

### II.1 Introduction

L'objet de ce chapitre entre dans le cadre global de la lutte contre la pollution causée par les effluents spécifiques chargés en phosphates présents dans les eaux résiduaires industrielles rejetés dans le littoral de la région d'Annaba. En effet, les effluents industriels de fabrication d'engrais phosphatés du complexe FERTIAL sont l'une des sources responsables de pollutions chimiques. Le minerai principal pour la fabrication des engrais est le phosphate calcique naturel (fluorapatite phosphocalcique :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  plus ou moins carbonatée) d'une teneur moyenne de 30 à 40 % en  $\text{P}_2\text{O}_5$  provenant des gisements de Bled El Hadba de Djebel Onk à Bir El Ater-Tebessa.

Ce chapitre se limite à l'étude des propriétés des phosphates et particulièrement les orthophosphates et leurs interactions avec le milieu naturel ainsi que les procédés adoptés pour leurs récupérations. Nous étalerons notre travail sur l'examen de l'impact des rejets des eaux résiduaires industrielles du complexe à travers une approche physico-chimique. La physico-chimie indique les causes de la perturbation relevée au moment des prélèvements. Ces derniers sont souvent ponctuels dans le temps et peuvent donc être faits avant ou après un rejet. En plus, la physico-chimie ne permet pas d'en prédire les effets et se révèle toujours incomplète au vu du nombre de polluants présents dans les rejets. Toutefois, on se propose de caractériser les ERI afin de recommander en amont un traitement adéquat permettant leurs réutilisations, réduisant ainsi les nuisances que subit le milieu récepteur et de remédier aussi à la perte de cette source hydrique en matières valorisables.

### II.2 Origine et effets de l'impact environnemental d'un apport excessif des phosphates dans le milieu naturel.

Le phosphore est l'un des éléments strictement indispensables aux organismes vivants et intervient dans la majorité des grands cycles biochimique. En effet, il est indispensable pour le fonctionnement des muscles, des nerfs, et entre dans la composition des os, des dents, et même dans notre matériel génétique (ADN et ARN). Il fait partie intégrante des membranes cellulaires, et joue un rôle important dans notre apport en énergie. Pour les plantes, il est impliqué dans la photosynthèse et c'est l'un des composants essentiel de la paroi des cellules végétales, ce qui explique que l'on ait recours à la fertilisation minérale.

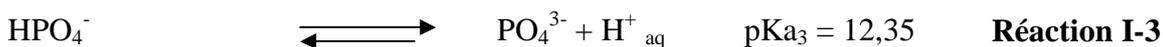
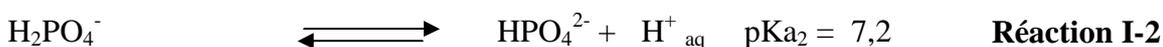
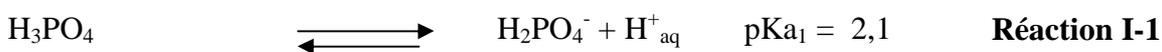
Pour ce qui est des phosphates, ils entrent dans la fabrication d'une grande variété de produits, allant de ceux pharmaceutiques/médicaux (ciments dentaires...) aux engrais, en passant par les

## Chapitre II

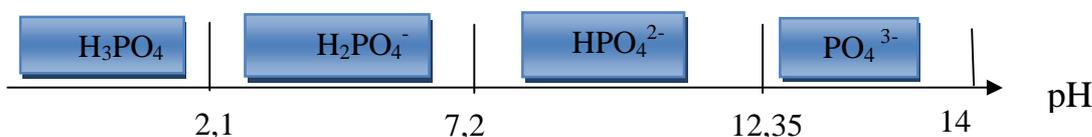
produits alimentaires (boissons gazeuses, aliments pour animaux domestiques, levures...) et les détergents, même si à présent les normes exigent le remplacement du phosphate, qui engendre une pollution difficile à traiter.

Dans les eaux, le phosphore se trouve principalement sous forme d'orthophosphates ( $H_xPO_4^{x-3}$ ), de polyphosphates (polymères d'acide phosphorique) et de formes organiques du phosphore dérivées du vivant. La forme orthophosphates est la principale, en raison de l'hydrolyse des deux autres (Henze) [93].

En fonction du pH, les orthophosphates peuvent se trouver dans trois états de protonation :  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$ , impliqués dans les équilibres acido-basiques suivants:



Les valeurs des pKa sont issues du Handbook of Analytical Instruments [94]. Le diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en milieu aqueux est représenté sur la Figure II-1. Etant donné les valeurs de pH classiquement rencontrées dans le cas des eaux naturelles, les formes principales d'orthophosphates sont  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ . Ces ions ne sont pas tous libres, et sont souvent liés à des cations monovalents, divalents ou trivalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ..).



**Figure II-1 : Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en fonction du pH en solutions aqueuses.**

L'origine des phosphates dans les eaux naturelles est déduite de la connaissance des sources de phosphore naturel et de son utilisation. Le phosphore provient du métabolisme humain (un homme excrète entre 1 et 2 grammes de P par jour). Il s'agit de l'apport principal en phosphore dans les cours d'eau (Deronzier et Choubert) [95] ; des produits lessiviels et de nettoyage (1 à 2 grammes de P par jour et par habitation) ; des rejets industriels (les effluents

d'industries agro-alimentaires, d'abattoirs, de laveries industrielles, d'industries de traitement de surface et d'industries chimiques spécialisées). Ils véhiculent une quantité de composés phosphorés à peu près équivalente à celle des eaux usées domestiques, pour des régions relativement urbanisées ; les rejets agricoles ou d'origine naturelle sont retenus dans les sols et ne se retrouvent pas dans les eaux naturelles de surfaces. Les eaux de surface peuvent éventuellement en contenir en raison de l'érosion et du ruissellement entraînant des particules de sol dans les cours d'eau.

Les phosphates ne présentent pas que des avantages et n'ont pas un effet toxique direct sur la flore et la faune mais participent (associés aux nitrates) à l'eutrophisation qui constitue l'augmentation de la densité de la population d'algues dans un milieu aquatique aqueux. En effet, la présence des phosphates dans les cours d'eau et les lacs provoque la prolifération anarchique d'algues et une surconsommation de l'oxygène dissous dans l'eau. Celui-ci est alors moins disponible pour les autres espèces vivantes, et notamment pour les poissons. Elles prolifèrent jusqu'à ce qu'elles absorbent la totalité de l'oxygène et des nutriments dissous dans l'eau, entraînant la mort de tous les organismes vivants, et ce phénomène se manifeste, par exemple, de façon indirecte dans les eaux marines du littoral, au travers de la consommation de fruits de mer, qui peuvent devenir toxiques pour l'Homme.

Le rôle du phosphore dans l'eutrophisation des rivières se comprend aisément si on a en mémoire le mécanisme de la photosynthèse. Il s'agit d'un processus au cours duquel les plantes vertes et les algues sont capables d'effectuer la photosynthèse ou le dioxyde de carbone et l'eau sont transformés en matière organique grâce à l'énergie de la lumière et ce en présence d'azote et de phosphore et de quelques autres éléments traces.

### **II.3 Traitements d'élimination des phosphates.**

La littérature disponible sur le traitement de phosphates des eaux résiduaires urbaines et industrielles chargées en phosphates met en examen les performances et l'efficacité des procédés d'élimination afin de satisfaire aux strictes exigences réglementaires. Les deux grandes voies de traitements d'élimination les plus couramment utilisés sont: la déphosphatation physico-chimique et la déphosphatation biologique.

### II.3.1 La déphosphatation physico-chimique

#### II.3.1.1 Procédés classiques: Précipitation / décantation et/ou coagulation-floculation / filtration

Les traitements physico-chimiques mettent en œuvre des traitements physiques et/ou chimiques. Parmi les traitements physiques courants citons: la décantation, la flottation et la filtration (Boeglin) [96]. L'élimination des composés phosphorés par traitement chimique comprend des opérations de précipitation et/ou coagulation-floculation. La déphosphatation physico-chimique est la voie d'élimination des phosphates la plus pratiquée. La précipitation consiste à ajouter un réactif dans la solution phosphorée pour faire précipiter un sel de phosphore très insoluble qui est ensuite séparé de la phase liquide par filtration ou décantation. Le principe de cette technique repose sur les propriétés physico-chimiques, notamment la solubilité, des espèces chimiques sous lesquelles les phosphates peuvent être combinés. En effet, l'élimination physico-chimique de phosphates est réalisée au moyen de réactifs qui donnent naissance à des précipités ou des complexes insolubles intégrant des formes phosphorées qui sont ensuite séparés de la phase liquide par filtration ou décantation., La méthode de coagulation-floculation consiste en la coagulation et la floculation des colloïdes (Sigg et al) [95][97]. Les particules en suspension très fines ne décantent pas, il s'agit des colloïdes. L'ajout d'un agent coagulant provoque l'agglomération des colloïdes en détruisant les forces physiques et électriques qui gardent ces particules normalement séparées les unes des autres. La coagulation est ensuite suivie de la floculation qui est une agglomération des particules en plus grosses unités. Les agents chimiques servant de coagulant sont principalement des cations métalliques. Dans le cas d'enlèvement de phosphore, deux agents sont souvent cités: le sulfate d'aluminium et le chlorure ferrique celui-ci étant largement plus utilisé pour son faible coût ( $\text{FeCl}_3$ ) (Sigg et al)[97]. Cependant, la possibilité de récupérer le phosphore sous une forme valorisable suscite depuis quelques années la recherche de nouvelles voies d'élimination. Les voies de recherche les plus développées sont actuellement la précipitation du phosphore sous forme de phosphate de calcium (notamment l'hydroxyapatite) ou de phosphate d'ammonium et magnésium (struvite).

Les quantités de réactifs dépendent de la concentration en phosphate de l'effluent mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu (pH, alcalinité, espèces organiques dissoutes, etc.). Des ratios molaires Fe/P compris entre 1 à 7,5 ont été décrits comme optimum. Pour un

rapport molaire donné, le rendement d'élimination du phosphore sera d'autant plus élevé que la concentration initiale est importante (Deronzier et Choubert)[95]. La quantité de fer nécessaire à précipiter le phosphore est supérieure à la quantité d'aluminium. Les recommandations font état d'un rapport molaire Al/P de 2 et Fe/P de 3 pour obtenir un abattement de 95%. Le même abattement est obtenu avec un rapport Al/P de 2,3 dans les travaux de Deronzier et Choubert.

Le rendement de déphosphatation grâce aux sels de fer ou d'aluminium est d'autant plus élevé (entre 75 et 95%) que les eaux usées sont chargées en phosphore. Les atouts majeurs de la déphosphatation physico-chimique sont un rendement d'élimination du phosphore élevé et une mise en oeuvre aisée (Driver,)[98]. Cependant, elle se caractérise par un coût de fonctionnement non négligeable (les réactifs employés sont introduits en excès) et une production de boues importante. Outre ces opérations, on peut utiliser également l'adsorption sur un support solide (alumine, charbon actif, etc.) pour l'élimination spécifique de certains polluants comme par exemple, l'adsorption des anions, des cations et des matières organiques peu ou pas biodégradables.

### II.3.1.2 L'adsorption

L'adsorption des phosphates s'effectue selon deux processus majeurs: l'adsorption physique et l'adsorption chimique. En adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant s'effectue soit par des forces de Van der Waals soit par des forces dues aux interactions électrostatiques pour les adsorbants ayant une structure ionique. Dans ce cas, l'adsorption se fait par échange ionique où un ion de la solution déplace un autre ion de même signe se trouvant à la surface du solide. L'adsorption physique est un phénomène thermodynamiquement réversible où la régénération du matériau adsorbant et la valorisation de l'adsorbat sont possibles. À titre d'exemple, Ruixia et al.[99] en utilisant des fibres commerciales à base de polyacrylonitrile comme résine échangeuse d'anions pour adsorber le phosphore et en raison de la nature physique de l'adsorption ont pu désorber le phosphore à 100 % avec une solution de NaOH 0.5 M. Pareillement, Deliyanni et al.[100] en utilisant des akaganéites nanocristallins pour adsorber le phosphore et avec une solution de NaOH de pH 12 ont pu, à leur tour, désorber le phosphore à 100 %.

L'adsorption chimique se produit par une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbat. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Das et ses collègues [101], en utilisant des hydroxydes pour adsorber le phosphore, ont trouvé que le maximum de désorption ne dépassait pas 80 %. Dans le même contexte, Biswas et ses collègues [102] en utilisant des adsorbants naturels à base des déchets d'orange pour adsorber le phosphore n'ont pas réussi à désorber le phosphore et ont proposé d'utiliser l'adsorbant chargé en phosphore comme fertilisant.

Deux modes sont souvent utilisés pour l'adsorption des phosphates : le mode d'adsorption discontinu (batch) et le mode d'adsorption continu. D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode discontinu est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle d'un laboratoire. Il permet de mieux comprendre les phénomènes physiques et/ou chimiques mis en jeu. Il est souvent utilisé pour étudier les paramètres opératoires (pH, température, etc.) ainsi que pour modéliser l'équilibre d'adsorption et déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre (Anirudhan et al.) [103].

### II.3.2 La déphosphatation biologique

Le principe de la déphosphatation biologique consiste en une suraccumulation de phosphore dans la biomasse basée sur la capacité de certains micro-organismes à accumuler le phosphore au-delà de leur besoin métabolique. Ce métabolisme est connu sous le nom de EBPR, de l'anglais « *Enhanced Biological Phosphate Removal* ». Le mécanisme de suraccumulation nécessite de placer la biomasse alternativement en phase anaérobie et aérobie (Durrant) [104].

En phase anaérobie, les bactéries relarguent des polyphosphates dans la solution, mais dès qu'elles sont replacées en phases aérobies, elles reconstituent leurs stocks en polyphosphates, cette réabsorption étant plus importante que ce qui avait été relargué en anaérobiose. L'alternance de phases aérobies et anaérobies strictes est nécessaire au développement des micro-organismes déphosphatants, appelé *phosphorus accumulating organisms* (PAO). En condition anaérobie, les bactéries déphosphatantes sont capables de stocker les substrats biodégradables des eaux usées en tant que réserve de carbone organique, les polyhydroxyalcanoates (PHA). Ainsi par succession de phases anaérobie/aérobie, une accumulation progressive du phosphore dans ces micro-organismes jusqu'à des valeurs

pouvant atteindre 10% de leur poids sec peut être obtenue. D'après les premières études microbiologiques menées en 1975 par Fuhs et Chen [105], les principales bactéries déphosphatantes semblaient appartenir au genre *Acinetobacter*. Le développement des techniques de biologie moléculaire a permis de montrer, depuis, que d'autres genres tels que *Tetrasphaera*, *Micithrix*, *Nostocoida*, *Microlunatus* ou *Lampropedia* pouvaient avoir les mêmes capacités. Tout ce processus conduit à assurer une élimination du phosphore de l'ordre de 50 à 65% dans les eaux à traiter. Cette limite impose d'envisager des solutions complémentaires où la part de phosphore restante sera précipitée par l'ajout d'un réactif. Un des principaux avantages du procédé par traitement biologique est qu'aucune demande en réactif n'est nécessaire, et que les boues produites sont proches de celles obtenues avec un traitement conventionnel, tout ceci avec un coût de fonctionnement faible. En revanche, cette méthode exige de mettre en place un bassin d'anaérobiose, une gestion rigoureuse des boues afin d'éviter tout relargage intempestif de phosphore et ne permet pas une élimination poussée du phosphore. Le rendement d'élimination du phosphore est très largement lié à la composition des eaux usées : une forte concentration en DCO facilement assimilable étant favorable à la déphosphatation biologique. Lorsque les eaux brutes sont diluées, soit par des eaux parasites soit par temps de pluie, le rendement de déphosphatation peut descendre à 30-50%. Les avantages et les inconvénients de ces techniques sont rassemblés dans le Tableau **II.1**.

**Tableau II.1: Comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes d'élimination du phosphore par voie biologique et par voie physico-chimique.**

	Voie biologique	Voie physico-chimique
Elimination du Phosphore	Rendement instable : 50-70%	Potentiellement très poussé
Equipement nécessaire	Bassin d'anaérobiose équipé	Système d'injection et de stockage des réactifs
Coût de fonctionnement	Faible	Plus élevé
Production supplémentaire de boues	Négligeable	20% environ
Qualité de la boue	Inchangée	Meilleure décantabilité
Impact sur le traitement des boues	Epaississement par voie mécanique obligatoire	Aucun
Impact de la composition de l'eau sur le rendement	Fort	Faible

#### **II.4 Travaux antérieurs récents sur l'évaluation de la quantité de phosphates rejetés sans traitement dans les eaux littorales de la région d'Annaba.**

Les sources ponctuelles de pollution (rejets des eaux résiduaires urbaines et industrielles) sont responsables de la plus grande part des rejets de phosphates dans les eaux de surface. Le complexe industriel de fabrication des engrais phosphatés (FERTIAL) constitue une source importante de pollution chimique des eaux. Ces effluents industriels liquides se déversant dans le littoral d'Annaba sans traitement à raison de 1 Million mètre cube d'eau par jour entraînent d'énormes masses de sels nutritifs en plus des matières organiques. En effet la littérature disponible (Ounissi et al., [106] ; Ounissi et Frehi [107] ) rapportent que le secteur

sud-ouest est toute l'année sujet à de fortes eutrophisations. L'exemple le plus frappant provient des données de Gouiez [108] et de Laabed [109]. Ces données impliquent que le littoral d'Annaba reçoit annuellement près de 2000 tonnes de phosphate. Dans ces apports de fertilisants à la côte d'Annaba, l'industrie représente 25% de phosphate. Il est montré aussi que la Seybouse représente la source principale d'apport en phosphate avec un flux moyen de 3t P/j. Les apports des effluents urbains et industriels sont du même ordre (0,48 et 0,62t P/j respectivement). Les extrusions d'eaux urbaines correspondent à un flux spécifique de 6g P/h/j, ces quantités constituent une véritable mine de matières phosphatées. La synergie et la conjugaison de ces matières minérales et organiques devront déclencher de graves pollutions et perturbation du littoral récepteur. Des possibilités de recyclage pour une valorisation environnementale, devront limiter la pollution du littoral et du site sujet au traitement et à l'assainissement par les ces effluents pourtant livrés à l'abandon (Ounissi et al) [110]. L'ensemble de ces polluants entraînés aux eaux continentales ou marines occasionnent de graves problèmes d'environnement : eutrophisation, hypoxie, réduction de la biodiversité, des stocks de pêches, dégradation de la qualité de l'eau, déséquilibre des écosystèmes. Des scénarios extrêmement alarmants ont été rapportés par Béthoux [111] :

*'Les apports terrestres de phosphore s'ils se poursuivent au rythme actuel entraîneront la consommation totale de l'oxygène des eaux profondes vers 2020 pour la Méditerranée occidentale et vers 2035 pour la Méditerranée orientale. Au début du 21 siècle la Méditerranée pourrait commencer à présente quelques caractéristiques de la mer Noire et de la mer baltique, c'est-à-dire une anoxie des eaux profonds avec pour conséquences une prochaine disparition de la faune benthique et son remplacement par des organismes anaérobies. Les délais de constitutions de zone anoxique pourraient être repoussées, si l'on parvenant à stabiliser les apports d'origine terrestre après 2020 en limitant la consommation croissante de l'oxygène par la reminéralisation de la matière organique...'*

### **II.5 Caractérisation physico-chimique du rejet de Fertil.**

L'apport des effluents industriels en milieu aquatique peut profondément modifier la physico-chimie du milieu récepteur. L'étude de l'impact de ces apports sur le milieu récepteur se fait à travers des approches multiples liées à la complexité des écosystèmes aquatiques. Toutes ces approches présentent des limites et sont par conséquent complémentaires ; d'où l'intérêt de les utiliser conjointement pour pallier certains inconvénients.

## Chapitre II

---

La méthodologie se rapporte au choix des paramètres de suivi de la qualité, à l'échantillonnage et à l'analyse des rejets liquides déversés dans le voisinage du complexe sans traitement. Ce choix est guidé par la nature des effluents qui en majorité sont issus des rejets industriels spécifiques et aux installations opérationnelles du complexe FERTIAL. Les paramètres retenus sont abordés dans les points qui suivent.

### II.5.1 Les paramètres physico-chimiques.

Il s'agit de la température, le pH, les matières en suspension et les teneurs en fluors.

### II.5.2 Les indicateurs de la pollution organique.

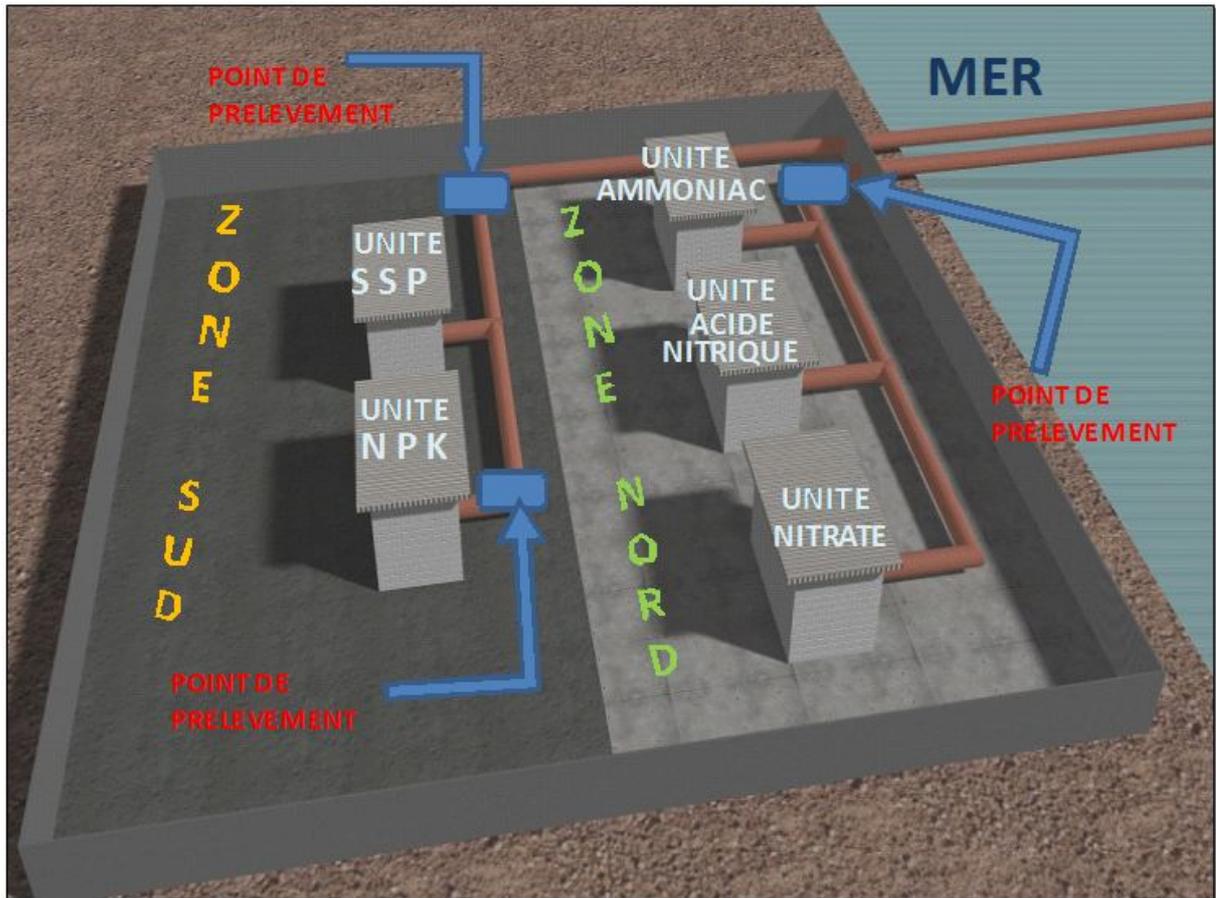
Les paramètres retenus pour ce travail sont la demande chimique en oxygène (DCO), la demande biologique en oxygène, les teneurs en huiles et graisses. Ces paramètres reflètent tant par leur déficit que par leur excès une pollution en milieu aquatique. Ils traduisent d'une part, le processus de dégradation de la matière organique qui s'accompagne d'une consommation en oxygène dissous et, d'autre part, la prolifération des autotrophes qui s'accompagne d'une augmentation en oxygène dissous.

### II.5.3 Les nutriments.

Il s'agit des composés azotés sous forme de d'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), de l'azote Kjeldahl, des composés phosphorés à savoir les orthophosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) et du phosphore total (Ptot) dont la présence en excès dans le milieu récepteur peut se traduire entre autres par un développement important du phytoplancton et des macrophytes. Ces paramètres ont été suivis sur l'ensemble des points de rejets répertoriés sur la carte des stations de prélèvement.

### II.5.4 Echantillonnage des rejets.

Les échantillonnages des rejets ont été effectués pendant un cycle hebdomadaire. Les prélèvements ont été effectués pendant 3 heures, de 9 heures du matin à midi, afin d'obtenir un échantillon moyen représentatif du type de rejet. Les échantillons ont été prélevés dans deux stations : zone nord et zone sud du complexe et conservés au frais dans des bouteilles en PET. Les dosages au laboratoire ont été effectués sur les prises journalières cumulées. Dans cette étude, nous avons accordé à chaque point de rejets le nom de la zone géographique de la source de pollution la plus proche (*Figure II-2*).



*Figure II-2: Carte de localisation des points de rejets et des stations de prélèvements.*

### II.5.5 Méthodes d'analyse.

Les méthodes d'analyse utilisées pour chaque paramètre sont les suivantes :

- la température et le pH ont été mesurés in situ grâce à un capteur multi-fonctions de type (Endress+Hauser ASP-Station 2000) avec une précision de 0,1°C et 0,1 pour le pH. Les analyses ont été effectuées au laboratoire Agronomique et Technique de Fertil ;
- les matières en suspension sont déterminées par la méthode gravimétrique ;
- les fluors sont déterminés par la méthode spectrophotométrique ;
- les composés azotés (ammonium et azote Kjeldahl) : sont dosés par une méthode volumétrique ;
- les composés phosphorés (phosphore total, orthophosphates) sont dosés par une méthode spectrophotométrique ;
- la demande chimique en oxygène (DCO) est déterminée grâce à une méthode normalisée qui consiste en l'oxydation par un excès de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) en milieu acide et à l'ébullition ;

## Chapitre II

---

- la demande chimique en oxygène est déterminée par incubation de l'échantillon pendant 5 jours ;
- les huiles et les graisses sont déterminées par méthodes gravimétriques.

Tous les dosages ont été effectués le même jour après le prélèvement à l'exception de quelques paramètres qui ont été dosés en fin de chaque campagne. Dans ce cas, les échantillons sont conservés au laboratoire. Les échantillons ont été filtrés au papier filtre.

### II.5.6 Typologie des sources de pollution.

La typologie des différentes sources de pollution de FERTIAL est basée sur les informations déjà existantes, notamment l'étude sur les établissements dangereux, plus des investigations personnelles menées sur le terrain. Cela a permis d'établir une liste des sources de pollution potentielles qui déversent directement leurs effluents dans le littoral et de localiser exactement les points de rejets. Cette typologie donne deux grands groupes (*Figure II-2*):

- zone nord (unité de l'ammoniac, acide nitrique et nitrate d'ammonium)
- zone sud (N.P.K , S.S.P)

### II.6 Compilation analytique et statistique des échantillons prélevés sur les stations sélectionnées.

L'évaluation de la pollution d'une eau résiduaire industrielle brute se fait d'après la détermination d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques caractérisant cette eau usée. Les caractéristiques physico-chimiques nous ont permis de faire le point sur les différentes sources de pollution et de calculer les concentrations en polluants des ERI à chaque point de rejet du site d'étude. La compilation analytique et statistique des échantillons prélevés sur les stations sélectionnées a révélé que ce rejet liquide est très chargé en matières en suspensions. La différence de concentration en terme de MES est très marquée entre les différentes périodes d'échantillonnage avec des indices statistiques très élevés pour les stations mises en examen et la concentration en ion ammonium  $\text{NH}_4^+$  est en moyenne plus élevée dans la station de la zone sud et la station NPK et relativement faible dans la station de la zone nord. La lecture dans les paramètres statistiques ( $\delta$ , A) des trois stations sud : ( $\delta = \pm 79.119$ ,  $A=0.917$ ), NPK ( $\delta = \pm 53.069$ ,  $A=0.806$ ) et nord ( $\delta = \pm 14,296$ ,  $A= 0.787$ ) montre le comportement variable des eaux résiduaires chargées en ion ammonium et traduit l'instabilité des points de génération de cette espèce azoté en amont des stations. Pour l'azote

## Chapitre II

---

Kjeldahl toutes les stations examinées présentent une moyenne élevée de la concentration croissante dans le sens suivant : zone nord, zone sud et NPK, la comparaison entre les trois stations montre la richesse de la station NPK en Azote organique. En revanche, le traitement statistique génère des paramètres caractéristiques d'un déséquilibre synonyme d'une décadence dans les points de rejets des unités responsables de cette pollution azotée. La demande chimique en oxygène est plus faible dans la station de la zone nord et plus élevée dans la station de la zone sud. La différence de concentration entre les deux stations est significativement importante. La variance  $\delta$  et le coefficient de corrélation A des deux stations nord ( $\delta = \pm 68,515$ ,  $A = 0.890$ ) et sud ( $\delta = \pm 104,169$ ,  $A = 0.819$ ) reflètent une forte fluctuation dans la teneur en matière organique oxydable pendant la période d'étude et traduit en conséquence l'instabilité de la source de cette pollution en amont des stations de rejet. D'autre part, la demande biochimique en oxygène présente des concentrations faibles dans les deux stations nord et sud : la variance et le coefficient de corrélation sont très élevés. En effet, ils indiquent la forte altération du rejet en matière organique bio-oxydable avec des valeurs significatives d'une instabilité remarquable : zone nord : ( $\delta = \pm 12.512$ ,  $A = 0.877$ , ) et zone sud ( $\delta = \pm 10.148$ ,  $A = 0.865$  )

La température connaît une variation significativement différente entre la station nord et la station sud. La température de l'eau de rejets des deux stations n'a pas subi de fluctuations remarquables au cours de la période de l'étude avec des variances et des coefficients de corrélation relativement faibles.

Le pH est légèrement supérieur ou égal à 7 pour la majorité des stations. Une seule station (nord) a un pH supérieur à 8. Elle est donc très significativement différente des autres stations. Pendant la période de l'étude, le pH ne subit pas des fluctuations pour toutes les stations avec une variance très faible et un coefficient de corrélation négligeable. Cette stabilité du pH au cours de la période d'analyse traduit le caractère neutre et légèrement basique des rejets déversés en amont de ces stations par l'Entreprise.

Le point commun entre ces paramètres : Phosphore total, Huiles et graisse, Fluor, est la station de prélèvement : en effet, la zone sud présente des teneurs moyennes caractéristiques de ces espèces. Par contre, les autres stations examinées présentent des concentrations négligeables, les paramètres statistiques calculés pour cette station traduisent d'avantage l'instabilité en matière de rejets de ces espèces.

Les eaux résiduaires industrielles du rejet du complexe FERTIAL présentent des valeurs des paramètres physico-chimiques majeurs de pollution qui dépassent relativement les valeurs limites générales des rejets directs et indirects dans le milieu récepteur, ce qui représente un risque de pollution environnementale pour ce dernier. Au terme de l'évaluation du degré de pollution organique et inorganique, on peut constater que l'ensemble des paramètres étudiés situent les eaux usées analysées dans la tranche de concentration moyenne à élevée. En plus de la matière organique et de l'ammonium, elles contiennent des quantités adéquates d'azote organique pour subvenir aux besoins des microorganismes épurateurs des systèmes biologiques. Cependant, les orthophosphates avec des concentrations élevées peuvent présenter un problème pour le traitement biologique qui s'annonce difficile à réaliser dans le contexte actuel du rejet. En effet, l'examen du rapport DCO/DBO<sub>5</sub> souligne bien le caractère peu ou pas biodégradable des ERI. De plus, cette évaluation ne prend pas en compte la variation des débits des rejets dans le temps par manque de données régulières. Néanmoins, elle permet de se faire une idée de l'ampleur de l'impact des rejets sur le milieu récepteur. Il ressort des résultats de cette compilation qu'aucun point de rejets ne donne entière satisfaction au projet de normes nationales de rejets de déchets liquides, Cela est le signe d'un dysfonctionnement des unités industrielles opérationnelles responsables de cette pollution. Par ailleurs, le traitement de ces eaux usées est nécessaire afin de produire un effluent qui respecte les normes de rejets directs et indirects selon le projet de normes national de rejets d'effluents liquides industriels.

### II.7 Conclusion.

Nous fournissons dans ce chapitre un aperçu sur le traitement des phosphates des eaux résiduaires urbaines et industrielles chargées en phosphates en utilisant des procédés physico-chimiques (précipitation, adsorption) et biologiques. Les rendements obtenus sont supérieurs à 80 % et de l'ordre de 50 à 60 % respectivement. Ces procédés ont une efficacité qui dépend de la concentration en phosphates de l'effluent mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu (pH, alcalinité, espèces organiques dissoutes, *etc.*). Ils ne permettent, le plus souvent, que l'élimination ciblée et très sélective d'une impureté, en générant à la fois des sous-produits de réaction qu'il faudra éliminer (*Tableau II.1*).

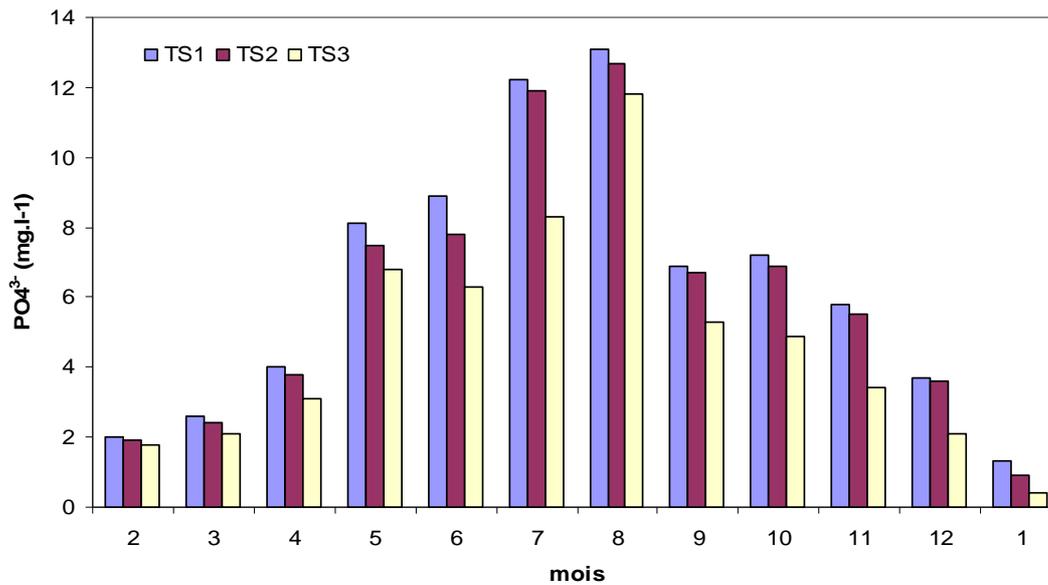
## Chapitre II

---

La masse des analyses qualitatives et quantitatives menées pour la caractérisation des eaux de plusieurs émissaires des eaux résiduaires industrielles et la synthèse globale des résultats est significatif d'une pollution caractéristique. En effet, l'examen des résultats de la caractérisation physico-chimique dévoile d'énormes quantités de phosphates (*Figure. II-3*). Les teneurs sont très significativement différentes pour les quatre périodes d'échantillonnage (Hiver, printemps, Eté, Automne). Elles sont plus importantes en saison d'été avec un maximum de 13,10 mg l<sup>-1</sup> et plus faible en période d'Hiver avec un minimum de 0,5 mg l<sup>-1</sup>. Les stations sont également significativement différentes. En effet, les stations TS1, TS2 et TS3 présentent des concentrations décroissantes respectivement et croissante en allant vers l'aval du rejet, pour la majorité des analyses réalisées. Cela est dû, d'une part à la concentration des phosphates par effet aditif ou cumulatif et, d'autre part, par le rejet journalier des eaux industrielles de *FERTIAL* fortement chargées en matériaux phosphatés.

Cette situation demeure inquiétante et nécessite des actions préventives afin de remédier à ce phénomène. Toutefois, les méthodes d'élimination des phosphates s'annoncent comme des solutions à moyen terme et ils peuvent être classées en deux groupes : celles qui agissent dans les sites aquatiques (la lutte en aval), et celles qui agissent hors des sites aquatiques, en prévention (la lutte en amont). C'est ce deuxième groupe qui nous intéresse le plus. Les actions préventives mises en place dans la lutte en amont des cours d'eaux consistent soit en une prévention locale par l'assainissement (les effluents sont récupérés puis évacués en aval de la source), soit en une déphosphatation des effluents urbains et industriels sur tout le bassin versant (méthode choisie dans le travail présenté), soit en une lutte contre les apports des rejets industriels à la source, soit en une limitation des utilisations de phosphore, en particulier dans les lessives.

Face aux méthodes de traitement conventionnelles, la nanofiltration pourrait présenter une alternative intéressante. C'est un procédé membranaire qui a, en effet, déjà montré son efficacité dans l'élimination d'une large variété de composés présents dans l'eau (matière organique dissoute et micropolluants). Il présente de nombreux avantages dont celui d'opérer dans une gamme de pressions inférieure à celle de l'osmose inverse réduisant ainsi les dépenses énergétiques.



**Figure II-3:** Concentration en orthophosphates(en mg l<sup>-1</sup>) des Eaux résiduaires industrielle de Ferial-Annaba à différentes stations de prélèvement de février 2007 à janvier 2008.