



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Ingénierie et gestion de l'eau

Contrôle de la qualité de l'eau dans les
chaudières moyenne pression
de la raffinerie RA1K-Skikda

Soutenu le 25/06/2023

Réalisé par :

- CHEBIRA Rayane
- TOUIKER Sarah

Encadré par :

Dr. BOUGDAH Nabil

Dr. BELHOCINE Youghorta

Année Universitaire 2022- 2023

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de la raffinerie de Skikda (RAIK).

Que Messieurs N. Bougdah et Y. Belhocine agrément nos plus vifs remerciements pour nous avoir proposé ce thème de Masteret en avoir assuré la direction scientifique. Leur aide et leurs conseils nous ont beaucoup appris.

Nous adressons également nos plus vifs remerciements aux membres du jury pour avoir bien voulu participer à ce dernier et juger notre travail.

Qu'il nous soit permis de remercier Monsieur le Chef d'unité utilités (UI051) de la raffinerie de Skikda (RAIK), qui nous a aidé dans la réalisation de ce travail, par sa disponibilité et l'aide qu'il nous a accordée.

Nous remercions Monsieur le Chef de service laboratoire, pour nous avoir accueillies dans le laboratoire et l'aide qu'il nous a apportée durant la réalisation de nos expériences.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à Monsieur M. Touiker, ex Enseignant à l'Institut Algérien du Pétrole, qui a apporté son concours efficace à l'encadrement, l'apport scientifique et la réalisation de ce travail.

Nos remerciements vont également à tous ceux qui ont apporté, de près ou de loin, leur concours efficace à la réalisation de cet ouvrage.

Dédicace

Il y a tant de choses que j'aimerais dire à tant de personnes mais une page ne suffirait pas et même cent.

*Aux êtres les plus chers, ma mère Samia et mon père Mostefa,
En témoignage de ma sincère affection et ma profonde gratitude pour les
sacrifices qu'ils ont concédés pour me voir terminer mes études,*

A mes frères Karim et Khaled,

A ma sœur Meriem,

A ma belle sœur Amel et ses adorables filles Mélina et Ania,

A mes amies,

A toutes les personnes qui m'ont aidée durant mes études,

Je dédie ce mémoire.

Sarah



Dédicace



Avec tout l'amour que je peux porter dans mon cœur, je dédie ce mémoire de fin d'études universitaires aux deux êtres qui me sont les plus chers au monde : mes parents, ma mère Djamila, mon père Mounir, pour m'avoir comblé d'amour et d'affection, pour m'avoir soutenue et encouragée dans tout ce que j'ai entrepris et avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui, qu'il leur soit exprimé mon éternelle gratitude.

Je dédis ce modeste travail

A mes chers frères Amine et Islem

A mes chères sœurs Amani et Isrâa

A toute ma famille

Du fond du cœur à tous mes amis

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin dans ce travail

Sans oublier mes collègues pour les bons souvenirs, ainsi qu'à tous mes professeurs.

A ceux que j'aime et qui m'aiment...



Rayane

RESUME

L'objectif de ce travail est la contribution au suivi du conditionnement de l'eau dans les chaudières moyenne pression de la raffinerie de Skikda (RA1K).

Les générateurs de vapeur sont indispensables dans l'industrie pétrolière pour la production de la vapeur dont les utilisations sont nombreuses telles que le dégazage, le stripping, le chauffage dans les échangeurs de chaleur, l'entraînement des machines tournantes et surtout la production d'électricité par les turboalternateurs. La pression et les spécifications d'une chaudière définissent les caractéristiques de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière nécessaire à la production de vapeur de haute qualité dans les meilleures conditions de rendement et de sécurité. Ces caractéristiques sont précisées par le constructeur des chaudières et le programme de traitement proposé vise à respecter les normes exigées. Etant donné l'importance du conditionnement de l'eau, il nous a paru utile et intéressant de faire les analyses des caractéristiques physicochimiques de l'eau au laboratoire de la raffinerie et de suivre leur évolution avec le temps. Les résultats obtenus montrent les déviations de certains paramètres et par conséquent nécessitent un réajustement du traitement actuel.

Mots clés : Chaudière, conditionnement, eau d'alimentation, caractéristiques physicochimiques

ABSTRACT

The object of our work is the contribution to the monitoring of water conditioning in the medium pressure boilers of the Skikda refinery (RA1K).

Steam generators are essential in the oil industry for the production of steam, the uses of which are numerous such as degassing, stripping, heating in heat exchangers, driving rotating machinery and the production of electricity by the turbogenerators. Boiler pressure and specifications define the characteristics of the feed water and boiler water needed to produce high quality steam under the best performance and safety conditions. These characteristics are specified by the boiler manufacturer and the proposed treatment program aims to comply with the required standards. Given the importance of water conditioning, it seemed useful and interesting to us to analyze the physicochemical characteristics of the water in the refinery laboratory and to follow their evolution over time. The results obtained show the deviations of certain parameters and therefore require a readjustment of the current treatment.

Keywords : Boiler, conditioning, feed water, physicochemical characteristics

ملخص

الهدف من عملنا هو المساهمة في مراقبة تكييف المياه في الغلايات متوسط الضغط في مصفاة سكيكة (RAIK).

تعتبر مولدات البخار ضرورية في المصانع النفطية لإنتاج البخار ذو الاستخدامات العديدة مثل إزالة الغازات ، والتجريد ، والتدفئة في المبادلات الحرارية ، وقيادة الآلات الدوارة ، وإنتاج الكهرباء بواسطة المولدات التوربينية. تحدد مواصفات وضغط الغلاية خصائص مياه التغذية ومياه الغلايات اللازمة لإنتاج بخار عالي الجودة في ظل أفضل ظروف الأداء والسلامة. يتم تحديد هذه الخصائص من قبل الشركة المصنعة للغلاية ويهدف برنامج المعالجة المقترح إلى الامتثال للمعايير المطلوبة. نظرًا لأهمية تكييف المياه، فقد بدأ مفيديًا ومثيرًا للاهتمام بالنسبة لنا تحليل الخصائص الفيزيائية والكيميائية للماء في معمل المصفاة ومتابعة تطورها بمرور الوقت. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها انحرافات بعض المعلمات وبالتالي تتطلب إعادة تعديل العلاج الحالي.

الكلمات المفتاحية: غلاية، تكييف، مياه التزويد، الخصائص الفيزيائية والكيميائية

SOMMAIRE

Liste des figures.....	
Liste des tableaux.....	
Symboles et abréviations.....	
INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : APPERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE DESSALEMENT DE L'EAU DE MER	
I.1. Caractéristiques de l'eau de mer.....	3
I.1.1. Salinité.....	3
I.1.2. Conductivité électrique.....	4
I.1.3. Potentiel d'Hydrogène.....	4
I.1.4. Oxygène dissous.....	5
I.2. Dessalement de l'eau de mer.....	5
I.3. Procédés de dessalement de l'eau de mer.....	5
I.3.1. Les procédés par changement de phase.....	6
I.3.2. Les procédés membranaires.....	10
I.3.3. Les procédés chimiques.....	12
I.4. Installation de déminéralisation de la raffinerie (RA1K).....	16
I.4.1. Schéma de principe de la déminéralisation (RA1K).....	17
I.4.2. Description du procédé.....	17
I.4.3. Différents échangeurs d'ions de la déminéralisation (RA1K).....	18
Chapitre II : PRESENTATION DE LA RAFFINERIE DE SKIKDA (RA₁K)	
II.1. Mission.....	20
II.2. Construction.....	20
II.3. Evolution.....	20
II.4. Différentes unités de la raffinerie (RA1K).....	21
II.5. Organisation de la raffinerie de Skikda.....	22
II.6. Description des différentes unités de production.....	23
II.6.1. Unités de distillation atmosphérique.....	23
II.6.2. Unités de reforming catalytique.....	23

II.6.3. Unité d'extraction des aromatiques.....	24
II.6.4. Unité de séparation du paraxylène.....	24
II.6.5. Unité de production des bitumes.....	25
II.6.6. Unités de séparation et traitement des gaz.....	25
II.6.7. Unité d'isomérisation du naphta léger.....	26
II.6.8. Unité de purification de l'hydrogène.....	26
II.6.9. Centrales thermoélectriques	27

Chapitre III : DESCRIPTION ET EXPLOITATION DES CHAUDIERES MP DE LA RAFFINERIE (RA1K)

III.1. Généralités sur les chaudières.....	28
III.1.1. Rôle d'une chaudière	28
III.1.2. Timbre d'une chaudière.	28
III.1.3. Différentes pressions dans une chaudière.....	28
III.1.4. Différents types de chaudières.	29
III.1.5. Eléments constitutifs d'une chaudière.....	30
III.1.6. Caractéristiques principales d'une chaudière.....	31
III.1.7. Rendement thermique d'une chaudière.....	31
III.2. Exploitation des chaudières MP de la raffinerie (RA1K).....	32
III.2.1. Cycle de l'eau d'un réseau production et utilisation de la vapeur	32
III.2.2. Description du procédé d'une chaudière MP	32
III.2.3. Caractéristiques principales des eaux en chaudière.....	36
III.3. Inconvénients de l'eau en chaudière.....	38
III.3.1. La corrosion.....	38
III.3.2. Les incrustations.....	41
III.3.3. Le primage.....	43

Chapitre IV : CONDITIONNEMENT DE L'EAU DANS LES CHAUDIERES MP (RA1K)

IV.1. Conditionnement physique ou dégazage physique.....	44
IV.2. Conditionnement chimique (par additifs).....	46
IV.2.1. Dégazage chimique.....	46
IV.2.2. Traitement à l'amine.....	49
IV.2.3. Traitement au phosphate trisodique.....	51

IV.3. Prévention du primage.....	52
IV.4. Purge de déconcentration.....	52

**Chapitre V : CONTROLE DE LA QUALITE DE L'EAU DANS LES
CHAUDIÈRES MP**

V.1. Laboratoire.....	54
V.1.1. Rôle du laboratoire.....	54
V.1.2. Importance des analyses.....	54
V.1.3. Paramètres physicochimiques de l'eau des générateurs de vapeur.....	54
V.1.4. Matériel et réactifs	55
V.2. Analyses des paramètres physicochimiques.....	57
V.2.1. Potentiel d'hydrogène (pH)	57
V.2.2. Conductivité électrique	59
V.2.3. Titres alcalimétriques simple (TA) et complet (TAC)	62
V.2.4. Teneur en chlorures (Cl ⁻) faible teneur	65
V.2.5. Teneur en phosphates (PO ₄ ³⁻)	65
V.2.6. Teneur en silice (SiO ₂)	67
V.2.7. Teneur en fer total (Fe T).....	69
CONCLUSION.....	72
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	73

Liste des figures

Figure I.1 – Distillateur simple effet	7
Figure I.2 – Poste de distillation multi - flash	8
Figure I.3 – Poste de distillation à compression de vapeur	8
Figure I.4 – Principe de l’osmose	10
Figure I.5 – Principe de l’équilibre osmotique	11
Figure I.6 – Principe de l’osmose inverse	11
Figure I.7 – Schéma de principe de l’électrodialyse	12
Figure I.8 – Disposition à lits séparés (CF + Af).....	14
Figure I.9 – Disposition à lits séparés (CF + AF)	14
Figure I.10 – Disposition à lits séparés (CF + Af + AF)	15
Figure I.11 – Disposition à lits mélangés (CF + AF)	16
Figure I.12 – Installation de déminéralisation (RA1K).....	17
Figure. II.1 – Organigramme de la raffinerie de Skikda (RA1K).....	22
Figure III.1 – Schéma de principe d’une chaudière à tubes d’eau à circulation naturelle.....	29
Figure III.2 – Cycle de l’eau dans le réseau production et utilisation de la vapeur.....	32
Figure III.3 – Schéma de procédé d’une chaudière MP de la raffinerie (RA1K).....	35
Figure III.4 – Solubilité de quelques sels incrustants en fonction de la température	41
Figure III.5 – Evolution d’un dépôt de tartre dans les tubes d’une chaudière	42
Figure III.6 – Effet du primage sur les ailettes d’une turbine.....	43
Figure IV.1 – Schéma d’un dégazeur thermique	46
Figure IV.2 – Cycle de l’eau dans une chaudière	52
Figure V.1 – Evolution du pH de l’eau d’alimentation des générateurs de vapeur MP 1051(G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	58
Figure V.2 – Evolution du pH de l’eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	58
Figure V.3 – Evolution de la conductivité électrique de l’eau d’alimentation des chaudières MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	60
Figure V.4 – Evolution de la conductivité électrique de l’eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅).avec le temps.....	61

Figure V.5 – Evolution du titre alcalimétrique complet (TAC) de l'eau d'alimentation des chaudières MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	63
Figure V.6 – Evolution du titre alcalimétrique simple (TA) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	64
Figure V.7 – Evolution du titre alcalimétrique complet (TAC) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	64
Figure V.8 – Evolution de la teneur en phosphates (PO ₄ ³⁻) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	67
Figure V.9 – Evolution de la teneur en silice (SiO ₂) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	68
Figure V.10 – Evolution de la teneur en fer total (Fe T) de l'eau d'alimentation des chaudières MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.	70
Figure V.11 – Evolution de la teneur en en fer total (Fe T) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅) avec le temps.....	71

Liste des tableaux

Tableau I.1 – Eléments minéraux de l'eau de mer	3
Tableau I.2 – Rapport des concentrations des ions principaux par rapport à la chlorinité.....	4
Tableau I.3 – Salinité de l'eau pour différentes mers.....	4
Tableau I.4 – Conductivité de l'eau de mer	4
Tableau I.5 – pH de l'eau de mer.....	5
Tableau I.6 – Caractéristiques de l'eau déminéralisée	16
Tableau I.7 – Caractéristiques de l'eau dessalée par osmose inverse.....	19
Tableau I.8 – Caractéristiques de l'eau de barrage.....	19
Tableau III.1 – Caractéristiques des chaudières MP de la RA1K	33
Tableau III.2 – Qualité design de l'eau d'alimentation des chaudières MP (RA1K).....	34
Tableau III.3 – Qualité design de l'eau de chaudière MP (RA1K)	34
Tableau III.4 – Qualité design de la vapeur des chaudières MP (RA1K).....	34
Tableau III.5 – Valeurs limites des eaux dans les chaudières	37
Tableau III.6 – Conductivité thermique de différents types d'incrustation	42
Tableau IV.1 – Solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température.....	45
Tableau IV.2 – Dissociation du carbonate de sodium en fonction de la pression	50
Tableau V.1 – Caractéristiques physicochimiques design de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière des générateurs MP.....	55
Tableau V.2 – Matériel et réactifs utilisés dans les analyses.....	56
Tableau V.3 – Valeurs du pH de l'eau (BFW) et de l'eau de chaudière.....	57
Tableau V.4 : Valeurs de la conductivité électrique de l'eau (BFW) et de l'eau de chaudière des générateurs MP 1051 (G ₁ , G ₂ et G ₅)	60
Tableau V.5 – Valeurs des TA et TAC de l'eau (BFW) et de l'eau de chaudière.....	63
Tableau V.6 – Valeurs de la teneur en phosphates (PO ₄ ³⁻) de l'eau de chaudière.....	66
Tableau V.7 – Valeurs de la teneur en silice de l'eau (BFW) et de l'eau de chaudière.....	68
Tableau V.8 – Valeurs de la teneur en fer total de l'eau (BFW) et de l'eau de chaudière.....	70

Symboles et Abréviations

RA1K	Raffinerie de Skikda N°1
GL1K	Complexe de liquéfaction du gaz naturel de Skikda N°1
CP2K	Complexe des matières plastiques de Skikda N°2
UNESCO	Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture
MED	Multi Effect Distillation
MSF	Multi - Stage Flash
VC	Vapor Compression
EDM	Eau de mer
DM	Eau déminéralisée
BS	Ballon supérieur
BI	Ballon inférieur
BFW	Boiler feed water (Eau d'alimentation de la chaudière)
HP	Haute Pression
MP	Moyenne Pression
BP	Basse Pression
SAC	Strong Acid Cation
SBA	<i>Strong Base Anion</i>
WBA	Weak Base Anion
MB	Mixed Bed
CF	Cation fortement acide
Cf	Cation faiblement acide
AF	Anion fortement basique
Af	Anion faiblement basique
pH :	Potentiel d'Hydrogène
TH :	Titre hydrotimétrique
TA	Titre alcalimétrique simple
TAC	Titre alcalimétrique complet
TDS	Total Dissolved Solids
V	Volume du gaz dissous
α	Coefficient de solubilité du gaz
C	Concentration du gaz dans la phase vapeur
P	Pression totale
t	Temps
$\mu\text{S/cm}$	Micro simens/centimètre

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'eau occupe une étendue considérable de la surface terrestre dont 97 % de son volume total se trouvent dans les océans, les mers et les lacs salés, par conséquent, l'eau douce en tant que ressource naturelle ne représente que 3 % environ.

Si depuis longtemps, le pétrole occupe une place prépondérante dans les rapports de force qui rythment l'économie et la politique mondiale, la problématique de la ressource en eau douce apparaît sur le devant de la scène depuis seulement quelques années. L'eau douce est en effet un bien indispensable à la survie, pourtant sa disponibilité n'est pas assurée partout et la situation ne s'améliore pas dans la mesure où la population augmente en même temps que la pollution et le réchauffement climatique.

Les technologies de dessalement d'eau de mer sont identifiées comme l'un des moyens pour répondre à cette demande croissante en eau douce. Le dessalement peut être effectué grâce à différentes technologies plus ou moins coûteuses. Les techniques les plus utilisées sont la distillation et l'osmose inverse. Elles sont depuis de nombreuses années à un stade d'exploitation industrielle. Le Moyen-Orient, riche en pétrole, représente à lui seul plus de la moitié de la production mondiale d'eau dessalée. Les usines de dessalement y sont des unités de très grosses capacités (100 000 à 1 000 000 m³/jour).

Les usages de l'eau sont multiples et les besoins en eau douce ne sont pas uniquement limités à l'eau potable ou domestique mais aussi à d'autres secteurs tels que l'agriculture (70 %) et l'industrie (20 %) [1], particulièrement les centrales thermo – électriques pour la production d'électricité et l'industrie pétrolière. Cette dernière a besoin d'une quantité importante d'eau pure pour la production de vapeur haute pression, moyenne pression et basse pression afin d'assurer son fonctionnement et disposer d'un réseau électrique de secours.

Dans l'industrie pétrolière, les besoins en vapeur haute pression et moyenne pression sont assurés par des chaudières à tubes d'eau et à circulation naturelle alimentées par une eau très pure provenant en général d'une eau de mer dessalée et déminéralisée. Elle est ensuite soumise à un conditionnement physico – chimique rigoureux pour assurer le fonctionnement des chaudières dans les meilleures conditions de rendement et de sécurité.

L'objectif de notre travail est de suivre les différentes analyses réalisées dans le laboratoire de la raffinerie de Skikda concernant les caractéristiques physicochimiques des eaux dans les chaudières MP exigées par le constructeur, de faire la comparaison des valeurs obtenues avec celles du design, d'interpréter les résultats et de faire les propositions éventuelles concernant les différentes étapes du conditionnement de l'eau en chaudière.

Le contenu du mémoire est divisé en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu bibliographique sur les procédés de dessalement de l'eau de mer.
- Le chapitre II concerne la présentation du complexe de raffinage de Skikda (RA1K) qui constitue la plus grande raffinerie en Afrique.
- Le chapitre III est relatif à la description et l'exploitation des chaudières moyenne pression ainsi qu'aux différents problèmes techniques qui peuvent être causés par l'eau d'alimentation.
- Le conditionnement de l'eau dans les chaudières MP de la raffinerie (RA1K) fait l'objet du chapitre IV.
- Dans le chapitre V, nous présentons les analyses effectuées au laboratoire de la raffinerie (RA1K) concernant les différentes caractéristiques de l'eau dans les chaudières MP exigées par le constructeur, leur interprétation et les recommandations pour le bon fonctionnement des générateurs de vapeur.

CHAPITRE I
APPERÇU BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LE DESSALEMENT
DE L'EAU DE MER

Notre recherche bibliographique a été consacrée aux procédés industriels de dessalement de l'eau de mer et leur importance dans la satisfaction des besoins en eau douce pour les usages domestiques et industriels.

I.1. Caractéristiques de l'eau de mer

L'eau de mer présente des propriétés particulières dont les plus importantes sont la salinité, la conductivité électrique, le pH et la teneur en oxygène.

I.1.1. Salinité

La salinité est un des paramètres les plus importants de l'eau de mer, elle désigne la masse totale de substances solides dissoutes par kilogramme d'eau de mer. Les principaux éléments minéraux pour une eau de mer dont la salinité est de 35 g/l sont indiqués dans le tableau I.1. Si la masse totale des sels dissous peut varier, le rapport des concentrations des différents éléments est stable (tableau I.2). Cette constance des proportions est souvent appelée principe de Marcet [2] énoncé comme suit : bien que la teneur totale des sels de l'eau de mer peut être variable, les proportions des principaux constituants restent pratiquement constantes.

A cause de la constance des proportions entre les principaux ions, la mesure de la concentration d'un des constituants permet d'accéder aux valeurs des concentrations des autres éléments. C'est ainsi que l'eau de mer est surtout caractérisée par sa chlorinité reliée à la salinité par la relation de l'UNESCO, 1962 : Salinité = 1.8 Chlorinité [3], cette dernière étant relativement facile à mesurer par titrage. La chlorinité est exprimée en g/kg d'eau de mer ou en ‰. Les salinités de certaines eaux de mers sont données dans le tableau I.3. Des valeurs plus faibles de la salinité se rencontrent dans les zones côtières par suite d'apport en eau douce.

Tableau I.1 – Eléments minéraux de l'eau de mer [4]

Eléments	Teneur (g/l)	Eléments	Teneur (g/l)
Chlorures (Cl ⁻)	19,353	Sodium (Na ⁺)	10,760
Sulfates (SO ₄ ²⁻)	2,712	Magnésium (Mg ²⁺)	1,294
Bicarbonates (HCO ₃ ⁻)	0,142	Calcium (Ca ²⁺)	0,413
Bromures (Br ⁻)	0,067	Potassium (K ⁺)	0,387

Tableau I.2 – Rapport des concentrations des ions principaux par rapport à la chlorinité [5]

Océan ou mer	Na ⁺ /Cl ⁻	Mg ²⁺ /Cl ⁻	K ⁺ /Cl ⁻	Ca ²⁺ /Cl ⁻	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻
Méditerranée	0,5310	0,06785	0,02008	-	0,1396
Atlantique	0,5544	0,06670	0,01953	0,02122	0,1393
Pacifique nord	0,5553	0,06632	0,02098	0,02154	0,1396

Tableau I.3 – Salinité de l'eau pour différentes mers [6]

Mer	Salinité (g/l)
Mer méditerranée	41
Mer noire	22
Mer baltique	8
Golf arabe	57

II.1.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est une expression numérique de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. La plupart des sels minéraux en solution sont de bons conducteurs. Par contre, les composés organiques sont de mauvais conducteurs. La résistivité de l'eau de mer diminue linéairement avec la chlorinité. Elle décroît quand la conductivité augmente. De l'ordre de 40 mS/cm à 20 °C, la conductivité de l'eau de mer subit des variations importantes suivant la température et la salinité. Les valeurs de la conductivité de l'eau de mer en fonction de la salinité et de la température sont reportées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 – Conductivité électrique de l'eau de mer [7]

Salinité (‰) (parties par mille)	Conductivité (mS/cm)		
	25 °C	15 °C	5 °C
10	17,345	13,967	10,616
20	32,188	25,967	20,816
30	46,213	37,351	29,090
36	53,025	42,896	33,457

I.1.3. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH = - log (H⁺), il varie de 0 à 14. Il exprime l'acidité ou la basicité. La neutralité est acquise pour un pH voisin de 7. En dessous, on tend vers l'acidité, au dessus vers la basicité. En surface, le pH est très stable et proche de 8. Il varie dans des limites assez étroites car l'eau de mer est tamponnée. Les pH de certains océans et certaines mers sont reportés dans le tableau 5.

Tableau I.5 – pH de l'eau de mer [8]

Océan ou mer	pH
Océan atlantique	8,25
Océan indien	8,25
Mer baltique	8,15
Mer méditerranée	8,00
Mer rouge	8,20

I.1.4. Oxygène dissous

Les concentrations en oxygène changent considérablement d'un point à un autre parce qu'elles sont liées à la température qui limite sa solubilité, à la turbulence des eaux et aux phénomènes biologiques. Cependant, en surface, la concentration est voisine de la saturation.

I.2. Dessalement de l'eau de mer

De nos jours, les sources d'eau douces sont inexistantes dans certaines régions du monde ou deviennent insuffisantes au regard de la croissance démographique ou de la production industrielle. Le dessalement de l'eau est un processus qui permet d'obtenir de l'eau potable ou de l'eau douce à partir de l'eau de mer [9]. Il peut répondre à la pénurie d'eau et pourrait donc contribuer à remédier à son manque qui fait obstacle à l'amélioration des niveaux de vie et au développement des secteurs qui en dépendent.

Le dessalement ou dessalage consiste à séparer l'eau et les sels à partir de l'eau de mer contenant en moyenne 35 g/l de sels. Ces derniers sont essentiellement des chlorures de sodium (76%) et de magnésium (11%), des sulfates de magnésium (5%), de calcium (3,5%) et de potassium (2,4%). Le dessalement peut être effectué grâce à différentes technologies plus ou moins coûteuses. Les techniques les plus utilisées sont la distillation et l'osmose inverse. Elles sont depuis de nombreuses années à un stade d'exploitation industrielle. Mais les effets engendrés par celles-ci pourraient être graves et importants ainsi que leurs impacts sur l'environnement provenant principalement du concentré (saumure) produit au cours du dessalement. Il pourrait s'y ajouter les effets des rejets de produits chimiques utilisés dans ces procédés.

I.3. Procédés de dessalement de l'eau de mer

Les procédés de dessalement reconnus utilisables ou susceptibles d'être commercialisés peuvent être classés en trois catégories selon le principe appliqué.

a. Les procédés faisant intervenir un changement de phase

- La distillation
- La congélation

b. Les procédés utilisant des membranes

- L'électrodialyse
- L'osmose inverse

c. Les procédés agissant sur les liaisons chimiques

- Les échanges d'ions
- La formation d'hydrates et l'extraction par solvant.

Parmi les techniques précitées, la distillation et l'osmose inverse sont des technologies dont les performances ont été prouvées pour le dessalement de l'eau de mer. Les autres techniques n'ont pas connu un essor important dans le domaine à cause de problèmes liés généralement à la consommation d'énergie et/ou à l'importance des investissements qu'ils requièrent. Le choix de la meilleure technologie de dessalement peut dépendre de la qualité de l'eau produite, de la disponibilité des technologies, de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'installation disponible, de la capacité des opérateurs à faire fonctionner cette technologie et du coût.

I.3.1. Les procédés par changement de phase**I.3.1.1. La distillation**

Les procédés de distillation qui peuvent être utilisés sont les suivants :

- la distillation à simple ou multiples effets,
- la distillation par détentes successives (procédé multi flash),
- la distillation par compression de vapeur.

a. Distillation à simple effet

Le dispositif le plus simple pour réaliser un poste de distillation est le bouilleur simple effet à faisceau noyé. A la partie basse d'une enceinte étanche, un faisceau tubulaire alimenté par un fluide chauffant est plongé dans l'eau de mer à distiller et provoque l'ébullition ; la vapeur, qui se forme, se condense sur un faisceau tubulaire parcouru par de l'eau de mer froide et placé dans la partie haute de l'enceinte. L'eau distillée qui s'écoule du faisceau est recueillie dans une goulotte d'où elle est extraite par une pompe. Un appoint d'eau de mer supérieur à la production est introduit dans l'enceinte tandis qu'une pompe évacue une partie de la saumure de façon à maintenir la concentration en sel à un niveau acceptable (figure I.1).

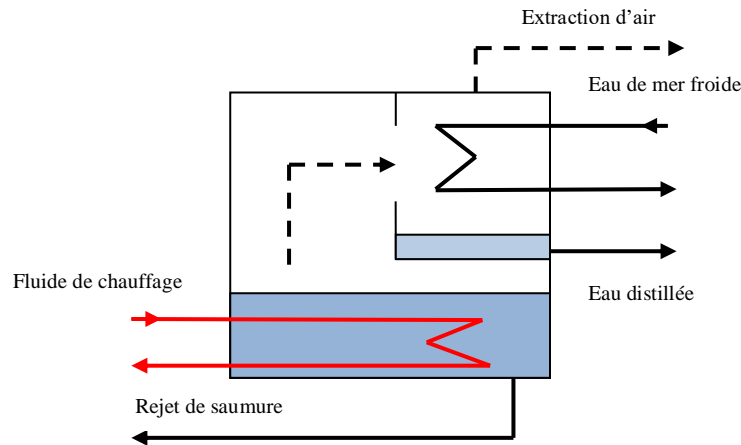


Fig. I.1 : Distillateur simple effet [10]

b. Distillation à effets multiples (MED)

Le poste de distillation à simple effet ne permet pas de fournir de grandes quantités d'eau de façon économique. Une installation de distillation à multiples effets est constituée par la juxtaposition de plusieurs cellules fonctionnant selon le principe de l'effet simple. Le fluide de réchauffage porte à l'ébullition l'eau de mer admise dans la première cellule (entre 70 et 80°C), qui est aussi la cellule où règne la température la plus élevée. La vapeur émise par l'ébullition de l'eau de mer est transférée dans la cellule voisine où on maintient une pression légèrement inférieure. La température d'ébullition diminuant avec la pression permet de vaporiser l'eau de mer présente dans la deuxième cellule ; c'est le deuxième effet. On peut répéter l'opération plusieurs fois, la limite basse étant donnée par la température de l'eau de mer froide.

- **Distillation Multi-flash (MSF) ou par détente successives**

L'unité de distillation comprend plusieurs cellules placées en série. L'eau à traiter ; après réchauffages successifs dans les condenseurs des cellules, est portée à la température maximale souhaitée (entre 80 et 100 °C) dans un réchauffeur d'appoint. Elle est alors introduite à la base de la cellule de tête de l'évaporateur et passe ensuite de cellule en cellule sous influence des différences de pression. L'eau douce passe également de cellule en cellule en se refroidissant. Habituellement, une usine MSF comporte ainsi 15 à 25 étages. Le schéma de procédé de la distillation par détente successives est illustré par la figure I.2).

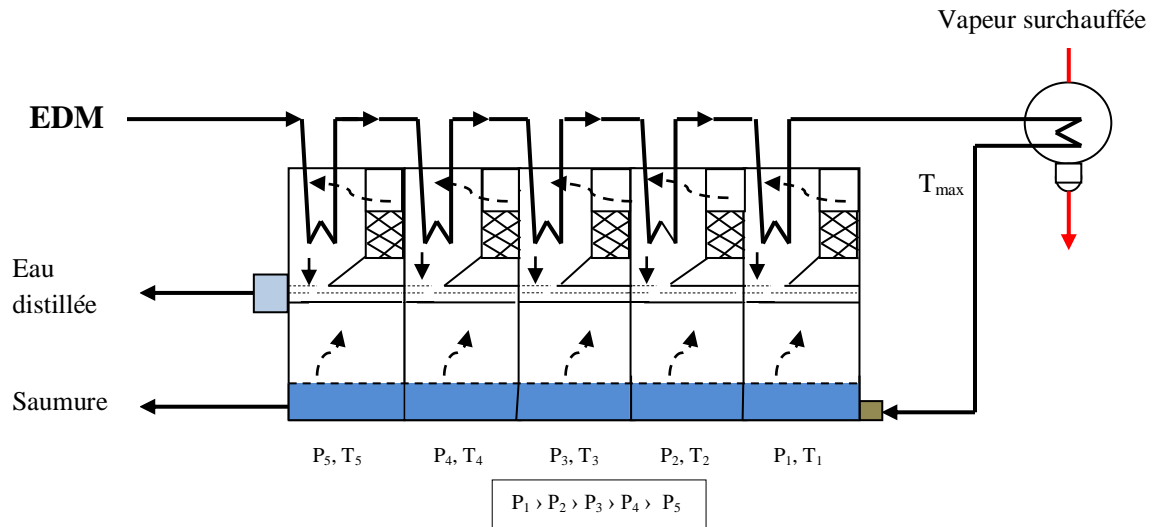


Fig. I.2 : Poste de distillation multi – flash [11]

c. Distillation par compression de vapeur (VC)

Le procédé par compression de vapeur diffère des autres procédés de distillation car il n'utilise pas de source de chaleur extérieure mais la compression de la vapeur d'eau. L'eau à dessaler est portée à ébullition dans une enceinte thermique isolée, la vapeur est aspirée par un compresseur qui élève sa température de saturation. Cette vapeur traverse ensuite un faisceau tubulaire placé à la base de l'enceinte et se condense en provoquant l'ébullition de l'eau salée. Le procédé de distillation par compression de vapeur (VC) est utilisé pour des installations de dessalement de petite ou moyenne capacité.. Le schéma de procédé de la distillation par compression de vapeur est illustré par la figure I.3.

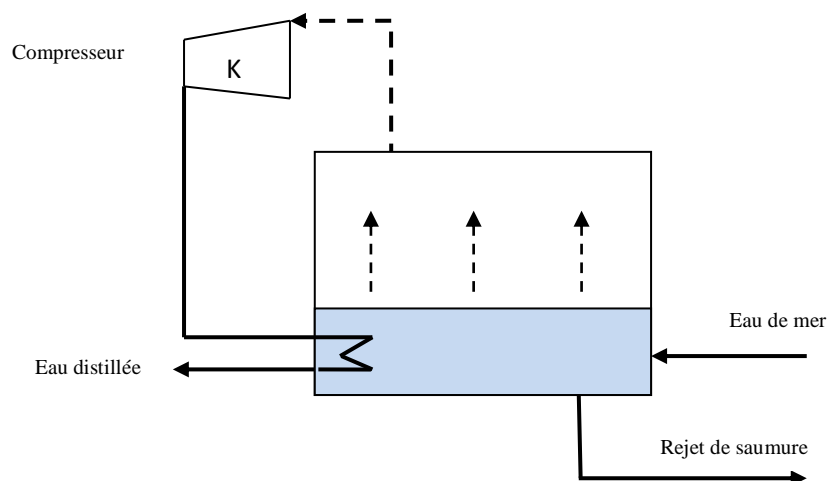


Fig. I.3 : Poste de distillation à compression de vapeur [10]

Les avantages et les inconvénients du procédé de dessalement de l'eau de mer par distillation sont :

- **Avantages**

- Utilisation pour des grandes capacités de production d'eau dessalée
- Exploitation relativement aisée

- **Inconvénients**

- Une consommation spécifique d'énergie relativement élevée
- Un coût d'investissement élevé

I.3.1.2. La congélation

Un procédé innovant de dessalement par congélation a été développé pour remédier aux inconvénients des technologies couramment utilisées telle que la distillation [12].

a. Principe de la congélation

Lorsqu'on refroidit une eau de mer jusqu'à environ $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$, il y a formation de cristaux de glace constitués d'eau douce. L'eau de mer étant alors plus concentrée, elle résiste mieux à la congélation. Si l'on fait baisser davantage la température, la production de glace augmente. Sachant qu'à la température de $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, le sulfate de sodium déca - hydraté ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{ H}_2\text{O}$) a tendance à précipiter, il est préférable de ne pas refroidir l'eau au - dessous de cette température pour produire de l'eau pure.

Le dessalement de l'eau de mer par congélation est particulièrement intéressant dans les régions où la température de l'eau est souvent inférieure à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ car, dans ces conditions, on peut aménager des bassins à ciel ouvert. Lorsque la température est suffisamment basse, on remplit ces bassins sur une hauteur de 10 à 15 cm, lorsque la couche de glace atteint une épaisseur de 1 à 1,5 cm, on enlève la saumure et on recueille la glace qu'il ne reste plus qu'à laver et à faire fondre. Il faut utiliser 30 à 35 % de l'eau douce ainsi produite pour laver la glace et la débarrasser de sa pellicule d'eau de mer.

b. Avantages et inconvénients de la congélation

- **Avantages**

- Les appareillages sont moins exposés à la corrosion à de faibles températures comparativement aux températures d'ébullition atteintes lors de l'évaporation de l'eau.
- Il n'y a pas de problèmes d'entartrage car les sels restent dissous à faible température.

- **Inconvénients**

- Cette technique est généralement plus onéreuse que l'évaporation de l'eau car la chaleur nécessaire pour congeler de l'eau est plus coûteuse que celle utilisée pour son évaporation.
- Il existe une difficulté majeure concernant la séparation des cristaux de glace et la saumure qui nécessite des opérations complexes car il reste une couche limite de saumure collée aux cristaux.

II.3.2. Les procédés membranaires

Les techniques de séparation par membranes constituent une révolution dans le domaine du dessalement de l'eau de mer. Leur principe consiste à extraire physiquement les sels en n'utilisant aucun réactif chimique, sauf pour leur entretien. Très fiables, elles permettent de produire une eau très pure et de qualité constante. Les procédés membranaires industriels sont l'osmose inverse et l'électrodialyse.

I.3.2.1. L'osmose inverse

a. Principe de l'osmose

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Si l'on considère un système à deux compartiments séparés par une membrane semi - perméable et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée. Ce phénomène est illustré par la figure I.4.

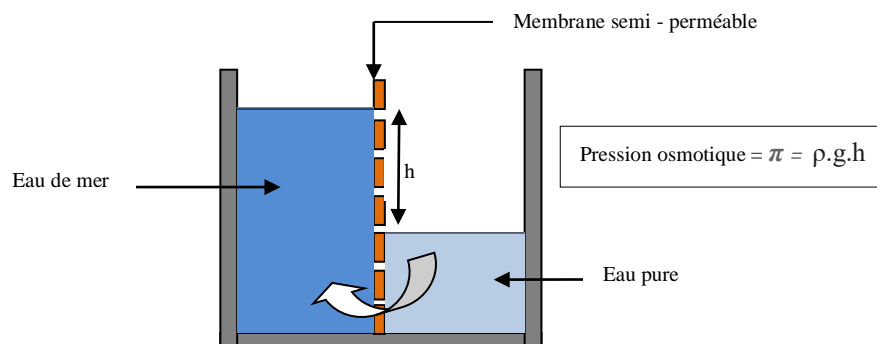


Fig. I.4 : Principe de l'osmose [13]

b. Principe de l'équilibre osmotique

Si l'on applique une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose va diminuer. Avec une pression suffisamment forte, le flux d'eau va même s'annuler. Cette pression est nommée pression osmotique. Le liquide de la solution la moins concentrée

(ici l'eau pure) vient diluer la solution la plus concentrée (eau de mer) afin d'atteindre un état d'équilibre dit équilibre osmotique, soit, une concentration en sel égale de part et d'autre de la membrane. Ce phénomène est illustré par la figure I.5. La pression osmotique de l'eau de mer est de l'ordre de 25 bars.

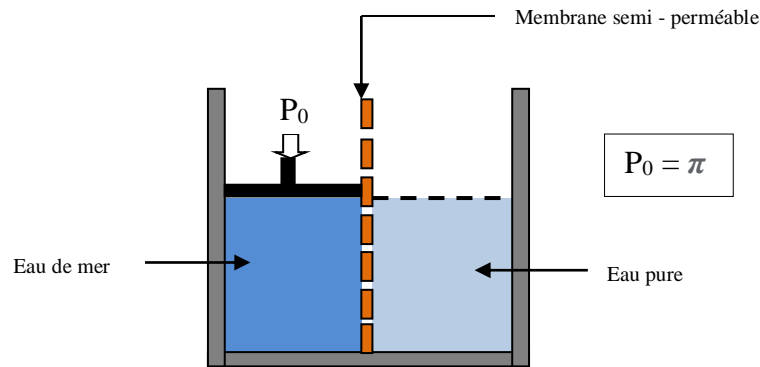


Fig. I.5 : Principe de l'équilibre osmotique [13]

c. Principe de l'osmose inverse

Si l'on applique une pression supérieure à la pression osmotique, par l'intermédiaire d'un piston, sur la surface de la solution concentrée, on observe un flux d'eau dirigé en sens inverse du flux osmotique. C'est le phénomène d'osmose inverse. Ce phénomène est illustré par la figure I.6.

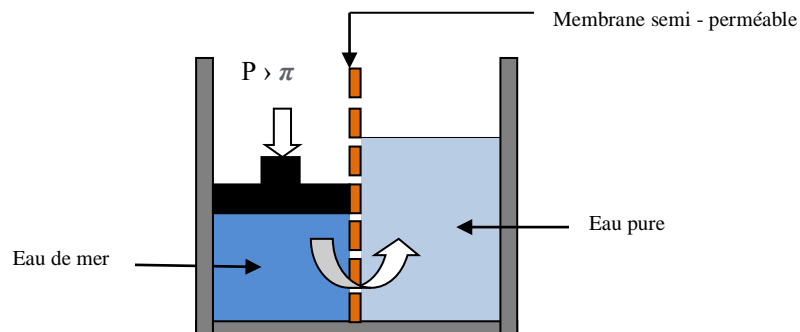


Fig. I.6 : Principe de l'osmose inverse [13]

Le procédé d'osmose inverse connaît un développement considérable, en particulier à cause de sa faible consommation énergétique. Toutefois, le prétraitement de l'eau de mer nécessite une attention particulière si l'on veut éviter le colmatage des membranes.

Une station de dessalement d'eau de mer par osmose inverse, située à proximité de la zone industrielle, a été conçue pour la production d'eau douce alimentant d'une part la ville de Skikda et ses environs en eau potable et d'autre part la raffinerie de Skikda (RA1K) pour

ses besoins industriels. Les autres complexes tels celui de liquéfaction du gaz naturel (GL1K) et celui des matières plastiques (CP2K), situés à proximité de la mer, disposent de leurs propres installations de dessalement de l'eau de mer.

I.3.2.2. L'électrodialyse

Le procédé de dessalement de l'eau de mer par électrodialyse repose sur la séparation des sels de l'eau à travers une membrane semi-perméable dont le principe physique utilisé est différent de celui de l'osmose inverse. C'est ainsi que les ions d'un sel dissous dans l'eau, (Na^+ et Cl^- pour l'eau de mer) peuvent se déplacer sous l'action d'un champ électrique créé par deux électrodes trempant dans le liquide. Les ions positifs ou cations (Na^+) sont attirés par l'électrode négative (cathode) tandis que les ions négatifs ou anions (Cl^-) sont attirés par l'électrode positive (anode). Dans ce procédé, on intercale alternativement des membranes soit perméables aux cations et imperméables aux anions, soit perméables aux anions et imperméables aux cations. On obtient ainsi une série de compartiments à forte concentration de sels et d'autres à faible concentration [14]. L'avantage de l'électrodialyse est que la quantité de courant électrique nécessaire est proportionnelle à la teneur en sel de l'eau alors que son inconvénient est qu'elle n'est pas économique pour les solutions ayant une forte concentration en sel car la consommation électrique est très élevée.

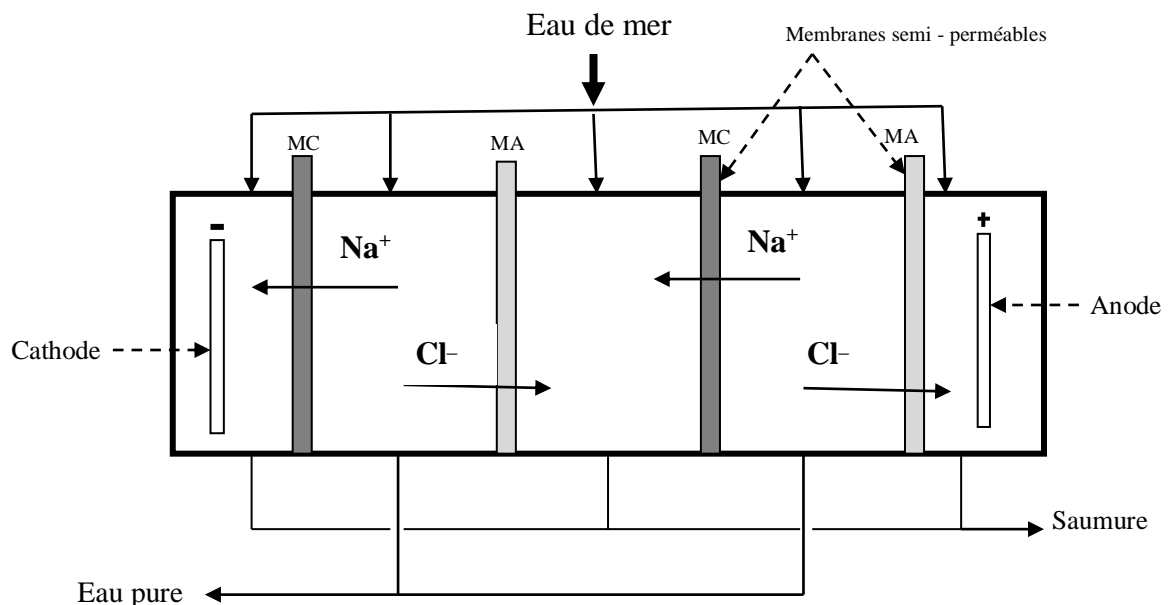


Fig. I.7 : Principe de fonctionnement de l'électrodialyse [15]

I.3.3. Les procédés chimiques

Les procédés chimiques industriels sont les échangeurs d'ions et l'extraction par solvant.

I.3.3.1. Extraction par solvant

L'extraction par solvant est l'opération qui permet d'extraire un composé (soluté) d'un liquide par un autre liquide (solvant). Cette méthode repose sur la miscibilité de certains solvants avec l'eau, sans être solvant pour les sels.

I.3.3.2. Echangeurs d'ions

a. Principe de l'échange d'ions

Le procédé de dessalement par échange d'ions, souvent appelé déminéralisation, est très sélectif. Il est utilisé dans de nombreuses applications à grande échelle, pour l'élimination ciblée de la dureté, des nitrates, du bore, des matières organiques naturelles, des perchlorates, des chromates, de l'uranium et de divers autres métaux.

Les échangeurs d'ions sont des matériaux granulaires rigoureusement insolubles dans l'eau et qui contiennent dans leurs molécules des radicaux à fonction cationique ou anionique susceptibles de permuter avec les ions de même nature existants dans l'eau à traiter. Ce sont donc des échangeurs de cations ou des échangeurs d'anions.

Les échangeurs de cations ou échangeurs cationique peuvent se classer en deux groupes : les échangeurs de cations fortement acides (CF) et les échangeurs de cations faiblement acides (Cf). Les échangeurs d'anions ou échangeurs anioniques comportent les échangeurs d'anions fortement basiques (AF) et les échangeurs d'anions faiblement basiques (Af).

b. Différentes dispositions des échangeurs ioniques dans une installation de déminéralisation

- **Lits séparés**

- **Première disposition : à lits séparés (CF + Af)**

Cette disposition comporte un **échangeur cationique fortement acide** (CF), régénéré par un acide fort, qui fonctionne en série avec un **échangeur anionique faiblement basique** (Af), régénéré par la soude. L'eau produite est utilisée telle quelle si l'acidité carbonique n'est pas nuisible ou dégazée (élimination de CO₂). Le dégazeur peut être installé soit en amont, soit en aval de l'échangeur anionique (figure I.8). Une telle chaîne produit de l'eau pour les chaudières à moyenne pression et pour certains procédés industriels.

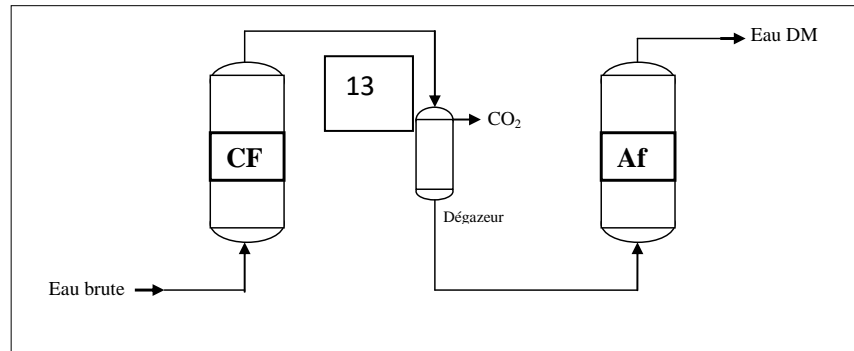


Fig.I.8 : Disposition à lits séparés (CF + Af) [16]

- **Deuxième disposition : à lits séparés (CF + AF)**

Tous les ions, y compris la silice, sont éliminés. Le plus souvent, on a intérêt à réduire le flux d'ions envoyé sur l'échangeur d'anions, en intercalant entre ce dernier et l'échangeur de cations un éliminateur de CO₂. Ceci permet de diminuer le volume de résine anionique forte et la consommation de réactif de régénération. Le schéma de cette disposition est illustré par la figure I.9. En pratique, on obtient le plus souvent une eau ayant une conductivité de 1 à 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$, une teneur en silice de 0,05 à 0,5 mg/l et un pH compris entre 7 et 9. Ce schéma est le plus simple et permet d'obtenir une eau déminéralisée utilisable dans un grand nombre d'applications.

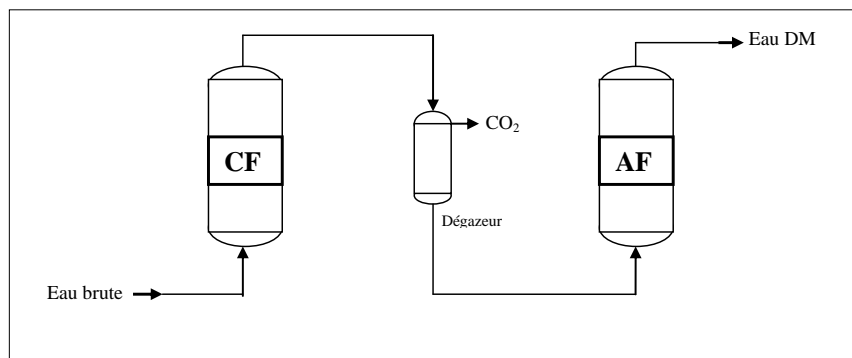


Fig. I.9 : Disposition à lits séparés (CF + AF) [16]

- **Troisième disposition : à lits séparés (CF + Af + AF)**

Cette disposition est une variante de la précédente qui aboutit à une qualité d'eau identique, mais présente un intérêt économique lorsque l'eau à traiter contient une forte proportion d'anions forts (chlorures et sulfates). L'eau traverse successivement l'échangeur d'anions faiblement basique et l'échangeur d'anions fortement basique. Le dégazeur de CO₂ est facultatif et peut être placé soit entre l'échangeur de cations et le premier échangeur

d'anions, soit entre les deux échangeurs d'anions. Le schéma de cette disposition est illustré par la figure I.10.

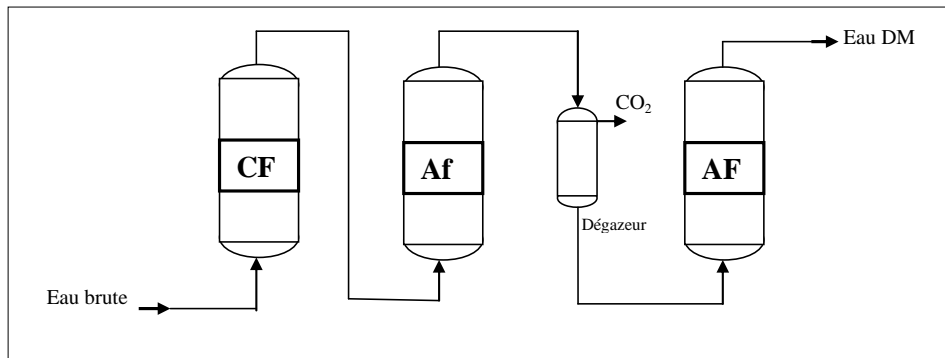


Fig. I.10 : Disposition à lits séparés (CF + Af + AF) [16]

La régénération des échangeurs anioniques s'effectue en série, la solution de soude traversant d'abord la résine fortement basique, puis la faiblement basique. Cette méthode permet une économie de soude considérable par rapport à la précédente, car, en général, l'excès de soude provenant de la régénération à dose normale de la résine fortement basique est suffisant pour régénérer complètement la résine faiblement basique. De plus, lorsque l'eau brute contient des matières organiques, la résine faiblement basique protège la résine fortement basique.

- **Lits mélangés**

Ce procédé diffère essentiellement de celui à lits séparés du fait que les deux résines cationique et anionique sont placées dans un même appareil. Ces deux résines sont intimement mélangées par brassage à l'air comprimé. Les grains de résines sont ainsi disposés côte à côte ; l'ensemble se comporte donc comme une infinité d'échangeurs de cations et d'anions en série. Pour effectuer la régénération, les deux résines sont séparées hydrauliquement par détassage. La résine anionique étant plus légère se place au – dessus, la résine cationique, plus lourde, se dépose dans le fond. Après séparation des résines, chacune d'elles est régénérée séparément, respectivement avec de la soude caustique et de l'acide chlorhydrique. L'excès de régénérant est ensuite évacué par rinçage de chaque lit. Après vidange partiel de l'appareil, les résines sont à nouveau mélangées avec de l'air comprimé. On termine le rinçage et l'appareil est de nouveau prêt pour un nouveau cycle. Le schéma de cette disposition est illustré par la figure I.11.

Les avantages des lits mélangés, par rapport aux lits séparés, sont l'obtention d'une eau de très haute pureté et de qualité constante au cours du cycle (Conductivité inférieure à 0,2

$\mu\text{S/cm}$) et le pH voisin de la neutralité. Alors que le principal inconvénient du lit mélangé est la conduite plus délicate de la régénération due à la nécessité d'une séparation et d'un mélange parfait des résines cationique et anionique. Cependant, c'est en **traitement de finition** que les échangeurs d'ions à lits mélangés sont le plus souvent utilisés.

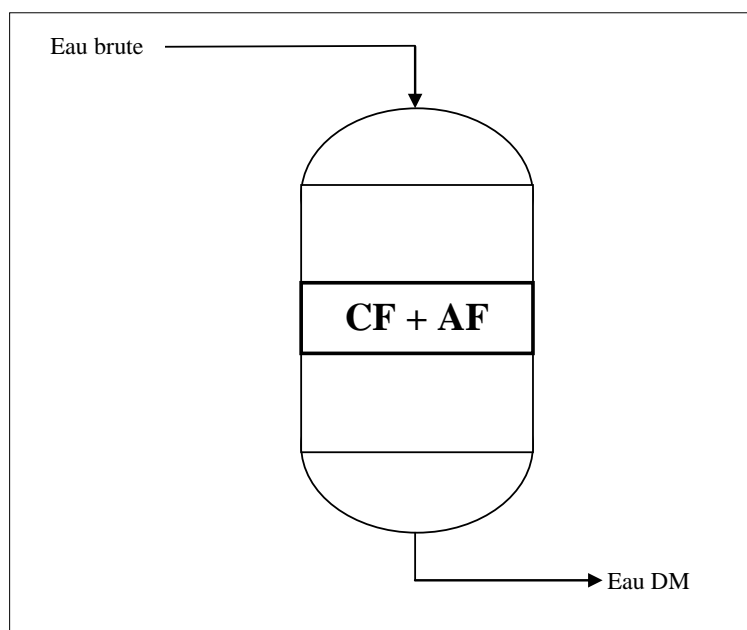


Fig. I.11 : Disposition à lits mélangés (CF + AF) [16]

I.4. Installation de déminéralisation de la raffinerie (RA1K)

La raffinerie de Skikda (RA1K) dispose d'une installation de déminéralisation comportant cinq (05) modules dont trois (03) en fonctionnement, un (1) en régénération et un (1) en attente. L'installation peut fonctionner avec les cinq modules en cas de nécessité. La capacité de chaque module est de $202,7\text{m}^3/\text{h}$ et son cycle de service est de 20 h avant d'être régénéré. Les caractéristiques de l'eau déminéralisée obtenue par cette disposition des échangeurs ioniques est mentionnée dans le tableau I.6.

Tableau I.6 – Caractéristiques de l'eau déminéralisée [17]

Paramètres	Unités	Valeurs
pH	-	6,5 - 7.0
Conductivité (à 20 °C)	$\mu\text{S/cm}$	< 0,2
Dureté totale	mg/l	Néant
SiO ₂	mg/l	< 0,02
Fe	mg/l	< 0,02
Cuivre	mg/l	< 0,003

I.4.1. Schéma de principe de la déminéralisation (RA1K)

Le schéma de principe de la déminéralisation de la raffinerie de Skikda (RA1K) est illustré par la figure I.12.

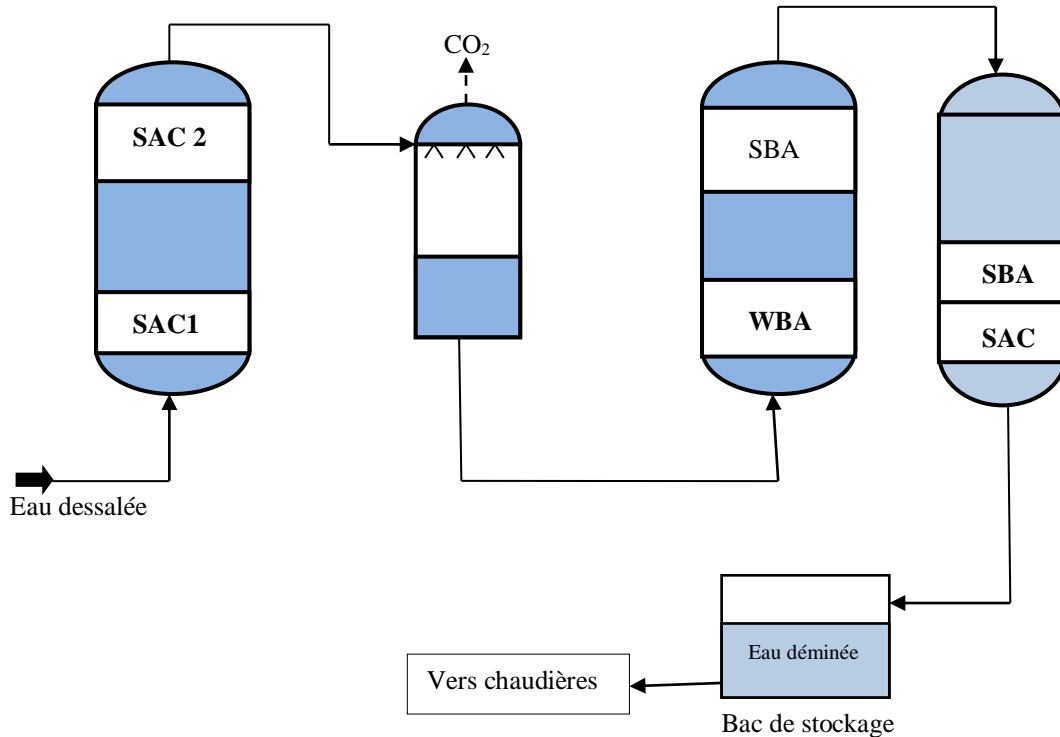


Fig. I.12 : Installation de déminéralisation (RA1K) [17]

I.4.2. Description du procédé

Chaque module de déminéralisation est constitué en premier lieu par un échangeur cationique à deux lits à cations fortement acides, un dégazeur de dioxyde de carbone (CO₂), un échangeur anionique à deux lits, le premier lit à anions fortement basiques et le deuxième lit à anions faiblement basiques et un échangeur ionique à lit mélangé comportant des résines fortement acides et fortement basiques. Les quatre appareils cités précédemment sont disposés en série selon l'ordre cité.

L'eau brute de la station de déminéralisation est l'eau dessalée provenant de l'usine de dessalement d'eau de mer par osmose inverse ou occasionnellement de l'eau de barrage. Les caractéristiques de l'eau dessalée par l'usine d'osmose inverse et de l'eau de barrage sont reportées respectivement dans le tableau I.7 et le tableau I.8. L'eau brute est envoyée d'abord à l'échangeur de cations fortement acides à deux couches de résines puis vers le dégazeur pour l'élimination du CO₂ et ensuite vers l'échangeur d'anions contenant deux lits de résines anioniques fortement basique et faiblement basique. L'eau débarrassée d'une grande partie

des sels est ensuite envoyée dans l'échangeur d'ions à lit mixte comportant un mélange de résine cationique et de résine anionique permettant ainsi d'avoir une eau pure satisfaisant les exigences de qualité de l'eau d'alimentation des chaudières HP et MP de la raffinerie (RA1K). L'eau déminéralisée est envoyée dans deux bacs de stockage (S1 A/B) à toit fixe et sous atmosphère d'azote. La capacité de chaque bac de stockage est de 9 200 m³ d'eau déminéralisée.

Après saturation des résines cationique et anionique, on procède à leur régénération. Une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 32 % est utilisée pour régénérer la résine cationique fortement acide alors qu'une solution de soude caustique (NaOH) à 40 % est utilisée pour régénérer la résine anionique. La régénération doit être réalisée lorsque la conductivité de l'eau traitée atteint la valeur maximale prescrite.

I.4.3. Différents échangeurs d'ions de la déminéralisation (RA1K)

Les échangeurs ioniques, utilisés pour la déminéralisation de l'eau dessalée provenant de l'installation de dessalement d'eau de mer par osmose inverse, sont disposés en série.

a. Echangeur cationique

La capacité de chaque échangeur cationique (dénommé SAC₁/SAC₂) est de 202,7 m³/h. L'eau dessalée circule de bas en haut de chaque échangeur d'ions contenant deux lits de résine cationique fortement acide (SAC).

b. Echangeur anionique

La capacité de chaque échangeur anionique (dénommé échangeur WBA/SBA) est également de 202,7 m³/h. Pour cet échangeur anionique, deux sortes de résines sont utilisées, une résine anionique fortement basique (SBA) et une résine anionique faiblement basique (WBA). La résine WBA peut éliminer les anions SO₄²⁻ et Cl⁻ et peut également se régénérer facilement avec une faible quantité de produits chimiques, alors que la résine SBA peut éliminer les autres anions. L'eau décationnée, après dégazage, s'écoule de bas en haut dans l'échangeur anionique en passant d'abord par le lit de résine anionique faiblement basique (WBA) puis par le lit de résine anionique fortement basique (SBA).

c. Echangeur ionique à lit mixte

L'échangeur ionique à lit mixte (appelé aussi lits mélangés) comporte un mélange de deux résines, l'une cationique fortement acide et l'autre anionique fortement basique. Il permet d'avoir une eau traitée extrêmement pure. La conductivité de cette eau est souvent inférieure à 0,2 µS/cm. La capacité de chaque échangeur à lit mixte (dénommé MB-DM) est

de 152 m³/h. Il y a cinq échangeurs à lit mixte (V27A/B/C/D/E) dont quatre sont en service et un en régénération et attente.

Tableau I.7 – Caractéristiques de l'eau dessalée par osmose inverse [17]

Paramètres	Unités	Valeurs
pH	-	8
Total solides dissous (TDS)	ppm	453
Dureté calcique	ppm de CaCO ₃	70
Sodium	ppm de CaCO ₃	274
Potassium	ppm de CaCO ₃	7,5
Magnésium	ppm de CaCO ₃	13
M-Alcalinité	ppm de CaCO ₃	67
Dureté totale	ppm de CaCO ₃	82
Chlorures	ppm	202
Sulfates	ppm	7
Silice	ppm	< 0,5
Fer	ppm	0,2 max
Matière organique)	ppm	5 max
Cuivre	ppm	1 max
Conductivité électrique	µS/cm	728

Tableau I.8 – Caractéristiques de l'eau de barrage [17]

Paramètres	Unités	Valeurs
pH	-	7,93
Dureté totale	ppm de CaCO ₃	196
Dureté calcique	ppm de CaCO ₃	124
Sodium	ppm	34
Potassium	ppm	34
Barium	ppm	0,078
Fer	ppm	0,10
Manganèse	ppm	< 0,001
Cuivre	ppm	< 0,001
M-Alcalinité	ppm de CaCO ₃	134
P-Alcalinité	ppm de CaCO ₃	Néant
Carbonates	ppm	Néant
Chlorures	ppm	61
Sulfates	ppm	10
Nitrates	ppm	44
Silice	ppm	5,9
Dioxyde carbone	ppm	25,3
Total solides dissous	ppm	362

CHAPITRE II
PRESENTATION DE LA RAFFINERIE
DE SIKDA (RAIK)

II.1. Mission

La raffinerie de Skikda (RA₁K) a pour mission de transformer le pétrole brut de Hassi Messaoud en fractions pétrolières finies ou semi finies valorisables sur le marché intérieur ou extérieur. Sa capacité de traitement, après la rénovation, est de 16.500.000 t/an, alors que la capacité initiale était de 15.000.000 t/an ; de même, elle traite le brut réduit importé avec une capacité de 277.000 t/an. C'est la plus grande raffinerie d'Afrique.

II.2. Construction

La construction de la raffinerie de Skikda (RA₁K) a commencé en janvier 1976 à la suite d'un contrat signé le 30 avril 1974 entre le gouvernement algérien et le constructeur italien SNAMPROGETTI et SAIPEM et a pris fin en mars 1980. Elle a été aménagée sur une superficie de 190 hectares dans la zone industrielle à 7 km à l'est de Skikda et à 2 km de la mer.

II.3. Evolution

La rénovation de la raffinerie de Skikda (RA₁K) est devenue une nécessité afin de s'adapter aux évolutions et mutations qui sont en train d'être opérées sur le marché national et international essentiellement en termes d'offre et de demande de produit pétroliers sur le plan qualitatif et quantitatif. A ce jour, trois grandes étapes ont marqué l'évolution du raffinage dans ce complexe industriel.

- **1^{ère} étape**

La raffinerie RA₁K, mise en service en 1980, comprenait les unités suivantes :

- Deux de distillation atmosphériques (U10et U11) pour la production de produits pétroliers finis tels que le kérosène et le gasoil et intermédiaires tels que l'essence légère et les naphtas.
- Une unité de distillation sous vide (U70) pour la production des bitumes routier et oxydé.
- Une unité de reforming catalytique ou magnaforming (U100) pour la production du réformat utilisé comme base pour les essences.
- Deux unités de traitement et séparation des gaz (U30 et U31),
- Une unité d'extraction des aromatiques (U200) pour la production du benzène, du toluène et du xylène,
- Une unité de séparation de paraxylènes (U400),
- Une unité de stockage, mélange et expédition MELEX (U600)
- Une centrale thermoélectrique (CTE₁).

- **2^{ème} étape**

Deux (02) nouvelles unités ont été construites par la société japonaise JGC et mises en fonctionnement en Octobre 1993.

- Une (01) unité de reforming catalytique ou platforming (U103),
- Une (01) unité de traitement et séparation des gaz (U103).

- **3^{ème} étape**

En 2009, un important projet de rénovation de la raffinerie de Skikda (RA1K) a été lancé. C'est ainsi que certaines unités ont été modernisées et d'autres rajoutées telles que les unités d'isomérisation du naphta, de purification d'hydrogène, des utilités et de stockage. L'objectif principal de la rénovation de la raffinerie (RA1K) est :

- d'augmenter la capacité de traitement du pétrole brut à 16.500.000 t/an, soit une augmentation de 10 % de la capacité initiale qui était de 15.000.000 t/an,
- de répondre aux spécifications de l'Euro V pour les essences et le gasoil (en vigueur à compter du 1/09/2009),
- d'améliorer la sécurité des installations,
- de moderniser l'instrumentation pour les unités existantes non rénovées.

II.4. Différentes unités de production de la raffinerie (RA1K)

Actuellement, la raffinerie (RA1K) rénovée comporte les unités suivantes :

- Deux unités de distillation atmosphérique (U10 et U11)
- Une unité de distillation sous vide (U70)
- Deux unités de reforming catalytique (U100 et 103)
- Une unité de séparation des aromatiques (U200)
- Une unité de séparation du paraxylène (U400),
- Une unité d'isomérisation des xylènes (U500),
- Deux unités d'isomérisation du naphta (U701 et U703),
- Trois unités de traitement et séparation des gaz (U30/31/104),
- Une unité de purification d'hydrogène (U900),
- Deux centrales thermoélectriques (CTE₁ et CTE₂)

II.5. Organisation de la raffinerie de Skikda

La structure hiérarchique de la gestion de la raffinerie de Skikda (RA1K) a évolué depuis le démarrage à ce jour. L'organigramme actuel de la raffinerie de Skikda (RA1K) est représenté par la **figure II.1**.

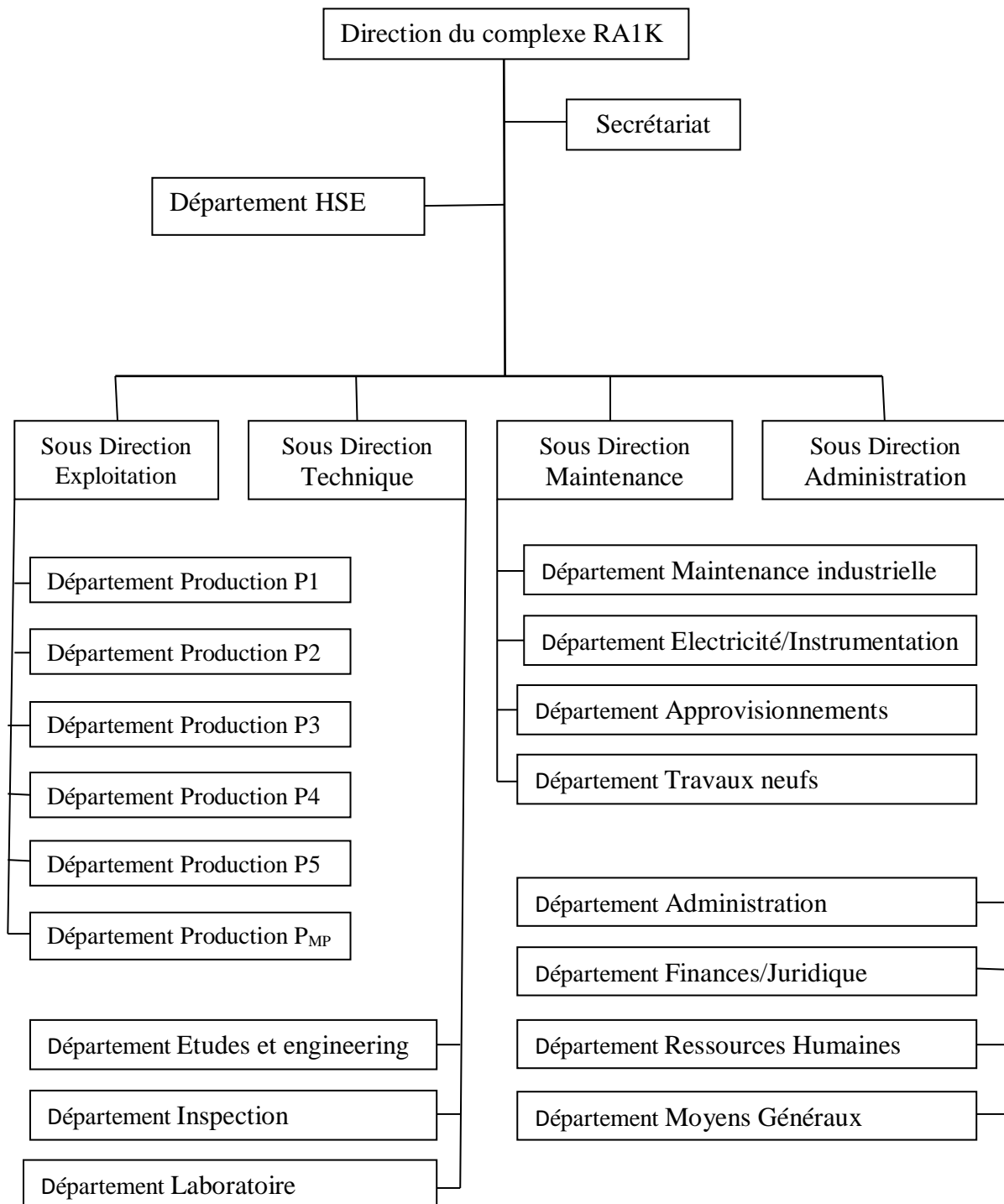


Fig. II.1 – Organigramme de la raffinerie de Skikda (RA1K)

II.6. Description des différentes unités de production

II.6.1. Unités de distillation atmosphérique (U10et U11)

La distillation atmosphérique (dénommée topping) a pour but de fractionner le pétrole brut provenant de Hassi Messaoud, dans une colonne comportant 51 plateaux, en différentes fractions pétrolières comme indiquées ci-dessous :

- Gaz combustible,
- GPL (gaz de pétrole liquéfié),
- Coupe C₆,
- Naphta A,
- Naphta B,
- Naphta C,
- Kérosène (soutiré du 46^{ème} plateau de la colonne)
- Gasoil léger (soutiré du 35^{ème} plateau de la colonne)
- Gasoil lourd (soutiré du 15^{ème} plateau de la colonne)
- Résidu atmosphérique (produit de fond de la colonne).

Les produits obtenus peuvent constituer la charge pour les autres installations ou être envoyés directement aux réservoirs de stockage des produits finis.

La capacité de design de chaque unité, après rénovation, est de 8,25 Millions de tonnes par an (t/an) sur la base d'un facteur de marche de 8000 heures par an selon la garantie.

II.6.2. Unités de reforming catalytique (U100 et U103)

Le magnaforming et le platforming ont pour but de transformer le naphta B et la naphta C provenant du topping en reformat utilisé comme charge pour les unités d'aromatiques (U200 et 400). Cette transformation a pour conséquence une augmentation de l'indice d'octane de 45 à 99 permettant ainsi d'utiliser le reformat obtenu pour la fabrication des essences.

Le procédé Magnaforming est, aujourd'hui, très répandu partout dans l'industrie pétrolière et pétrochimique. Dans ce procédé, le naphta prétraité est mise en contact avec un catalyseur contenant du platine à une température et une pression d'hydrogène élevées. Le procédé produit un reformat à haut indice d'octane riche en composants aromatiques. L'hydrogène, les gaz incondensables et le GPL sont également produits comme sous-produits de la réaction. A l'origine, le procédé a été développé pour l'amélioration de la naphta de

distillation directe à bas indice d'octane en carburant pour moteurs à haut indice d'octane. Le procédé a été depuis appliqué à la production d'aromatiques de haute pureté. Avec une préparation correcte de la charge, de nos jours, le Magnaforming commercial et les catalyseurs disponibles sont capables de traiter presque tous les naphthas des raffineries, et pas seulement ceux de la distillation directe. Une étape importante dans le développement du catalyseur du Magnaforming a été réalisée à la fin des années 1960. Il s'agit de la commercialisation des catalyseurs bimétalliques du Magnaforming. Ces types de catalyseurs ont fait leur preuve dans l'amélioration de l'activité, de la stabilité et de la sélectivité. Ce type de catalyseur bimétallique (platine/rhénium) est utilisé dans le reforming catalytique de la raffinerie de Skikda.

II.6.3. Unité d'extraction des aromatiques (U200)

L'installation d'extraction des aromatiques a été projeté pour extraire de l'essence réformée des aromatiques qui seront fractionnées par la suite en benzène et toluène très pures. La charge est constituée par la coupe de réformât léger provenant directement de la colonne C₅ splitter du réformât de l'unité 100.

- Dans le premier stade ; les aromatiques sont fractionnés à l'aide d'un solvant sélectif.
- Dans le deuxième stade : le raffinat constitué principalement des hydrocarbures paraffinés est envoyé vers stockage. L'extrait alimente la section fractionnement ou il est séparé en benzène, toluène et en aromatiques lourd par distillation.

Les facteurs influant sur la récupération des aromatiques à un débit donné sont :

- le taux de solvant et la composition de l'alimentation,
- la température de fond de la colonne d'extraction,
- la teneur en eau dans solvant,
- la teneur en aromatiques dans le solvant,
- la température d'alimentation,
- le taux de reflux
- la teneur en hydrocarbure dans solvant pauvre.

II.6.4. Unité de séparation du paraxylène (U400)

La section de fractionnement de l'Unité de récupération du paraxylène (Unité 400) est conçue pour préparer la charge pour alimenter la section de cristallisation afin de produire du

paraxylène conforme aux spécifications. La section de fractionnement se compose principalement de la colonne de xylènes, des tours d'argile et d'une série d'échangeurs de chaleur pour optimiser la consommation de l'énergie. Avec l'addition de l'Unité d'isomérisation du xylène (Unité 500), la capacité de production de paraxylène, de la Raffinerie de Skikda, est augmentée et passe de 40 Millions de tonnes par an (selon le design initial) à 220 Millions de tonnes par an. En même temps que la charge fraîche provenant de l'Unité de Magnaforming (Unité 100), l'alimentation de recyclage du fond du déheptaniseur de l'Unité 500 est également fournie à la colonne de xylènes. Cela entraîne une augmentation de la capacité de traitement de la colonne de xylènes de presque 4 fois plus que le design initial. Comme dans le design initial, l'alimentation de la section cristallisation est extraite de la colonne de xylènes comme le produit de coupe latérale. L'ajout des colonnes de traitement à l'argile afin de traiter l'alimentation de la cristallisation a pour but d'assurer la qualité du produit Paraxylène final.

II.6.5. Unité de production des bitumes (U70)

L'unité de distillation sous vide a été conçue pour traiter 271.100 t/an de brut réduit importé (BRI). Elle se compose principalement d'une colonne de distillation sous vide et d'un réacteur d'oxydation des bitumes. Le produit de fond de colonne est le bitume routier ordinaire qui est divisé en deux parties, une partie vers le stockage et l'autre partie comme charge à la section d'oxydation où elle sera oxydée au moyen de l'air en bitume oxydé.

II.6.6. Unités de séparation et traitement des gaz (U30, U31 et U104)

Ces unités sont destinées à traiter les gaz liquides venant des unités 10, 11, 100 et 103 dans l'ordre suivant :

- Unité 30 : elle traite le gaz liquide qui vient de l'unité 100 en particulier ceux de tête de la colonne C₇ où les GPL sont séparés du pentane.
- Unité 31 : elle reçoit les gaz provenant de la tête des colonnes de stabilisation de l'essence des deux unités de Topping.
- Unité 104 : elle a été conçue dernièrement avec la nouvelle unité de Platforming (U103) afin de traiter les GPL (Gaz de pétrole liquéfié) venant de cette unité.

Le traitement des gaz dans ces unités est accompli en deux stades :

- Stade 1 : on fait subir au gaz un traitement qui consiste à passer la charge qui est le mélange des gaz propane, éthane, acide sulfurique (H₂S) et l'humidité à travers une

colonne contenant les tamis moléculaires qui possèdent la propriété de retenir l'humidité et l'acide sulfurique par le phénomène d'absorption.

- **Stade 2** : c'est l'étape de séparation des gaz effectuée par deux colonnes dont la première c'est le (dééthaniseur). On fait le stripping des gaz incondensables (C_1 , C_2 , H_2) qu'on envoi à partir de la tête vers le réseau fuel-gaz le produit de fond (butane, propane) alimente la 2^{ème} colonne ou le propane est séparé du butane par simple distillation.

II.6.7. Unité d'isomérisation du naphta léger (U700/U701/U702/U703)

L'objectif de l'unité 700 (hydrotraitement du naphta léger) est de produire des charges d'alimentation hydro traitées propres pour alimenter l'unité 701 d'isomérisation. Ces charges d'alimentation doivent être suffisamment basses en contaminants tels que le soufre, l'azote, l'eau, les halogènes, les dioléfines, les oléfines, l'arsenic, le mercure et d'autres métaux afin de ne pas affecter les unités en aval. oléfines, l'arsenic, le mercure et d'autres métaux afin de ne pas affecter les unités en aval. Un lit de garde du soufre est installé sur le courant de fond du stripper pour protéger les unités en aval de l'acide sulfurique (H_2S) dissous, pouvant être entraîné, en cas de désordres du stripper.

Une section de déisopentanisation est incluse dans cette unité. La coupe Iso-pentane de l'alimentation est séparée et envoyée à l'unité d'isomérisation (Unité 701), tandis que la coupe plus lourde est envoyée à la section de réaction HDT pour l'élimination du soufre. De la même manière, un lit de garde du mercure est installé sur le naphta désulfuré refroidi pour éliminer toute trace de mercure présent dans le naphta envoyé à l'unité d'isomérisation.

II.6.8. Unité de purification de l'hydrogène (U900)

L'unité de purification d'hydrogène (U900) est conçue pour produire de l'hydrogène de haute pureté pour l'unité 500 et les unités 700/701/702/703. Cette unité se compose du compresseur de gaz d'alimentation, du package PSA et du compresseur des effluents gazeux. Le gaz riche en hydrogène (H_2), provenant de l'unité Magnaforming (U100) et de l'unité de Reforming catalytique (U103), est comprimé par le compresseur de gaz d'alimentation (900-K-51 A/B). Le procédé d'adsorption de package PSA exige une pression élevée (environ 24 Kg/cm^2g). L'hydrogène de haute pureté est produit par le procédé d'adsorption d'écart de pression (PSA).

II.6.9. Centrales thermoélectriques

Les principales sections des centrales thermoélectriques sont :

- Une section de déminéralisation (U63) pour la production de l'eau déminéralisée utilisée surtout par les chaudières.
- Deux sections de production de l'électricité comportant deux turboalternateurs pour la production de l'électricité.
- Deux sections d'eau de refroidissement pour satisfaire d'une manière générale et continue les besoins de la raffinerie en eau de refroidissement en travaillant en circuit fermé.
- Une section d'azote : l'azote est produit à partir de l'air atmosphérique.
- Une section d'air comprimé : l'air atmosphérique est aspiré à travers deux (02) filtres puis comprimé par deux compresseurs. Une partie de cet air filtré et comprimé est envoyé vers les différentes unités de production et l'autre partie subit un séchage à travers un lit d'alumine peut être utilisé dans le système de régulation pneumatique dans les différentes unités de production.
- Une section melex (600) : mélange, chargement et expédition .
- Deux sections de génération de vapeur (U1050 et U1051) pour satisfaire le complexe en vapeurs haute, moyenne et basse pression.

La section de génération de vapeur (U1050) comprend quatre chaudières HP identiques d'une capacité de 90 t/h en marche normale. La pression de la vapeur HP produite est de 60 bars alors que sa température est de 500 °C. Les trois chaudières HP 1050 (G₁, G₂ et G₃) ont été construites par Snamprogetti, alors que la quatrième chaudière 1050 G₄ a été ajoutée par la suite par JGC durant le projet de reforming II. Cette section comporte un turbo – alternateur (1050TA₂) installé lors de la rénovation de la raffinerie en 2009, sa capacité est de 12 MW alors que l'ancien turbo – alternateur (1050TA₁) d'une capacité de 2 MW a été démonté.

La section de génération de vapeur (U1051) comprend cinq chaudières MP identiques d'une capacité de 160 t/h en fonctionnement normal et un turbo – alternateur (1050TA₁) d'une capacité de 12 MW. Cette section fait l'objet de notre étude et sera détaillée dans le chapitre III.

CHAPITRE III
DESCRIPTION ET EXPLOITATION
DES CHAUDIERES MP
DE LA RAFFINERIE (RAIK)

Durant notre stage pratique, nous nous sommes plus particulièrement intéressées aux chaudières de l'unité U1051 qui comporte cinq (05) chaudières similaires (1051 G₁, 1051 G₂, 1051 G₃, 1051 G₄ et 1051 G₅). Ces chaudières, plus récentes que celles de l'unité 1050, produisent une vapeur MP à une pression de 31 bars et une température de 330 °C avec une capacité de production de 160 t/h chacune. Le design est tel qu'en cas de déclenchement d'une chaudière, les quatre autres chaudières qui restent pourront satisfaire le besoin maximum de vapeur dans les conditions de fonctionnement normal.

III.1. Généralités sur les chaudières

III.1.1. Rôle d'une chaudière

Une chaudière, souvent appelée générateur de vapeur, est conçue pour produire la vapeur d'eau à pression et température élevées dans les meilleures conditions de rendement et de sécurité.

III.1.2. Timbre d'une chaudière

C'est la pression maximale avec laquelle une chaudière peut fonctionner. Cette pression est gravée sur une plaque apposée par le service des Mines qui garantit la possibilité d'utiliser la chaudière sans la dépasser. Y figurent aussi les poinçons des vérificateurs (d'un service de contrôle), et les dates de ces contrôles et réépreuves (mise en pression hydraulique à froid et vérification du maintien de cette pression). Les chaudières MP de la raffinerie (RA1K) sont timbrées à 36 bars.

III.1.3. Différentes pressions dans une chaudière

Les principales pressions spécifiques à une chaudière sont :

- La pression de service : c'est la pression de fonctionnement normal de la chaudière. Elle est mesurée dans le collecteur principal de distribution de la vapeur surchauffée.
- Le timbre : c'est la pression de calcul. Elle sert à déterminer l'épaisseur de la paroi des réservoirs et des conduites.
- La pression d'épreuve : la chaudière subit, au départ et ensuite toutes les 10 années ou après de grosses réparations, une épreuve hydraulique qui la soumet à une pression égale à 1,5 le timbre afin de vérifier sa résistance.

III.1.4. Différents types de chaudières

Les chaudières sont classées selon différents critères, parmi lesquels :

a. La conception

- les chaudières à tubes d'eau : l'enveloppe de la chaudière est soumise à une pression proche de la pression atmosphérique car l'eau circule dans les tubes.
- les chaudières à tubes de fumées : l'enveloppe de la chaudière est soumise à une pression égale à celle de la vapeur, son épaisseur doit donc être conséquente.

b. Le timbre

- les chaudières basse pression dont le timbre est inférieur à 15 bars,
- les chaudières moyenne pression dont le timbre est compris entre 15 bars et 40 bars,
- les chaudières haute pression dont le timbre est supérieur à 40 bars.

c. La circulation d'eau

- à circulation d'eau naturelle,
- à circulation d'eau forcée.

Les chaudières de la raffinerie de Skikda (RA1K) sont du type haute pression pour l'unité 1050 et moyenne pression pour l'unité 1051, à tubes d'eau et à circulation naturelle dont le schéma de principe est représenté par la figure III.1.

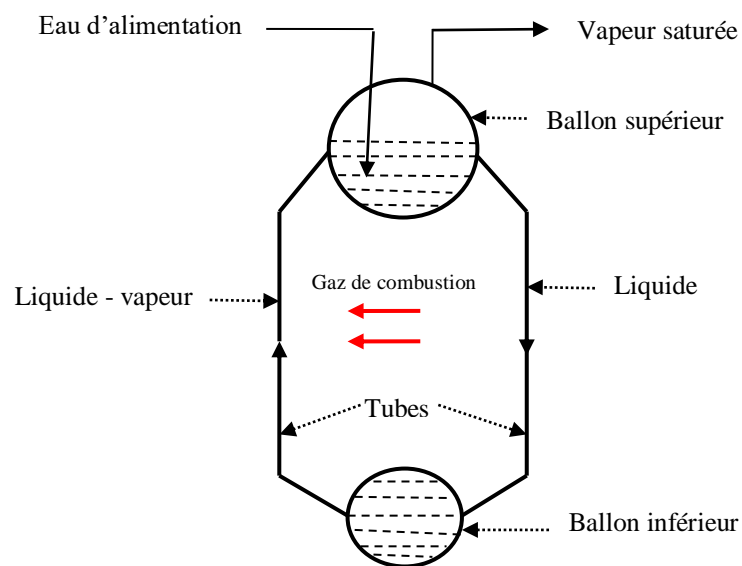


Fig. III.1: Schéma de principe d'une chaudière à tubes d'eau à circulation naturelle

III.1.5. Eléments constitutifs d'une chaudière

Une chaudière industrielle comprend :

- **Un réservoir supérieur** : appelé ballon de vapeur ; il est de grand volume pour permettre une capacité de stockage de vapeur suffisante et pour minimiser les fluctuations du niveau d'eau provoquées par les modifications soudaines de la demande en vapeur. Un aménagement interne du réservoir permet la séparation de la vapeur et de l'eau. Il comporte trois rampes de répartition pour l'introduction de l'eau d'alimentation, l'injection de réactifs et l'extraction de purges (prise d'échantillons et drainage continu pour l'analyse et le maintien de la salinité de l'eau dans les limites préconisées).
- **Un réservoir inférieur** : appelé ballon de boue ; il repose sur un jeu de rouleaux permettant sa libre dilatation. Il reçoit l'eau provenant du ballon supérieur par gravité et alimente les collecteurs des tubes écrans et des tubes vaporisateurs. Il est muni, à la partie inférieure et à chaque extrémité, d'une conduite de purge destinée aux extractions éventuelles de boues.
- **Des tubes de chute (non chauffés)** : ils relient le réservoir supérieur au réservoir inférieur.
- **Un faisceau de tubes vaporisateurs** : ils relient le réservoir inférieur au réservoir supérieur. C'est dans ce faisceau que se produit la vaporisation de l'eau.
- **Un faisceau de tubes écran** : ils entourent complètement le foyer et sont dudgeonnés dans les collecteurs d'alimentation et de dégagement.
- **Un surchauffeur** : du type suspendu non vidangeable à l'arrêt ; il comprend un certain nombre de faisceaux répartis sur toute la largeur du foyer.
- **Un désurchauffeur** : il permet de régler la température finale de la vapeur surchauffée à la valeur du projet. Il est de type à injection et par conséquent l'eau d'injection doit être exempte de sels de manière à éviter l'érosion des ailettes de la turbine.
- **Une chambre de combustion** : elle est entourée d'une virole étanche en tôles nervurées associée à des briques réfractaires.
- **Un équipement de chauffe** : les brûleurs les plus fréquemment utilisés sont du type mixte pouvant être alimentés, soit en gaz combustible, soit en fuel-oil pulvérisé par la vapeur.
- **Un économiseur** : c'est un échangeur de chaleur qui sert à récupérer une partie de la chaleur des fumées sortant de la chaudière à une température assez élevée et à la transmettre à l'eau d'alimentation.

- **Un réchauffeur d'air** : il permet de récupérer la chaleur encore contenue dans les fumées à la sortie de l'économiseur et d'élever la température de l'air comburant. Il faut noter que seules les chaudières haute pression disposent d'un réchauffeur d'air.
- **Une cheminée** : de 30 m de hauteur et de forme cylindrique, elle est située sur une fondation séparée.
- **Des ventilateurs d'air** : ils sont équipés de volets d'aspiration afin de régler le débit d'air.
Une charpente métallique : l'enveloppe métallique (virole) d'une chaudière est constituée d'une ossature en charpente et de tôles boulonnées ou soudées. Les parois intérieures d'une chaudière, particulièrement celles de la chambre de combustion, sont protégées contre l'effet de la température par un garnissage réfractaire isolant ayant pour but de réduire les pertes thermiques à l'extérieur.
 - **Un garnissage réfractaire** : La température des parois de la zone de radiation ne doit pas excéder 91°C (pour une température ambiante de 27°C). Les propriétés requises pour un garnissage réfractaire isolant sont : une conductivité thermique faible, une résistance mécanique élevée, une bonne résistance aux variations de température et une facilité de mise en œuvre.

III.1.6. Caractéristiques principales d'une chaudière

Une chaudière est caractérisée par les paramètres suivants :

- le timbre et la pression d'épreuve hydraulique,
- les débits continus normal, maximum et de pointe (1 à 2h/24h),
- le débit, la pression et la température de la vapeur à la sortie du surchauffeur,
- la température de l'eau d'alimentation,
- la surface totale de chauffe,
- les surfaces du surchauffeur, de l'économiseur et du réchauffeur d'air,
- le rendement thermique.

III.1.7. Rendement thermique d'une chaudière

L'économie d'exploitation est un facteur prépondérant dans la conception d'une chaudière, aussi la notion de rendement thermique est importante. On définit le rendement thermique d'une chaudière comme le rapport entre la quantité de chaleur absorbée par l'eau et la vapeur et celle dégagée par la combustion. L'évolution du rendement de la chaudière avec la durée de fonctionnement nous renseigne sur l'état de surface des tubes, des briques réfractaires ainsi que la qualité de la combustion.

III.2. Exploitation des chaudières MP de la raffinerie (RA1K)

Les besoins en vapeur de la raffinerie de Skikda (RA1K) sont assurés par deux sections de génération de vapeur comportant quatre chaudières haute pression pour l'ancienne section 1050 et cinq chaudières moyenne pression pour la nouvelle section 1051. Toutes les chaudières sont du type pressurisé et sont équipés pour la chauffe, de quatre brûleurs à gaz combustible. Chaque chaudière MP est conçue pour produire 160 t/h max de vapeur moyenne pression à 31 bars et à la température de 330°C. Une partie de la vapeur MP générée alimente le turboalternateur 1051-TA1, l'autre partie est détendue et désurchauffée au niveau des postes de détente 1051 M5 en vapeur IP (pression intermédiaire) et 1051 M6 en vapeur BP (basse pression).

III.2.1. Cycle de l'eau d'un réseau production et utilisation de la vapeur

Le cycle d'eau dans le réseau production et utilisation de la vapeur est représenté par la figure III.2 :

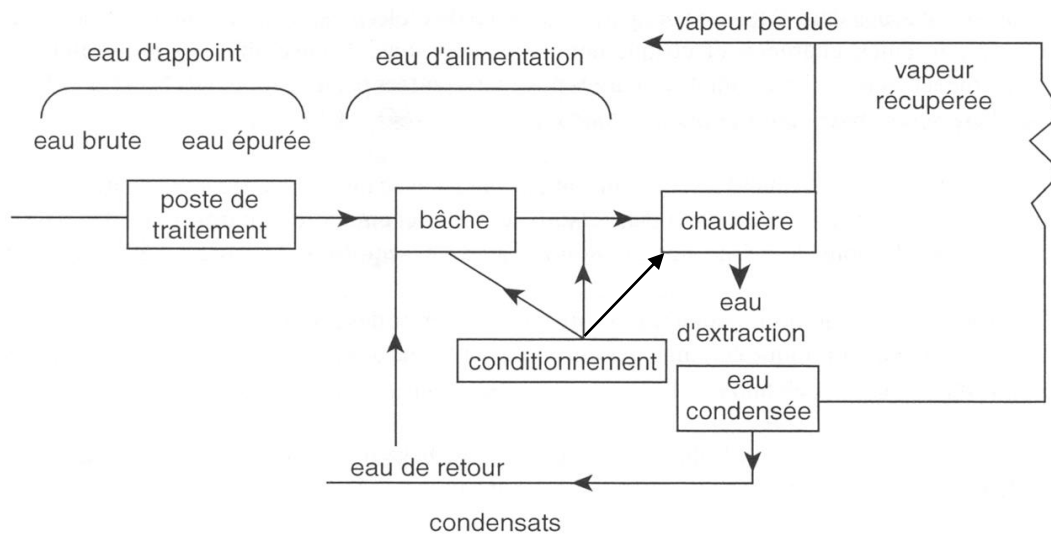


Fig. III.2 : Cycle de l'eau dans le réseau production et utilisation de la vapeur

III.2.2. Description du procédé d'une chaudière MP

L'eau déminéralisée provenant des bacs de stockage, appelée eau d'appoint, et l'eau récupérée des retours condensats constituent l'eau d'alimentation des chaudières (BFW). Elle est envoyée aux dégazeurs (V₁ A/B) en passant à contre courant avec les gaz incondensables dans l'échangeur E₂. Elle subit en premier lieu un dégazage thermique à l'aide de la vapeur

basse pression pour l'élimination de la presque totalité de l'oxygène dissous puis elle est acheminée dans la bêche alimentaire.

Une solution de morpholine est injectée juste à la sortie inférieure, pour ajuster le pH de l'eau alimentaire et protéger le circuit retours condensat contre la corrosion par le dioxyde de carbone (CO₂).

A l'aspiration des pompes alimentaires centrifuges (nombre : 7 avec 5 en service et 2 en attente), une solution de carbohydrazide est injectée pour éliminer l'oxygène résiduel constituant le dégazage chimique. L'eau alimentaire est ensuite refoulée à 52 bars dans le ballon supérieur en passant par l'économiseur où la température de l'eau est augmentée de 130 °C à 165 °C par échange de chaleur avec les fumées chaudes sortant de la chambre de combustion. Cette eau est distribuée dans le ballon inférieur pour ensuite remonter en biphasique, suite au chauffage des tubes par les gaz de combustion. Un aménagement interne dans le ballon supérieur permet la séparation des particules d'eau de la vapeur. Une solution de phosphate trisodique (Na₃PO₄) est injectée dans le ballon supérieur.

La vapeur saturée sortant du ballon supérieur passe dans les deux surchauffeurs installés en série. La vapeur surchauffée est acheminée dans le collecteur principal de distribution sous contrôle de la pression (31 bars). La température de la vapeur (330 °C) dans le collecteur est contrôlée par injection d'eau d'alimentation dans le désurchauffeur situé entre les deux surchauffeurs. La chauffe est assurée par quatre brûleurs fonctionnant avec le gaz combustible. L'air de combustion est fourni par un ventilateur.

Après utilisation de la vapeur, les condensats sont récupérés en partie et réutilisés dans la chaudière. L'eau déminéralisée compensant les pertes constitue l'eau d'appoint. Le schéma de procédé des chaudières MP est illustré par la figure III.3. Les caractéristiques des chaudières MP de la RA1K sont indiquées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 – Caractéristiques des chaudières MP de la RA1K [18]

Caractéristiques		Chaudières MP
Nombre		5
Débit nominal de vapeur MP	(t/h)	160 chacune
Pression de vapeur MP	(bar)	31
Température vapeur	(°C)	330
Température de l'eau alimentaire	(°C)	130
Taux de recyclage des condensats		34 %

Les qualités design de l'eau d'alimentation (BFW), de l'eau de chaudière et de la vapeur MP produite sont rassemblées respectivement dans les tableaux III.2, III.3 et III.4.

Tableau III.2 – Qualité design de l'eau d'alimentation des chaudières MP (RA1K) [19]

Paramètres	Valeurs
pH	8,5 – 9,5
Conductivité à 25 °C (μS/cm)	< 5
TH	--
TA (ppm de CaCO ₃)	20
TAC (ppm de CaCO ₃)	30
O ₂ dissous (mg/l)	< 0,007
Fe (mg/l)	< 0,002
Cu (mg/l)	< 0,003
SiO ₂ (mg/l)	< 0,02

Tableau III.3 – Qualité design de l'eau de chaudière MP (RA1K) [18]

Paramètres	Valeurs
pH	9 – 10
Conductivité à 25 °C (μS/cm)	< 100
TA (ppm de CaCO ₃)	20
TAC TA (ppm de CaCO ₃)	30
Phosphates (mg/l)	< 8
Fer total (mg/l)	< 0,02
Cuivre (mg/l)	< 0,003
Silice (mg/l)	< 0,02

Tableau III.4 – Qualité design de la vapeur des chaudières MP (RA1K) [19]

Paramètres	Valeurs
pH	> 8,3
Conductivité à 25 °C (μS/cm)	< 0,2
Fe (mg/l)	< 0,02
Cu (mg/l)	< 0,003
SiO ₂ (mg/l)	< 0,02
TDS (ppm)	< 2

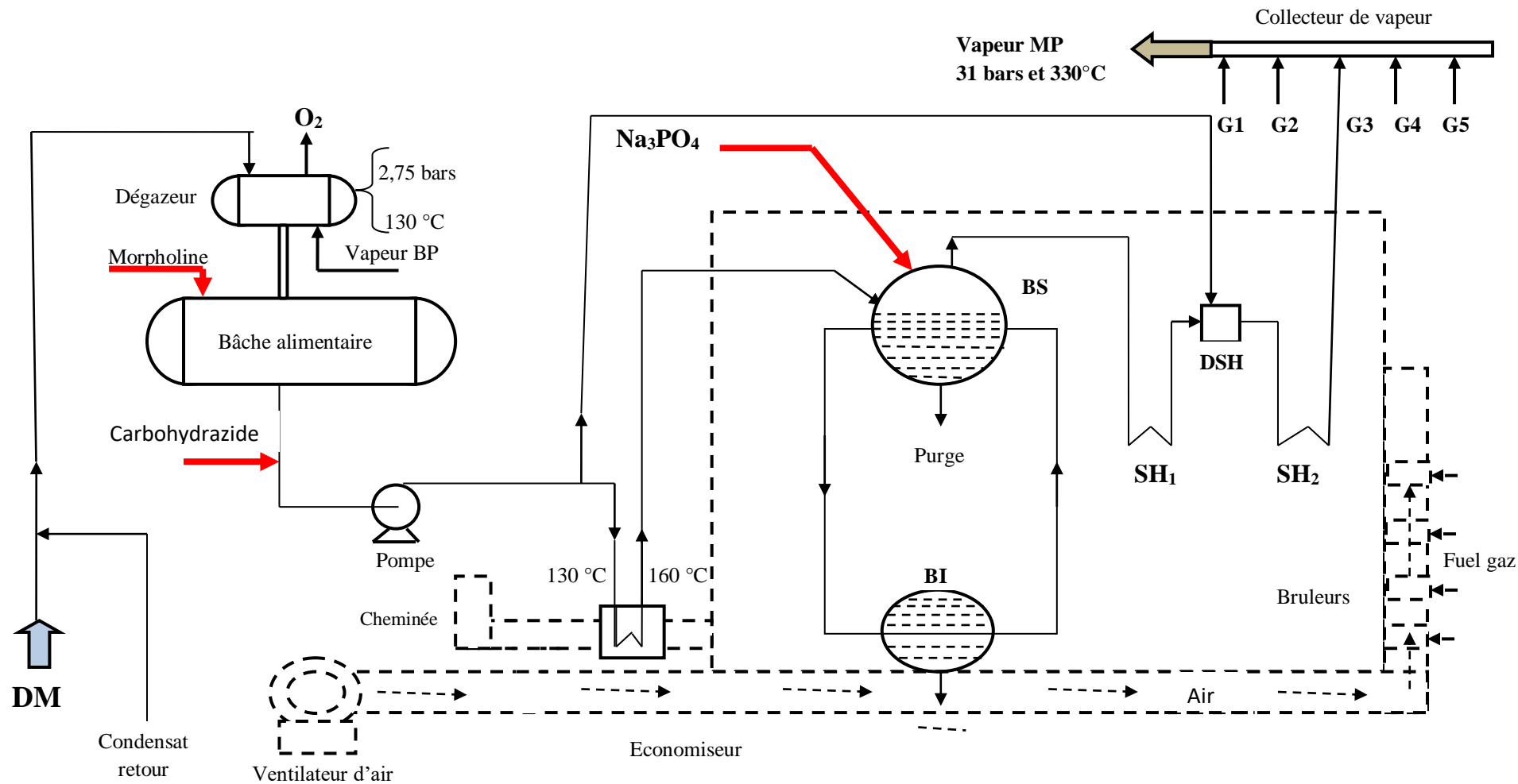


Fig. III.3 : Schéma de procédé d'une chaudière MP de la raffinerie (RA1K)

III.2.3. Caractéristiques principales des eaux en chaudière

Le bon fonctionnement d'un générateur de vapeur (chaudière) nécessite une eau de qualité. Les caractéristiques physicochimiques requises pour les *eaux de chaudières* s'expriment sous forme d'une limitation de la teneur en impuretés de l'eau. Les principaux paramètres sont :

- **le pH** : la mesure du pH (potentiel Hydrogène) traduit l'acidité ou l'alcalinité d'un milieu, la neutralité étant à pH 7. Le pH est un des paramètres importants influençant la tendance entartrante ou agressive de l'eau dans les chaudières ; d'une manière générale une baisse du pH favorisera la tendance agressive et une élévation du pH favorise le caractère entartrant. Il est limité en valeurs inférieure et supérieure pour éviter les risques de corrosion et d'entartrage. Son maintien dans les fourchettes préconisées est obtenu par l'utilisation d'une solution d'amine pour l'eau d'alimentation (BFW) et d'une solution de phosphate trisodique pour l'eau de chaudière.
- **le TH** : titre hydrotimétrique ou dureté de l'eau, il indique la teneur en sels de calcium et de magnésium. Il est limité en valeur supérieure et s'exprime en degré français ($1\text{ °f} = 10\text{ ppm de CaCO}_3 = 0,2\text{ méq/l}$).
- **la conductivité électrique** : c'est la mesure de la capacité d'une eau à conduire un courant électrique. La conductivité varie en fonction de la température. Elle est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique, qui conduit peu. Elle sert à ajuster le débit de la purge de déconcentration et peut permettre une automatisation de cette dernière. Elle est exprimée en $\mu\text{S/cm}$ ou en $\mu\text{mho/cm}$ ($1\text{ }\mu\text{S/cm} = 1\text{ }\mu\text{mho/cm}$).
- **le TA et le TAC** : titres alcalimétriques, ils représentent l'alcalinité de l'eau. Le TAC mesure l'ensemble des concentrations en sels ou composés alcalins tels que les hydroxyles (OH^-), les bicarbonates (HCO_3^-), les carbonates (CO_3^{2-}) et les silicates (SiO_3^{2-}), alors que le TA mesure les hydroxyles et la moitié des carbonates. Ils sont limités en valeur supérieure afin d'éviter les incrustations et le primage, ceci nécessite un traitement préalable de l'eau et un ajustement de la purge de déconcentration. Ils s'expriment en degré français (°f).
- **la silice** : elle est limitée en valeur supérieure pour éviter les précipitations de tartres siliceux et les risques d'entraînement de silice en phase vapeur (primage).
- **le rapport silice au TAC** : la silice est d'autant plus soluble que le pH et le TAC sont élevés. Ce rapport permet de maintenir la silice sous forme dissoute.

- **la Salinité totale** : elle est limitée en valeur supérieure afin d'éviter le primage. Son contrôle peut se faire, avec une bonne approche, en mesurant la conductivité de l'eau de chaudière.
- **les chlorures** : ils sont l'un des facteurs essentiels de la corrosion. Ils peuvent se concentrer localement et entraîner une baisse importante du pH.
- **les composés phosphorés** : le maintien d'une concentration en dérivés phosphorés permet d'avoir un milieu tampon, de précipiter les alcalino-terreux et d'éviter la formation de tartres.
- **l'oxygène** : il est l'un des facteurs les plus importants de la corrosion en chaudière. Il est éliminé par dégazage physico – chimique.
- **Le fer total** : il comprend le fer dissous et le fer présent sous forme de particules en suspension. La présence de fer entraîne la formation de dépôts et de boue.
- **le cuivre** : il peut provenir des retours condensats et être une source de la corrosion galvanique.

A ces paramètres, il y a lieu d'ajouter les concentrations en produits de conditionnement nécessaires pour la protection du réseau vapeur et du réseau de retour des condensats. Les valeurs à maintenir, pour l'eau dans les chaudières en fonction de la pression de service et alimentées en eau adoucie, sont rassemblées dans le tableau III.5.

Tableau III.5 – Valeurs limites des eaux dans les chaudières [16]

P_{service} (bars)	15	15 à 25	25 à 35	35 à 45
Eau d'alimentation				
pH	> 8,4	> 8,4	> 8,4	> 8,4
TH (°f)	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,1
O ₂ (mg/l)	traces	traces	traces	traces
Eau de chaudière				
pH	10,5 à 12	10,5 à 12	10,5 à 12	10,5 à 12
TA (°f)	0,7 TAC	0,7 TAC	0,7 TAC	0,7 TAC
TAC (°f)	< 100	< 80	< 60	< 40
SiO ₂ (mg/l)	< 200	< 150	< 90	< 40
Salinité totale (mg/l)	< 4000	< 3000	< 2000	< 1500
Cl ⁻ (mg/l)	< 800	< 600	< 400	< 300

P_{service} (bars)	40 à 60	60 à 75	75 à 100
Eau d'alimentation			
pH	> 8,4	> 8,4	> 8,4
TH (°f)	< 0,05	< 0,05	< 0,05
O ₂ (mg/l)	traces	traces	traces
Cuivre (mg/l)	< 0,03	< 0,03	< 0,01
Eau de chaudière			
pH	10 à 11	10 à 11	9,5 à 10,5
TA (°f)	0,5 TAC	0,5 TAC	0,5 TAC
TAC (°f)	≤ 15	≤ 10	≤ 5
SiO ₂ (mg/l)	< 15	< 10	< 5
Salinité totale (mg/l)	< 500	< 300	< 2000

III.3. Inconvénients de l'eau dans les chaudières

L'eau brute contient des minéraux dissous et des gaz (O₂, N₂ et CO₂). Les minéraux dissous se transforment en dépôts au contact des parois chaudes (incrustations) et génèrent le primage ; les gaz interviennent dans la corrosion des circuits de la chaudière. Les principaux problèmes posés par l'eau dans les chaudières sont la corrosion, les incrustations et le primage.

III.3.1. La corrosion

III.3.1.1. Notions générales sur la corrosion

Le mot corrosion signifie attaque, dissolution, dégradation ou même détérioration partielle ou totale des propriétés du métal. En se référant à divers ouvrages techniques traitant de la corrosion, il apparaît difficile d'en donner une définition simple. Cependant, toutes les définitions s'articulent sur l'un ou l'autre des trois aspects : corrosion de (métal), corrosion par (milieu) et corrosion comment (forme) [20].

Les métaux se distinguent des autres matériaux par un ensemble de propriétés avantageuses telles que leur bonne ductilité, leur résistance élevée à la traction, leur résistance aux hautes températures, leurs conductivités thermique et électrique élevées, leur grande facilité de mise en œuvre et un choix qualité/prix diversifié. La tenue à la corrosion est une caractéristique des métaux qui fait partie de leurs propriétés d'usage. Elle est évaluée par rapport à plusieurs paramètres relatifs au métal, au milieu et aux conditions de service. Les réactions électrochimiques les plus courantes susceptibles de provoquer la corrosion d'un métal sont les réactions anodiques ou d'oxydation et les réactions cathodiques ou de réduction.

a. Les réactions anodiques ou d'oxydation

Elles sont liées au métal : $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$

b. Les réactions cathodiques ou de réduction

Elles sont liées au milieu et dépendent de son pH et de sa teneur en oxygène. On distingue quatre réactions :

- milieu acide désaéré : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- milieu acide aéré : $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
- milieu basique ou neutre aéré : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- réduction d'ions métalliques : $M_0^{n+} + n e^- \rightarrow M_0$

Pour combattre la corrosion, il faut connaître ses formes, ses origines et bien évidemment les méthodes de protection. Les moyens de lutte contre la corrosion peuvent être classés en :

- **Choix des matériaux** : il est très important pour les installations industrielles dont les équipements doivent assurer la bonne marche, résister à l'agressivité des milieux, aux conditions opératoires et aux diverses sollicitations. Le choix d'un matériau est lié à sa fonction (dans une chaudière, la conductivité thermique du métal commande la performance de l'échange et la résistance à la corrosion est un paramètre important).
- **Contrôle du milieu agressif** : on peut parfois agir sur certains paramètres physicochimiques, comme la température, le pH, l'oxygène dissous, etc...
- **Emploi d'additifs chimiques à faible concentration** : c'est le cas des inhibiteurs de corrosion.
- **Traitements de surface et revêtements** : le but est de constituer une barrière aussi parfaite que possible entre le milieu agressif et le métal.
- **Protections électriques** : la protection cathodique consiste à abaisser le potentiel du métal à un niveau suffisamment bas pour que la corrosion soit éliminée.

III.3.1.2. Corrosion dans les chaudières**III.3.1.2.1. Corrosion par l'oxygène**

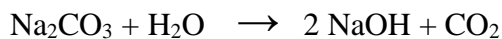
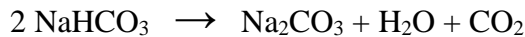
Elle apparaît surtout dans le circuit de l'eau d'alimentation et dans l'économiseur. Cette corrosion se présente sous forme de piqûres qui progressent très vite en profondeur jusqu'à la perforation du métal. Le mécanisme de la corrosion par l'oxygène est le suivant :

- Anode : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
- Cathode : $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2 OH^-$
- Réaction globale : $Fe + \frac{1}{2} O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$

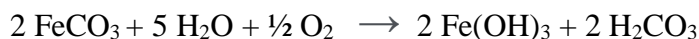
Le seul moyen d'éviter ce type de corrosion consiste en la suppression totale de l'oxygène dans les eaux de chaudière.

III.3.1.2.2. Corrosion par le dioxyde de carbone

Elle apparaît surtout dans le circuit des retours condensat. Le dioxyde de carbone provient de l'hydrolyse du carbonate de sodium à haute température [21] ou d'un mauvais traitement de l'eau brute, suivant les réactions ci-après :



Le problème principal est sa transformation en acide carbonique dans les condensats, ce qui entraîne une attaque des métaux importante en dessous de $\text{pH} = 5$, suivant la réaction en chaîne suivante :



S'il y a présence d'oxygène, le cycle de la corrosion est alors enclenché. Rappelons que la forme normale du fer dans une chaudière est la magnétite (Fe_2O_3) sous la forme de film compact, adhérent, uniforme et protecteur de l'acier sous-jacent contre la corrosion [22].

III.3.1.2.3. La fragilité caustique

Il s'agit d'une fêlure intergranulaire qui se propage sans altérer la structure environnante du métal [23]. Elle se produit lorsque trois conditions sont réunies :

- chaleur élevée (1),
- contrainte interne anormale du métal (2),
- concentration de soude élevée (100 à 150 g/l) et localisée, ce qui n'est pas lié à la concentration en soude de l'eau, mais provient des phénomènes locaux (le traitement à la soude de l'eau, pour corriger le pH, favorise ce phénomène). Il ne se produit que si les conditions (1) et (2) sont d'abord réunies, favorisant la concentration locale de sels.

Tous ces phénomènes sont contrôlables et le conditionnement de l'eau de chaudière est l'un des éléments de contrôle le plus important.

III.3.2. Les incrustations (entartrage)

III.3.2.1. Définition

L'incrustation est la formation de dépôts durs et adhérents (tartres) sur des surfaces métalliques chaudes par la précipitation des sels dont la solubilité décroît avec l'augmentation de la température. Ces sels sont principalement les carbonates de calcium et de magnésium issus de la décomposition thermique des bicarbonates correspondants. Le tartre sulfaté (sulfate de calcium) est plus dur et plus dense qu'un dépôt carbonaté ; il provoque des pertes thermiques plus importantes. Le tartre siliceux (silice) est très dur et très adhérent ; il est responsable de pertes thermiques très élevées (75 % pour 0,1 mm d'épaisseur).

III.3.2.2. Solubilité des sels

La solubilité de tous les sels de l'eau diminue avec la température (figure III.4) ; de plus, au contact des parois chaudes, il y a vaporisation préférentielle du film d'eau des bulles de vapeur, d'où sur-concentration de sels et cristallisation rapide. On trouve ainsi déposé du carbonate de calcium, du sulfate de calcium, des sels de magnésium et de la silice (la silice peut se solubiliser dans la vapeur et à ce titre, elle est dangereuse pour les turbines). La silice peut également réagir avec les sels de magnésium, de sodium ou de calcium, pour former des silicates très incrustants.

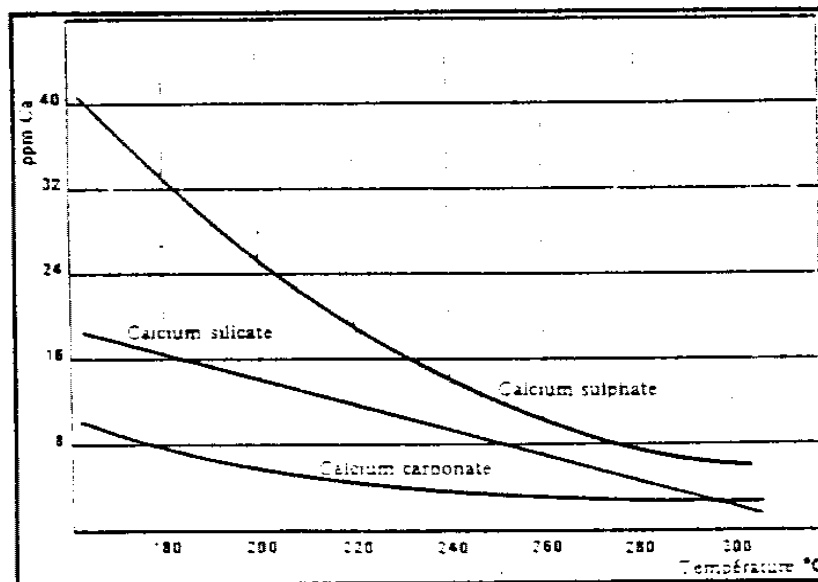


Fig. III.4 : Solubilité de quelques sels incrustants en fonction de la température [24]

III.3.2.3. Dangers des incrustations

Les dépôts incrustants communément appelés tartres sont essentiellement constitués de sels d'alcalino-terreux (Ca et Mg). Leur formation est liée, entre autres paramètres, au TH de l'eau. Ils ont des conductivités thermiques très faibles comparativement à celles des matériaux (acier ou cuivre) utilisés dans la conception des appareils tubulaires d'échange de chaleur (tableau III.6).

Tableau III.6 – Conductivité thermique de différents types d'incrustation comparée à la conductivité thermique du cuivre et de l'acier [24]

Eléments	Conductivité thermique (W/m.°C)
Cuivre	330
Acier	40
Carbonate de calcium	6,3
Sulfate de calcium	2,6
Silice	0,2

Les conséquences des incrustations sont :

- la diminution du rendement thermique de la chaudière suite à la consommation excessive du gaz combustible car les conductivités des tartres sont très faibles.
- la surchauffe du métal soumis au dépôt pouvant aboutir à sa rupture par affaiblissement de sa résistance mécanique (fluage), voire l'éclatement car le tarte constitue une couche isolante entravant l'échange de chaleur.
- la diminution de la section de passage de l'eau (figure III.5).



Fig. III.5 : Evolution d'un dépôt de tartre dans les tubes d'une chaudière [25]

En chaudière, il est généralement admis que la température de la paroi des tubes soit supérieure de 15 à 20°C à celle de l'eau. Dans le surchauffeur, la vapeur étant un fluide moins bon conducteur, on peut atteindre une température supérieure de 50 à 100°C.

III.3.3. Le primage

Le primage consiste en l'entraînement mécanique des gouttelettes d'eau liquide par la vapeur. Lors de la traversée du surchauffeur, les gouttelettes se vaporisent et les sels qu'elles contenaient sont entraînés à l'état de fines poussières donnant lieu à des dépôts dans les surchauffeurs et même sur les aubages de turbines. Les dépôts isolants formés à l'intérieur du surchauffeur conduisent à une élévation de la température des tubes et éventuellement à leur rupture par fluage. D'autre part, des corrosions peuvent se produire sous ces dépôts [26].

L'entraînement par la vapeur de composés minéraux volatils tel que la silice qui se répartit au niveau du ballon supérieur de la chaudière entre la phase vapeur et la phase liquide. La silice solubilisée se dépose ensuite lors du refroidissement de la vapeur lié à sa détente en turbine. Il est admis que l'encrassement des turbines par dépôts de silice n'est pas appréciable si la teneur en silice de la vapeur est inférieure à 0,02 ppm.

Le primage peut être dû à :

- une mauvaise conception du système de séparation eau – vapeur du réservoir supérieur,
- une augmentation brusque de la demande en vapeur qui fait chuter la pression,
- une salinité élevée,
- une teneur en silice élevée.

La figure III.6 montre l'évolution de l'état des ailettes d'une turbine dans le cas d'un bon traitement contre le primage et dans le cas d'un traitement insuffisant dans les chaudières.



Fig. III.6 : Effet du primage sur les ailettes d'une turbine [27]

CHAPITRE IV
CONDITIONNEMENT DE L'EAU
DANS LES CHAUDIERES MP
(RAIK)

Le conditionnement a pour but de donner à l'eau d'alimentation et à l'eau de chaudière les caractéristiques requises en ajoutant les réactifs nécessaires, compte tenu des consignes d'exploitation déjà déterminées.

Le conditionnement de l'eau dans les chaudières doit satisfaire trois objectifs principaux :

- l'échange continu de chaleur,
- la protection à la corrosion,
- la production de haute qualité de vapeur.

Les principes du conditionnement sont les suivants [28] :

- Placer le pH de l'eau au favorable par emploi de la morpholine,
- Eviter la précipitation des sels par emploi du phosphate trisodique,
- Eliminer l'oxygène par dégazage thermique suivi d'un dégazage chimique (emploi du carbohydrazide),
- Neutraliser le CO₂ de l'eau alimentaire et celui produit en chaudière par décomposition des carbonates et bicarbonates par emploi de la morpholine,
- Eviter le primage par ajustement de la purge de déconcentration.

Le conditionnement de l'eau dans une chaudière peut être subdivisé en deux catégories de traitement, le conditionnement physique (dégazage physique ou dégazage thermique) qui consiste en l'élimination de la presque totalité de l'oxygène dissous dans l'eau et le conditionnement par additifs ou conditionnement chimique qui correspond à l'injection de solutions de produits chimiques bien définis pour éviter les différents problèmes causés par l'eau de chaudière.

IV.1. Conditionnement physique ou dégazage physique

L'eau contient en solution différents gaz dissous tels que O₂, N₂ et CO₂. L'oxygène dissous est sans doute le plus important responsable de la corrosion de l'acier dans les chaudières. Toutes les méthodes d'élimination de ces gaz sont basées sur la loi de Henry [29] qui stipule que le volume de gaz dissous est proportionnel à la concentration de ce gaz dans la phase vapeur en contact avec le liquide. La loi de Henry se traduit par la relation suivante :

$$V = \alpha.C.P$$

Avec :

V : Volume du gaz dissous.

α : Coefficient de solubilité du gaz.

C : Concentration du gaz dans la phase vapeur.

P : Pression totale.

C'est ainsi qu'un barbotage suffisamment important dans une eau normalement aérée par la vapeur d'eau permet d'en extraire la presque totalité de l'oxygène dissous. Pratiquement, une fois que la pression de service est fixée dans le dégazeur, il suffit d'agir sur les facteurs concentration (évacuation de la phase gazeuse à l'atmosphère par un évent) et sur le coefficient de solubilité du gaz (par l'intermédiaire de la température) pour éliminer l'oxygène dissous. Les valeurs du coefficient de solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température, à la pression atmosphérique, sont données dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Solubilité (α) de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température [30]

T (°C)	α (mg/l)	T (°C)	α (mg/l)
0	14,56	50	5,10
5	12,73	55	4,69
10	11,25	60	4,26
15	10,56	65	3,81
20	9,09	70	3,32
25	8,26	75	2,81
30	7,49	80	2,24
35	6,91	85	1,59
40	6,40	90	0,86
45	5,94	100	0,00

Les gaz généralement rencontrés en solution dans l'eau (oxygène, gaz carbonique et azote) ont la propriété commune de voir leur solubilité décroître avec la température. C'est ainsi que la teneur maximale en oxygène décroît de 14,56 mg/l (à 0°C) à 2,81 mg/l (à 80°C). Le dégazeur thermique utilise la propriété d'élimination des gaz par la chaleur. L'élévation de la température de l'eau est obtenue par injection de vapeur sous une pression de 1,15 à 2 bars (soit aux alentours de 105°C). Les gaz sont évacués à l'atmosphère par un évent. Les chaudières à haute pression et à moyenne pression disposent toujours d'un dégazeur thermique qui, en marche normale, délivre une eau à quelques gammas d'oxygène par litre.

Pour extraire l'oxygène dissous de l'eau, il faut donc réaliser les conditions suivantes :

- pulvérisation de l'eau pour améliorer le contact eau - vapeur,
- faire tendre la température de service vers la température d'ébullition de l'eau à la pression de service. En générale la température varie entre 105 °C et 140 °C selon la pression de service du dégazeur.

Le schéma d'un dégazeur thermique est illustré par la figure IV.1.

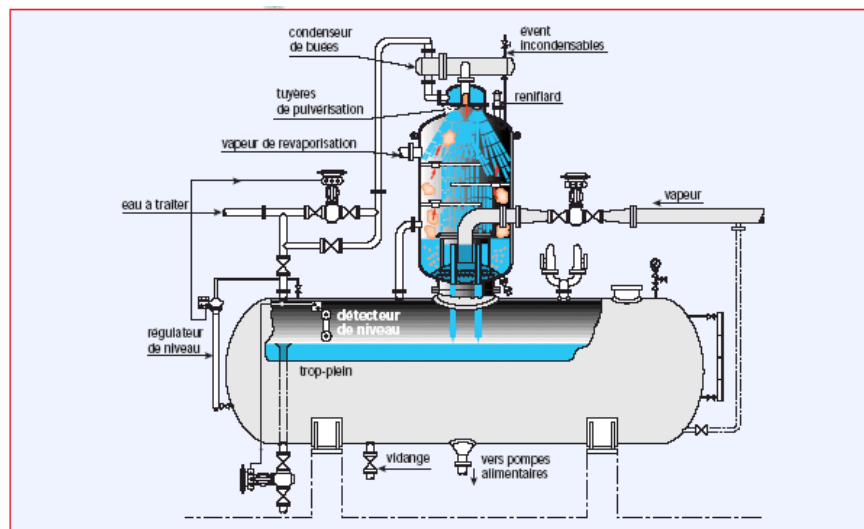


Fig. IV.1 – Schéma d'un dégazeur thermique [16]

Les spécifications des dégazeurs 1051-V1A/B sont :

- Nombre : 2
- Capacité : 437 t/h
- Pression de service : 1,75 kg/cm²g
- Température service : 130°C

IV.2. Conditionnement chimique (par additifs)

IV.2.1. Dégazage chimique

Il faut éliminer totalement l'oxygène de l'eau pour éviter les corrosions. Les premiers produits utilisés furent le sulfite de sodium puis l'hydrazine et ses dérivés. Toutefois, les sulfites augmentent la salinité de l'eau et n'agissent pas sur le CO₂ ; il est conseillé pour les chaudières basse pression). L'hydrazine, bien que ne présente pas ces inconvénients et que sa décomposition en ammoniacque garantisse également le circuit vapeur, ne protège pas les retours de condensats contre l'acide carbonique (de plus l'ammoniacque attaque les alliages cuivreux en présence de traces d'oxygène).

Afin d'éliminer l'oxygène résiduel après le dégazage physique, on fait subir à l'eau une injection d'une solution d'hydrazine (N_2H_4) dont la réaction de réduction de l'oxygène est la suivante : $N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2 H_2O$

L'hydrazine est employée depuis plus de trente ans. C'était sans aucun doute le produit le plus utilisé dans ce secteur. En effet, ce réactif présente la particularité d'être bon réducteur de l'oxygène dissous à haute température, tout en favorisant la formation d'une couche de passivation protectrice, comme cela a été démontré par Bohnsack [31]. Par contre, à des températures relativement basses ($< 50^\circ C$), l'hydrazine est peu réactive.

L'hydrazine n'apporte aucune salinité à l'eau, puisqu'elle même et ses produits de décomposition sont volatiles. Mais si la teneur de N_2H_4 dépasse le seuil toléré, l'excès se décompose partiellement en ammoniac selon l'équation suivante [32] : $3 N_2H_4 \rightarrow 4 NH_3 + N_2$ et il faut tenir compte surtout si le réseau condensat comporte des éléments en cuivre.

Les spécifications de l'hydrazine sont [33] :

- Poids moléculaire : 32 g/mole
- Température d'ébullition normale : $113^\circ C$
- Densité : 1,008
- A la température ambiante, l'hydrazine réagit lentement avec l'oxygène.
- Solution N_2H_4 (5%)

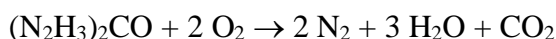
L'hydrazine, malgré son utilisation pendant plusieurs années, est actuellement classée comme substance potentiellement cancérigène pour l'homme ; par conséquent, elle a été délaissée au profit de certains de ces dérivés. Actuellement, on peut utiliser des amines volatiles, alcalinisantes et désoxygénantes, qui présentent les caractéristiques suivantes :

- une consommation très faible de produit (qui est dosable aisément) ;
- la neutralisation de l'acide carbonique dans les condensats (le coefficient de partage eau – vapeur de ces amines peut être réglé à volonté par un choix judicieux de mélange d'amines en fonction du type de chaudière) ;
- l'obtention d'un pH optimum et stable de l'eau et de la vapeur, autour de 8,5 ;
- une stabilité thermique remarquable (jusqu'à $540^\circ C$) ;
- la possibilité d'utiliser des amines filmogènes dans des cas particuliers, isolant le métal de l'eau (emploi réservé aux chaudières à basse pression, ou aux périodes d'arrêt avec conservation de l'eau dans la chaudière froide).

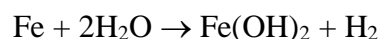
Malgré sa toxicité et son caractère éventuellement cancérigène, l'hydrazine est l'additif anti-corrosion le plus utilisé depuis les années 1960. A la fois anti-oxygène et inhibiteur de corrosion, il agit aussi bien en phase liquide qu'en phase vapeur. Cependant sa volatilité est faible et il demeurera essentiellement dans l'eau. Il n'augmente pas la teneur en sel de l'eau en chaudière.

Dans la raffinerie de Skikda (RA1K), comme dans toutes les usines de production de vapeur, on a délaissé l'hydrazine au profit du carbohydrazide. Le but est de protéger le réseau contre la corrosion dans le circuit condensats en neutralisant l'acidité amenée par le CO₂ et de limiter le retour de fer dans les chaudières. Sa grande volatilité permet de protéger la totalité des réseaux. Elle est stable jusqu'à une température de 593 °C.

Le carbohydrazide (ou carbonate d'hydrazine) a également été introduit dans les eaux de chaudières dès 1981 [34]. En effet, à des températures inférieures à 100 °C, il réagit directement avec l'oxygène dissous pour former de l'azote, de l'eau mais également du dioxyde de carbone selon la réaction suivante :



La différence clé entre l'hydrazine et le carbohydrazide est que l'hydrazine contient une structure H₂N-NH₂, tandis que le carbohydrazide contient deux molécules d'hydrazine attachées à un seul centre de carbone carbonyle. De plus, l'hydrazine se présente sous forme de liquide incolore tandis que le carbohydrazide se présente sous la forme d'une substance solide de couleur blanche. Le carbohydrazide est un réducteur d'oxygène organique qui se décompose en hydrazine, ce qui permet de conserver les propriétés passivantes de l'hydrazine sans les risques associés à sa manipulation. Il permet d'éliminer l'oxygène présent et accélère la formation d'une couche protectrice de magnétite en surface du métal (appelé communément passivation) qui agit comme une barrière à la dissolution du métal. La réaction naturelle de la passivation se fait en deux étapes :



La formation de la magnétite est dépendante de la température. Les réducteurs d'oxygène passivant comme le carbohydrazide permettent de catalyser la deuxième étape (la plus lente). La solution de carbohydrazide est injectée, à la sortie des dégazeurs, à l'aide de deux pompes doseuses 1051 P₃A/B avec un débit de 1,1 l/h chacune dans les conditions normales de fonctionnement des chaudières MP. Compte-tenu de la température élevée de l'eau alimentaire dans le dégazeur, la teneur maxi en oxygène est supposée inférieure à 25 ppb dans

l'eau alimentaire. La quantité de carbohydrazide nécessaire à neutraliser 25 ppb d'oxygène, avec une marge de sécurité de 10 %, est de 0,90 ppm. La quantité résiduelle d'hydrazine en chaudière doit être inférieure à 0,5 ppm.

Les spécifications du carbohydrazide sont [35] :

- Formule moléculaire : $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ ou $\text{OC}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$
- Poids moléculaire : 90 g/mole
- Température d'ébullition normale : 260 °C
- Densité : 1,341 g/cm³

Les dangers du carbohydrazide pour la santé sont :

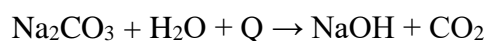
- Toxicité aiguë par voie orale
- Toxicité aiguë par voie cutanée
- Toxicité aiguë par inhalation (Poussières et brouillards)
- Lésions oculaires graves/irritation oculaire

Les conseils de prudence pour le personnel sont :

- Porter des gants de protection, des vêtements de protection, un équipement de protection des yeux et du visage.
- En cas de contact avec la peau : laver abondamment à l'eau et au savon,
- Éviter de respirer les poussières, les fumées, les gaz, les brouillards et les vapeurs,
- Éviter le rejet dans l'environnement,
- En cas d'ingestion : appeler un centre antipoison ou un médecin en cas de malaise,
- En cas d'inhalation : transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer.

IV.2.2. Traitement à l'amine

L'acidité de l'eau est généralement due à l'acide carbonique dissous. Un pH trop élevé (alcalin) ou surtout trop bas (acide) est un facteur d'agressivité vis à vis des métaux. Le phénomène est d'autant plus difficile à maîtriser que le pH peut varier de façon considérable dans le circuit eau – vapeur en passant de 12 en chaudière à 5 dans le réseau condensat. Sous la température qui règne en chaudière, les carbonates et les bicarbonates de sodium se décomposent suivant les réactions :



La réaction de décomposition des bicarbonates de sodium est totale, alors que celle des carbonates de sodium dépend énormément de la pression dans la chaudière. Les valeurs des pourcentages de carbonate de sodium en fonction de la pression sont notées dans le tableau IV.2. La soude libre en chaudière est destinée à solubiliser la silice ; si la quantité de soude est trop importante, elle peut générer une corrosion caustique.

Tableau IV.2 : Dissociation du carbonate de sodium en fonction de la pression [36]

Pression (en bars)	10	20	30	40	50
Na ₂ CO ₃ dissocié (%)	40	75	90	95	100

Le gaz carbonique n'est pas nuisible si la vapeur est sèche ; il est entraîné dans la vapeur et génère de l'acide carbonique en présence de vapeur condensée, ce qui provoque la diminution du pH de l'eau dans le réseau condensat en causant la corrosion des circuits. Le dioxyde de carbone, au contact de l'eau, s'hydrolyse totalement en acide carbonique selon la réaction :



On protège le réseau condensat, en introduisant en amont de la chaudière une amine volatile, qui comme le CO₂, est entraînée dans la vapeur. Les amines sont de deux types : les amines neutralisantes et les amines filmogènes.

- **Les amines neutralisantes** : les plus employées sont la morpholine, la cyclohexylamine et la diéthylaminoéthanol. Elles sont caractérisées par leur présence dans la phase liquide et dans la phase vapeur en contact avec le liquide. Afin de neutraliser le CO₂, il doit y avoir présence d'amine dans la phase liquide. Le rapport de répartition indique la préférence d'une amine pour la phase liquide ou la phase vapeur. Une amine telle que la morpholine sera présente dans les premières gouttes de condensat formées à température élevée. La cyclohexylamine a tendance de se retrouver dans le condensat lorsque la température décroît. L'alimentation des amines neutralisante s'effectue au niveau de l'eau d'alimentation, du réservoir supérieur ou dans le collecteur de vapeur.
- **Les amines filmogènes** : Ce sont des amines à molécules linéaires. Une extrémité de chaque molécule est hydrophyle (qui aime l'eau), l'autre est hydrophobe (qui repousse l'eau). Les terminaisons hydrophyles se fixent au métal en laissant l'autre extrémité repousser l'eau. Lorsqu'il y a accumulation de molécules, la surface devient non mouillable. Le film, par conséquent, assure une barrière qui évite l'attaque du métal par l'eau contenant le CO₂ et éventuellement le O₂ et le NH₃. Ces amines sont surtout indiquées

lorsque la quantité de CO₂ libérée est importante, c'est à dire la consommation d'amine neutralisante devrait être aussi importante. L'utilisation de l'amine filmogène se justifie peu avec l'eau déminéralisée.

Quelques amines filmogènes :

- L'octadécylamine,
- La stearylamine,
- L'hexadécylamine (C₁₆ H₃₃ NH₂).

Les formules d'amines neutralisantes et/ou filmogènes protègent le réseau condensat, principalement en prévenant la formation d'acide carbonique et/ou en formant une barrière mince et imperméable sur les surfaces métalliques du circuit de retour d'eau. Comme l'utilisation d'une amine neutralisante ou filmogène seule n'est pas aussi efficace, un mélange judicieux d'amines neutralisante et filmogène pourra mieux contrôler l'état du réseau condensat.

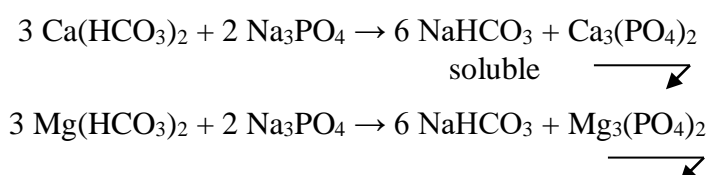
A la raffinerie de Skikda (RA1K), on utilise la morpholine qui est une amine neutralisante très volatile et particulièrement adaptée aux réseaux de condensats complexes et longs. Son but est de protéger le réseau contre la corrosion dans la phase condensats en neutralisant l'acidité amenée par le CO₂ et de limiter le retour de fer dans les chaudières. Sa grande volatilité permet de protéger la totalité des réseaux. La morpholine est stable jusqu'à une température de 593°C. Elle est injectée juste à l'entrée de la bêche alimentaire pour ajuster le pH de l'eau (BFW). Les spécifications de la morpholine sont [33] :

- Formule brute : C₄H₉NO
- Poids moléculaire : 87 g/mole
- Température d'ébullition normale : 128 °C
- Densité : 0,998

On contrôle la corrosion sur une chaudière en fonctionnement en dosant le fer dissous dans un prélèvement de l'eau de chaudière, par absorption atomique à 1 – 2 ppb près.

IV.2.3. Traitement au phosphate trisodique

Les réactions du phosphate trisodique (Na₃PO₄) sur les sels se font aisément en chaudière et mieux encore, il est possible en maintenant un léger excès de réactif d'éliminer les tartres préformés. Les réactions principales sont :



Le phosphate trisodique permet d'éviter les dépôts de tartre et de régler le pH à une valeur comprise entre 9 et 11,5 afin d'éviter la corrosion.

IV.3. Prévention du primage

On doit éviter d'entraîner l'eau de la chaudière dans la vapeur, afin de ne pas la polluer, surtout dans les chaudières comportant un surchauffeur et des turbines dans le circuit de distribution.

La mesure la plus courante pour empêcher le primage est de maintenir la concentration en solides dans l'eau de chaudière à des niveaux raisonnablement faibles. En évitant de hautes teneurs dans l'eau, des charges excessives dans les chaudières et les changements soudains de charge, on aide aussi à éviter ce phénomène. Très souvent, les condensats contaminés retournent dans les systèmes de chaudière entraînant des problèmes de transfert. Dans ce cas, le condensat devrait être temporairement rejeté jusqu'à que la source de contamination soit trouvée et éliminée. L'utilisation d'agents chimiques anti - primage, mélanges d'agents tensio-actifs, élimine la mousse, empêche le transfert de fines particules dans la vapeur et peut être très efficace en empêchant le primage dû aux hautes concentrations d'impuretés dans l'eau de chaudière.

IV.4. Purge de déconcentration

La purge de déconcentration permet de ne pas dépasser la valeur de la concentration en sels totalement dissous (TDS). La valeur maximale est donnée dans la notice d'instruction du constructeur de la chaudière. Quel que soit le type de chaudière considéré, on peut schématiser très simplement le cycle de l'eau dans l'appareil par la figure IV.2.

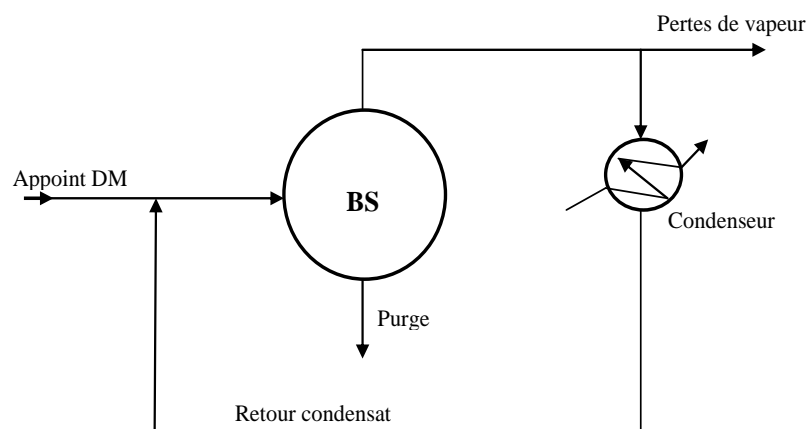


Fig. IV.2 : Cycle de l'eau dans une chaudière

La chaudière reçoit de l'eau d'alimentation qui est constituée par une proportion variable d'eau récupérée après condensation de la vapeur appelée « eau de retour » et d'eau neuve épurée appelée « eau d'appoint ». Au fur et à mesure du fonctionnement de la chaudière et de la production de vapeur, les sels dissous et éventuellement les matières en suspension restent en chaudière et se concentrent. Une fois les limites de salinité totale atteintes, il est indispensable de purger la chaudière pour limiter à une valeur raisonnable la concentration en sels dissous ou en salinité totale. Il faut avoir constamment à l'esprit le schéma de la figure IV.2 pour interpréter correctement les règles relatives à l'épuration et à la conduite des extractions dans une chaudière.

Quelle que soit la qualité de la déminéralisation réalisée sur l'eau d'appoint, celle-ci contient toujours des sels qui se concentrent en chaudière. D'où la nécessité de procéder à une purge de déconcentration permanente à très faible débit. Le prélèvement continu se fait à environ 10 cm sous le plan d'eau ; le dispositif pourra être mis à profit pour réaliser une prise d'échantillon pour analyse, après refroidissement.

Lorsque les débits de purge sont faibles, la purge peut être pratiquée de façon discontinue, un volume d'eau est évacué par la manœuvre d'une vanne à ouverture rapide. Le temps d'ouverture de la vanne est déterminé par le volume d'eau que l'on désire évacuer pour maintenir la salinité en chaudière, des intervalles entre purge, du diamètre de la vanne et la pression de fonctionnement de la chaudière. L'orifice de sortie peut être situé en fond du réservoir inférieur afin de réaliser dans le même temps la chasse des boues. La purge continue peut être réalisée par asservissement d'une vanne à la conductivité de l'eau en chaudière ou être à débit constant et réglé manuellement si l'on connaît suffisamment bien le taux d'extraction. Le taux de purge est estimé aussi à 3 % [18].

CHAPITRE V
CONTROLE DE LA QUALITE
DE L'EAU DANS
LES CHAUDIERES MP

V.1. Laboratoire

V.1.1. Rôle du laboratoire

La raffinerie de Skikda (RA1K) dispose d'un laboratoire dont le rôle est de garantir la bonne marche des unités de production et d'assurer la qualité de tous les produits destinés soit au marché local, selon les spécifications algérienne en vigueur, soit à l'exportation, selon des spécifications internationales. Toutes les analyses effectuées au laboratoire se font selon des normes internationales.

V.1.2. Importance des analyses

Il est indispensable d'effectuer des contrôles pour s'assurer de la bonne application et de l'efficacité du conditionnement. Les analyses constituent un moyen immédiat de s'assurer que les traitements sont appliqués selon les consignes ; elles permettent aussi une réadaptation du traitement en cas de dérive des caractéristiques de base de l'étude ou en cas d'apparition d'une pollution accidentelle [37]. De même, le suivi des résultats des analyses effectuées est nécessaire pour l'optimisation du taux de purge et de la consommation des produits chimiques de conditionnement.

Pour connaître l'efficacité du traitement de l'eau dans les chaudières, le service technique effectue des analyses sur les échantillons d'eau prélevée sur l'eau d'alimentation et l'eau de chaudière. Une qualité d'eau correcte est primordiale pour la fiabilité d'opération et la préservation de la durée de vie des générateurs de vapeur. La qualité de l'eau influe également sur la qualité de la vapeur à produire et dépend de l'usage ultime qui en est fait (turbines, vapeur surchauffée, fluide de procédé, ...).

V.1.3. Paramètres physicochimiques de l'eau des générateurs de vapeur

Les paramètres physicochimiques de l'eau d'alimentation (BFW) et de l'eau de chaudières des générateurs de vapeur en service sont définis par des valeurs imposées par le constructeur. Ils sont reportés dans le tableau V.1.

Nous regrettons que les normes de ces caractéristiques physicochimiques ne figurent pas sur des documents officiels de la raffinerie de Skikda (RA1K). Les valeurs regroupées dans le tableau V.1 ont été prises du manuel opératoire de l'unité 1051 et du manuel d'exploitation de Nalco élaboré lors de la soumission pour la fourniture des produits chimiques et prestations de contrôle du traitement d'eau de chaudières en 2014.

Tableau V.1 : Caractéristiques physicochimiques design de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP de la RA1K et périodicité de leur analyse [17] et [18].

Caractéristiques physicochimiques	Normes		Période
	Eau d'alimentation (BFW)	Eau de chaudière	
pH	8,5 – 9,5	9 - 10	x
Conductivité électrique à 25 °C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	< 5	< 100	x
TA (ppm de CaCO_3)	< 20	< 20	x
TAC (ppm de CaCO_3)	< 30	< 30	x
Teneur en chlorures (ppm)	< 0,5	< 0,5	x
Teneur en phosphates (ppm)	/	< 8	x
Teneur en silice (ppm)	< 0,02	< 2	x x
Teneur en fer total (ppm)	< 0,002	/	x x
Dureté totale (ppm de CaCO_3)	< 0,05	/	/
Teneur en oxygène (ppm)	< 0,007	/	/
Teneur en cuivre (ppm)	< 0,003	/	/
Teneur en hydrazine (ppm)	< 0,5	/	/

X : Analyse effectuée chaque jour (quotidienne),

XX : Analyse effectuée jour par jour

Remarque :

Les caractéristiques physicochimiques (mentionnées ci – dessous) de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière pour les générateurs de vapeur MP 1051 (G_1 , G_2 et G_5) actuellement en service ne font pas l'objet d'analyses périodiques.

- La dureté totale
- Teneur en oxygène
- Teneur en cuivre
- Teneur en hydrazine

V.1.4. Matériel et réactifs

Le tableau V.2 rassemble l'ensemble des verreries, réactifs et appareils utilisés pour le contrôle de la qualité de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudières des générateurs de vapeur MP 1051 (G_1 , G_2 et G_5).

Tableau V.2 : Matériel et réactifs utilisés dans les analyses des paramètres physicochimiques des chaudières MP

Paramètres	Appareils	Verreries	Réactifs
pH	- pH mètre	- Bécher de 150 ml	- Eau distillée
Conductivité électrique	- Conductivimètre		
Titres alcalimétriques (TA et TAC)	/	- Burette - Cylindre gradué - Matra jaugé	- Acide sulfurique - Phénolphtaléine - Indicateur mixte
Teneur en chlorures (Cl ⁻)	/	- Flacon Erlenmeyer - Pipette	- Indicateur de bleu de bromophénole - Acide nitrique (HNO ₃) - Indicateur de diphényle carbazone - Nitrate de mercure Hg(NO ₃)
Teneur en silice (SiO ₂)	- Spectrophotomètre avec cellule de 10 mm	- Eprouvette - Pipettes	- Acide chlorhydrique - Solution de molybdate d'ammonium - Acide oxalique - Acide amino-naphtol sulfonique
Teneur en phosphates (PO ₄ ³⁻)	- Spectrophotomètre avec cellule de 10 mm	- Pipette - Erlenmeyer	- Acide sulfurique - Molybdate d'ammonium - Acide-amino-naphtol sulfonique
Teneur en fer total (Fe T)	- Spectrophotomètre avec cellule de 40 mm	- Flacon Erlenmeyer - Bécher - Pipette	- Solution d'acide chlorhydrique Chlorhydrate d'hydroxylamine - Eau distillée - Solution d'ortho - phénantroline - Solution tampon d'acétate d'ammonium - Hydroxyde d'ammonium

V.2. Analyses des paramètres physicochimiques

V.2.1. Potentiel d'hydrogène (pH)

Le potentiel d'hydrogène est déterminé selon la méthode élaborée d'après la norme ASTM – D1293. C'est une méthode potentiométrique.

V.2.1.1. Principe de la méthode

Le pH est mesuré à l'aide d'une électrode de verre, dont le potentiel varie en fonction de la concentration des ions hydrogène suivant l'équation de Nernst. Ce potentiel est mesuré par rapport à une électrode de référence à l'aide d'un potentiomètre à haute impédance communément appelé pH-mètre [38].

V.2.1.2. Mode opératoire

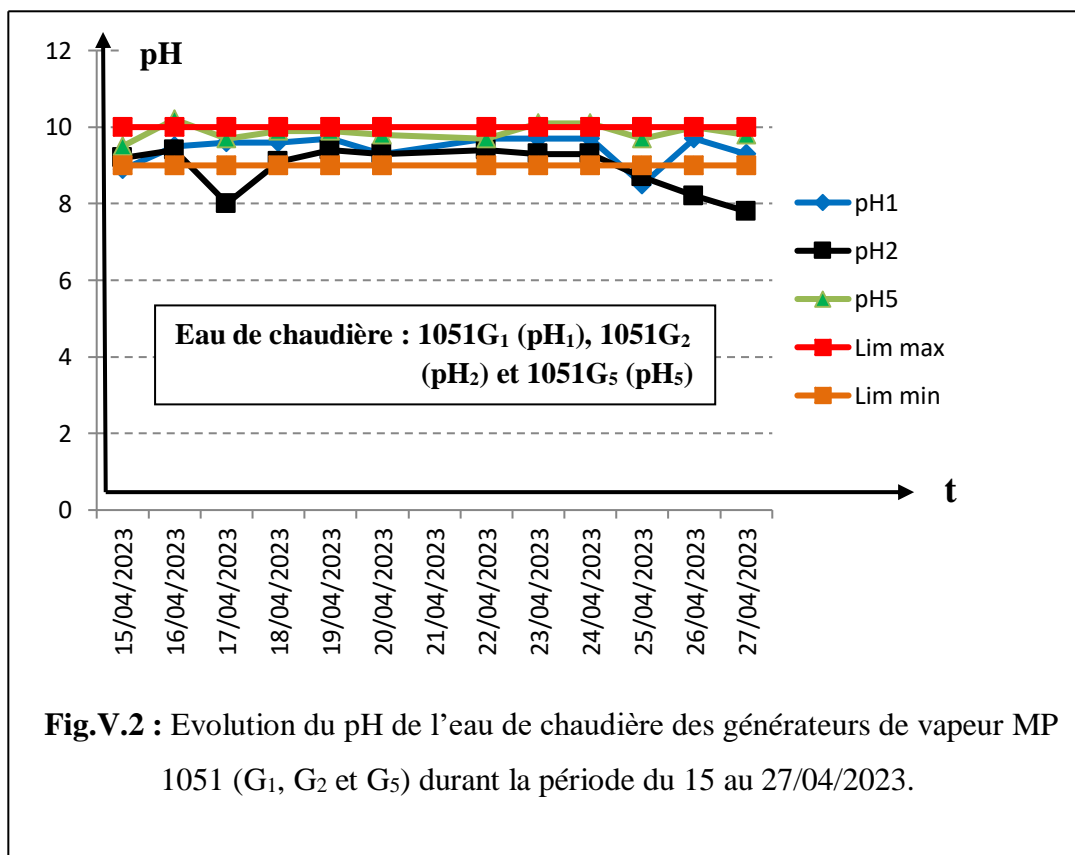
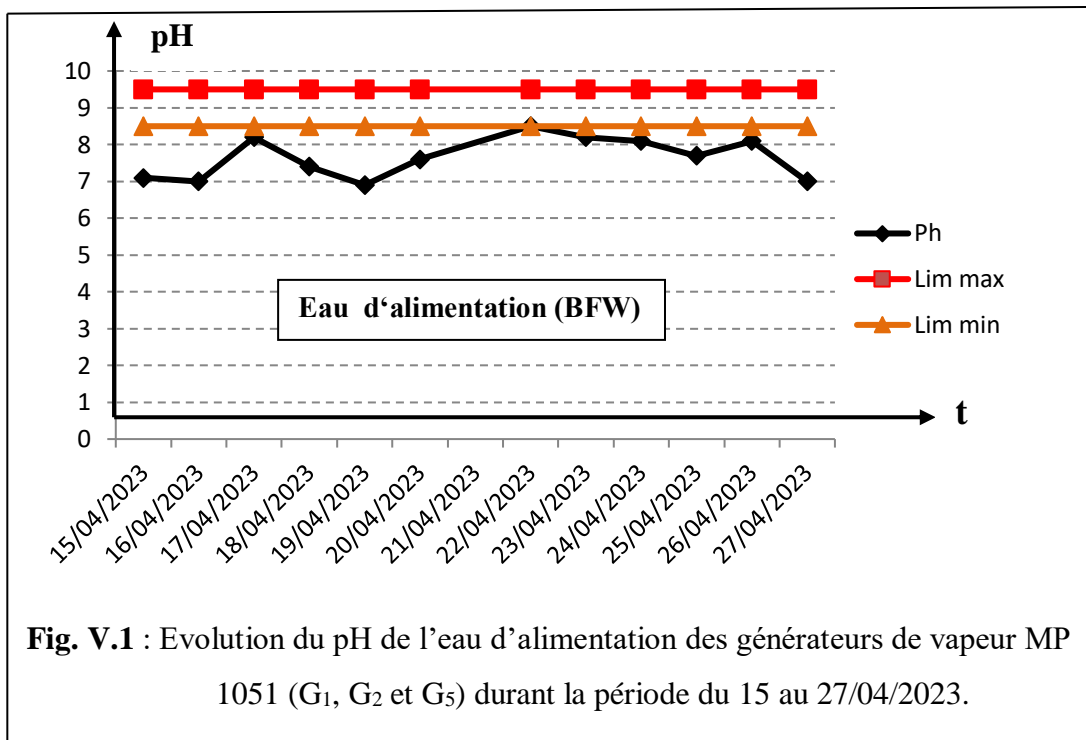
- Allumer l'appareil et laisser se stabiliser.
- Laver soigneusement les électrodes avec de l'eau distillée.
- Remplir le bécher avec l'eau à analyser.
- Immerger les électrodes dans l'échantillon.
- Lire la valeur du pH affichée sur l'écran du pH-mètre après la stabilisation.

V.2.1.3. Résultats des analyses

Les analyses du pH que nous avons menées sur l'eau d'alimentation (BFW) et l'eau de chaudière des trois générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) actuellement en service ont donné les résultats rassemblés dans le tableau V.3 et illustrés par les figures V.1 et V.2.

Tableau V.3 : Valeurs du pH de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) durant la période du 15 au 27/04/2023.

Date	Potentiel d'hydrogène (pH) à 25 °C			
	Eau d'alimentation	Eau de chaudière		
		1051 G ₁	1051 G ₂	1051 G ₅
15/04/2023	7,1	8,9	9,2	9,5
16/04/2023	7	9,5	9,4	10,2
17/04/2023	8,2	9,6	8	9,7
18/04/2023	7,4	9,6	9,1	9,9
19/04/2023	6,9	9,7	9,4	9,9
20/04/2023	7,6	9,3	9,3	9,8
22/04/2023	8,5	9,7	9,4	9,7
23/04/2023	8,2	9,7	9,3	10,1
24/04/2023	8,1	9,7	9,3	10,1
25/04/2023	7,7	8,5	8,7	9,7
26/04/2023	8,1	9,7	8,2	10
27/04/2023	7	9,3	7,8	9,8



Discussion

Selon les valeurs du potentiel d'hydrogène (pH) dont les analyses ont été effectuées durant la période du 15 au 27/04/2023 au laboratoire de la raffinerie (RA1K), nous notons, pour l'eau d'alimentation (BFW) des chaudières MP, que la presque totalité sont situées hors intervalle de référence (norme exigée par le constructeur). L'allure de la courbe illustrant nos résultats montre clairement leur position au dessous de la limite minimale design. Cet état de fait, nous permet de formuler les propositions suivantes :

- Augmenter le débit de la pompe doseuse d'injection de la morpholine pour réajuster le pH entre 8,5 et 9,5.
- Si le débit de la pompe est maximal, il faut augmenter la concentration de la solution de morpholine pour réajuster le pH entre 8,5 et 9,5.

Concernant les valeurs du potentiel d'hydrogène (pH) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₃) obtenues par les analyses effectuées durant la période du 15 au 27/04/2023, nous remarquons que seule la chaudière MP 1051G₂ présente quelques valeurs de pH inférieure à la limite minimale de l'intervalle du pH exigé par le constructeur. L'allure des courbes illustrant nos résultats montre clairement la conformité des valeurs obtenues avec les limites recommandées par la norme.

V.2.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique est déterminée selon la méthode élaborée d'après la norme ASTM – D1125. C'est une méthode potentiométrique.

V.2.2.1.Principe de la méthode

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métallique de 1cm² de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm [39]. Elle varie en fonction de la température. Elle est reliée à la concentration et à la nature des substances dissoutes. En général, les sels minéraux sont de bons conducteurs par opposition à la matière organique.

V.2.2.2.Mode opératoire

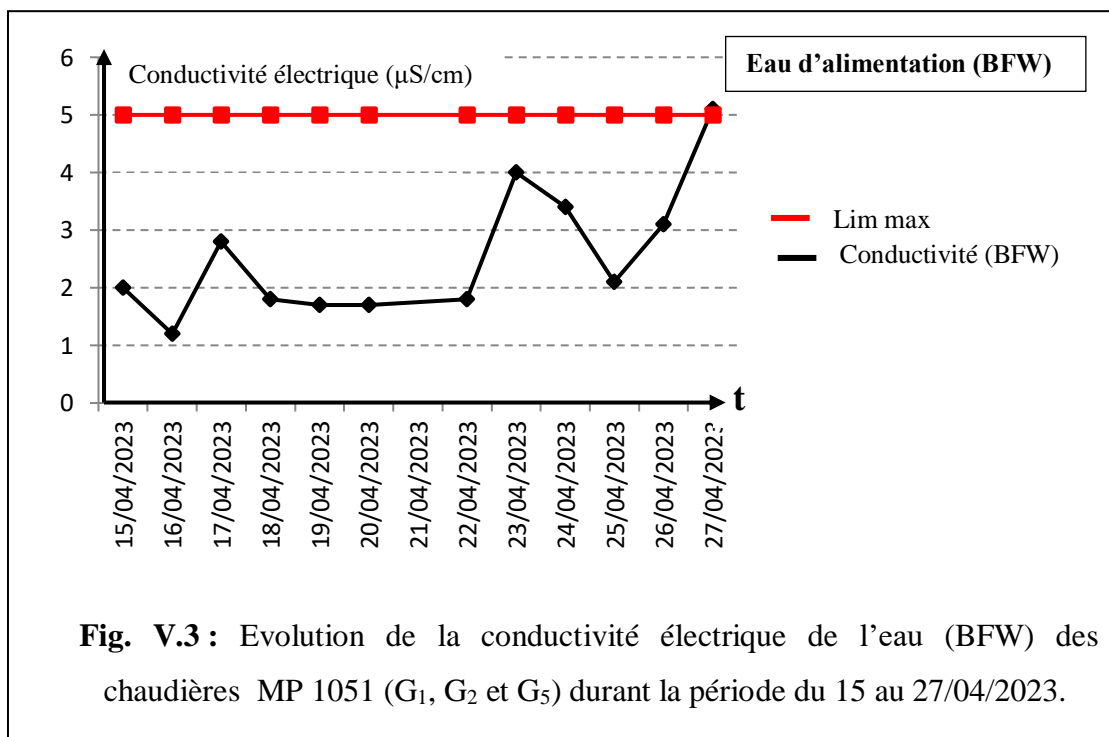
- a. Laver soigneusement les électrodes et les plonger dans l'échantillon et agiter.
- b. Lire la température de l'échantillon et la fixer sur le compensateur du conductimètre.
- c. Sélectionner la range avec le bouton approprié.
- d. Lire la conductivité sur l'échelle.

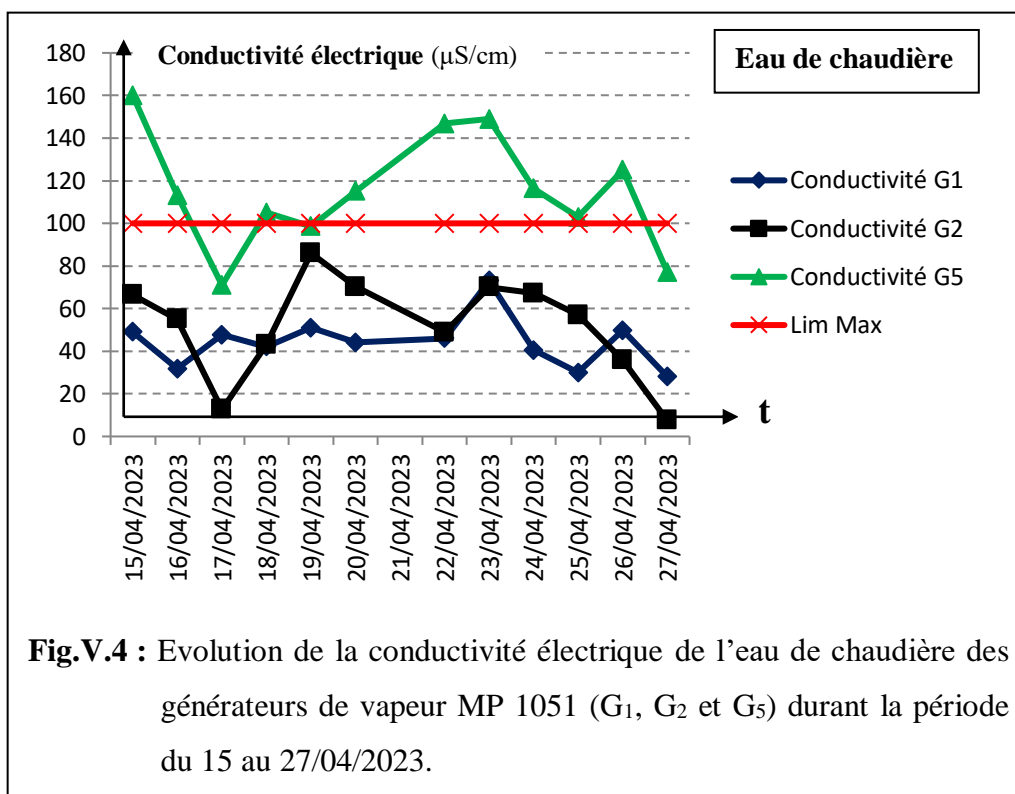
V.2.2.3. Résultats des analyses

Les analyses de la conductivité électrique que nous avons menées sur l'eau d'alimentation (BFW) et l'eau de chaudière des trois générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) actuellement en service ont donné les résultats rassemblés dans le tableau V.4 et illustrés par les figures V.3 et V.4.

Tableau V.4 : Valeurs de la conductivité électrique de l'eau (BFW) et de l'eau de chaudière des générateurs MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) durant la période du 15 au 27/04/2023.

Date	Conductivité électrique ($\mu\text{S}/\text{cm}$) à 25 °C			
	Eau d'alimentation	Eau de chaudière		
		1051 G ₁	1051 G ₂	1051 G ₅
15/04/2023	2	49	66,5	160
16/04/2023	1,2	31,8	55	113,2
17/04/2023	2,8	47,7	12,7	71
18/04/2023	1,8	42,1	43	105
19/04/2023	1,7	51	86	98,6
20/04/2023	1,7	44	70,2	115,2
22/04/2023	1,8	46,1	48,9	146,8
23/04/2023	4	73	70	149
24/04/2023	3,4	40,4	67,2	116,3
25/04/2023	2,1	30	57	103
26/04/2023	3,1	49,8	35,8	125
27/04/2023	5,1	28,1	7,5	77,2





Discussion

Selon les valeurs de la conductivité électrique, de l'eau d'alimentation (BFW) des chaudières MP 1051 (G₁, G₂ et G₅), obtenues par les analyses effectuées durant la période du 15 au 27/04/2023, nous notons que la presque totalité sont situées au dessous de la limite maximale exigée par le constructeur. L'allure de la courbe illustrant nos résultats traduit la bonne qualité de l'eau d'alimentation en termes de conductivité électrique.

Pour l'eau de chaudière des trois générateurs de vapeur concernés par les analyses effectuées durant la période du 15 au 27/04/2023, nous observons que les valeurs des deux chaudières MP 1051 (G₁ et G₂) sont inférieures à la limite maximale imposée par le constructeur ; alors que celles de la chaudière MP 1051G₅ sont largement supérieures à la valeur design. L'allure des courbes illustrant nos résultats confirme clairement nos observations.

Sachant que l'eau d'alimentation (BFW) est la même pour les trois chaudières ainsi que les différents paramètres opératoires, nous pouvons avancer que les fortes déviations de la conductivité électrique qui traduit la salinité de l'eau de chaudière du générateur de vapeur

1051G₅ sont dues à un faible taux de purge de déconcentration. Par conséquent, nous recommandons l'augmentation du taux de purge de la chaudière 1051G₅.

V.2.3. Titres alcalimétriques simple (TA) et complet (TAC)

Les titres alcalimétriques (TA et TAC) sont déterminés selon la méthode élaborée d'après la norme ASTM – D 1067. C'est une méthode titrimétrique.

V.2.3.1. Principe de la méthode :

Détermination du volume d'acide fort en solution diluée nécessaire pour neutraliser au niveau de pH 8.3, le volume d'eau à analyser [40]. Le titre alcalimétrique simple (TA) est déterminé en effectuant un titrage avec un acide fort en présence de la phénolphthaléine comme indicateur. Le titre alcalimétrique complexe (TAC) est déterminé en effectuant le titrage avec la solution précédente en présence de l'indicateur méthylorange.

V.2.3.2. Mode opératoire

- **Titre alcalimétrique simple (TA)**
 - a. Prélever 100 ml d'échantillon dans un flacon Erlenmeyer de 300 ml
 - b. Ajouter 2 à 3 gouttes de phénolphthaléine, en présence de l'alcalinité TA, on obtient une couleur rose pale.
 - c. Titrer avec l'acide sulfurique (H₂SO₄) à 0,02 N jusqu'à la disparition de la couleur rose et noter le volume

Calcul et expression des résultats : TA (ppm de CaCO₃) = $V_a \times 10$ (Volume d'acide consommé)

- **Titre alcalimétrique complet (TAC)**
 - a. A la même solution précédente, ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur mixte (couleur bleu).
 - b. Continuer à titrer avec l'acide sulfurique (H₂SO₄) à 0,02 N jusqu'au virage du bleu à la couleur rose pale et noter le volume.

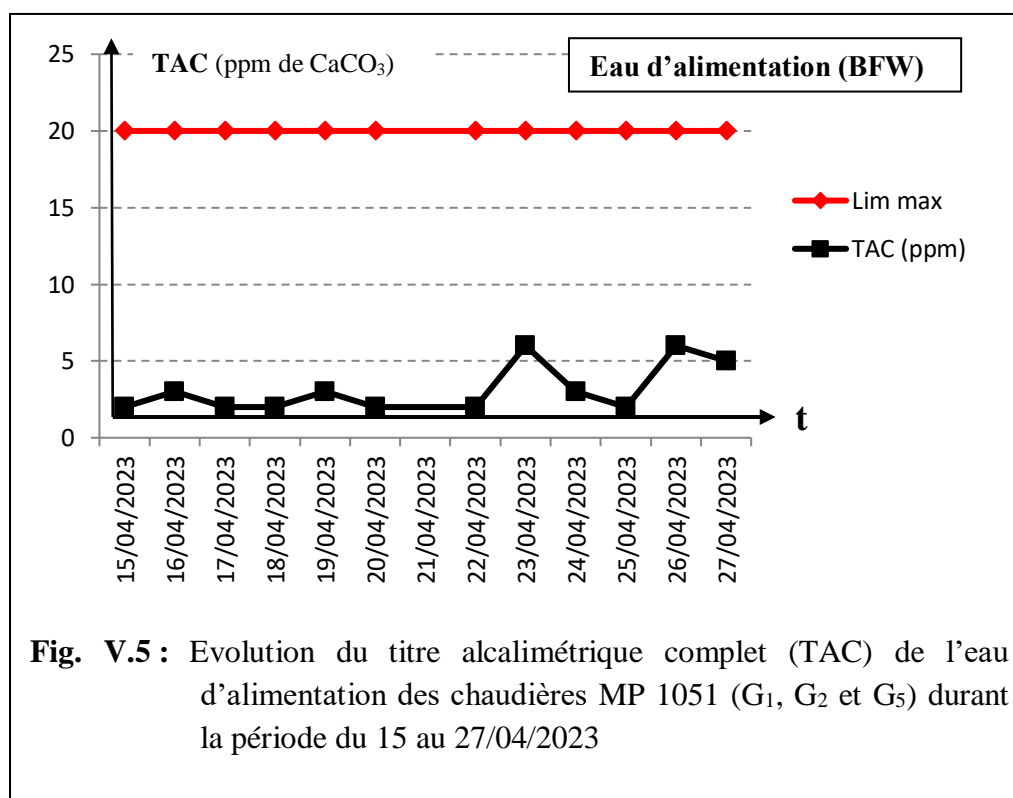
Calcul et expression des résultats : TAC (ppm de CaCO₃) = $V \times 10$, avec : $V = V_a + V_b$

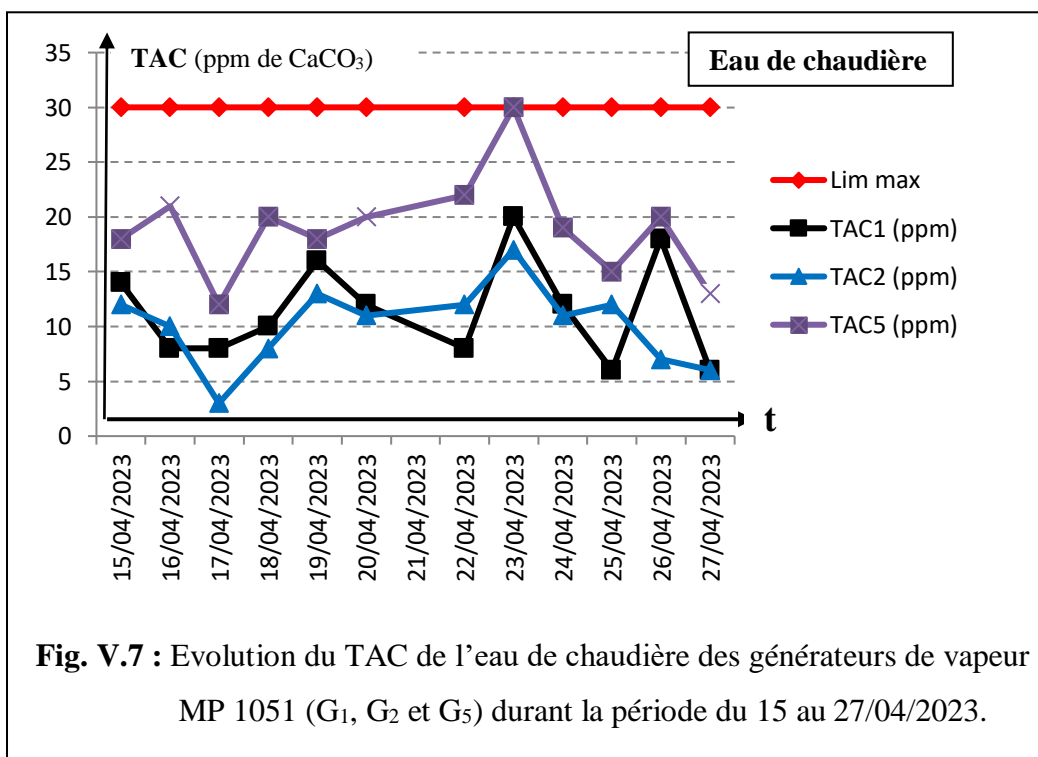
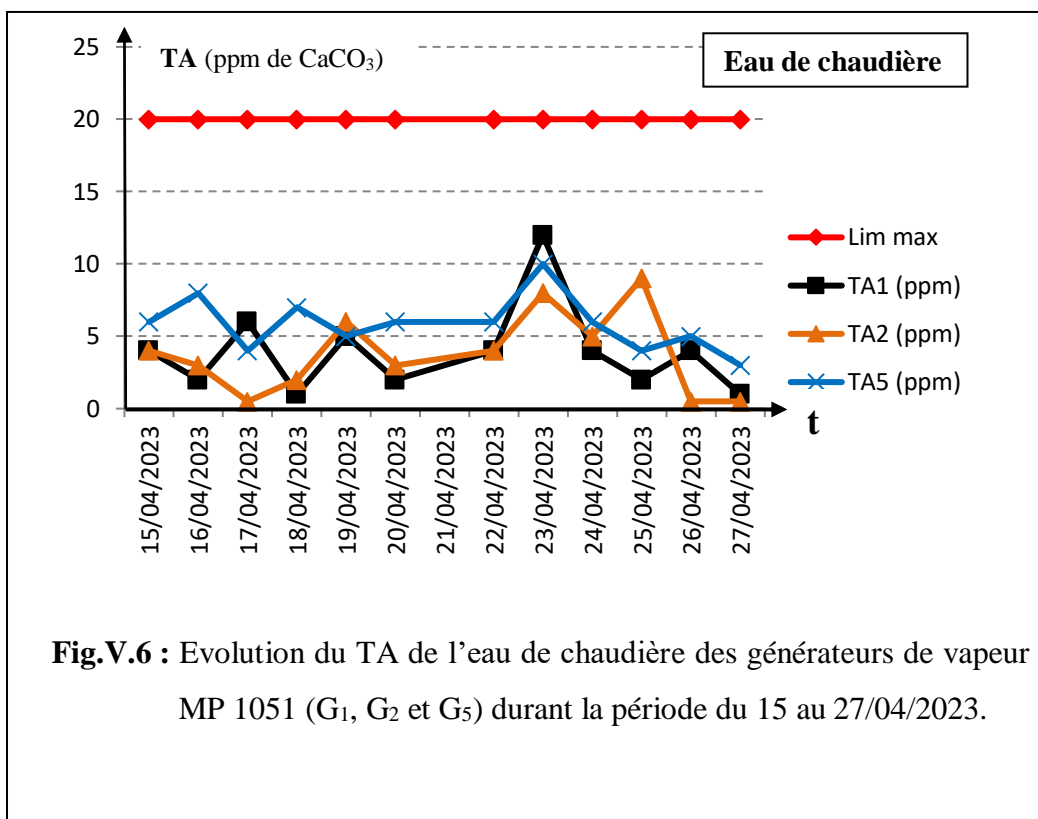
V.2.3.3. Résultats des analyses

Les analyses des titres alcalimétriques simple (TA) et complet (TAC) que nous avons menées sur l'eau d'alimentation (BFW) et l'eau de chaudière des trois générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) actuellement en service ont donné les résultats rassemblés dans le tableau V.5 et illustrés par les figures V.5, V.6 et V.7.

Tableau V.5 : Valeurs des titres alcalimétriques simple (TA) et complet (TAC) de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) durant la période du 15 au 27/04/2023.

Date	Titres alcalimétriques simple (TA) et complet (TAC) en ppm de CaCO ₃							
	Eau d'alimentation		Eau de chaudière					
			1051 G ₁		1051 G ₂		1051 G ₃	
	TA	TAC	TA	TAC	TA	TAC	TA	TAC
15/04/2023	< 0,5	2	4	14	4	12	6	18
16/04/2023	< 0,5	3	2	8	3	10	8	21
17/04/2023	< 0,5	2	6	8	< 0,5	3	4	12
18/04/2023	< 0,5	2	1	10	2	8	7	20
19/04/2023	< 0,5	3	5	16	6	13	5	18
20/04/2023	< 0,5	2	2	12	3	11	6	20
22/04/2023	< 0,5	2	4	8	4	12	6	22
23/04/2023	< 0,5	6	12	20	8	17	10	30
24/04/2023	< 0,5	3	4	12	5	11	6	19
25/04/2023	< 0,5	2	2	6	9	12	4	15
26/04/2023	< 0,5	6	4	18	< 0,5	7	5	20
27/04/2023	< 0,5	5	1	6	< 0,5	6	3	13





Discussion

Selon les valeurs des titres alcalimétriques simple (TA) et complet (TAC) de l'eau d'alimentation (BFW) et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP obtenues

durant la période du 15 au 27/04/2023, nous notons qu'elles sont toutes largement inférieures à la norme exigée par le constructeur. L'allure de la courbe illustrant nos résultats montre clairement la conformité de ces valeurs avec la norme recommandée.

V.2.4. Teneur en chlorures (Cl⁻) faible teneur

La teneur en chlorures (Cl⁻) est déterminée selon la méthode élaborée d'après la norme ASTM – D 512. C'est une méthode titrimétrique.

V.2.4.1. Principe de la méthode

Détermination de la concentration des chlorures (Cl⁻) dans l'eau basée sur la quantité de nitrate de mercure [Hg(NO₃)₂] consommée.

V.2.4.2. Mode opératoire

- a. Introduire 100 ml d'échantillon dans le flacon Erlenmeyer
- b. Ajouter 2 gouttes de bleu de bromophénol.
- c. Ajouter goutte à goutte l'acide nitrique (HNO₃) à 0,05 N jusqu'au virage du bleu au jaune clair.
- d. Ajouter 1 ml de diphényle carbazone.
- e. Titrer avec le nitrate de mercure [Hg(NO₃)₂] à 0,014 N jusqu'au virage au violet.
Noter le volume V titré.

Calcul et expression des résultats : [Cl⁻] en ppm = (V – blanc) × 5, avec : blanc = 0.1

V.2.4.3. Résultat des analyses : Toutes les valeurs < 0,5 ppm

Discussion

Les analyses des chlorures (Cl⁻) que nous avons menées sur l'eau d'alimentation (BFW) et l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP (1051G₁, 1051G₂ et 1051G₅) ont donné des valeurs inférieures à 0,5 ppm. Par conséquent, la teneur en chlorures (Cl⁻) est conforme à la valeur imposée par le constructeur. Cet état de fait traduit la bonne qualité de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudières des générateurs MP vis-à-vis de la teneur en chlorures.

V.2.5. Teneur en phosphates (PO₄³⁻)

La teneur en phosphates (PO₄³⁻) est déterminée selon la méthode élaborée d'après la norme ASTM – D 515. C'est une méthode spectrophotométrique.

V.2.5.1. Principe de la méthode

L'acide phosphorique forme avec le molybdate d'ammonium le complexe Phospho-molybdique jaune, réduit avec l'acide 1 amino - 2 naphthol 4 sulfonique en solution acide donne une couleur bleue par formation du bleu de molybdène.

V.2.5.2. Mode opératoire

- Introduire 100 ml d'échantillon dans un flacon Erlenmeyer de 100 ml
- Ajouter 5 ml d'acide sulfurique
- Ajouter 5 ml de molybdate d'ammonium
- Ajouter 5 ml d'acide amino naphthol sulfonique
- Agiter et laisser reposer 5 minutes
- Lire au spectrophotomètre à une longueur d'onde $\lambda = 650$ nm.

Calcul et expression des résultats : lire sur le spectrophotomètre la concentration de (PO_4^{3-}) exprimée en ppm.

V.2.5.3. Résultat des analyses :

Les analyses du phosphates (PO_4^{3-}) que nous avons menées sur l'eau de chaudière des trois générateurs de vapeur MP (1051G₁, 1051G₂ et 1051G₅) actuellement en service ont donné les résultats rassemblés dans le tableau V.6 et illustrés par la figure V.8.

Tableau V.6 : Valeurs du phosphates (PO_4^{3-}) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP (1051G₁, G₂ et G₅) durant la période du 16 au 27/04/2023.

Date	Teneur en phosphates (PO_4^{3-}) en ppm		
	Eau de chaudière		
	1051 G ₁	1051 G ₂	1051 G ₅
16/04/2023			
16/04/2023	6.41	9.6	19.44
17/04/2023	9.03	3.16	14.53
18/04/2023	8.36	8.94	18.47
19/04/2023	8.96	13.9	17.27
20/04/2023	7.9	12.1	10.69
23/04/2023	13.6	13.3	20.13
24/04/2023	7.72	12.2	17.79
25/04/2023	4.85	11	19.2
26/04/2023	8.77	10.5	20.11
27/04/2023	5.29	1.52	13.22

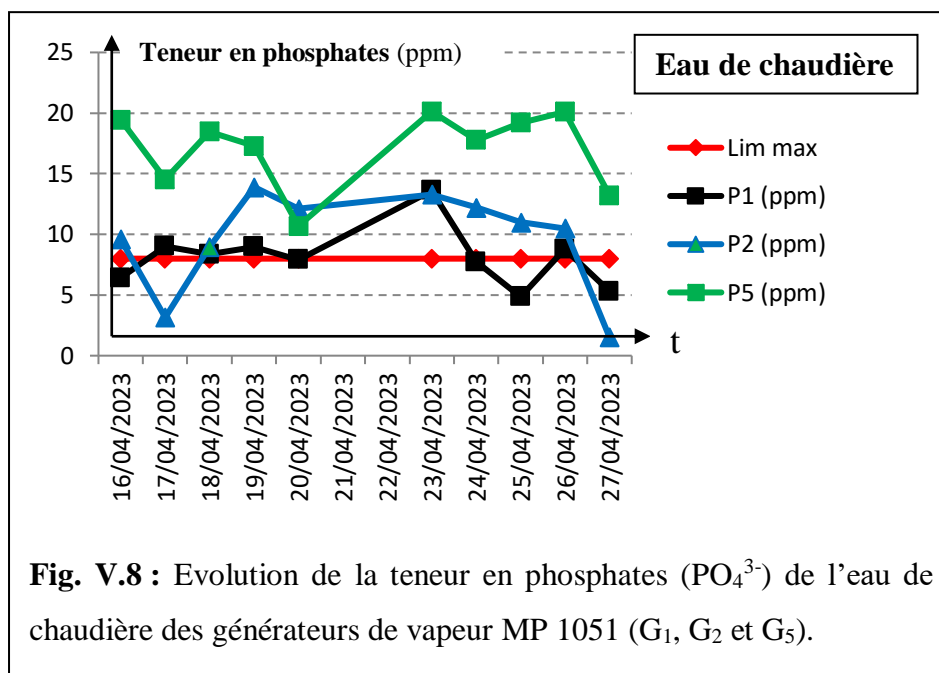


Fig. V.8 : Evolution de la teneur en phosphates (PO_4^{3-}) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G_1 , G_2 et G_5).

Discussion

Les valeurs de la teneur en phosphates (PO_4^{3-}) de l'eau de chaudière des deux générateurs de vapeur MP 1051 (G_1 et G_2) concernés par les analyses effectuées durant la période du 15 au 27/04/2023, montrent de légères déviations supérieures à la limite maximale exigée par le constructeur, alors que celles de la chaudière MP (1051 G_5) sont toutes hors de la norme recommandée. La figure V.8 illustrant ces résultats montre clairement ces déviations. Il faut donc diminuer le débit de la solution de phosphate trisodique injectée dans la chaudière (G_5).

V.2.6. Teneur en silice (SiO_2)

La teneur en silice est déterminée selon la méthode élaborée d'après la norme ASTM – D 859. C'est une méthode spectrophotométrique.

V.2.6.1. Principe de la méthode :

A un pH compris entre 2,3 et 2,4, l'acide silicique réagit avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe jaune de molybdate silicique et réduit avec le complexe acide amino-naphtol sulfonique pour donner une couleur bleu avec formation de la l'azur de molybdène.

V.2.6.2. Mode opératoire

- Introduire 50 ml d'échantillon dans une éprouvette de 100 ml.
- Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique (HCl) à (1/1).
- Ajouter 2 ml de la solution de molybdate d'ammonium, agiter et attendre 5 minutes.
- Puis ajouter 1,5 ml d'acide oxalique et attendre 1 minute.

- e. Ajouter 2 ml d'acide amino-naphtol sulfonique.
- f. Agiter et laisser reposer 10 minutes.
- g. Lire l'absorbance au spectrophotomètre, avec une cellule de 10 mm et à une longueur d'onde $\lambda = 815$ nm.

Calcul et expression des résultats : $[\text{SiO}_2]$ en ppm = $A \times F$, avec : **A** = Absorbance et **F** = 3,25

V.2.6.3. Résultat des analyses

Les analyses de la teneur en silice (SiO_2) que nous avons menées sur l'eau d'alimentation (BFW) et l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G_1 , G_2 et G_5) actuellement en service ont donné les résultats rassemblés dans le tableau V.7 et illustrés par la figure V.9.

Tableau V.7 : Valeurs de la teneur en silice (SiO_2) de l'eau d'alimentation (BFW) et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G_1 , G_2 et G_5).

Date	Teneur en silice (SiO_2) en ppm			
	Eau d'alimentation	Eau de chaudière		
		1051 G_1	1051 G_2	1051 G_3
17/04/2023	< 0,02	0,52	0,96	1,23
19/04/2023	< 0,02	0,9	0,97	1,42
24/04/2023	< 0,02	0,64	1,3	1,7
26/04/2023	< 0,02	0,49	1,41	0,75

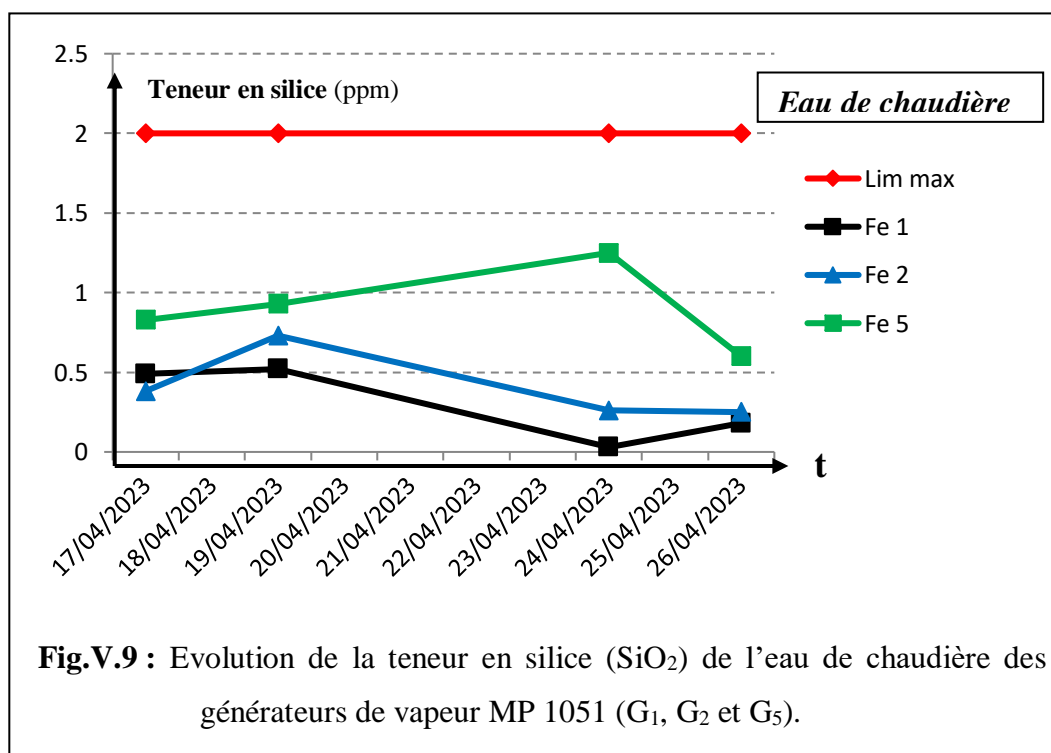


Fig.V.9 : Evolution de la teneur en silice (SiO_2) de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G_1 , G_2 et G_5).

Discussion

Les analyses de la silice (SiO_2) que nous avons menées durant la période du 15 au 27/04/2023 sur l'eau d'alimentation (BFW) et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP (1051G₁, G₂ et G₅), ont donné des valeurs inférieures à leurs limites maximales respectives (0,02 et 2 ppm). La figure V.9 illustrant ces résultats montre clairement cet état de fait. Par conséquent, la teneur en silice (SiO_2) dans l'eau d'alimentation et dans l'eau de chaudière est conforme à la valeur exigée par le constructeur.

V.2.7. Teneur en fer total (Fe T)

La teneur en en fer total (Fe T) est déterminée selon la méthode élaborée d'après la norme ASTM – D 1068. C'est une méthode spectrophotométrique.

V.2.7.1. Principe de la méthode :

Formation d'un complexe rouge - orange entre les ions ferreux et O phénantroline-1-10. Le complexe contient trois molécules d'ortho - phénantroline avec un fer bivalent ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)₂ Fe. La couleur obtenue est comparée au spectrophotomètre.

V.2.7.2. Mode opératoire :

- a. Verser 100 ml d'échantillon dans un flacon Erlenmeyer de 300 ml.
- b. Ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique (HCl) [1/1] et 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine.
- c. Faire bouillir jusqu'à réduction du volume à 10 ml d'échantillon.
- d. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au volume de 75 ml.
- e. Ajouter 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine.
- f. Ajouter 5 ml d'ortho-phenantroline.
- g. Ajouter 5 ml de solution tampon d'acétate d'ammonium.
- h. Ajouter 2 ml d'hydroxyde d'ammonium.
- i. Agiter et attendre 5 min.
- j. Lire au spectrophotomètre à une longueur d'onde $\lambda = 510 \text{ nm}$.
- k. Préparer un essai à blanc avec 100 ml d'eau distillée et suivre le même protocole.

Calcul et expression des résultats :

$$[\text{Fer total}] (\text{ppm}) = A \times F$$

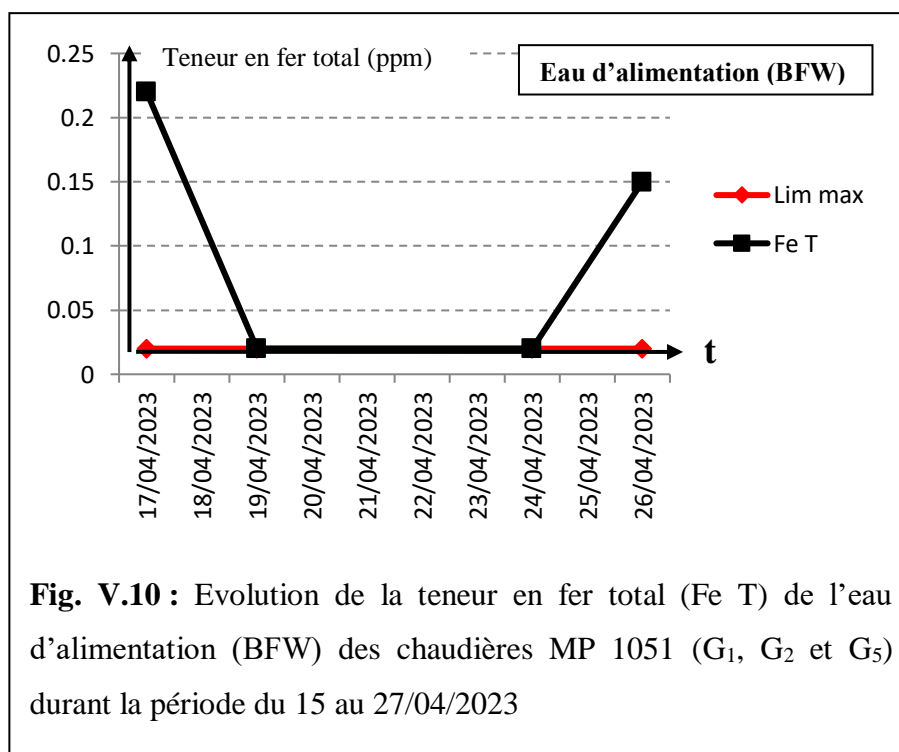
Avec : **A** = absorbance et **F** = 5,3

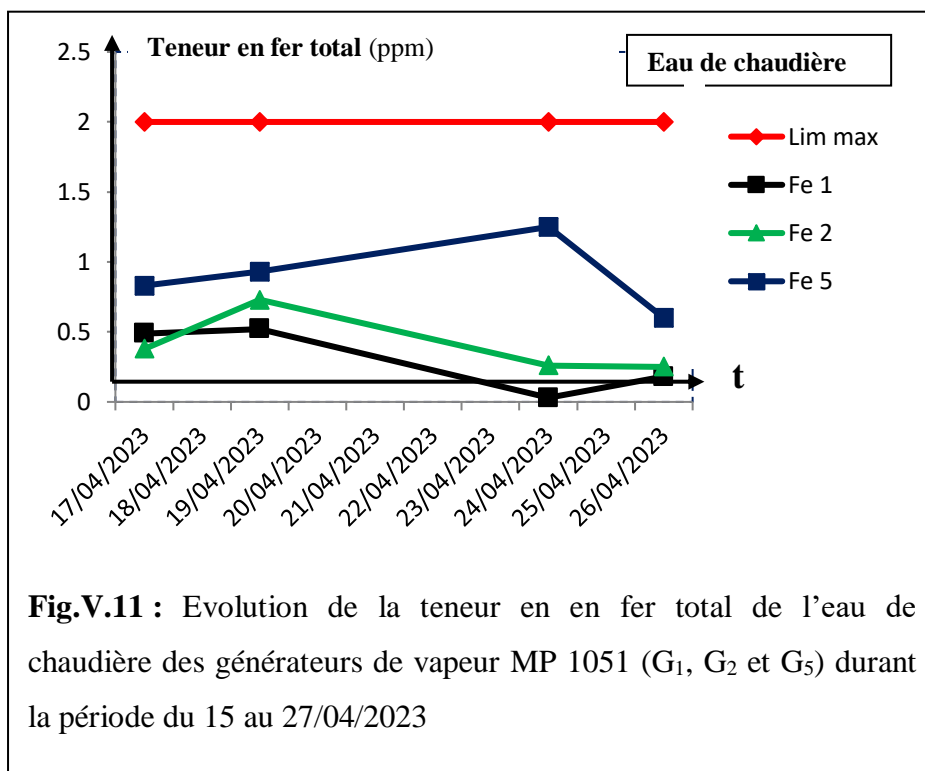
V.2.7.3. Résultat des analyses

Les résultats de la teneur en fer total de l'eau d'alimentation (BFW) et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) sont rassemblés dans le tableau V.8. et illustrés par les figures V.10 et V.11.

Tableau V.8 : Valeurs de la teneur en fer total (Fe) de l'eau d'alimentation (BFW) et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) durant la période du 15 au 27/04/2023.

Date	Teneur en fer total (Fe) en ppm			
	Eau d'alimentation	Eau de chaudière		
		1051 G ₁	1051 G ₂	1051 G ₃
17/04/2023	0,22	0,49	0,38	0,83
19/04/2023	< 0,02	0,52	0,73	0,93
24/04/2023	< 0,02	0,03	0,26	1,25
26/04/2023	0,15	0,18	0,25	0,6





Discussion

Les valeurs de la teneur en fer **total** de l'eau d'alimentation des générateurs de vapeur MP 1051 (G₁, G₂ et G₅) présentent des déviations largement supérieures à la limite maximale exigée par le constructeur. La figure V.10 illustrant ces résultats montre clairement ces déviations. Cet état de fait, nous permet d'avancer qu'une corrosion par le CO₂ s'est manifestée dans les circuits retours condensats. Il faut donc augmenter le débit de la solution de morpholine injectée. Cet état de fait est confirmé par le pH inférieur à la limite recommandée de l'eau d'alimentation. Les valeurs obtenues pour l'eau de chaudière sont toutes conformes à la norme recommandée.

Nous précisons que la limite maximale exigée et considérée par le laboratoire est de 0,02 ppm alors que celle figurant dans le manuel opératoire est de 0,002 ppm (largement plus sévère).

CONCLUSION

CONCLUSION

Le principal objectif de notre travail a été d'étudier l'évolution des caractéristiques physicochimiques de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP 1051(G₁, G₂ et G₅) pendant la période du 15 au 27/04/2023. Le suivi de ces paramètres, même s'il est de courte durée, nous a permis de déceler des lacunes dans le conditionnement adapté par l'exploitation et d'en faire les recommandations appropriées.

1. Il est très important que les valeurs des différentes caractéristiques physicochimiques de l'eau d'alimentation et de l'eau de chaudière des générateurs de vapeur MP soient définies et reportées dans un tableau et mises à la disposition du personnel ayant un lien de près ou de loin avec le fonctionnement des chaudières pour leur permettre de prendre les actions nécessaires en cas de déviations. Le suivi du conditionnement chimique proposé par le fournisseur sur la base des données Sonatrach est primordial.
2. Le suivi de l'évolution du potentiel d'hydrogène avec le temps de fonctionnement, mené sur les chaudières MP 1051(G₁, G₂ et G₅), a montré que le pH de l'eau d'alimentation est hors intervalle exigée par le constructeur. Il faut donc réajuster, soit le débit soit la concentration de la solution de morpholine injectée.
3. Les résultats obtenus à partir de l'évolution de la conductivité électrique avec le temps montrent, pour la chaudière MP 1051G₅, un dépassement notable de la limite maximale. Cet état de fait nécessite un réajustement de la purge de déconcentration.
4. Les analyses menées sur la teneur en phosphates ont montré que les valeurs obtenues sont supérieures à la limite maximale exigée, surtout pour la chaudière MP 1051G₅. Il faut diminuer le débit de la solution de phosphate trisodique injectée.
5. Les valeurs de la teneur en fer total de l'eau d'alimentation sont supérieures à la valeur recommandée, traduisant la présence d'une corrosion par l'acide carbonique dans le circuit retours condensats ; ce qui confirme les valeurs inférieures du pH de l'eau d'alimentation résultat d'une quantité insuffisante de morpholine.

A l'issue de ce travail, nous suggérons la rédaction des procédures d'exploitation destinées au personnel (normes des caractéristiques physicochimiques et préparation des solutions chimiques), ainsi que la formation du personnel d'exploitation des chaudières MP pour s'assurer que les traitements fonctionnent comme prévu.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] – E. Schneiter, Eau et rivières, Les grandes entreprises consomment de plus en plus d'eau sur la planète (2019).
- [2] – A. Marcet, Phil. Trans. Royal Society n° 206 (1819)
- [3] – G. Copin-Montégut, Propriétés physiques de l'eau de mer, Techniques de l'Ingénieur. (2002).
- [4] – J. Lyman, R.B. Abel, Chemicals Aspect of Physical Oceanography, Journal of Chemical Education (1958).
- [5] – R.A. Horne, Marine chemistry the structure of water and the chemistry of the hydrosphère, Wiley-interscience (1969).
- [6] – C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, éd. Dunod (1999).
- [7] – J.P.Riley, G. Skirrow, Chemical Oceanography, Academic Press (1965).
- [8] – M. Roche, Protection contre la corrosion des ouvrages maritimes pétroliers, éd. Technip (1978).
- [9] – A. Maurel, Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, Tec & Doc, éd. Lavoisier (2006).
- [10] – Société internationale de dessalement (sidem), Production d'eau douce par dessalement (1979).
- [11] – O.K. Bouros, Desalting Technologies, The ABCs of Desalting (1992).
- [12] – Y. Mandry, A. Rich, D. Mangin, Dessalement de l'eau de mer par congélation (2013).
- [13] – J.M. Berland, C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Document Technique FNDAE N°14 (2002).
- [14] – R. Audinos, Séparations électrochimiques – Électrodialyse, éd. Techniques de l'Ingénieur (1997).
- [15] – V. Renaudin, Le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, CNRS (2003).
- [16] – Degrémont, Mémento technique de l'eau, Procédés et technologies, éd. Lavoisier (2005).
- [17] – Samsung Engineering, Manuel de fonctionnement et de maintenance, Station de déminéralisation II (RA1K).
- [18] – Nalco, Manuel d'exploitation, Caractéristiques des chaudières MP, Données Sonatrach (2014).
- [19] – Samsung Engineering, Manuel opératoire et d'entretien du système de BFW, vapeur et Turboalternateurs II de l'unité 1051 (RA1K).

- [20] – B. Baroux, La corrosion des métaux, éd. Dunod (2014).
- [21] – P. Wuithier, Le pétrole : raffinage et génie chimique. Tome II, éd. Technip (1972)
- [22] – F. Ropital, Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière, éd. Techniques de l'ingénieur (2010).
- [23] – C. Benhamouda, Fragilité caustique dans un générateur de vapeur, Bulletin technique du Bureau Veritas (1985).
- [24] – M. Pinçon, Conditionnement des eaux de chaudières, Office international de l'eau.
- [25] – <https://www.lenntech.fr/applications/process/chaudiere/chaudiere/entartrage.htm>
- [26] – D. Billon-Lanfray, Traitement des eaux d'appoint et conditionnement des eaux de chaudières, éd. Techniques de l'ingénieur (2018).
- [27] – M. JJ Durchon, Utilités et environnement, Formation professionnalisante, IAP HMD, IFP Training (2015).
- [28] – J. Lédion, P. Blériot, Inhibiteurs de corrosion dans le traitement des circuits d'eau, éd. Techniques de l'ingénieur (2019).
- [29] – B. Pironin, Traitement des eaux de chaudière, Aquatech (2017).
- [30] – M. Z. Bruckner, **The Winkler Method - Measuring Dissolved Oxygen**, Microbial Life, Montana State University.
- [31] – G. Bohnack, Chemistry of corrosion inhibition and surface passivation on mild steel by hydrazine in power plants circuits, in Hydrazine Centennial Conference, 193 rd National Meeting of the American Chemical Society, Denver (1987).
- [32] – T.B. Allgood, Performance of catalysed hydrazine in field applications, Journal Corrosion Reviews (1988).
- [33] – INRS, Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES (2022).
- [34] – M. Slovinsky, Boiler additives for oxygen scavenging, Autriche (1985).
- [35] – <https://fr.jnforeverchem.com/product-carbohydrazide.html>
- [36] – http://bernard.pironin.pagesperso-orange.fr/aquatech/dissoc_co3.htm
- [37] – F. Berné, J. Cordonnier, Traitement des eaux, éd. Technip (1991).
- [38] – Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Méthode d'analyse du pH (2005).
- [39] – R. Desjardins, Le traitement des eaux, éd. Presses Internationales Polytechnique (1997).
- [40] – J. Rodier, L'analyse de l'eau, éd. Dunod (1996).