonne épuration de l'influent est obtenue malgré la diminution de la concentration des micro-organismes à cause de l'augmentation du volume de purge des boues activées de 25 à 500 ml par jour (48<sup>ème</sup>-60<sup>ème</sup> jour) (fig.1 a). On constate même une amélioration de la qualité de l'effluent, après le remplacement de 18 mg/l de LAS (48<sup>ème</sup>-58<sup>ème</sup> jour) par 27.3 mg/l de LSS dans C2, avec des DCO à l'effluent variant entre 32 et 46.15 mg/l (soit plus de 90 % de rendement d'élimination) et des DBO<sub>5</sub> fluctuant entre 20 et 34 mg/l entre le 62<sup>ème</sup> et le 77<sup>ème</sup> jour (fig.1 b). Une meilleure épuration de l'influent est obtenue avec le LSS qu'avec le LAS et ceci malgré une concentration initiale de LSS plus grande. Comme signalé en bibliographie [7-12-11-13] ce résultat montre que les tensio-actifs de type alkylsulfate sont facilement biodégradés par les micro-organismes. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'augmentation de la DBO<sub>5</sub> avec l'augmentation de la concentration du LSS comme l'indiquent les valeurs du tableau N°4.

Le remplacement dans C2 du LSS par 50 mg/l de LAS au 78<sup>ème</sup> jour a engendré une augmentation de la DCO à l'effluent au 79<sup>ème</sup> jour (fig.1 b). Celle-ci reste également élevée au 82<sup>ème</sup> jour après la réintroduction à nouveau, dans C2, de 27.3 mg/l de LSS. La concentration de 50 mg/l de LAS a de nouveau engendré une inhibition des micro-organismes.

L'épuration redevient ensuite satisfaisante après l'introduction, dans C2, de 54.6 mg/l de LSS (82<sup>ème</sup>-135<sup>ème</sup> jour) et après 2 semaines d'adaptation des boues activées à cette nouvelle concentration

### III.1.2 Evolution de la matière active (MBAS) :

Pour les tensio-actifs LAS et LSS, les résultats relatifs à l'évolution des teneurs en matière active sont illustrés graphiquement en figures 2 et 3.

#### a) LAS:

On constate d'après les figures 2b,c ; 3a,b et 3d que pour des concentrations de LAS à l'influent inférieures à 30 mg/l, la concentration de la matière active (MBAS) à l'effluent diminue jusqu'à zéro ou jusqu'à des valeurs proches de zéro ce qui indique une biodégradation primaire totale ou pratiquement totale du LAS. On relève des valeurs beaucoup plus élevées (supérieures à 5 mg/l) pour une concentration à l'influent de 30 ou 50 mg/l de LAS. Janicke [11] signale que le LAS est modérément biodégradable dans l'intervalle de concentration de 30 -100 mg/l.

#### b) LSS:

L'élimination du LSS est excellente, la concentration de la matière active (MBAS) à l'effluent demeurant inférieure à 1 mg/l pour toutes les concentrations de LSS étudiées c'est à dire 13.65 mg/l (fig.2a et c), 27.3 mg/l (fig. 2a et 2 d) et 54.6 mg/l (fig.2 d). On observe sur ces figures une élimination totale du LSS ce qui est en accord avec les résultats obtenus par différents auteurs dont Pitter [12], Janicke [11] et Fisher [13].

### III.2. Evaluation de la biodégradabilité par les tests de demande biochimique en oxygène (DBO):

Les résultats des tests ainsi que les différentes concentrations des tensio-actifs utilisées sont indiqués dans les figures 4 à 8.

On constate que les tensio-actifs LAS et ABS sont lentement dégradés par les micro-organismes et que la DBO diminue avec l'augmentation de la concentration du LAS (fig.4,6 et 7) ou de L'ABS (fig.8) ce qui indique un effet inhibiteur ou toxique de ces tensio-actifs pour les micro-organismes. En ce qui concerne le tensio-actif LSS, contrairement au LAS ou à l'ABS, on observe une augmentation de la DBO pour des concentrations croissantes de LSS ce qui montre qu'il n'y a aucune inhibition des micro-organismes pour toutes les concentrations de LSS étudiées allant d'environ 14 à 137 mg/l (fig.5 et 6).

Ainsi et conformément aux résultats d'autres études [14] les micro-organismes métabolisent plus

rapidement les tensio-actifs à longues chaînes alkyles que ceux ayant des noyaux aromatiques.

### IV . Conclusion :

L'objectif principal de notre travail a été l'étude de la biodégradabilité d'un tensio-actif anionique alkylbenzènesulfonates de sodium linéaires (LAS) entrant dans la composition d'un produit commercial couramment utilisé notamment dans le domaine domestique. A cet effet, le LAS a été soumis à des tests de traitabilité biologique par boues activées, de demande biochimique en oxygène (DBO) .

Ces différents tests ont montré que ce tensio-actif peut être biodégradé par les micro-organismes mais qu'il exerce cependant une toxicité qui augmente avec sa concentration. Une concentration de 50 mg/l de LAS s'est révélée toxique pour les micro-organismes quel que soit le test de biodégradabilité utilisé. Liebmann [15] situe un seuil de toxicité pour les boues activées entre 7-9.5 mg/l de tensio-actifs alkylbenzènesulfonates. Janicke [11] a trouvé un seuil de concentration entre 20 et 30 ppm de LAS à l'influent au dessus duquel il y a détérioration de l'élimination de la DBO et de la DCO.

Les tests de DBO ont également révélé que la biodégradabilité de l'autre tensio-actif alkylbenzènesulfonates de sodium ABS est inhibée en présence de concentrations croissantes de ce dernier.

Contrairement à ce qui a été trouvé pour le LAS et pour L'ABS, aucune toxicité du laurylsulfate de sodium (LSS) pour les micro-organismes n'a été révélée même pour des concentrations supérieures à 50 mg/l ce qui confirme la biodégradabilité facile des tensio-actifs de type alkylsulfate.

L'efficacité de l'épuration par boues activées a été évaluée par différentes analyses incluant la détermination de la DCO, de la DBO<sub>5</sub> et de la matière active (MBAS).

Tandis que la mesure par la méthode colorimétrique au bleu de méthylène (MBAS) indique une biodégradation totale (biodégradation ultime) ou pratiquement totale du LAS, les autres méthodes d'analyse telles que DCO et DBO<sub>5</sub> révèlent que celle-ci est souvent loin d'être atteinte et qu'il y a formation de sous-produits non ou difficilement biodégradables particulièrement pour des concentrations de LAS élevées au départ; aussi est-il nécessaire de s'assurer qu'un tensio-actif de type alkylbenzènesulfonate tel que le LAS peut être entièrement biodégradé ou du moins que les sous-produits résultant de sa biodégradation n'exercent pas d'effets toxiques pour les micro-organismes de l'environnement lors des rejets d'effluents après traitement des eaux usées contenant ce tensio-actif.

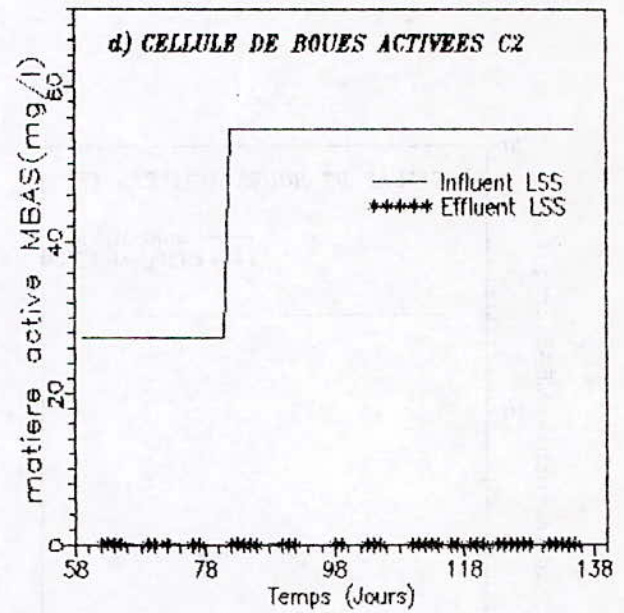
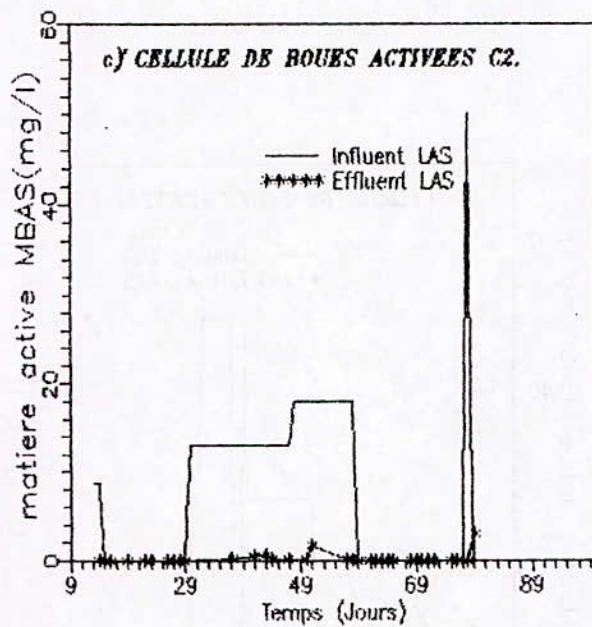
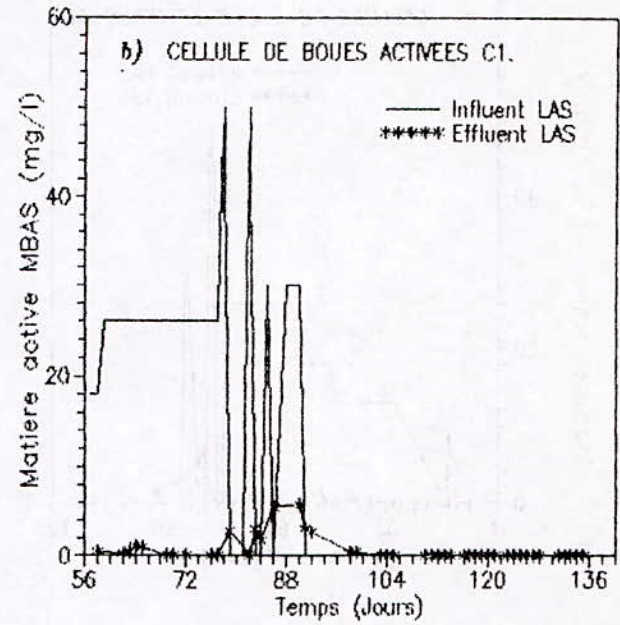
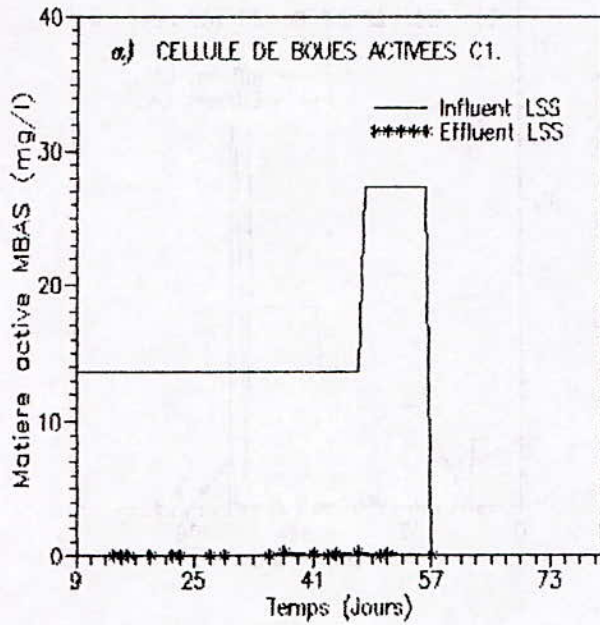


Fig.2: EVOLUTION DE LA MATIERE ACTIVE (MBAS) EN FONCTION DU TEMPS

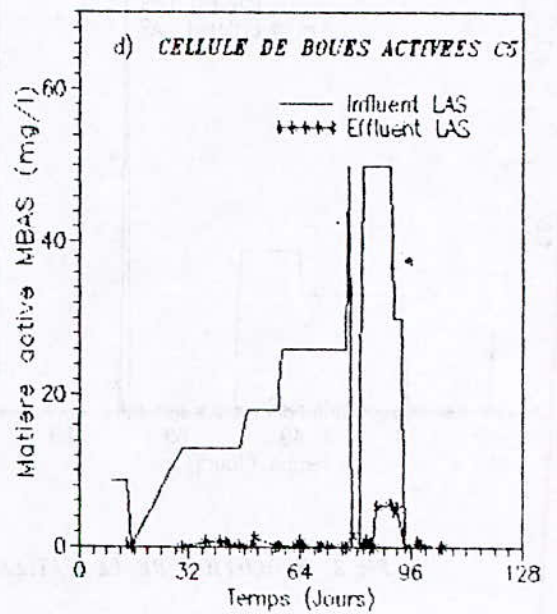
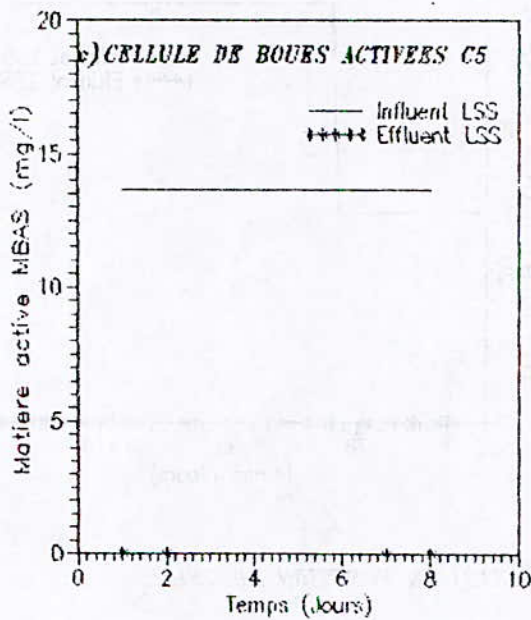
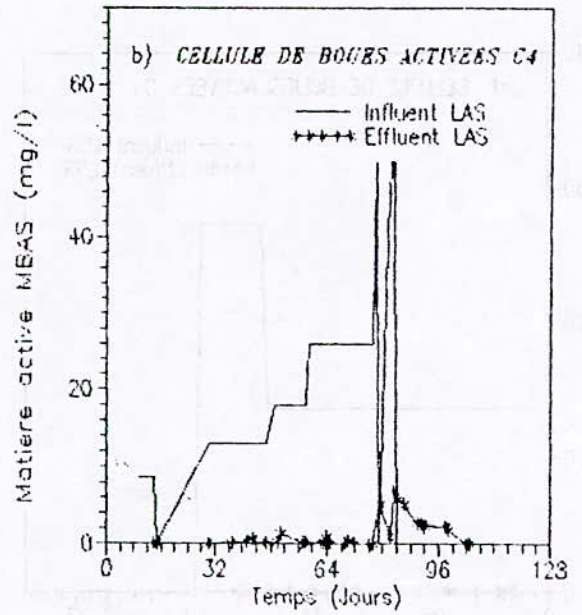
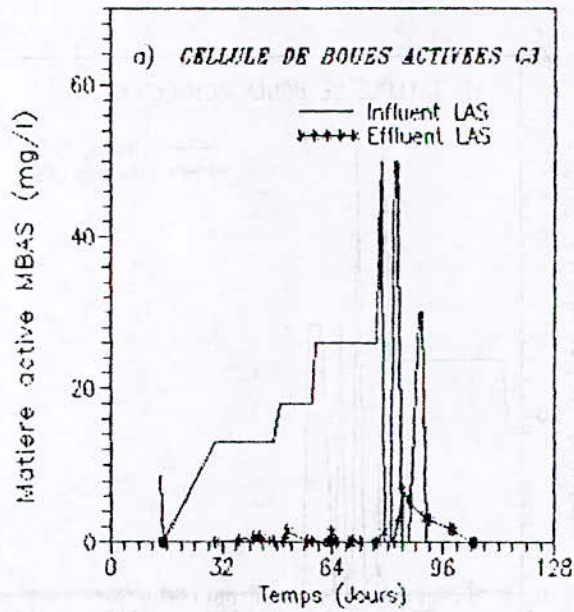


Fig.3: EVOLUTION DE LA MATIERE ACTIVE (MBAS) EN FONCTION DU TEMPS.



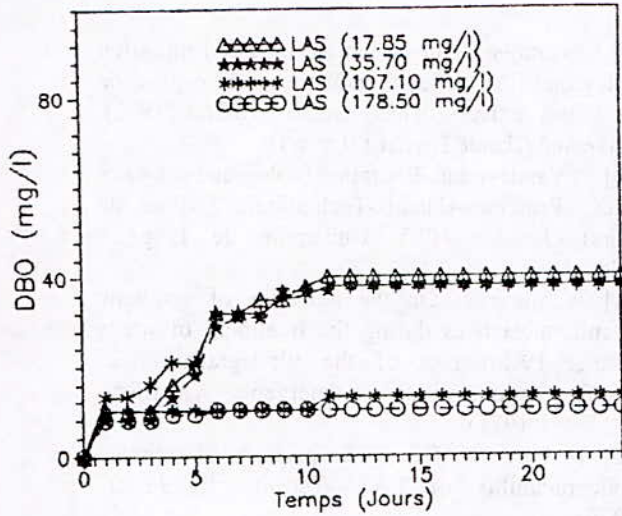


Fig. 4: DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE DU LAS A DIFFERENTES CONCENTRATIONS

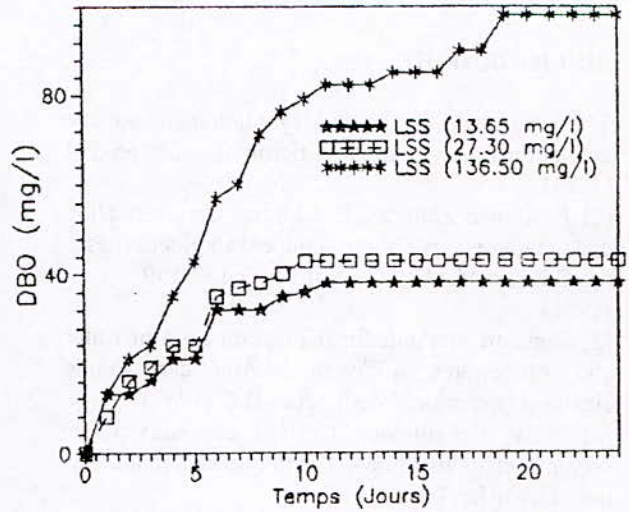


Fig. 5: DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE DU LSS A DIFFERENTES CONCENTRATIONS.

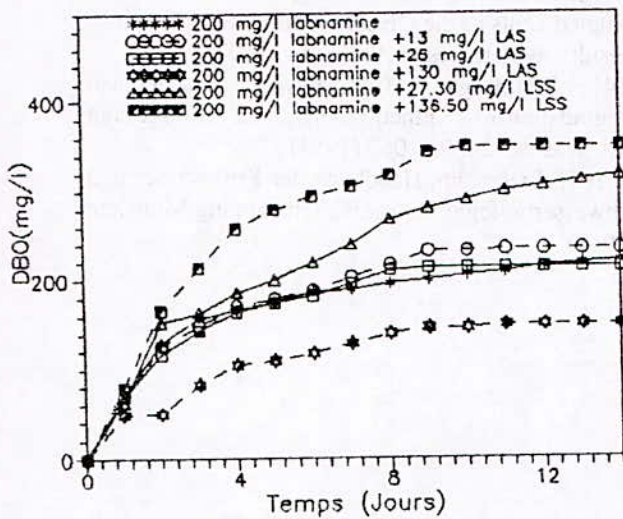


Fig. 6: EFFET DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE LAS et DE LSS SUR L'OXYDATION BIOLOGIQUE DU LABNAMINE.

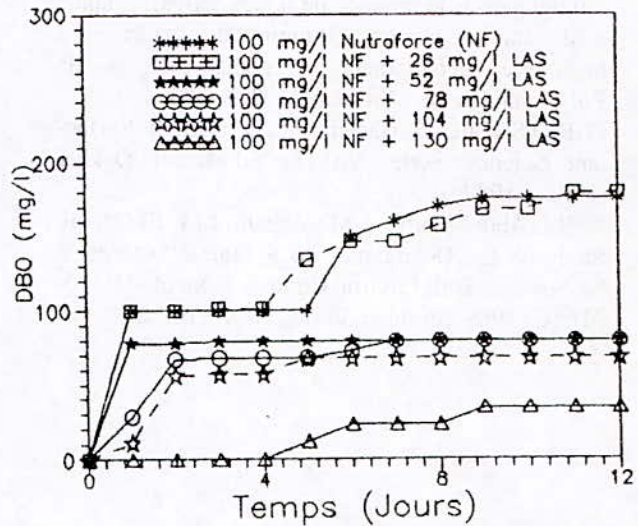


Fig. 7: EFFET DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS DE LAS SUR L'OXYDATION BIOLOGIQUE DU NUTRAFORCE.

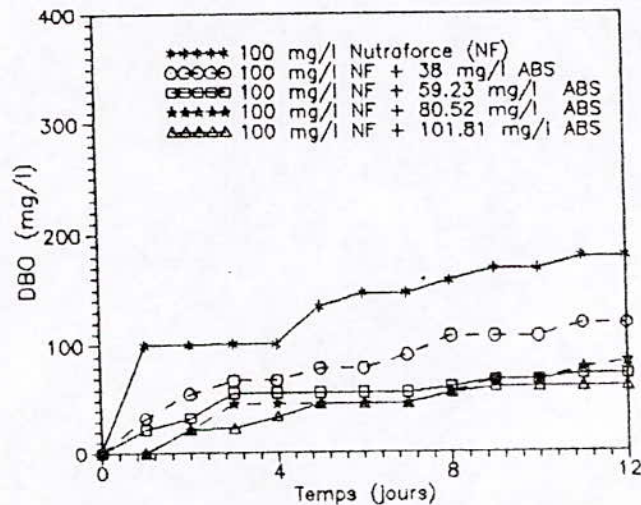


Fig. 8: EFFET DE DIFFERENTES CONCENTRATIONS D'ABS SUR L'OXYDATION BIOLOGIQUE DU NUTRAFORCE.

**BIBLIOGRAPHIE :**

- [1] W.E. Gledhill..LAS:biodegradation and aquatic interactions. *Adv.Appl. Microbiol*, 17:265-294 (1974).
- [2] T. Ahmed Zaid. , C.E. Chitour. Caractérisation de la matière active Noor (coupe d'alkylbenzènes par C.P.G./SM.J.S.A.C., Vol.1.N°2:137-149 (1991).
- [3] Standard Methods for the examination of water and wastewater, 17<sup>th</sup>edition, American Public Health Association, Washington.D.C.(1989).
- [4] W.W. Eckenfelder. Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, Technique et documentation Lavoisier, Paris (1982).
- [5] J.Rodier. L'analyse de l'eau, 7<sup>ème</sup> édition. Dunod, Bordas, Paris (1984).
- [6] A. Durocher. Effet de la dilution de la masse biologique sur le procédé de boues activées soumis à de faibles charges. Rapport de maîtrise en ingénierie, département de génie civil, Ecole Polytechnique de Montréal, (1986).
- [7]R.D.Swisher. Surfactant biodégradation. *Surfactant Science Serie*, Vol.18, Ed.Marcel Dekker (U.S.A) 1987.
- [8] H.I.,Abdel-Shafy. A.M., Azzam. I.M. El-Gamal. Study on the Degradation of Synthetic Detergents by Sewage, *Bull.Environ.Contam.Toxicol*, 41:310-316 (C) 1988. Springer-Verlag New-York Inc.
- [9] J. Buattois .Contribution à l'étude de l'épuration biologique d'un effluent industriel par le procédé des boues activées, Thèse Doctorat d'Etat (1972), Université Claude Bernard (Lyon I).
- [10] L. Vandevenne. Epuration biologique des eaux usées, Principes-Calculs-Technologie (Notes de cours). Janvier 1985, Université de Liège, Belgique.
- [11] W. Janicke. On the behavior of synthetic organic substances during the treatment of waste liquors, IV.Progress of the biodegradation of <<soft>> anionic synthetic detergents, *Water.Res*, 5:917-931(1971).
- [12] .P. Pitter, T. Fuka. The problem of ultimate biodegradability of LAS, *Tenside* 16:298-302 (1979).
- [13] W.K.,Fischer, P. Gerike. Biodegradability Determination Via Unspecific Analyses (Chemical Oxygen Demand, Dissolved Organic Carbon) in coupled Units of the OECD Confirmatory Test-II. *Results, Water.-Res*, 9:1137-1141.(1975).
- [14] R.H.,Bogan, C.N.Sawyer. Biochemical Degradation of Synthetic Detergents. *Sewage and Ind. Wastes*, 26, 9, 1069 (1954).
- [15] H. Liebmann, *Handbuch der Frishwasser und Abwasserbiologie* Verlag.R., Öldenbourg,Munchen (1960).

## LA POLLUTION OXYCARBONÉE EN MILIEU URBAIN. CAS DE LA VILLE DE BLIDA.

R.KERBACHI\*, M. BOUGHEDAOUI \*\*

\* Ecole Nationale Polytechnique, Département Génie de l'Environnement,  
10, Avenue Hassan Badi, El Harrach, Alger

\*\* Université de Blida, Institut de Chimie Industrielle, B.P. 270, 09000 Blida

### ملخص

قدمت في هذه الدراسة منابع التلوث الطبيعي و الانتروبوجيني لغاز أول أكسيد الكربون. إن غاز أول أكسيد الكربون الذي يلتصق بالهيموقلوبين 250 مرة أكثر من لأكسجين له فعالية مضرة للإنسان ويشارك في العمليات الفطو كيمياوية في الجو. يتبين أن نسبة إنتاج هذا الملوث في المدن من طرف السيارات تبلغ أكثر من 85% . لقد قمنا ببعض القياسات لهذا الملوث في مدينة البليدة على أرصفة أهم شوارع هذه المدينة. الكميات المقاسة تتراوح ما بين 1 و 25 ppm. الحد الأقصى يوجد في الأماكن المغلقة و قليلة التهوية. تمت كذلك عملية التبيين مع حجم حركة السيارات في المدينة.

### ABSTRACT

In this study we show the emission of carbon monoxide emitted from natural and anthropogenic source. This pollutant that fixes on haemoglobin with an affinity 250 times superior to the one of the oxygen ,exercises some harmful effects on the man and participle to photochemical reactions in the atmosphere. It is in urban city, where the part of the automotive emission of the carbon monoxide is upper than 85 % , that it is more to met. In this context some measures of carbon monoxide were done in Blida at the most important streets in the Center. The levels measured are between 1 and 25 ppm. Maxima are raised in the enclosed surroundings with a weak dispersion. The levels of pollution were otherwise correlated with the flux of the road traffic.

### RESUME

Dans cette étude on présente les sources d'émission du monoxyde de carbone d'origine naturelle et anthropique. Ce polluant qui se fixe sur l'hémoglobine avec une affinité 250 fois supérieure à celle de l'oxygène, exerce des effets néfastes sur l'homme et participe aux réactions photochimiques dans l'atmosphère. C'est surtout en milieu urbain, où la part des émissions automobiles du monoxyde de carbone constitue plus de 85 %, qu'il est le plus rencontré. C'est dans ce contexte que des mesures de monoxyde de carbone ont été effectuées à Blida sur les axes les plus importants du Centre-Ville. Les teneurs rencontrées oscillent en moyenne entre 1 et 25 ppm. Les maxima sont relevés surtout dans les milieux confinés à faible dispersion. Les niveaux de pollution ont été par ailleurs corrélés avec le flux du trafic routier.

Mots clés: Pollution urbaine, trafic routier, CO, carboxyhémoglobine.

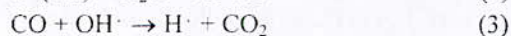
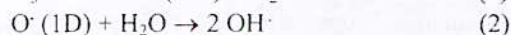
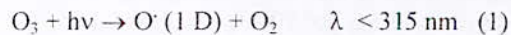
### I – Introduction

Le monoxyde de carbone est le produit de toute combustion incomplète. Ses sources d'émission sont d'origine naturelle et anthropique. Les émissions naturelles qui s'élèvent annuellement à environ 3400 MT, proviennent comme le montre le tableau 1 principalement de l'oxydation du méthane.

Origines	MT/an
Oxydation du méthane	3000
Oxydation photolytique des terpènes	54
Océans	220
Destruction de chlorophylle	90
Total	3 364

Tableau 1: Emissions naturelles de CO [1]

Les émissions anthropiques sont dues essentiellement à l'utilisation des énergies fossiles, elles s'élèvent selon diverses estimations à environ 300 MT/an. Comme les sources naturelles de CO sont uniformément réparties à travers le globe, les teneurs résultants de ces fortes émissions diffuses restent faibles et ne dépassent pas 0.2 ppm [2]. Malgré les taux d'émission de plus en plus croissant dans le monde, les niveaux de CO troposphérique n'augmentent pratiquement pas. Cet état quasi-stationnaire est dû à son élimination par oxydation dans l'atmosphère. Dans un cycle de réactions atmosphériques complexes, le CO se transforme sous l'action de l'oxygène atomique dans son état excité et des radicaux OH<sup>·</sup>, plus ou moins rapidement en CO<sub>2</sub>.



Il acquiert ainsi une durée de vie moyenne dans l'atmosphère de 2 à 3 mois [3]. Si à l'échelle globale de la basse troposphère, la pollution

Oxycarbonée est faible, ce n'est pas le cas des grandes agglomérations.

Grâce au développement et à l'intensification rapide du trafic routier, le CO constitue de nos jours le principal polluant du monde urbain. On estime que pas moins de 80 % de ces émissions sont imputables aux activités liées au transport [4].

Ceci s'explique par le fait que quelque soit le genre de véhicule, la combustion complète air-carburant est l'idéal qui n'est jamais réalisé dans les conditions réelles de circulation. C'est ainsi que dans les gaz d'échappement des véhicules construits dans les années 80, environ 1% du volume des gaz émis sont des polluants et dans cette fraction polluante le CO s'y trouve à une teneur moyenne de 85% (Tableau 2).

Polluants	Taux %
CO	85.0
NO <sub>x</sub>	8.0
HC	5.0
Particules	0.5

Tableau 2: Composition de la fraction polluante d'un moteur essence [4]

Par ailleurs les niveaux de pollution par le CO dépendent de plusieurs facteurs dont le nombre de véhicules en circulation, leurs caractéristiques (âge, carburant, dispositifs antipollution), cinématique pratiquée, conditions météorologiques et architecture urbaine (dimensions des canyons urbains, alignement par rapport au vent).

L'intérêt porté à l'étude de la pollution oxycarbonée réside surtout dans ses effets biologiques sur les êtres humains. En effet, le CO diffuse à travers la paroi alvéolaire, se dissout dans le sang, puis se fixe sur l'hémoglobine (Hb) pour former la carboxyhémoglobine (HbCO). Le CO est donc en compétition avec l'oxygène et possède une affinité pour l'hémoglobine qui est 250 fois plus élevée que celle de l'oxygène. Cette fixation du CO diminue ainsi la capacité de transport de l'O<sub>2</sub> vers les organes comme le cerveau et le cœur. Nous illustrons en figure 1 les niveaux

de fixation du CO à différentes concentrations et durées d'expositions [5].

L'Algérie, en généralisant progressivement l'utilisation du gaz naturel comme combustible, a quelque peu maîtrisé la pollution par le SO<sub>2</sub> et les cendres volantes, mais reste confrontée à la pollution oxycarbonée que génère le parc automobile roulant estimé à plus de 2,5 millions de véhicules tous genres confondus.

Ce parc automobile vétuste et mal entretenu (à l'échelle nationale environ 72 % du parc est âgé de plus de 5 ans), conjugué à une mauvaise gestion de la circulation ne peut engendrer que des niveaux élevés de CO. Par ailleurs et en l'absence de réglementation antipolluante, cette forme de pollution risque de s'accroître fortement dans un proche avenir.

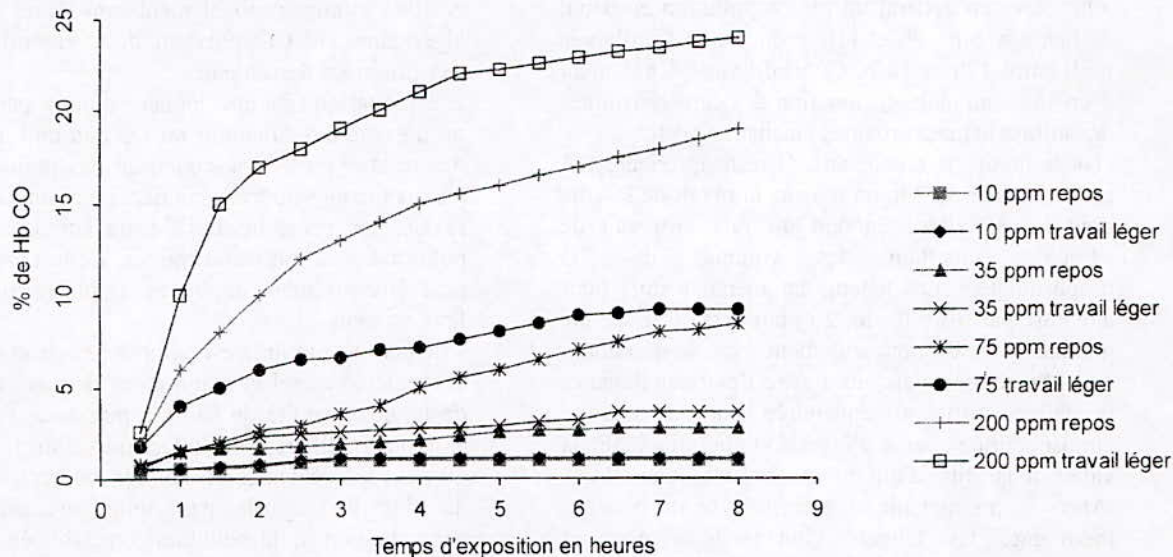


Figure 1 : Taux de carboxyhémoglobine pour différents niveaux d'exposition [5]

A l'exemple des rues de la ville de Blida, nous présentons dans ce travail les niveaux de pollution atteints par le CO, son évolution journalière et son interdépendance avec l'intensité du trafic routier.

## II - MÉTHODOLOGIE

### II - 1 - Choix des sites

Les sites de prélèvement ont été choisis afin qu'ils représentent l'exposition des citoyens à la pollution urbaine due au trafic routier. Le monoxyde de carbone est un polluant qui se dilue rapidement une fois émis dans l'air à travers le tuyau d'échappement. Plus on se rapproche de la source d'émission, plus les concentrations sont élevées. Les ruelles bordées et encaissées renferment les teneurs les plus fortes.

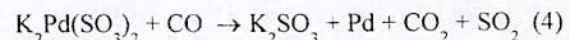
Dans la ville de Blida, les sites choisis représentent les axes les plus importants et les plus fréquentés par les citoyens et les riverains.

Les cinq sites sélectionnés sont:

P1:avenue Khrilli (route d'Alger), P2:avenue Larbi Tebessi (Bab Essebt), P3: avenue Mekerkeb Benyoucef (route de la chiffa), P4:Amara Youcef (route de la gare), P5: Ben Boulaïd.

### II - 2 - Mesure du monoxyde de carbone

Pour mesurer les teneurs en CO comprises entre 1 et 25 ppm, nous avons utilisé des tubes colorimétriques de marque GASTEC. L'utilisation de la pompe manuelle permet de filtrer 100 mL d'air pollué et le changement de couleur dans le tube permet une lecture directe de la concentration atteinte. Le monoxyde de carbone réduit le palladosulfite de potassium (de couleur jaune clair) et libère le palladium métallique en produisant une couleur marron sombre dans le tube. La réaction mise en jeu est indiquée ci-dessous:



Les mesures ont été effectuées durant la période d'été 1995. Un prélèvement est effectué chaque quinze minutes. Parallèlement, un comptage des véhicules passant durant la même période est effectué. Le point de prélèvement est situé de 1 à 2 mètres de la chaussée. Durant cette campagne de mesure, la température était comprise entre 30 et 36 degré celcius, avec un vent faible, un fort ensoleillement et une tendance de l'atmosphère vers la stabilité.

### III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de mesure des flux de véhicules en circulation au niveau de chaque poste et les teneurs de monoxyde de carbone correspondantes sont illustrées en figures 2 a, b. Ces résultats font apparaître un cycle journalier des teneurs en CO qui est assez caractéristique du profil du trafic automobile.

On relève en général un pic de pollution en début de matinée entre 9h et 11h et un pic en fin d'après midi entre 17h et 18 h. Ce profil varie légèrement d'un site à un autre en fonction des caractéristiques des infrastructures urbaines en chaque poste.

Tôt le matin, la teneur en CO reste inférieure à 1 ppm. A partir de 7 h, on assiste au réveil de la ville dont les activités génèrent un flux croissant de véhicules émettant des volumes de CO proportionnels. Les teneurs augmentent alors pour atteindre parfois plus de 20 ppm vers 10 h. Ce pic matinal coïncide non seulement avec le maximum de trafic routier mais aussi avec l'embouteillage et la faible diffusion engendrée par la stabilité atmosphérique due à l'inversion thermique de la vallée de la Mitidja qui est encore basse le matin.

Après ce premier pic et avec la levée du bouclier thermique, les teneurs chutent légèrement et connaissent des fluctuations temporelles liées aux variations du flux de véhicules. En fin d'après midi le trafic routier qui est de nouveau maximal émet des volumes de CO de plus en plus croissants et on observe entre 17 h et 18 h des teneurs en CO comprises entre 10 et 20 ppm. La rentrée massive et précipitée des conducteurs chez eux donne un pic qui est très peu étalé dans le temps. Ce comportement lié aux problèmes sécuritaires fait en sorte que le pic de pollution de fin d'après midi décroît rapidement pour atteindre des concentrations inférieures à 2 ppm à partir de 20 heures.

Une comparaison inter-sites montre que le site P4 à l'avenue Amara Youcef accuse les teneurs les plus élevées. Ceci s'explique par l'intensité du trafic qui, en ce site est plus dense (environ 20 % de plus qu'au niveau des autres postes ) et par la configuration de cette axe qui est de type canyon.

A partir de ces résultats obtenus en divers postes à Blida, nous avons construit un cycle journalier moyen du centre ville de Blida illustré en figure 3. Ce cycle moyen devrait être représentatif de la cité de Blida aussi bien dans ses déplacements motorisés que dans les taux de pollution auxquels

sont exposés les citoyens séjournant à l'extérieur des locaux.

En vertu de ces résultats , on peut affirmer que le trafic routier est le seul grand responsable anthropique de ce polluant dans le milieu urbain de Blida.

A cet effet, la relation liant le trafic routier au niveau de pollution mesurée que nous illustrons en figure 4, tend vers la linéarité.

A Blida, comme probablement dans toutes les villes algériennes, le CO provient donc essentiellement des émissions de véhicules.

L'exploitation fine des données montre par ailleurs qu'il existe des situations où l'évolution journalière des teneurs en CO ne concorde pas toujours avec les fluctuations du trafic routier. En d'autres termes, le CO ne constitue pas le traceur idéal de la pollution issue du trafic routier. Cette constatation peut être aisément expliquée si on considère les faits suivants:

- Le parc automobile est composé environ de 25 % de véhicule diesel et comme ces derniers émettent de faibles quantités de CO ( à puissance égale, les émissions unitaires sont inférieures d'un facteur de 10 pour les véhicules diesel [6]), un accroissement du flux ne signifie pas obligatoirement une augmentation de la pollution oxycarbonée. Surtout qu'il est difficile de distinguer dans le flux roulant les véhicules diesel et essence.

- Les émissions de CO dépendent en outre de la fluidité de la circulation. Ainsi pour de fortes congestions (embouteillages, traversées des piétons, fréquentes décélérations, etc.), le CO augmente sans qu'il y ait pour autant une intensification du flux de véhicules.

C'est d'ailleurs pour ces raisons que dans la figure 4 donnant l'évolution globale des teneurs en CO en fonction du flux de véhicules en circulation, la corrélation obtenue n'est pas suffisamment significative, le coefficient de corrélation ne s'élevant qu'à 0.65.

Aussi serait il intéressant de voir ce problème sous un autre aspect et ce en considérant un autre polluant tel que le monoxyde d'azote, NO. Ce polluant, sur lequel l'influence exercée par la nature du carburant essence ou diesel est faible, pourrait alors jouer le rôle d'un meilleur traceur de la pollution automobile en milieu urbain.

Les résultats obtenus dans l'étude des NO<sub>x</sub> dans le centre ville d'Alger confortent cette thèse [7,8].

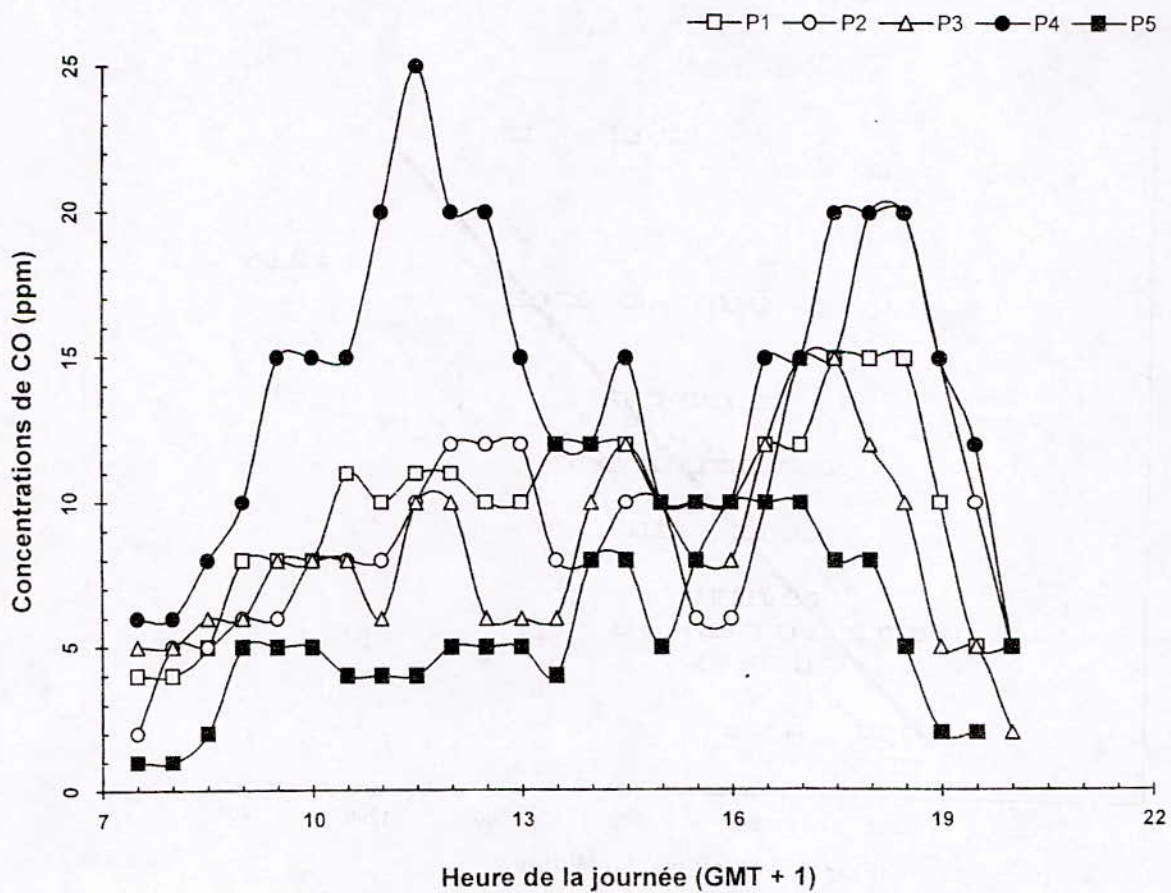
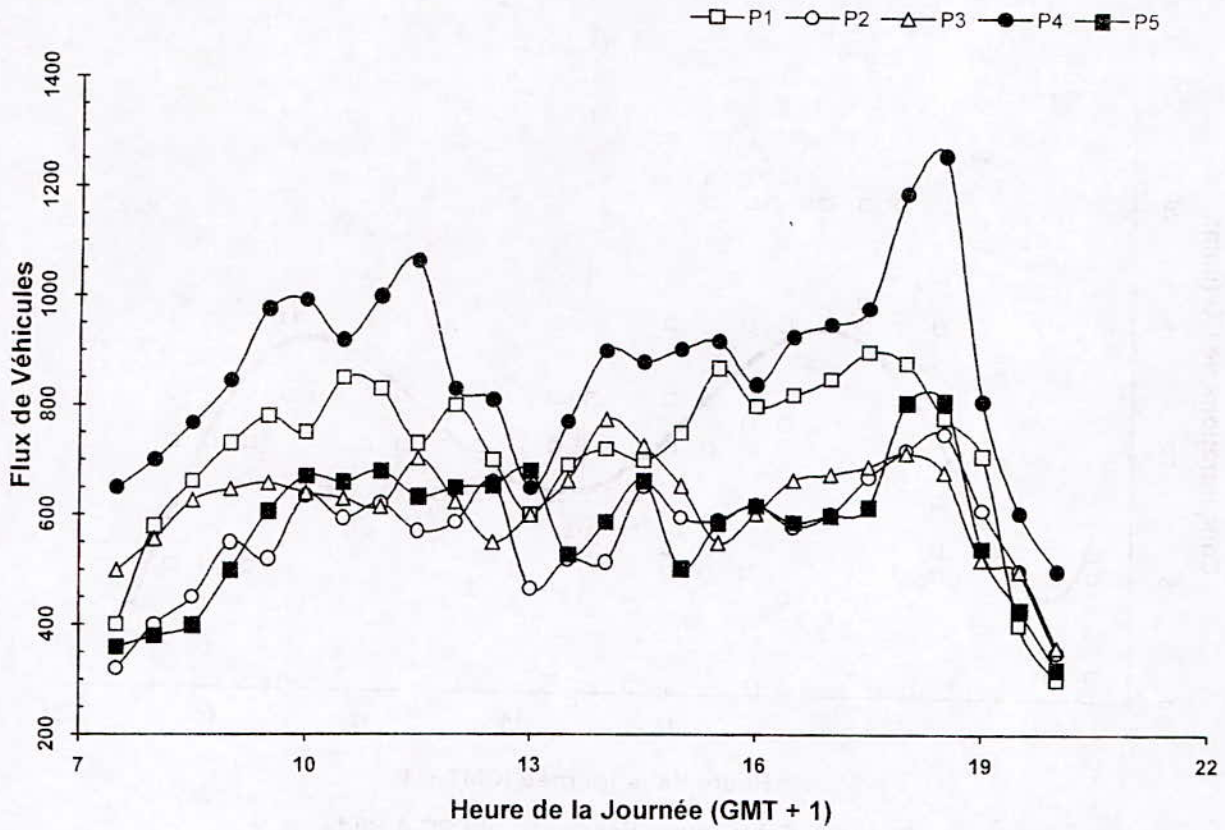


Figure 2 a, b: Niveaux de pollution et flux de véhicules à Blida

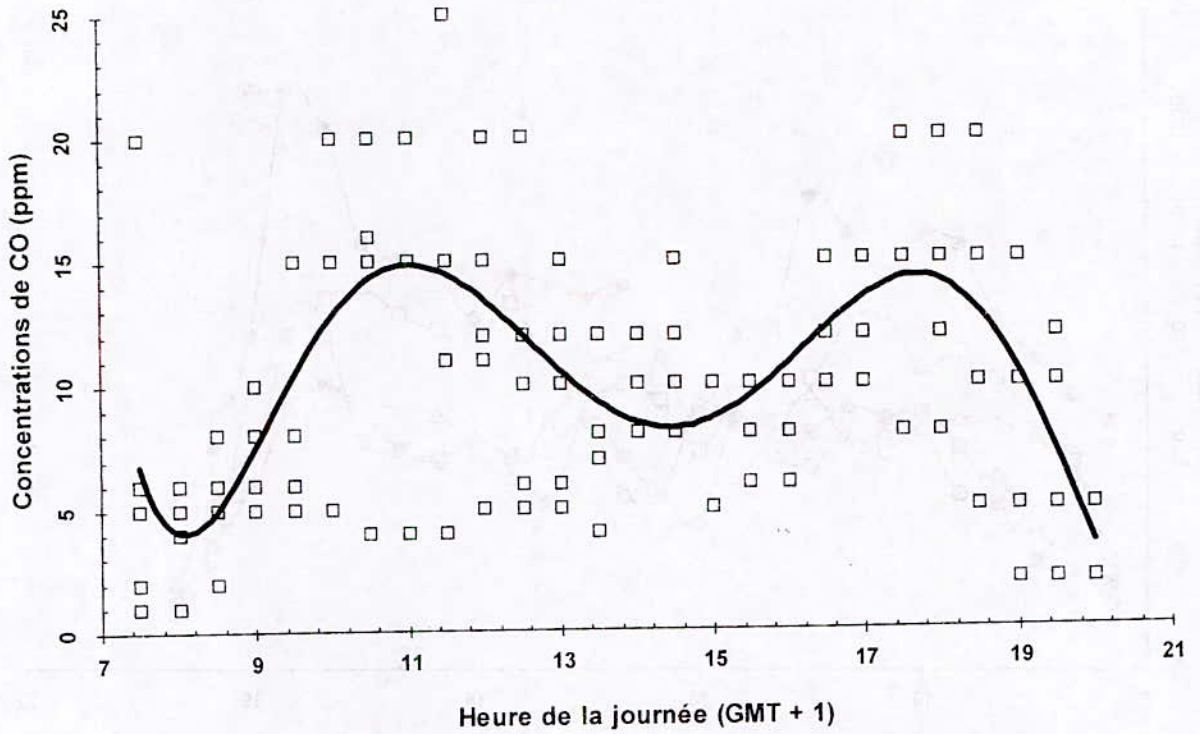


Figure 3: Cycle journalier moyen de CO à Blida

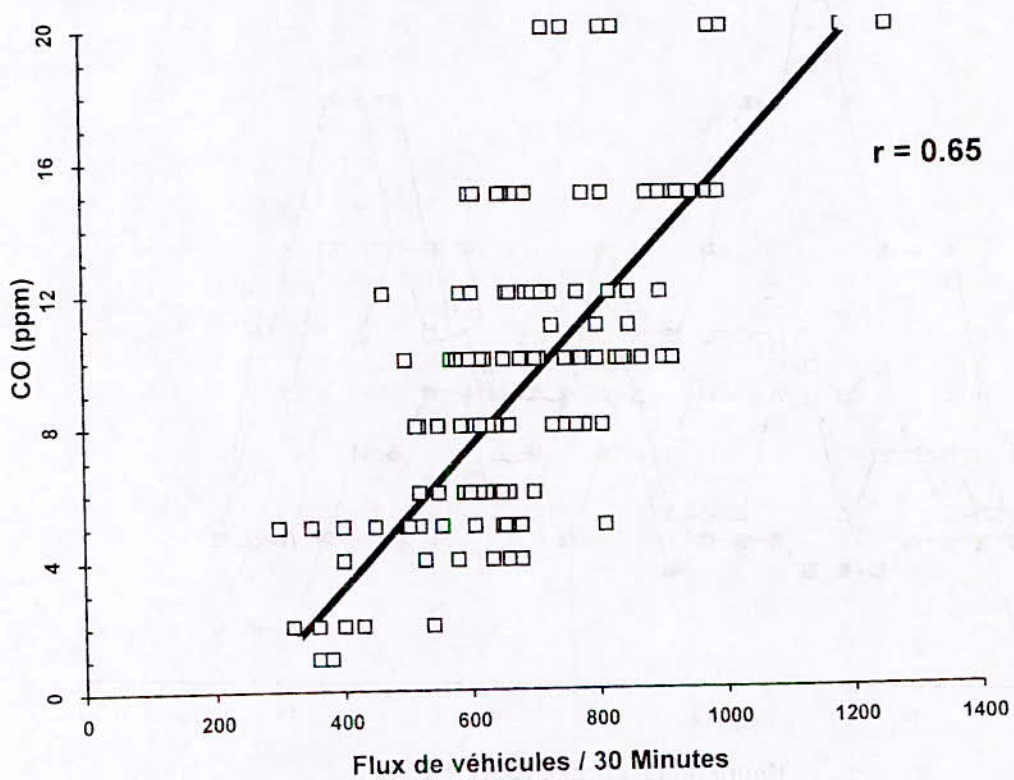


Figure 4: Corrélation trafic-pollution à Blida



Parallèlement à l'étude du CO dans les rues de Blida, nous avons effectué des mesures aléatoires dans le tunnel de la gare. En ce site l'intense trafic, les fréquentes congestions et les conditions atmosphériques très défavorables à la diffusion atmosphérique (faible dilution) sont à l'origine des fortes teneurs mesurées qui atteignent des maxima de 40 ppm.

Ainsi en milieu urbain, le monoxyde de carbone peut être qualifié de polluant des rues surtout les rues de type canyon et les axes fermés (tunnel).

Ce sont en général les seuls endroits où on peut le rencontrer à des teneurs élevées à hauteur d'homme.

Dans le cas de la ville de Blida, le vieillissement du parc roulant est responsable d'une partie de cette pollution. En effet et comme le montre la figure 5, le parc automobile de Blida compte environ 94 % de véhicules âgés de plus de 5 ans.

D'autres part, les faibles vitesses pratiquées en ville accentuent fortement les émissions en CO. On constate à partir de la figure 6 qui relie les émissions en CO à la vitesse [9], qu'en passant de 40 à 20 km/h, le taux d'émission de CO est

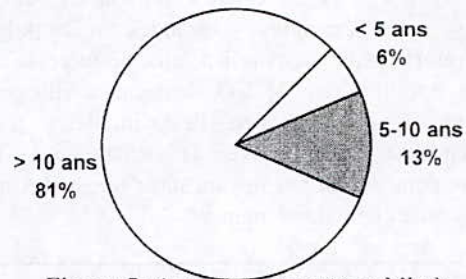


Figure 5: Age du parc automobile à Blida

multiplié par un facteur de deux. Ainsi les embouteillages provoqués par le mauvais réglage des feux tricolores, le non respect du code de la route de la part des automobilistes et des piétons, font que le régime de circulation soit très perturbé avec de fréquents décélérations, freinages, arrêts, démarrages et accélérations. Ces divers régimes transitoires augmentent, dans le cas des moteurs à essence, les émissions de CO d'environ 50 % [6].

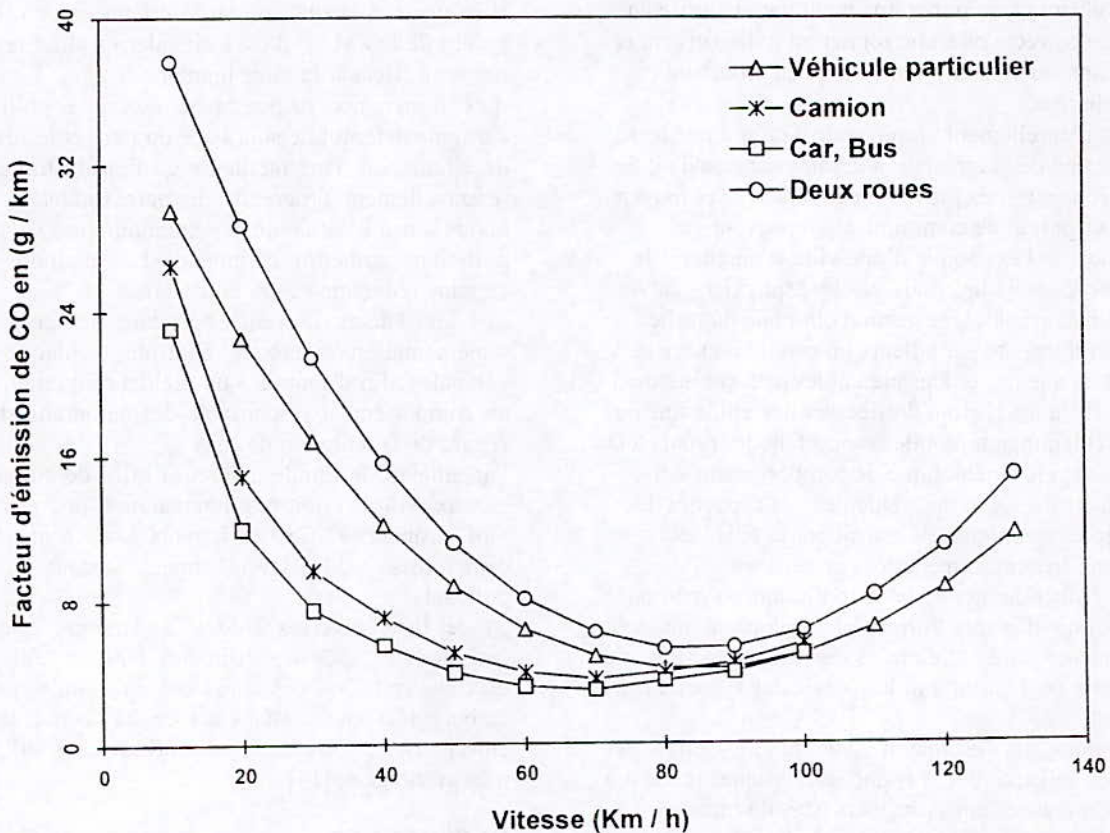


Figure 6: Facteurs d'émission de CO selon la vitesse moyenne des véhicules sans catalyseur [9]

Bien que les niveaux atteints lors de cette campagne de mesure restent conformes aux valeurs guides de l'O.M.S. (tableau 3), ils restent comparables à ceux relevés dans certaines grandes métropoles étrangères (tableau 4). Aussi à taux de circulation égal, la pollution par le CO dans cette ville est excessive et il y a lieu de s'inquiéter très sérieusement à l'avenir avec la croissance et le vieillissement du parc si des mesures adéquates ne sont pas prises dès maintenant.

unités	Minutes		Heures	
	Polluants	10 - 15	30	1
CO (ppm)	88.8	53	26.5	8.8
CO (mg/m <sup>3</sup> )	100	60	30	10

Tableau 3: Valeurs- guides de l'OMS [10]

Villes	Moyennes (ppm)	Années
Paris	2.77 - 11.1	1989
Londres	4.2 - 9.8	1985
Lagos	10 - 45	1993

Tableau 4: Niveaux de pollution dans quelques villes étrangères [11,12,13]

Toute solution pour réduire, éliminer ou contrôler ce polluant passe impérativement par une prise en charge correcte du trafic routier en milieu urbain et par conséquent du système de transport urbain et périphérique.

Il est naturellement utopique de penser à une forte restriction de la circulation urbaine sans qu'il ait des conséquences très graves sur la société. Les moyens de transport et de communication peuvent développer l'économie d'une ville et améliorer le confort des citoyens mais aussi « asphyxier » la vie en milieu urbain. Une gestion optimale du trafic routier nécessite par ailleurs un certain nombre de données que des études préalables peuvent mettre à jour. Il s'agira surtout d'effectuer une étude fine de la circulation automobile comportant des points tels que: le cycle cinématique, le comportement des conducteurs, l'état des véhicules, les capacités des contrôles techniques, le transit par la ville, les besoins en déplacement des citoyens, etc.

Une réduction nette de la pollution oxycarbonée ainsi que d'autres formes de pollution, ne peut cependant être atteinte sans l'introduction de système de dépollution: les pots catalytiques à trois voies.

Introduits sur le marché automobile depuis les années soixante-dix, ces pots catalytiques tendent à être généralisés dans plusieurs pays du monde.

En Europe occidentale (pays de la C.E.), il en est fait obligation d'équiper tout les véhicules construits à partir de 1993.

Cette situation crée ainsi pour l'Algérie de nouveaux problèmes de pollution. En effet et en

l'absence de carburant exempt de plomb qu'impose l'utilisation de ces catalyseurs, les véhicules importés récemment ou qui le seront à l'avenir seront à l'origine d'une plus forte pollution. L'utilisation de carburant sans plomb, sans la généralisation des catalyseurs, est elle aussi néfaste. Ce procédé réduirait la pollution par le plomb mais aussi accentuera la pollution par les composés aromatiques susceptibles d'être cancérogènes, qui en remplacement du plomb sont venus enrichir les carburants pour améliorer la compression dans les moteurs. La solution transitoire consisterait au moins à offrir du carburant exempt de plomb pour les véhicules qui sont déjà équipés de catalyseurs. L'adaptation des raffineries algériennes à la production d'essence sans plomb est techniquement simple et n'exige pas d'investissement colossaux. D'après un rapport de la banque mondiale, le coût qu'engendre une telle substitution s'élève à 0.02 US \$ par litre de carburant, soit environ 1 DA/l.

#### IV - CONCLUSION

La présente investigation a permis d'accéder à une première évaluation des niveaux de pollution par le monoxyde de carbone en milieu urbain à Blida. Les teneurs horaires moyennes enregistrées sont comprises entre 5 et 13 ppm.

Bien que ces teneurs soient inférieures aux valeurs guides de l'O.M.S., il est à signaler qu'elles ne sont pas sans effet sur la santé humaine.

Les principaux responsables de cette pollution d'origine automobile sont l'âge du parc et le régime de circulation. Une meilleure gestion du trafic, un renouvellement progressif du parc routier et une bonne sensibilisation de la population vis à vis de la pollution permettra certainement d'atteindre une certaine réduction de ces émissions.

Les législateurs doivent cependant penser à une réglementation stricte de contrôle technique des véhicules afin d'aboutir à un meilleur entretien et à un comportement responsable des automobilistes à l'égard de la pollution de l'air.

Par ailleurs, la timide amorce d'offre de carburant gazeux (G.P.L.) doit être poursuivie d'une manière plus prononcée. Ces carburants sont d'une part disponibles en Algérie mais surtout moins polluants.

A ce titre, diverses études ont montré que les émissions de CO des véhicules GPL ne s'élèvent qu'à environ 25% des émissions engendrées par le carburant essence. Même en ce qui concerne les émissions de CO<sub>2</sub> et d'hydrocarbures, le GPL est plus avantageux [14].

#### RÉFÉRENCES

1 - SERN A.C., Air pollution, Volume I, Academic Press, N.Y., 1976, pp 296

- 2 - BUTLER J.D., Air pollution Chemistry, Academic Press, N.Y., 1979, pp 275-276
- 3 - BRASSEUR G., Physique et chimie de l'atmosphère moyenne, Masson, Paris, 1982
- 4 - JOUMARD R., Pollution de l'air: le cas des transports, tomes 1 et 2, Ecole Nationale polytechnique d'Alger, séminaire INRETS - UNESCO, Alger 7-18 novembre 1992.
- 5 - CHOVIN P., Sur les bases physiopathologiques d'établissement d'une norme de qualité d'air ambiant pour le monoxyde de carbone, Pollution Atmosphérique, 1975, 67, pp 205 - 208
- 6 - JOUMARD R., Recherche-Transport-Sécurité, n° 32, 1991, p 71-80
- 7 - KERBACHI R., M. BOUGHEDAOU, N. KOUTAI, Etude de l'ozone troposphérique et de ses précurseurs, les oxydes d'azote, à Alger, Deuxième conférence Maghrébine de génie des procédés, Gabès et Gerba, Tunisie, 22 - 25 Avril 1996, Tome I, 2e partie, pp 639 - 642.
- 8 - KERBACHI R., M. BOUGHEDAOU, N. KOUTAI et T. KAKKI, La pollution par les oxydes d'azote et l'ozone à Alger, Poll. Atm., avril-juin 1998, pp 89 - 101
- 9 - O.F.P.E., Emissions polluantes du trafic routier privé de 1950 à 2000, Les Cahiers de l'Environnement, n°55, Berne, 1986, p. 13
- 10 - Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France, Allergie respiratoire, asthme, Environnement, Direction générale de la santé, Ministère délégué à la santé: Paris, juillet 1993.
- 11 - Laboratoire Central, préfecture de police de Paris, Etudes de pollution atmosphérique à Paris et dans les départements périphériques en 1989, Rapport n° 90/10.01/578/D. PA, Juillet 1990.
- 12 - Harisson R.M. et al., Urban Air Quality in the United kingdom, first report of the quality of urban air review group, Department of the environment, west yorkshire, UK january 1993.
- 13 - Baubach G. et al., Air pollution in a large tropical city with a high traffic density-results of measurements in Lagos, Nigeria, the Science of the Total Environment, Vol.169, 1995, pp25-31
- 14 - Hauger A., R. Joumard, Emissions de polluants du GPL, colloque ONU - CEE, Kiev, Ukraine, 23 - 27 septembre 1991

## SYNTHESE D'UN PRODUIT CERAMIQUE (CORDIERITE) A HAUTE STABILITE THERMIQUE A BASE DE BRIQUES REFRACTAIRES MAGNESIENNES USAGEES

CHAMLI, FERDJANLO et MERZOUG.A.

Institut de Génie des Procédés, Université de BLIDA BP 270 ALGERIE.

### ملخص:

تم اصطناع الكوردريت ذو الصيغة الكيميائية  $(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)$  باستعمال مواد أولية (الصلصال، الكاولينيت و الطالك). الألومين الاصطناعي و بقايا القرميد المغنيزي المقاوم للحرارة. النتائج المحصل عليها بالمقارنة مع المواد المستوردة من الخارج تترك أملا كبيرا بإمكانية اصطناع الكوردريت على نطاق صناعي محليا. وكذلك بيان خواص الكوردريت المصنعة محليا تعتبر مقبولة (الوزن النوعي، المقاومة الميكانيكية مع عامل التمدد المقاومة للصدمات الحرارية التي آخره). و من جهة أخرى فإن استخدام بقايا القرميد المغنيزي بدلا من الطالك يساهم في المحافظة على البيئة و يقلل من التكلفة الحالية.

### ABSTRACT

The synthesis of cordierite mineral  $(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)$  was carried out using local raw materials (kaolin, talc and technical alumina), and a waste magnesian refractory brick. The obtained results let catch sight of hope for fabrication of cordierite on industrial scale in view of substitution of imported ones. Synthesised product show technical properties such as specific weight, mechanical resistance, dilatation coefficient and thermal shock resistance. On the other hand the substitution of talc by waste magnesian brick in the synthesising mixture contribute to preserve the environment and to obtain a low expensive product.

### RESUME

La synthèse de la cordiérite  $(2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2)$  a été réalisée à base de matières premières locales (argile, kaolin, talc), d'alumine technique et de briques réfractaires magnésiennes usagées. Les résultats obtenus en comparaison avec ceux des produits importés laissent entrevoir de grands espoirs pour la synthèse de la cordiérite à l'échelle industrielle. Le produit synthétisé présente des propriétés techniques acceptables (poids spécifique, résistance mécanique, coefficient de dilatation, résistance aux chocs thermiques etc...). En outre, la substitution du talc par des briques réfractaires magnésiennes usagées dans le mélange à synthétisé contribue à la préservation de l'environnement et à l'obtention, d'un produit peu onéreux.

Mots clés: Céramique, cordiérite, chocs thermiques, dilatation.

## INTRODUCTION

Depuis leur mise en route, les entreprises de fabrication des matériaux céramiques importaient du matériel consommable d'enfournement et de défournement tels les supports d'empilage (cazettes) utilisés pour la cuisson des plinthes, des dalles de sol etc... Compte tenu du nombre de thermo-cycles d'utilisation (enfournement-défournement) élevé de ces supports d'empilage, le matériau le plus approprié techniquement et économiquement est la cordiérite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), produit réfractaire ayant une bonne résistance aux chocs thermiques et un faible coefficient de dilatation thermique [1,2]. La synthèse de ce matériau à base de matières premières locales (kaolin, talc), alumine technique et de briques réfractaires magnésiennes usagées reste très attractive. En effet, les résultats des essais obtenus au niveau laboratoire montrent non seulement qu'il est possible de fabriquer ces supports d'empilage (cazettes) à l'échelle industrielle tout en utilisant les équipements existants au niveau des entreprises locales, mais aussi, développer l'utilisation de ce matériau dans l'industrie de l'automobile (convertisseur catalytique) et permettre ainsi d'éviter non seulement des dépenses inutiles liées à l'importation des différents produits mais surtout préserver l'environnement avec le

recyclage des briques réfractaires magnésiennes usagées [3, 4].

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 1. Produits utilisés

La cordiérite en tant que matériau de construction et matière réfractaire, se trouve rarement à l'état naturel sous forme de gisement de métamorphisme de contact [3]. Pour la synthèse de la cordiérite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) à l'échelle industrielle, on utilise généralement des matières premières telles que les argiles, le kaolin et le talc. Dans la présente étude, pour la synthèse de ce produit à l'échelle laboratoire, nous avons utilisé dans une première étape le kaolin, le talc et l'alumine technique sous forme hydratée ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) et dans une deuxième étape, nous avons substitué le talc par des briques réfractaires magnésiennes usagées. Les caractéristiques techniques des différents produits sont données dans le tableau 1 et l'analyse minéralogique du kaolin par le spectre de la figure 1 et le tableau 2. Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (35.33%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.33%) en qualité de fondant, la proportion de kaolinite (70%) dans le kaolin ainsi que la teneur en MgO dans le talc sont acceptables pour la synthèse de la cordiérite. Les analyses chimiques des différents produits et la composition minéralogique du kaolin sont données respectivement dans les tableau 1 et 2.

Tableau 1: Analyses chimiques des différents produits utilisés

Composition chimique (%massique)	nature et origine des produits		
	Kaolin de Tamazert	Talc ENCV Magnhia	Briques réfractaires El-Achour
$\text{SiO}_2$	48.00	46.00	1.00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	35.33	12.40	2.80
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1.33	1.50	3.00
CaO	0.20	0.40	1.80
MgO	0.40	30.60	81.50
$\text{TiO}_2$	0.16	-	-
$\text{CrO}_3$	-	-	9.90
R2O	2.40	0.50	-
PF	12.18	8.60	-
Total	100.00	100.00	100.00

**Tableau 2: Composition minéralogique du kaolin**

Minéraux	Kaolinite	feldspath	muscovite	quartz
%	70	0	19,7	9,7

## 2. Technique d'élaboration

Le minéral théorique de la cordiérite ou indialite a une composition chimique de 13,7% en MgO, 34,9 % en  $Al_2O_3$ , 51 % en  $SiO_2$  et un poids spécifique de 2,6-2,8  $g/cm^3$  [4]. Les teneurs en  $Al_2O_3$  (35,33%),  $Fe_2O_3$  (1,33%) en qualité de fondant, la proportion de kaolinite (70%) dans le kaolin ainsi que la teneur en MgO dans le talc sont acceptables pour l'élaboration de la cordiérite [2].

### 2.1. Température et durée de cuisson

La cordiérite est synthétisée par la méthode en phase solide dans un four électrique de laboratoire. Elle se développe lors de la cuisson des pâtes céramiques à base d'argile (kaolin) et de talc. La température de cuisson se trouve dans la limite 1300 à 1360°C avec un palier de 45 à 60 minutes. Aux environs de 1450°C, la cordiérite ( $2MgO.2Al_2O_3$ .

$5SiO_2$ ) fond pour donner la mulite ( $3Al_2O_3.2SiO_2$ ) et le verre magnésien [1].

### 2.2. Préparation des échantillons

Le mélange pour l'élaboration de la cordiérite ( $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ ) est composé de deux produits, cru (30%) composé de kaolin, talc et alumine technique et cuit ou chamotte (70%) obtenu après cuisson du produit cru.

#### 2.2.1. Obtention de la chamotte

La chamotte a été obtenue à base de matières premières crues (talc, kaolin et alumine technique) dont les teneurs moyennes sont proches de celles utilisées pour la synthèse de la cordiérite. La composition chimique des produits (cru et cuit) est donnée par le tableau 3 et le schéma de préparation de la chamotte par la figure 1.

**Tableau 3: composition chimique (% massique) des produits cru et cuit.**

produit	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	TiO2	2O	PF	$\Sigma$ tot.
Cru	44,43	30,13	1,31	0,27	12,45	0,08	1,29	10,01	100
Cuit	49,37	33,37	1,45	0,30	13,83	0,09	1,43	-	100

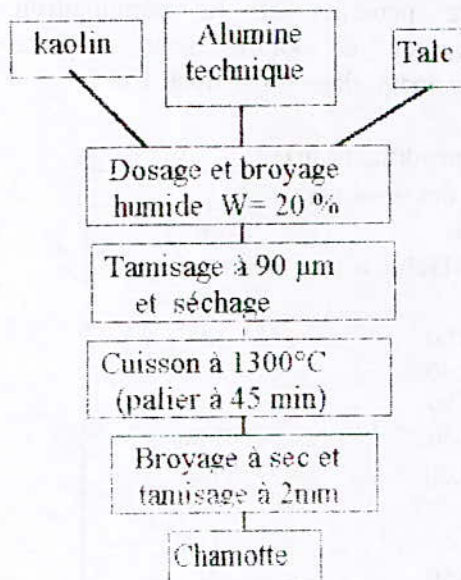


Figure 1: préparation de la chamotte

#### 2.2.2. Préparation de la cordiérite à base de talc

Utilisée à 70% en masse dans le mélange avec 30% de produit cru, la chamotte a pour but non seulement de diminuer le retrait du produit, mais surtout faciliter le processus de séchage et de cuisson [6]. Le schéma de préparation est donné par la figure 2.

#### 2.2.3. Elaboration de la cordiérite à base de briques réfractaires usagées.

Le mode de préparation du mélange est semblable à celui de l'élaboration de la cordiérite à base de talc. La cuisson a été effectuée à une température de 1340°C. Les compositions des produits cru et cuit sont données dans le tableau 4.

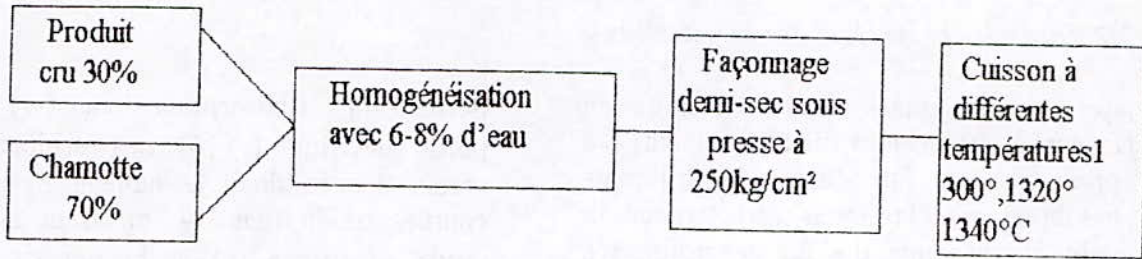


Figure 2: Préparation de la cordiérite à base de talc.

Tableau 4: Composition chimique du mélange à base de réfractaires usagées

Produit	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	ΣR <sub>2</sub> O	PF	Σtotal
Cru	31,60	31,60	1,55	0,42	11,73	2,03	1,31	10,32	100
cuit	45,52	35,65	1,73	0,47	13,10	2,26	1,46	/	100

### 3. Méthodes d'étude utilisées

#### 3.1. Analyse minéralogique

L'analyse minéralogique du kaolin et de la chamotte (cordiérite) a été réalisée avec un diffractomètre à rayons X (Philips PW 1840) monté sur un générateur (PW 1729) utilisant des radiations d'une

anticathode de Cu  $\alpha$  [7]. L'interprétation du spectre de diffraction des rayons X de la figure 3 confirme la synthèse de la chamotte (cordiérite ou indialite).

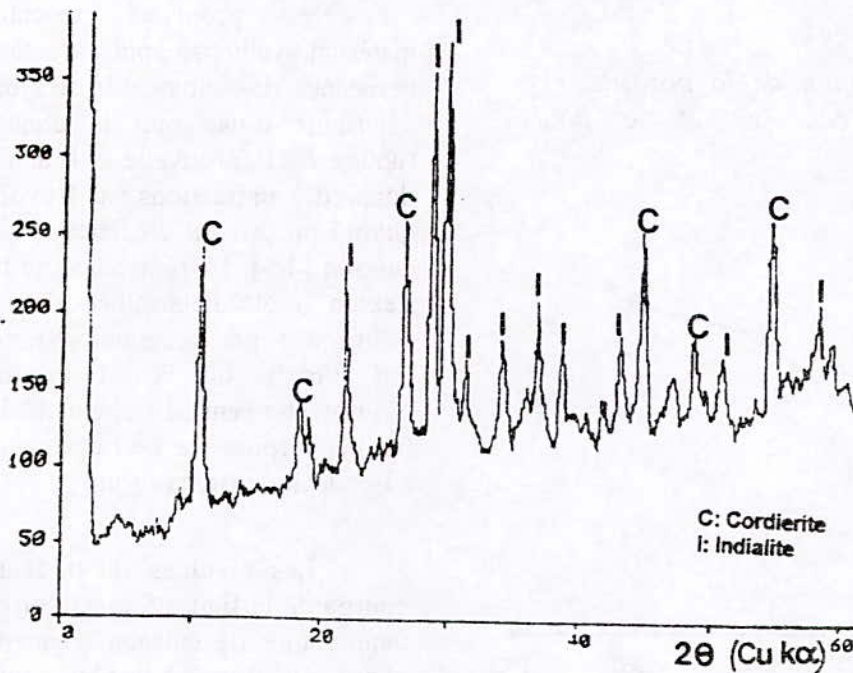


Figure 3: Spectre de diffraction aux rayons X de la chamotte (cordiérite)

### 3.2 Etude des propriétés des éprouvettes

Après les différentes phases d'élaboration (façonnage, cuisson et refroidissement) les éprouvettes ont fait l'objet de différents tests et essais classiques caractérisant la qualité des produits, il s'agit des propriétés physiques, mécaniques et thermiques.

#### 3.2.1. Propriétés physiques.

Les différentes propriétés physiques du produit sont définies comme étant la

porosité ( $\chi$ ), l'absorption d'eau ( $w$ ) et le poids spécifique ( $\gamma$ ) [6]. Les résultats des essais donnés dans le tableau 5 et les courbes de la figure 4, montrent que le poids spécifique ( $\gamma$ ) et la porosité ( $\chi$ ) caractérisent le développement de la phase vitreuse et la diminution des pores dans le produit avec l'augmentation de la température de cuisson.

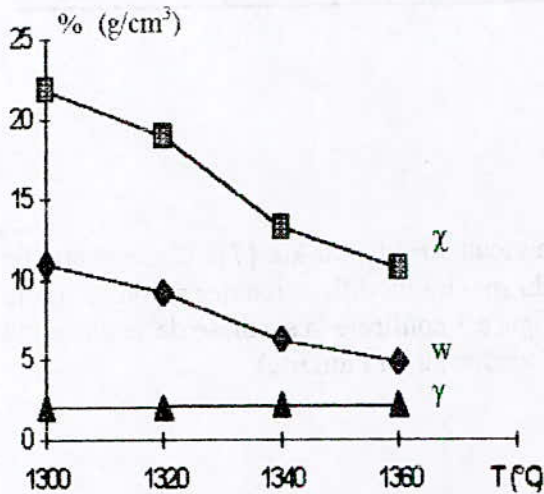


Figure 4: Variation de la porosité ( $\chi$ ), d'absorption d'eau ( $w$ ) et le poids spécifique ( $\gamma$ ).

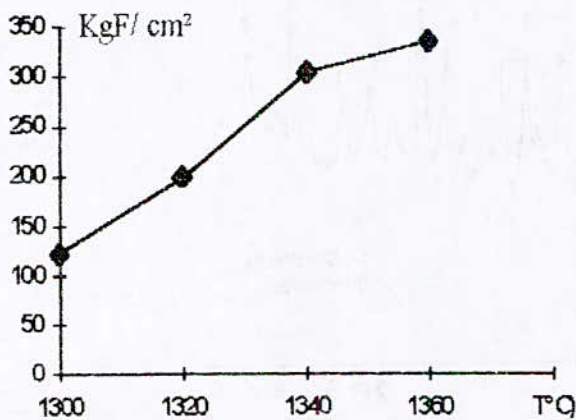


Figure 5: Variation de la résistance à la rupture en fonction de la température de cuisson.

Tableau 5: Résultats des propriétés physiques

Température de cuisson (°C)	W (%)	χ (%)	γ (g/cm³)
1300	10,94	21,86	2,01
1320	9,26	18,97	2,05
1340	6,21	13,24	2,12
1360	4,87	10,76	2,16

#### 3.2.2. Propriétés mécaniques

les propriétés mécaniques du matériau synthétisé sont caractérisés par la résistance de rupture à la flexion ( $R_{FL}$ ) qui détermine d'une part la contrainte à la rupture de l'éprouvette et d'autre part nous donne des indications sur l'évolution de la qualité du produit en fonction du degré de cuisson [4,6]. La résistance de rupture à la flexion a été déterminée par la formule déterminée par la formule  $R_{FL} = 3.F.L / 2b.e^2$  (kg F/cm²), où  $F$  est la longueur de l'éprouvette (cm),  $l$  largeur de l'éprouvette (cm) et  $e$  épaisseur de l'éprouvette mesurée à l'endroit de rupture (cm).

Les résultats du tableau 6 et de courbe de la figure 5 montrent que plus la température de cuisson augmente plus la phase cristalline et la phase vitreuse sont bien soudées entre elles, d'où la diminution de la porosité et le produit devient plus dense ce qui augmente la résistance mécanique.



**Tableau 6: Variation de la résistance à la rupture en fonction de la température de cuisson**

T (°C) cuisson	1300	1320	1340	1360
R <sub>FL</sub> (kgF/cm <sup>2</sup> )	123,7	200,17	305,17	335,2

**3.2.3. Essais thermiques**

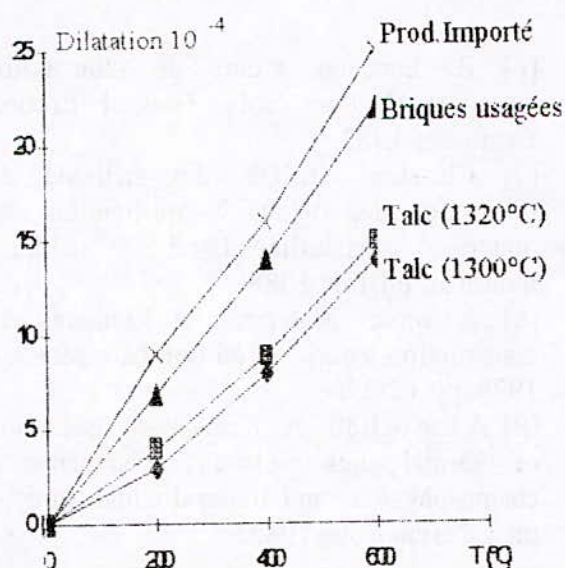
Les essais thermiques caractérisant les produits synthétisés ont été réalisés sur des éprouvettes cuites à différentes températures, se résumant à des tests de dilatométrie et de chocs thermiques [1,6,8].

**3.2.3.1. Essais de dilatométrie**

Les essais de dilatométrie ont été réalisés avec un dilatomètre CHEVENARD DM 15 (dilatation non différentielle) avec une vitesse de montée en température de 300°C/heure. Les essais de dilatométrie sont évalués par le coefficient ( $\alpha$ ) qui caractérise les tensions provoquées par les constituants du produit. Les résultats du tableau 7 et de la figure 6, montrent que le coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) augmente avec la température de cuisson.

**Tableau 7: Résultats des essais de dilatométrie**

T(°C) de l'essai	cuisson à 1300°C produit à base de talc	cuisson à 1320°C produit à base de talc	cuisson à 1340°C produit à base de briques usagées	Produit importé
200	$\alpha=1,66.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $2,988.10^{-4}$	$\alpha=2,22.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $3,996.10^{-4}$	$\alpha=3,860.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $6,948.10^{-4}$	$\alpha=5,0.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $9,0.10^{-4}$
400	$\alpha=2,10.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $7,980.10^{-4}$	$\alpha=2,36.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $8,966.10^{-4}$	$\alpha=3,68.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $13,984.10^{-4}$	$\alpha=4,21.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $15,998.10^{-4}$
600	$\alpha=2,41.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $13,978.10^{-4}$	$\alpha=2,580.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $14,964.10^{-4}$	$\alpha=3,79.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $21,982.10^{-4}$	$\alpha=4,31.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ Dilat.= $24,998.10^{-4}$

**Figure 6: Variation de la dilatation en fonction de la température d'essai****3.2.3.2. Essais de résistance aux chocs thermiques.**

La résistance aux chocs thermiques ou encore stabilité thermique est caractérisée par le pouvoir d'un produit de résister à un certain nombre de cycles de variations calorifiques brusques sans se dégrader [8, 9]. La méthode consiste à chauffer l'éprouvette à une température de 950°C, puis la tremper dans l'eau froide (thermo-cycle). L'essai est répété autant de fois jusqu'à la fissuration de l'éprouvette. L'interprétation des résultats donnés dans le tableau 8, montrent la variation de la stabilité thermique en fonction de la température de cuisson, et confirment la bonne qualité des produits synthétisés en comparaison avec les normes.

**Tableau 8: Résultats des essais aux chocs thermiques**

Température de cuisson (°C)	Nombre de thermo-cycles des produits synthétisés	Nombre de thermo-cycles selon les normes	Qualité du produit selon les normes
1300	> 18	1-3	mauvaise
1320	> 16	4-8	moyenne
1340	< 12	9-20	bonne
1360	< 6	> 20	excellente

## CONCLUSION

L'interprétation des résultats obtenus, et en particuliers ceux des propriétés thermiques des éprouvettes préparées à base de talc, montre que le produit a une bonne stabilité thermique (nombre de thermo-cycles) pour des températures comprises entre 1300 et 1340°C. Le talc étant une matière première rare, sa substitution par des briques magnésiennes usagées est très attractive, surtout que le produit obtenu laisse entrevoir de grands espoirs pour le

recyclage des réfractaires rejetés par les entreprises nationales. Cette technique d'utilisation de matières premières locales, voire même l'utilisation des briques magnésiennes usagées permet non seulement l'obtention de la cordiérite à bas prix, d'éviter des dépenses inutiles liées à l'importation des cazettes d'enfournement, mais surtout préserver l'environnement avec le recyclage des déchets de briques réfractaires.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.Jourdain. La technologie des produits céramiques réfractaires. Editeur Guttier Villards. Paris 1966.
- [2] I. M. Lachman, R. D. Bagley et R. M. Lewis. Journal Ame.Ceram. Bull. 60 (1961).
- [3] Shigetaka Wada, Ceramic Application for automotive components. Advanced Ceramics pp 227-239. Edited by Shinroku Saito. Oxford Science Publications 1988.
- [4] James.S. Reed 1988. Introduction to the principales of ceramic processing pp 3-15.
- [5] Smirnov V. Géologie des minéraux utiles. Edition Mir Moscou 1988,pp 511-527.
- [6] R. Lanchon. Cours de laboratoire Granulats, Bétons, Sols. Tome 1 Edition Desforges 1983.
- [7] Christian SIMON. La méthode de diffraction des rayons X-Application aux poudres cristallines,I.N.E.S Chimie Industrielle Blida 1988.
- [8] A.Komar. Matériaux et Eléments de construction troisième édition Mir Moscou 1978 .pp 15-29.
- [9] A.Ravaglioli, A. Krajewsky. Behavior of thermal shok resistant refractories, a chemo-physical and mineralogical study. Inter.Ceram Cong.1985.

**THESAURIA - 1997 -**

- T. D. E. - G. C.- D - NACER Abdelaziz (21-12-95)  
« Développement d'un modèle de diffusion et de réaction à l'état solide »  
D.T. : RECHAK Said, Professeur ENP.
- T. D. E. - G. C.- D - DERRICHE Ratiba née AMARI (20-12-97)  
« Techniques d'extraction des essences de bois de cèdre de l'Atlas algérien -  
Etude cinétique »  
D. T. : BELABBES Ramdane, Professeur ENP.
- T. M. - G. C.- D - SATOR Salim (11-06-97)  
« Elaboration d'équations d'état et applications à l'étude de pétroles bruts algérien »  
D. T. : C. E. CHITOUR, Professeur ENP.
- T. M. - G. C.- D - MELOUANI Benyoucef (25-06-97)  
« Etude cinétique de la dégradation thermique du PVC chargé de perchlorate  
d'ammonium »  
D.T. :
- T. M. - G. C.- D - RAHIM Abdelmadjid (13-12-97)  
« Contribution à l'étude du film tombant dans les réacteurs à parois lisses »  
D. T. : C. E. CHITOUR, Professeur ENP.
- T. M. - G. C.- D - SKANDER Nachida (11-06-97)  
« Contribution à la détermination des propriétés physiques des mélanges d'hydrocarbures  
et des fractions pétrolières par des méthodes de contributions de groupes »  
D. T. : C. E. CHITOUR, Professeur ENP.
- T. M. - G. E.- D - MOKRANE Hind (8-11-97)  
« Valorisation de l'hémoglobine bovine par hydrolyse enzymatique »  
D. T. : N. MAMERI, M. C. ENP.
- T. M. - G. E.- D - BOUTRIA Samira (15-10-97)  
« Etude de la biodégradabilité d'un tensio-actif anionique commerciale : Alkylbenzène  
sulfonates de sodium linéaires (LAS) »  
D. T. : R. KERBACHI, Professeur ENP.
- T. M. - G. E.- D - BOUDRIES Nadia (8-11-97)  
« Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycellienne »  
D. T. : N. MAMERI, M. C. ENP et D. MAMERI, C. C. ENP.
- T. M. - G. D.- D - CHAABOUB Abdelaziz (23-7-97)  
« Optimisation de l'extraction par entraînement à la vapeur d'eau des Huiles essentielles  
d'eucalyptus et de rosmarins officinalis L. »  
D. T. : S. CHARCHARI, Dr.es. Sc. ENP
- T. M. - G. E.- D - MAZIGHI Ahmed (10-12-97)  
« Défluoruration des eaux par osmose inverse et électrodialyse »  
D. T. : N. MAMERI, M. C. ENP.

# RECOMMENDATION TO AUTHORS

The Algerian journal of Technology (AJOT) magazine publishes original articles of researches fitting scientific and technologic dimension. Theory, design, applications and development are greatly taken in to account by type subjects dealt with by the issues A, B, C, and for the contribution, they appear as following:

1. By articles presenting a meaningful and significant supply in research, development in application of concepts (Less than 20 pages)
2. By technical notes and short correspondences commenting or correcting type earlier published articles (Not more than 10 pages)
3. By syntheses or monographs (Less than 20 pages)
4. By reports of conferences colloquy, symposium and seminars, gathered in a special issue of The AJOT

The submission of a manuscript means that that it has already been protected by a copyright, and not published, or submitted or accepted for publication elsewhere.

The manuscripts must be written preferably in English. The AJOT does not accept the manuscripts written in Arabic or French unless they exceed 50 % of their global content as competition regarded.

The whole manuscripts must be concise at great extent. The editor has the right to refuse the articles which exceed the needed number of pages. In case of acceptance the overstepping will be invoiced on the authors.

## A. SUBMISSION PROCEDURE OF MANUSCRIPT

1. All Manuscripts Should be submitted in 5 complete copies, one of item must be original. This is to facilitate the work for the reading-committee.
  2. The authors whom their articles are accepted, if not done before, have to give a short biography (Less than 100 words) and two photographs of passport.
  3. The manuscripts will be transmitted within 2 copies of the application for publication letter.
- The address must be shown on the latter and if possible the phone-number and / or telex / fax, etc. The director is to be informed about any change or alteration in due time.

## B-COPYRIGHT

By its rule of procedure, the AJOT adjudges 50% of its authors' rights to compensate the supply of editors. So the application letter must include the signed convention of authors' on this procedure.

## C. PRESENTATION OF THE MANUSCRIPT

1. The manuscripts must be typewriter in double columns, on white paper of A4(21.29.1cm) and on one side only, with a 3 cm margin on both side, the magazine is off-printed recto-verso, the characters font are times-roman, the title in 14 pts, the authors' names and address in 12 pts and the text in 10 pts

2. What should be written on the first page

- The title of the article (without symbols) well condensed
- Authors names (in limited number, avoid articles of more than three authors) which should be preceded by their names initials. A slash must mark the name of the authors who will be communicated of any correspondence related to the article
- The names and addresses of concerned laboratories
- The key words according to norms admitted by the information bank.
- the summaries in three languages: Arabic, English, and French, in this order - 300 words in maximum for the original articles or synthesis 75 words for technical notes and correspondences.

These summaries should not contain equations, references, or notes of acknowledgments

- The articles which are exclusively written in English should contain abstracts in Arabic and French

3. An introduction that indicate the state of the subject and the contribution of the article will be supplied

4. Indicate, eventually, the advantages, limitations and possible applications at the conclusion.

5. The references should be numbered between brackets [ ]. They must, also, be placed at the end of the article. The references should precise in order the following

- The names of all the authors preceded by their last names initials.
  - The title at the article.
  - The abbreviation of the magazine's title. If it is a book give the editor's name.
  - the numbers of inclusive pages (or Chapter) after the volume indication, the month and the year.
6. The equations must be numbered in the text in Arabic numbers (between parentheses). Avoid using simultaneous indexes.
7. The references in the text should appear numbered, put between brackets and placed after the name of one or two authors.
8. The list of references should be printed in double spaces at the end of text, in the order they given in the text.
9. The nomenclature and the abbreviations must be represented in a glossary at the end of a text and after the list of references.
10. The International System (I.S) has to be used even if a particular practice needs the use of an other system of units. The equivalence in the International System must appear in brackets.
11. The impression of the black color must be well contrasted (laser impression for example). Avoid computer printers that gives a difficult impression to reproduce.
12. The chosen characters of Times New Roman type must be neither too narrow nor too spindly. The letters and signs must have at least 2 mm of height. Avoid too much bold characters and symbols.
13. As for the titles of paragraphs, use capital letters or bold characters, but not underlined, the titles of alineas must be underlined.
14. All the titles of paragraph or alineas start too the left margin of the page.
15. The width of columns must be 70 mm. The spacing between columns must be 10 mm. The text should be written in Times New Roman 10 pt.

## D. CURVES, TABLES AND PHOTOS

1. The authors are asked to submit professional illustration of high quality. The JOT has not the means to do it.
2. The original drawings should be done with black Chinese ink on white tracing paper. The figures scale must be 7 x 7 cm. It is not possible to insert the figures, tables and photos in the columns. The needed size is limited to 13 x 21 cm. The printing on photograph paper of the illustrations is also possible.
3. The whole subscriptions must be large enough to be legible after the printing.
4. The figures should not be overloaded by legends and text. Give only what is necessary.
5. The figures and tables (charts) must be presented in the text in the desired positions.
6. The numbering of figures and photographs is the same. The tables are numbered apart.
7. All figures and tables must have a title, their numbering should be dealt with in the increasing order.

## E. PRINTING ASIDE

whenever possible, 30 copies without covers would be printed and given to the authors. In this case the corresponding costs will be paid off immediately after the acceptance of the manuscript according to the estimate of the printer.

## F. MAILING OF ARTICLES

The articles and manuscripts conforms to the above recommendation (notes) should be sent to:

Mr. le Directeur de la rédaction de la revue AJOT  
Ecole Nationale Polytechnique  
B.P. No. 182, Hassan Badi El-Harrach, 16200 Alger, Algérie.  
Tel : 52.59.29 - 52.53.01/03  
Télex : 64.147 ENP/DZ  
FAX : (213) 2.52.29.73.

## SOMMAIRE

### D - 1 - Génie Chimique

	Pages
<b>1° R. Derriche , E.H. Benyoussef , N. Benyahia , R. Belabbes</b> Extraction à l'hexane de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien, Essais par planification factorielle des expériences.	2
<b>2° B. Bounab , B. Mekkas, O. Kitous , C. E. Chitour</b> Etude de la pollution de l'eau de mer du port d'Alger, contaminée par les hydrocarbures.	10
<b>3° M. Mana , A. Mefti , C.E.Chitour.</b> « Craquage catalytique d'hydrocarbures purs et de coupe pétrolière sur catalyseur à base de bentonite ».	19
<b>4° A. Rahim, T. Ahmed Zaid , C.E. Chitour.</b> « Hydrodynamique du film tombant dans les réacteurs à paroi lisse et à paroi ondulée. »	29
<b>5° E.H. Benyoussef, N. Beddek, B. Rouissi , R. Belabbes.</b> « Influence de la macération préalable dans l'eau des graines de coriandre sur rendement en huile essentielle obtenue par entraînement à la vapeur d'eau. »	36
<b>6° N.Ichallamene , N. Irmal, F.Souahi, C.E Chitour.</b> « Etude des propriétés physiques d'un nouveau pétrole algérien ( le RAIK), Calcul des propriétés physiques par corrélations. »	40

### D - 2 - Génie de l'Environnement

<b>1°- S. Boutria , A. Ammamria et R. Kerbachi</b> « Etude de la biodégradabilité d'un tensio-actif anionique commercial Alkybenzene sulfonates de sodium linéaires (LAS) »	52
<b>2° - R.Kerbachi , M. Boughedaoui</b> « La pollution oxycarbonée en milieu urbain . Cas de la ville de Blida »	63
<b>3° - Chami.T , Ferdjani.O et Merzoug .A</b> « Synthèse d'un produit céramique ( cordiérite ) à haute stabilité thermique à base de briques réfractaires magnésiennes usagées.	72

Thésauria - 1997

79