

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ANALYSE ET REGENERATION DES HUILES
USAGEES

Présentée par Mme Faroudja MOHELLEBI née IDDIR
Magister en génie chimique

Soutenue devant le jury composé de :

M. Le président :	M.H. GUERMOUCHE ,	Professeur	USTHB
Examineurs :	R. KERBACHI,	Professeur	ENP
	S. RECHAK,	Professeur	ENP
	A. BOUBEKEUR,	Professeur	ENP
Rapporteur :	C.E. CHITOUR,	Professeur	ENP
Invités :	M. NAIT,	Directeur	NAFTAL
	M. BENDAAS,	Directeur	
		Adjoint Général	SONELGAZ

OCTOBRE 2001

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ANALYSE ET REGENERATION DES HUILES
USAGEES

Présentée par Mme Faroudja MOHELLEBI née IDDIR
Magister en génie chimique

Soutenue devant le jury composé de :

M. Le président :	M.H. GUERMOUCHE ,	Professeur	USTHB
Examineurs :	R. KERBACHI,	Professeur	ENP
	S. RECHAK,	Professeur	ENP
	A. BOUBEKEUR,	Professeur	ENP
Rapporteur :	C.E. CHITOUR,	Professeur	ENP
Invités :	M. NAIT,	Directeur	NAFTAL
	M. BENDAAS,	Directeur	
		Adjoint Général	SONELGAZ

OCTOBRE 2001

*A ma mère chérie,
A ma famille,
A ma belle famille,
A mes amis.*

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

*A mon mari et mes enfants,
Toute ma tendresse et mon affection*

Remerciements



Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, Directeur du laboratoire Valorisation des Energies Fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour avoir bien voulu me confier ce sujet de recherche. Qu'il veuille bien trouver ici, l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les critiques objectives qu'il m'a prodigués tout au long de ma formation en tant qu'élève ingénieur puis par la suite en tant qu'enseignant et chercheur.

Mes remerciements vont, également, au professeur M.H. GUERMOUCHE de l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène pour avoir accepté de présider le jury, aux professeurs R. KERBACHI, S. RECHAK. A. BOUBEKEUR de l'Ecole Nationale Polytechnique et aux honorables invités, M. NAIT, Directeur NAFTAL et M. M. BENDAAS, Directeur général adjoint, SONELGAZ, pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de ce travail, en particulier, les responsables et agents des laboratoires de l'ENOF, du CRD et de NAFTAL pour l'aide matérielle précieuse et désintéressée qu'ils m'ont apportée.

Enfin, que mes proches et amis trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur aide et surtout pour leur soutien tout au long de ce travail

ملخص

إن تظن العالم في ميدان البيئة التي عبرت عليها ندوة ريو (RIO) في سنة 1992 قد دفعت ببلدان عديدة سياسة لمعالجة لوضع الفضلات. ويكمن الهدف الثلاثي لا استرجاع الفضلات في حماية البيئة و محاربة التلوث و استغلال الموارد غير المستعملة. وتمثل الزيوت المستعملة صنفا هاما من المواد الممكن استرجاعها. فلماذا و كيف يمكن الاسترجاع بقدر أكبر؟ فمن هذا المنظار بدأنا في دراسة للزيوت المعدنية المشحمة الخاصة بالمحركات و الزيوت المعدنية العازلة المستخدمة في العزل الكهربائي و كان هدفنا من هذا العمل يتمثل أولا في معرفة الزيوت الجديدة منها و المستعملة مع تقدير لمركباتها الكيميائية و خاصيتها الفيزيائية و مقاومتها للحرارات المرتفعة. ثم تطرقنا للجوانب التكنولوجية لكيفيات إعادة تجديدها في فرضية تتمين اقتصادي لهذه العينات و في هذه الحالة كيفية حامض - تراب و تصفية خلال فراش قارة من البنتونيت الجزائرية في حالتين مختلفتين مفعلة و غير مفعلة (و طبقت الكيفية الأخيرة هذه على زيوت المحركات فقط). وفيما تخصها تين الطريقتين للتطهير قمنا بمقاومة للشروط الفضلى لتشغيل منشأة على مستوى مخبري تأخذ بعين الاعتبار المؤشرات المتعلقة بالكيفية و بخصوصيات الممتص للزيت المستعملة و قد مكنتنا هذه الدراسة من تحديد الأبعاد لآلة نموذجية لا عادة التجديد.

RESUME

La prise de conscience dans le domaine de l'écologie, illustrée par la conférence de RIO 1992, a incité de nombreux pays à mettre en place une politique de traitement des déchets.

Protéger l'environnement, lutter contre le gaspillage de l'énergie et exploiter les ressources inemployées, tel est le triple objectif de la récupération des déchets.

Les huiles usagées constituent une catégorie importante de matériaux récupérables. Pourquoi et comment les récupérer davantage ?

C'est dans cette optique que nous avons entamé l'étude des huiles minérales lubrifiantes type moteur et des huiles minérales isolantes dites diélectriques.

En entreprenant ce travail, nous avons voulu contribuer, en premier lieu, à la connaissance des huiles neuves et usagées, en évaluant notamment leurs compositions chimiques, leurs propriétés physico-chimiques, et leurs tenues aux hautes températures. Ensuite, dans l'hypothèse d'une éventuelle évaluation économique de ces échantillons, nous nous sommes intéressés aux aspects technologiques des procédés de régénération, en l'occurrence, le procédé acide-terre et la percolation à travers un lit fixe de bentonite Algérienne prise sous deux états différents, non activé et activé (ce dernier procédé a été appliqué uniquement aux huiles moteurs).

Concernant ces deux modes de purification, nous avons effectué une approche des conditions optimales de fonctionnement d'une installation à l'échelle laboratoire, en prenant en considération des paramètres liés aussi bien aux procédés qu'aux particularités de l'adsorbant et de l'huile usagée.

Cette étude nous a permis de dimensionner un appareil pilote de régénération.

ABSTRACT

The world sudden awareness in the ecology area as illustrated by the RIO conference in 1992, has incited many countries to implement a waste treatment policy.

Protect the environment, fight against the energy wasting, exploit the unused resources, this is the triple objective of the waste salvage.

The used oils represent an important category of recoverable materials. Why and how to salvage more?

It's in this context that we started the study of the lubricating mineral oils motor type and the insulating mineral oils called dielectric.

On undertaking this work, we intended to contribute firstly to the knowledge of the new and used oils appraising, notably their chemical composition, their physicochemical properties and their high temperatures capaci. Afterwards in assumption of an eventual economic estimation of these samples, we were interested in the technological aspects of the regeneration processes, in the event, the Earth-acid process and the percolation through a fixed bed of Algerian bentonite, taken in two different states, activated and no activated (this latest process has only been applied on the motor oils).

Concerning these two purification modes, we have made an approach of the functioning optimal conditions of an installation on laboratory scale, taking into consideration the parameters linked to the processes as well as to the adsorbent and the used oils particularities.

This study enabled us to design pilot device regeneration.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE THEORIQUE

Page

CHAPITRE I: PROBLEMATIQUE DE LA LUBRIFICATION.....	01
I.1. Position du problème.....	01
I.2. Définition et rôle d'un lubrifiant.....	02
I.3. Classification schématique des lubrifiants.....	02
I.3.1. Les lubrifiants liquides.....	02
a : Les huiles minérales.....	02
b : Les fluides synthétiques.....	03
I.3.2. Les lubrifiants plastiques.....	03
I.3.3. Les lubrifiants solides.....	03
CHAPITRE II: PRINCIPES DIRECTEURS DE LA CONCEPTION DES LUBRIFIANTS LIQUIDES.....	04
II.1. Constitution d'un lubrifiant d'automobiles et formulation.....	04
II.1.1. Les huiles de base.....	04
a : Les bases minérales conventionnelles.....	04
b : Les bases minérales non conventionnelles.....	05
b.1. Les bases hydrosolées.....	05
b.2. Les bases hydrocraquées.....	06
b.3. Les bases hydro-isomérisées.....	06
b.4. Les bases minérales provenant de la régénération (re-raffinage).....	07
c : Les bases de synthèse.....	07
c.1. Les polyalphaoléfinés hydrogénés: PAO.....	07
c.2. Les esters organiques.....	07
II.1.2. Les additifs et la formulation.....	08
a : Les additifs antioxydants.....	08
b : Les additifs détergents.....	08
c : Les additifs dispersants.....	08
d : Les additifs anti-usure.....	09
e : Les additifs anti-rouille.....	09
f : Les additifs anticorrosifs.....	09
g : Les autres additifs.....	09
II.1.3. Vérification de la conformité du mélange huiles de base- additifs.....	10
II.1.4. Propriétés des huiles lubrifiantes.....	12
II.1.5. Composition chimique des charges huileuses minérales.....	13
II.1.6. Relations structures – propriétés.....	13
CHAPITRE III: CLASSIFICATIONS ET SPECIFICATIONS.....	15
III.1. Huiles pour moteurs.....	15
III.1.1. Classifications de viscosité SAE.....	15

III.1.2. Classifications de service API.....	16
III.1.3. Classification ILSAC(Organisation de constructeurs d'automobiles de tourisme) 16	
III.1.4. Spécifications européennes CCMC / ACEA	16
III.1.5. Spécifications des constructeurs européens et américains.....	16
III.1.6. Spécifications militaires.....	17
CHAPITRE IV : LE CONTROLE DES HUILES EN SERVICE.....	18
IV.1. L'analyse de l'huile usagée	18
IV.2. Contamination de l'huile en service	18
IV.2.1. La pollution solide	19
IV.2.2. La pollution gazeuse	20
a : Généralités.....	20
b : Les effets de l'oxydation sur les huiles moteurs	21
b.1. Influence de la température	21
b.2. Influence de la nature de l'huile de base – Nature chimique – Raffinage..	21
b.3. Influence catalytique des métaux présents.	22
b.4. Influence des additifs détergents.....	22
c : Conséquence pour les matériel.....	22
IV.2.3. La pollution liquide.....	23
a : Pollution par l'eau.....	23
a.1. Sources de pollution par l'eau..	23
a.2. Modes d'usure principaux créés par l'eau..	24
a.3. Méthodes usuelles d'élimination de l'eau..	25
b : Pollution par les solvants chlorés	26
c : Pollution par les liquides vagabonds.....	26
CHAPITRE V : COLLECTE DES LUBRIFIANTS USAGES.....	27
V.1. Quelques chiffres (données 1993).....	27
V.2. La position des pouvoirs publics en Europe.	27
V.3. La pratique de la collecte en Algérie.....	28
V.3.1. Données de base.....	28
V.3.2. Expérience de Naftal.....	28
a : Historique	29
b : Dispositions réglementaires.....	29
c : Prise en charge des huiles usagées.....	29
CHAPITRE VI : REGENERATION DES HUILES USAGEES.....	31
VI.1. Introduction.....	31
VI.2. Une pollution dangereuse qu'il faut supprimer.	31
VI.2.1. Le rejet dans la nature	31
VI.2.2. Le brûlage.....	31
VI.3. Les huiles usagées, une source à exploiter.....	31
VI.3.1. Economie en énergie.....	32
VI.3.2. Economie en devises.....	32
VI.4. Fonction de l'huile dans un moteur.....	33
VI.5. Pourquoi analyser les lubrifiants en service ?	33
VI.6. Régénération des huiles usagées.....	34
VI.6.1. Le brûlage.....	34
a : Brûlage des huiles usagées en l'état	34

b :	Brûlage des huiles usagées en mélange avec du fuel lourd	35
c :	Brûlage des huiles usagées sans pollution de l'air	35
d :	La régénération.....	35
d.1.	Intérêt économique de la régénération.....	35
d.2.	Les procédés de régénération des lubrifiants usagés	36
d.2.1.	La collecte	36
d.2.2.	La régénération.....	36
d.2.3.	Evolution des schémas de régénération sous la pression écologique.....	38
d.2.4.	Autres techniques.....	40
d.3.	Estimation économique et conclusion.....	41
CHAPITRE VII : LES HUILES ISOLANTES		44
VII.1.	Définition et rôle d'une huile isolante	44
VII.2.	Pourquoi une huile minérale.....	44
VII.3.	Les huiles minérales isolantes	44
VII.4.	Raffinage des huiles minérales.....	45
VII.4.1.	Quelques procédés de raffinage	45
a :	L'extraction sélective aux solvants.....	45
b :	Le déparaffinage	46
c :	L'hydrogénation profonde.....	46
d :	Le traitement à l'acide sulfurique concentré.....	47
e :	Finition et conditionnement.....	47
e.1.	Les contaminants et mesures correctives possibles	47
CHAPITRE VIII : MAINTENANCE DES HUILES ISOLANTES EN SERVICE		49
VIII.1.	Généralités.	49
VIII.1.1.	Choix de l'huile	49
VIII.1.2.	Diagnostic du transformateur..	49
VIII.2.	Echantillonnage.	49
VIII.3.	Remplissage d'un transformateur avec de l'huile neuve.....	50
VIII.4.	Fréquence des tests portant sur les huiles.....	50
VIII.5.	Autres analyses à effectuer pour évaluer l'état d'un transformateur	51
VIII.5.1.	Analyse des gaz présents dans l'huile et de la teneur en furfuraldéhyde..	51
VIII.5.2.	Polychlorobiphényles (PCB)	52
PARTIE EXPERIMENTALE		
INTRODUCTION GENERALE.....		53
CHAPITRE IX : CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES DEUX HUILES.		54
IX.1.	Caractéristiques physico-chimiques communes.....	54
IX.1.1	La viscosité.....	54
IX.1.2.	L'indice de viscosité (Viscosity Index : VI).....	54
IX.1.3.	Teneur en eau.....	55
IX.1.4.	La densité.....	55
IX.1.5.	L'indice d'acide	55
IX.1.6.	L'indice de réfraction	55

IX.1.7. Le point d'éclair et le point de feu.....	56
IX.1.8. Le point d'écoulement.	56
IX.1.9. Le point d'aniline.....	56
IX.1.10. La couleur et l'aspect.....	56
IX.1.11. Le résidu de carbone Conradson.....	56
IX.1.12. Stabilité à l'oxydation.....	57
IX.2. Caractéristiques spécifiques de l'huile minérale isolante : les caractéristiques électriques.....	58
IX.2.1. Spécifications.....	58
IX.2.2. La tension de claquage	60
IX.2.3. Le facteur de dissipation diélectrique.....	60
IX.2.4. La tension interfaciale (tension superficielle).....	61
IX.2.5. La tendance au gassing.....	62
IX.2.6. Tenues aux chocs de foudre.....	62
IX.2.7. Influence des PAC sur le gassing et sur la tenue aux chocs de foudre.....	62
IX.3. Hygiène et sécurité.....	63

CHAPITRE X : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'HUILE USAGEE

ISOLANTE ET REGENERATION.....	64
X.1. Nature et origine des échantillons	64
X.2. Caractérisation des échantillons.....	64
X.2.1. Caractéristiques principales de l'huile neuve et de l'huile en service.....	64
X.2.2. Etude de la variation de $\text{tg}\delta$ avec la température.....	68
X.2.3. Variation de la viscosité avec la température.....	69
X.2.4. Détermination de la tendance chimique de l'huile isolante.....	70
a. Les méthodes empiriques classiques de détermination de la composition en différentes familles de l'huile isolante	70
b. Distillation fractionnée atmosphérique de l'huile usagée	72
X.3. Régénération de l'huile minérale isolante usagée.....	73
X.3.1. Les argiles Montmorillonitiques : la bentonite.....	73
a. Historique.....	73
b. Forme naturelle.....	74
c. Structure de la Montmorillonite.....	74
d. Applications de la bentonite.....	76
e. Nature et origine de l'échantillon d'argile étudié	76
f. Etude physico-chimique de l'échantillon d'argile.....	76
f.1. La granulométrie.....	76
f.2. La colloïdalité.....	79
f.3. Le pouvoir d'absorption.....	80
f.4. La masse volumique ..	82
f.5. L'acidité.....	82
f.6. La teneur en sable.....	82
f.7. Détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange total.....	83
f.8. La surface spécifique.....	85
f.9. Conclusion	86
g. Etude chimique et structurale de l'argile.....	86
g.1. L'analyse chimique.....	86
g.2. Etude structurale.....	88
g.2.1. Etude radiocristallographique.....	88

g.2.2. Etude par analyse thermique.....	90
g.2.3. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge.....	92
X.3.2. Application du procédé Acide-Terre à l'huile minérale isolante usagée.....	96
a. Etape déshydratation.....	96
b. Etape acidification de l'huile	96
b.1. Détermination du volume optimal d'acide sulfurique à 98%.....	96
b.2. Détermination de la température optimale de contact huile-acide sulfurique à 98%	98
b.3. Détermination du temps de contact optimal huile-acide sulfurique à 98%	99
c. Etape neutralisation... ..	100
d. Traitement à la terre ou traitement de finition. ..	100
d.1. Activation de la bentonite.....	100
d.2. Activation de l'échantillon M en laboratoire.....	102
d.3. Détermination des paramètres optima d'activation.....	104

CHAPITRE XI : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'HUILE
LUBRIFIANTE MOTEUR USAGEE CATEGORIE SAE 20W50 ET
REGENERATION.....112

XI.1. Procédure de prise d'échantillons.....	112
XI.2. Caractérisation physico-chimique de l'huile moteur SAE20W50	112
XI.2.1. L'huile neuve SAE20W50	112
a. Caractéristiques physico-chimiques principales.....	112
b. Détermination de la teneur en métaux d'additivation	113
c. Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température.....	114
d. Analyse de l'huile neuve SAE20W50 par spectrométrie infra-rouge	115
e. Caractérisation par diverses méthodes, des produits hydrocarbonés et autres contenus dans l'huile neuve.....	115
e.1. La distillation fractionnée atmosphérique	117
e.2. La distillation sous vide.. ..	117
f. Influence de l'espacement des vidanges sur la qualité de l'huile lubrifiante moteur SAE20W50	126
f.1. Caractéristiques physico-chimiques	126
f.2. Détermination de la teneur en métaux en trace.....	131
f.3. Variation de la viscosité avec la température.....	133
g. Régénération de l'huile moteur usagée SAE 20W50.....	133
g.1. Régénération par le procédé Acide-Terre.....	135
g.1.1. L'huile moteur usagée vidangée à 5000Km.....	135
g.1.1.1. Complément d'analyse.....	135
g.1.2. Application du procédé de régénération Acide-Terre	140
g.1.2.1. Premier passage à la terre à l'état naturel (1 ^{ère} étape).....	142
g.1.2.2. Dé-essencement et déshydratation de l'huile usagée (2 ^{ème} étape).....	142
g.1.2.3. Traitement acide de l'huile déshydratée et dé-essenciée (3 ^{ème} étape).....	143
g.1.2.4. Neutralisation de l'huile acidifiée (4 ^{ème} étape)	147
g.1.2.5. Deuxième passage à la terre ou traitement de finition (5 ^{ème} étape).....	147
g.1.2.6. Distillation sous vide de l'huile régénérée (HT5) (6 ^{ème} étape).....	158
g.1.2.7. Valorisation de l'huile régénérée SAE 20W50	161
g.2. Conclusion.....	162
g.3. Régénération par percolation à travers un lit fixe de bentonite.....	162
g.3.1. Description et application de l'équipement	162

g.3.2. Influence de l'activation de la bentonite sur la percolation.....	163
g.3.3. Optimisation de la hauteur du lit de bentonite.....	169
g.3.4. Optimisation de la température d'expérience	171
g.3.5. Optimisation de la vitesse de circulation moyenne	171
g.4. Conclusion....	173
g.5. Caractérisation des espèces retenues par la bentonite activée thermiquement..	174
h. Conception et réalisation de l'appareil semi-pilote de régénération	175
h.1. Les composants de l'appareil.....	176
h.1.1. L'axe central.....	176
h.1.2. Les plateaux perforés.....	176
h.1.3. Le tube cylindrique	176
h.1.4. Les supports	176
h.2. Montage et assemblage	178
i. Essai de régénération de l'huile usagée sur la colonne semi-pilote.....	178
i.1. Essai à vide.....	178
i.2. Test de percolation effectué avec un seul plateau.....	178
i.2.1. Premier essai.....	178
i.2.2. Deuxième essai.....	180
i.3. Test de percolation avec tous les plateaux.....	180

CONCLUSION GENERALE

Abréviations et Acronymes

ACEA	Association Européenne des Constructeurs d'Automobiles,
AFNOR	Association Française de Normalisation,
API	American Petroleum Institute,
ASTM	American Society for Testing and Materials,
ATG	Analyse Thermogravimétrique,
ATD	Analyse Thermique Différentielle,
BET	Bruauner Emmet Teller,
BSI	British Standard Institution,
CCE	Commission des Communautés Européennes,
CCMC	Comité des Constructeurs d'automobiles du Marché Commun,
CEC	Conseil Européen de Coordination pour le développement des essais de performance des lubrifiants et des combustibles pour moteurs,
CEI	Commission Electrotechnique Internationale,
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse,
CG/MS	Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à une Spectrométrie de Masse,
DAO	Deasphalted Oil,
DIN	Deutshes Institut für Normung,
DSV	Distillation sous vide ,
DTG	Dérivée de l'ATG par rapport au temps,
EDTA	EthylèneDiamineTétraacétique
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Pression,
HN	Huile Neuve,
HT1	Huile traitée à la terre,
HT2	Huile déshydratée et dé-essenciée,
HT3	Huile traitée aux conditions optimales d'acidification,
HT4	Huile Neutralisée à la chaux 3N,
HT5	Huile traitée à la terre (traitement de finition),
H _P T0	Huile issue de la percolation à travers un lit fixe de bentonite naturelle (diamètre de colonne = 2.4cm, hauteur de lit = 9.5cm),
H _P T1	Huile issue de la percolation à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement (diamètre de colonne = 2.4cm, hauteur de lit = 9.5cm),
H _P T2	Huile issue de la percolation à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement (diamètre de colonne = 1.8cm, hauteur de lit = 21cm),
H _P T3	Huile issue de la percolation à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement (diamètre de colonne = 1.2 .cm, hauteur de lit = 40cm),
H _P T4	Huile issue de la percolation à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement (diamètre de colonne = 0.9cm, hauteur de lit = 100cm),
HU	Huile Usagée,
IFP	Institut Français du Pétrole,
ILSAC	International Lubricant Standardization and Approval Committee,
IR	Infra-Rouge,
ISO	International Organization for Standardization,
K	Kelvin (°C + 273,(15)),

NF	Norme Française,
PA	Point d'Aniline,
PAC	Composés PolyAromatiques,
PAO	PolyAlphaOléfine,
PCB	PolyChloroBiphényl,
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur,
PPM	Partie par million,
R	Rankin (1.8K),
SAE	Society of Automotive Engineers,
SSU	Saybolt Seconds Universal,
TAN	Total Acid Number,
TBN	Total Base Number,
TBTS	Très Basse Teneur en Soufre
TPN	Température et Pression normales,
VGC	Viscosity Gravity Constant,
VGF	Viscosity Gravity Fonction ,
VI	Viscosity Index,
ZTM	Zone de Transfert de Matière.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION GENERALE

La défense de l'environnement arrive à nous comme une lame de fond. L'onde de choc se propagera certainement dans le 21^{ème} siècle. Une certitude, nos actions seront désormais déterminantes pour le long terme.

Quand l'homme se déplaçait sur des chariots graissés à l'huile de palme et tirés par des bœufs, l'environnement y trouvait davantage son compte que l'efficacité. La meilleure écologie est celle qui rime avec efficacité. En effet, la difficulté n'est pas de concevoir des produits écologiques mais des produits qui concilient innocuité vis à vis de l'environnement et performance dans leur domaine propre. Un défi technologique que tout chercheur devra relever.

Une huile rejetée dans le milieu naturel nuit sérieusement à l'oxygénation des sols et des eaux et présente un caractère toxique pour la faune et la flore. Certes, source de pollutions dangereuses, ces huiles usagées constituent pourtant une richesse.

Récupérer ces déchets est donc une nécessité pour protéger l'environnement et une obligation économique. Cette prise de conscience mondiale dans le domaine de l'écologie, illustrée par la conférence de RIO qui s'est tenue en 1992, a incité de nombreux pays à mettre en place une politique de traitement des déchets. Les mesures obligatoires faisant l'objet de la réglementation relative à la récupération, au recyclage et au brûlage des huiles usagées se doivent alors d'être respectées de par le monde. Deux objectifs sont, en fait visés. Il s'agit là de supprimer des pollutions dangereuses pour l'homme et la nature et de développer la régénération des huiles usagées. Ces dernières proviennent de deux catégories d'huiles de graissage :

- les huiles moteurs (55% du marché mondial),
- les huiles industrielles (45% du marché mondial) parmi lesquelles, nous pouvons distinguer les huiles claires qui proviennent des transformateurs.

Les deux seuls modes d'élimination envisageables sont le brûlage et la régénération. Le brûlage, avec récupération de calories, ne serait concevable qu'après pré-traitement de l'huile usagée. Une simple décantation accompagnée de déshydratation et de filtration ne suffit pas pour retirer toutes les matières nocives contenues dans l'huile. Le pré-traitement doit être poussé ce qui revient, finalement, à un véritable traitement de régénération.

Au cours de ces dernières années, l'industrie de la régénération n'a cessé de poursuivre ses recherches, de développer ses techniques et d'améliorer ses produits. En conséquence, l'huile de base produite par l'industrie de la régénération est actuellement qualitativement tout à fait comparable à l'huile de base obtenue^{en} raffinerie.

Il y a là, dans ce domaine, une source très appréciable d'entrée de devises et une capacité non négligeable des pays industrialisés et de notre pays à résister à une diminution des ressources en huile de graissage. La régénération :

- joue un rôle non négligeable dans la régulation des prix et dans la lutte contre l'inflation dans le domaine des lubrifiants,
- procure un accroissement sensible du pays en lubrifiants en assurant une autonomie partielle dans ce domaine

- contribue très efficacement à la réalisation de la plus grande économie de devises.

Il est important, cependant, de souligner que la collecte constitue la première étape du processus de régénération choisi. Une collecte sélective des huiles usagées favorise la régénération parce que deux propriétés fondamentales sont normalement sauvegardées ; il s'agit du point d'écoulement et de l'indice de viscosité. L'avantage qui résulte d'une telle constatation est que les traitements sont alors applicables de manière quasi universelle.

Les procédés de régénération sont nombreux. Ils se différencient les uns des autres par la nature des moyens mis en œuvre pour assurer l'élimination de contaminants solubles chlorés, oxydés, dérivés d'additifs et d'impuretés en suspension comme les produits condensés métalliques et les produits riches en carbone.

Une régénération correcte devra prendre en compte ces différentes familles de produits en mettant en jeu une cascade d'étapes. Nous pouvons citer, par exemple :

- le procédé Acide-Terre (H_2SO_4 à 98%, terre adsorbante),
- le procédé IFP (solvant : propane),
- le procédé BERC (solvant : alcool + acétone),
- le procédé KTI (évaporateur), etc...

Dans cette étude, nous avons tenté de répondre aux deux questions suivantes : Pourquoi et Comment récupérer davantage ces huiles usagées qui constituent une catégorie importante de matériaux récupérables ?

De ce fait, nous nous proposons de contribuer à la connaissance des huiles neuves et usagées (huile moteur catégorie SAE 20W50 et huile isolante), en évaluant, notamment, leurs propriétés physico-chimiques, leurs compositions chimiques et leurs tenues aux hautes températures. Ensuite, dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de ces échantillons, nous nous sommes intéressés aux aspects technologiques des procédés de régénération, en l'occurrence, le procédé Acide-Terre et la percolation à travers un lit fixe de bentonite prise sous deux états différents, non activé et activé.

L'originalité de cette étude se situe à plusieurs niveaux :

- dans la cinétique de détérioration de l'huile moteur SAE 20W50 soumise à diverses contraintes mécanique et thermique,
- dans la caractérisation physico-chimique complète des échantillons huileux en notre possession. Cette caractérisation vise à définir les propriétés d'usage et ce, par le biais de mesures conventionnelles normalisées aussi bien reliées que possible aux propriétés d'usage réel,
- dans la détermination de la tendance chimique des huiles neuves et usagées par l'expérience et par l'application de corrélations mathématiques,
- dans l'utilisation de la bentonite algérienne de M'ZILA en tant que terre adsorbante de surface spécifique intéressante et de structure micro poreuse,
- dans l'approche des conditions optimales de fonctionnement d'une installation à l'échelle laboratoire, en prenant en considération des paramètres liés aussi bien au procédé qu'aux particularités de l'adsorbant et de l'huile usagée,
- dans le dimensionnement d'un appareil semi-pilote de régénération.

La partie théorique de cette étude a trait, d'une part, aux huiles moteurs et, d'autre part, aux huiles isolantes.

L'importance de la lubrification de mécanismes en mouvement est mise en relief dans le premier chapitre. On y énonce toutes les propriétés que doit posséder un lubrifiant pour qu'un dispositif en mouvement, aussi petit soit-il, puisse fonctionner de façon durable et économique.

Le deuxième chapitre traite de la formulation d'un lubrifiant. Il comprend trois parties : la première partie donne une description complète des procédés d'obtention des différentes huiles de base offertes au formulateur, soit par l'industrie de raffinage du pétrole, soit par l'industrie chimique. La deuxième partie propose toute une panoplie de produits chimiques que l'on se doit d'ajouter à ces huiles de base pour atteindre le niveau de performance visé.

La vérification de la conformité du mélange huile de base-additifs par rapport aux différentes normes nationales et normes internationales (troisième chapitre) y est abordée dans la troisième partie.

Le quatrième chapitre met en relief les raisons principales de la perte progressive des pouvoirs de lubrification d'une huile en service. On y dénote l'impact de chacune des trois pollutions connues (pollutions solide, gazeuse et liquide) sur les propriétés physico-chimiques de l'huile et par la même sur le rendement du moteur.

Le cinquième chapitre concerne la pratique de la collecte en Europe et dans notre pays. L'importance de cette collecte situe, en fait, la prise de conscience des pouvoirs publics des pays concernés et de notre pays dans le domaine de l'écologie

Le sixième chapitre met en évidence le caractère toxique et dangereux du rejet des huiles usagées dans la nature et le brûlage de celles-ci sans prise de précaution préalable. Il souligne, cependant, le caractère « de produit inestimable », « de richesse » de ce déchet. L'intérêt économique de la régénération, comme moyen d'élimination de ces huiles, y est développé avec une tendance vers l'adoption de techniques de recyclage non polluantes. Le souci de préservation de l'environnement dans lequel l'homme vit est omniprésent.

Les huiles isolantes, quant à elles, sont étudiées (septième, huitième et neuvième chapitres) depuis l'obtention en raffinerie jusqu'à l'utilisation et par la même la détérioration avec un accent particulier sur les effets du changement de certaines caractéristiques physico-chimique et électrique sur le comportement de l'huile à l'intérieur du transformateur.

Le dixième chapitre a trait à toutes les manipulations réalisées ainsi qu'aux analyses effectuées.

Il rend compte des caractérisations physique et chimique entreprises pour l'identification des différents échantillons huileux étudiés. Les résultats des caractérisations de nos systèmes y sont présentés et discutés.

Il propose une description complète des protocoles expérimentaux mis en œuvre lors de la préparation et de l'activation réactionnelle de l'argile utilisée. L'ensemble des techniques utilisées pour l'établissement de la fiche signalétique de cette terre adsorbante y est détaillé.

Il met en relief l'étude fine de l'influence des conditions opératoires (type d'acide, concentration de l'acide, volume d'acide, température d'expérience, nature de l'argile, uniformité des lits, etc...) sur la qualité de l'huile effluente après application des deux procédés de régénération choisis. Les conditions optimales de fonctionnement de ces installations à l'échelle laboratoire ont été, de ce fait, dégagées. Dans ce même chapitre, une tentative de valorisation de l'huile y est proposée.

Le but ultime de cette recherche, entrant dans le cadre des activités scientifiques du laboratoire « Valorisation des Energies Fossiles » dirigé par le professeur C.E. CHITOUR, est la conception et la réalisation d'un appareil semi-pilote de régénération. Cet appareil doit être fiable, d'utilisation facile, car prévu pour être manipulé par un personnel non qualifié au niveau des grandes stations services NAFTAL. De ce fait, une extrapolation des résultats expérimentaux obtenus à l'échelle laboratoire a été faite afin de concevoir, dans un premier temps, une colonne de percolation fonctionnant en semi-continu et pouvant supporter une masse d'argile de 02 kilogrammes. L'optimisation de cette colonne se poursuit. L'huile effluente serait, alors, utilisée comme combustible avec récupération de calories.

Notre étude se termine par une conclusion générale et par une ouverture vers d'autres améliorations de l'application de la percolation à travers un lit fixe de bentonite algérienne dans la régénération de ces « déchets » que sont les huiles usagées. L'objectif est d'obtenir des produits propres et ce, de manière propre et efficace du point de vue énergétique.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : PROBLEMATIQUE DE LA LUBRIFICATION

L.1 Position du problème

Historiquement, l'usage des lubrifiants, sous forme de graisses animales, d'huiles végétales, de bitumes, d'argiles mouillées, etc. remonte à la plus haute antiquité ; mais cette pratique, alors très empirique, ne s'est affirmée réellement en tant que véritable science que depuis le début de notre siècle.

Et, s'il est permis de dire que le formidable essor de l'industrie, depuis le début de ce siècle jusqu'à nos jours, est incontestablement lié aux constants progrès réalisés dans les domaines de la mécanique et de la métallurgie, il convient de préciser qu'il est aussi à mettre à l'actif, et dans une très large mesure, à l'emploi de lubrifiants et aux remarquables améliorations apportées à ceux-ci pour augmenter leurs caractéristiques rhéologiques et pour accroître leur résistance aux diverses agressions chimiques et thermiques engendrées par la «sévérification» des conditions d'utilisation des mécanismes. Cette sévérification, qui n'a cessé de s'amplifier au cours des dernières décennies doit, au vu des prévisions des spécialistes, s'accroître encore, et de façon drastique, d'ici la fin du siècle, du fait de la tendance, à la miniaturisation des mécanismes et à l'augmentation des puissances transmises (notamment dans le domaine de l'automobile) avec, pour résultante et quelque soit le domaine d'application visé, une augmentation généralisée des températures de fonctionnement.

L'étude générale des lubrifiants est complexe. La mise au point d'une nouvelle huile lubrifiante, pour une application donnée, relève de plus en plus du tour de force technique, et requiert de la part du formateur des connaissances encore plus étendues [1] :

- sur les caractéristiques des huiles dites «de base» mises à sa disposition par l'industrie du raffinage du pétrole et / ou de l'industrie chimique,
- sur les performances des additifs élémentaires,
- sur les moyens d'évaluation et de contrôle physico-chimiques et mécaniques des performances lubrifiantes du produit préparé.

Il est un autre aspect que l'on ne peut actuellement plus négliger dans l'élaboration de ces bilans et qui constitue ou plutôt constituera, dans beaucoup de cas, un poste financier important ; Il s'agit, bien évidemment, de l'aspect environnemental lié à l'étape finale que doivent franchir ces lubrifiants usagés, c'est à dire l'élimination de la nuisance qu'ils induisent ou si possible le recyclage.

Pour situer l'importance commerciale et économique des lubrifiants, il convient de préciser que la consommation actuelle de ces produits porte sur environ 1.2 % de la consommation mondiale annuelle de pétrole brut. Ce faible pourcentage relatif correspond tout de même, en valeur absolue, à quelques 38 millions de tonnes d'huiles de base. Quelques 2.5 à 3 millions de tonnes d'additifs divers s'ajoutent à ce tonnage.

Dans l'industrie, les lubrifiants sont classés, selon leur utilisation, en quatre catégories principales destinées :

- à l'automobile (huiles moteurs, huiles de transmission manuelles et automatiques, etc.),
- à l'industrie,
- à la marine,
- à l'aéronautique (huiles dites d'aviation).

Les deux premières catégories constituent l'essentiel du marché ; leurs parts respectives étant, toujours au niveau mondial et si l'on ne considère que les applications terrestres, de 55 % environ pour les lubrifiants d'automobiles, et aux alentours de 45 % pour les lubrifiants industriels.

L2 Définition et Rôle d'un lubrifiant

Un lubrifiant, du mot latin «lubricus» à savoir glissant, est une substance onctueuse, généralement d'origine pétrolière, qui interposée entre les surfaces frottantes d'un mécanisme, en facilitera le fonctionnement [2].

Cette définition, à vrai dire très macroscopique, recouvre tout un ensemble de fonctions souvent méconnues dont les principales sont les suivantes [3] :

- réduire les frottements dans les machines et par conséquent économiser l'énergie,
- participer au refroidissement des machines ; étant en contact intime avec les organes mécaniques, souvent très chauds, le lubrifiant contribue d'une façon très active à leur refroidissement et à l'évacuation de calories s'il circule et, s'il peut céder sa chaleur au milieu extérieur,
- combattre l'usure des machines sous toutes ses formes : usure adhésive et grippage, usure par fatigue, corrosion de contact,
- protéger les organes contre les corrosions humide et acide,
- contribuer à l'étanchéité aux gaz, aux liquides et aux contaminants solides ; par exemple, dans le cas des moteurs à essence ou diesel, le lubrifiant permet d'améliorer l'étanchéité des segments et des joints, de même que la graisse empêche la contamination des roulements par les fuites et les poussières,
- garder propres les surfaces et les circuits en neutralisant ou en évacuant les produits indésirables : suies de combustion dans les moteurs à combustion interne, poussières, débris d'usure, produits de dégradation thermique ou chimique du lubrifiant (verniss, boues, carbone, etc.), eau, du fait :
 - ❖ d'une activité dispersante ou solubilisante,
 - ❖ d'une activité détergente,
 - ❖ d'une aptitude à favoriser l'élimination par filtration ou autre séparation physique et purge,
- transmettre l'énergie dans les systèmes hydrauliques,
- absorber les chocs et réduire le bruit,
- permettre la mise en route de l'organe à lubrifier à toutes températures,
- assurer des fonctions passives diverses telles que : résistance au feu, au moussage, neutralité vis à vis des élastomères, des plastiques et des peintures.

Enfin, tout un ensemble de propriétés permettant d'accroître la longévité et la fiabilité des mécanismes.

L3 Classification schématique des lubrifiants

Dans la pratique industrielle courante, on est amené à utiliser trois types de lubrifiants : des liquides, des corps plastiques et des solides [4] :

L3.1 Les lubrifiants liquides

a. Les huiles minérales

La gamme des lubrifiants liquides, qui est la plus répandue, comprend d'abord *les huiles minérales*. Ces huiles sont extraites du pétrole brut par distillation. Elles subissent des opérations de raffinage plus ou moins poussées qui les débarrassent des corps instables qu'elles contiennent. On leur ajoute fréquemment des additifs qui renforcent certaines de leurs propriétés ou leur confèrent de nouvelles.

Leurs très bonnes propriétés générales et leur prix relativement bas font de ces lubrifiants les produits les plus employés dans la pratique.

Les huiles minérales sont utilisables dans une plage de température très étendue de - 40°C à + 140°C.

b. Les fluides synthétiques

Ils sont définis comme étant des produits composés de plusieurs petits composants différents. Le qualificatif « synthétique » résulte de ce que, les produits qui se trouvent à la base de ces huiles sont obtenus par synthèse, c'est à dire par réaction chimique entre deux types différents de fluides. Ces fluides synthétiques permettent la lubrification dans une plage de température plus étendue encore, de -70°C à $+250^{\circ}\text{C}$. Leur résistance à l'oxydation est meilleure que celle des huiles minérales mais ils présentent l'inconvénient d'être beaucoup plus chers que celles ci. On peut encore citer, parmi les autres types de lubrifiants liquides :

- *les huiles grasses*, par exemple l'huile de ricin, parfois utilisée dans les réducteurs à vis,
- *les émulsions* : eau/ huile et *les solutions* : eau, alcool, sels, etc., employées dans le travail des métaux et dans les commandes hydrauliques.

L3.2 Les lubrifiants plastiques

Les lubrifiants plastiques sont de trois types :

- *les graisses* (dispersions de savon dans l'huile): elles sont couramment utilisées pour le graissage des roulements, éventuellement des paliers lisses, des articulations,
- *les produits bitumeux* : on les applique sur la denture des engrenages nus. Ils forment alors un film épais, adhérent et élastique,
- *les vaselines* :elles sont obtenues par déparaffinage des huiles et sont employées pour l'imprégnation des câbles afin de les protéger contre la corrosion.

L3.3 Les lubrifiants solides

La plupart des lubrifiants solides ne présentent une action lubrifiante que s'ils sont incorporés à un milieu porteur, par exemple, de l'huile.

Ils doivent avoir un certain nombre de propriétés :

- un faible coefficient de frottement,
- une grande résistance à la charge,
- aucune réaction avec la surface, aucune dissolution,
- une bonne adhérence à la surface.

Les lubrifiants solides sont de type très divers. Les plus fréquemment utilisés sont ceux dits « lamellaires » : le graphite, le bisulfure de molybdène (MoS_2). Ces lubrifiants sont très utiles quand les charges sont très élevées et les vitesses de déplacement très faibles, dans certaines applications où l'on est en présence de raclage d'une surface sur l'autre, quand les températures sont très élevées.

CHAPITRE II : PRINCIPES DIRECTEURS DE LA CONCEPTION DES LUBRIFIANTS LIQUIDES

Un accent particulier est porté sur la conception des huiles d'automobiles (huiles pour moteurs) qui représentent le cas le plus difficile à traiter : identification des besoins, établissement d'un cahier des charges intégrant les spécifications et les classifications relatives au produit visé, sélection des huiles de base et des additifs, formulation, vérification des caractéristiques rhéologiques, physico-chimiques et mécaniques en laboratoire, puis vérification des performances générales sur moteurs au banc, sur flottes de véhicules et lancement commercial [5].

II.1 Constitution d'un lubrifiant d'automobiles et formulation

Un lubrifiant pour automobiles se compose principalement d'une huile dite de base (ou d'un mélange d'huile de base) qui constitue l'ossature même du produit final ; cette huile de base doit avoir des caractéristiques physico-chimiques (viscosité, indice de viscosité, volatilité, stabilité thermique, résistance à l'oxydation, etc.) aussi proches que possible de celles du lubrifiant visé.

A cette base (ou mélange de bases) sont ajoutés des additifs soit pour renforcer certaines propriétés insuffisantes soit pour apporter des propriétés dont elle est dépourvue naturellement.

Une huile lubrifiante moderne « haut de gamme » pour moteurs peut ainsi être constituée de trois, voire de quatre, huiles de base différentes, auxquelles on ajoute parfois jusqu'à une quinzaine d'additifs divers représentant, dans certaines applications Diesel, près du quart de la masse du lubrifiant.

II.1.1 Les huiles de base [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]

Les huiles lubrifiantes d'automobiles actuellement sur le marché sont préparées à partir :

- d'huiles de base dites « minérales » produites selon des procédés traditionnels de raffinage du pétrole brut ; elles couvrent l'essentiel des besoins les plus courants (plus de 90% du marché),
- d'huiles de base minérales « non conventionnelles », elles aussi issues du raffinage du pétrole brut, mais produites au moyen de procédés de raffinage particuliers,
- d'huiles de base provenant de la régénération (re-raffinage),
- d'huiles de base de synthèse provenant de la chimie.

Cette gamme de produits de base donne au formulateur la possibilité de confectionner toute une palette d'huiles lubrifiantes (classiques, semi-synthétiques et synthétiques) bien adaptées au niveau de performances visé.

a. Les bases minérales conventionnelles

Ces produits, obtenus par raffinage « classique » du résidu et des fractions issues de la distillation sous vide du pétrole brut, sont caractérisés par une teneur relativement élevée en hydrocarbures possédant une structure chimique « iso-paraffinique » leur conférant une propriété rhéologique très appréciée en lubrification, à savoir une faible variation de leur viscosité avec la température (Indice de viscosité élevé : 95-105).

Les conditions de raffinage utilisées (extraction aux solvants en particulier) laissent dans ces huiles une proportion de composés aromatiques relativement importante mais néanmoins tolérable, ainsi que de faibles quantités de produits soufrés et azotés.

La gamme de viscosité très large des bases minérales et leur faible prix de revient sont des avantages déterminants pour leur utilisation dans la préparation des lubrifiants d'usages les plus courants. La figure 1 montre un schéma du procédé de fabrication de ces huiles.

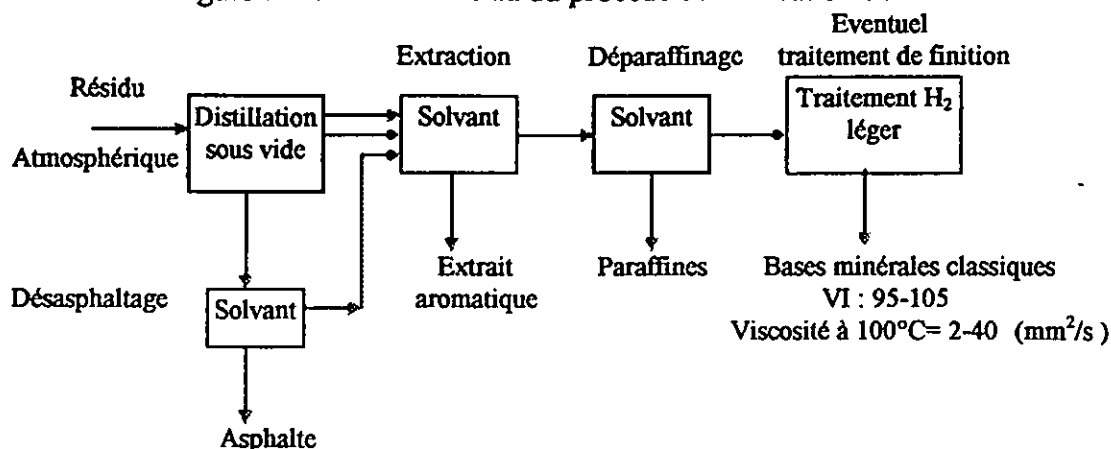


Figure 1 : Procédé de fabrication des huiles minérales classiques (Schéma simplifié du procédé aux solvants) [5]

b. Les bases minérales non conventionnelles

b.1 Les bases hydroraffinées

Ces bases minérales obtenues à partir d'un procédé original de raffinage, décrit à la figure 2 et qui consiste à craquer sous forte pression d'hydrogène certaines molécules indésirables du résidu et des coupes de distillation sous vide du pétrole brut, dans des conditions opératoires relativement sévères, ont un indice de viscosité identique à celui des bases minérales classiques (95-105) ; elles s'en différencient, cependant, du fait d'une proportion plus faible en composés aromatiques et d'une teneur en soufre et en azote sensiblement réduite, ces composés indésirables ayant été en grande partie éliminés (sous forme d'H₂S et NH₃) par le traitement à l'hydrogène. La pureté améliorée de ces bases constitue une avance importante en termes de protection des utilisateurs et de l'environnement.

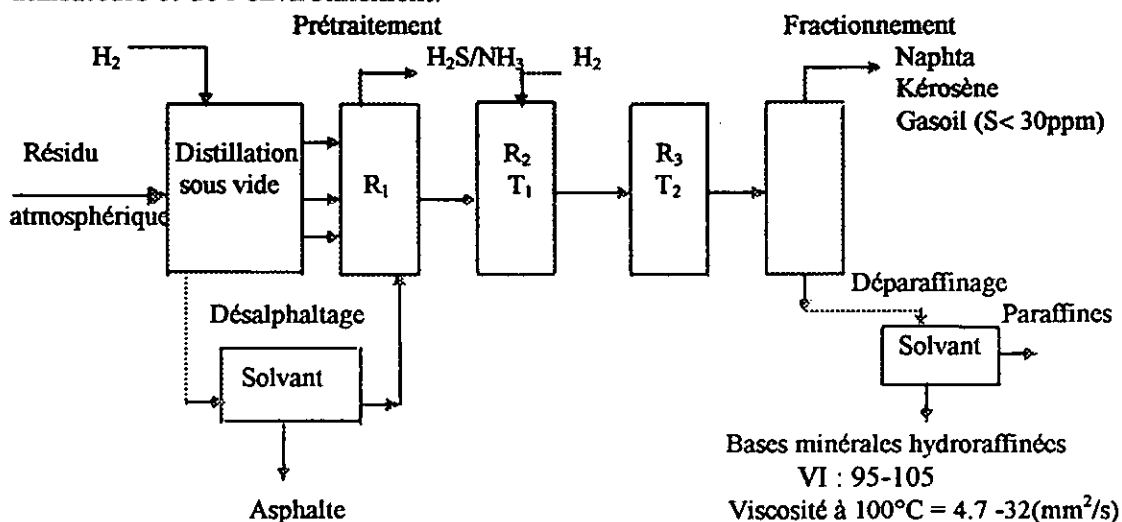


Figure 2 : Procédé de fabrication des bases minérales par hydroraffinage (Schéma simplifié du procédé SHELL-Petit Couronne- 270.000t/an) [5]

b.2 Les bases hydrocraquées

Obtenues, comme l'indique le schéma de la figure 3, par craquage très sévère à l'hydrogène de distillats sous vide issus du pétrole brut, ces huiles contiennent encore moins d'impuretés que les huiles précédentes, une teneur en composés isoparaffiniques encore plus élevée (VI =125-130), une volatilité améliorée malgré une faible viscosité et une bonne stabilité thermique. Ces avantages sont mis à profit pour préparer des lubrifiants relativement peu volatils et plus fluides à basse température (huiles moteurs de grade 100W-40, huiles de transmission).

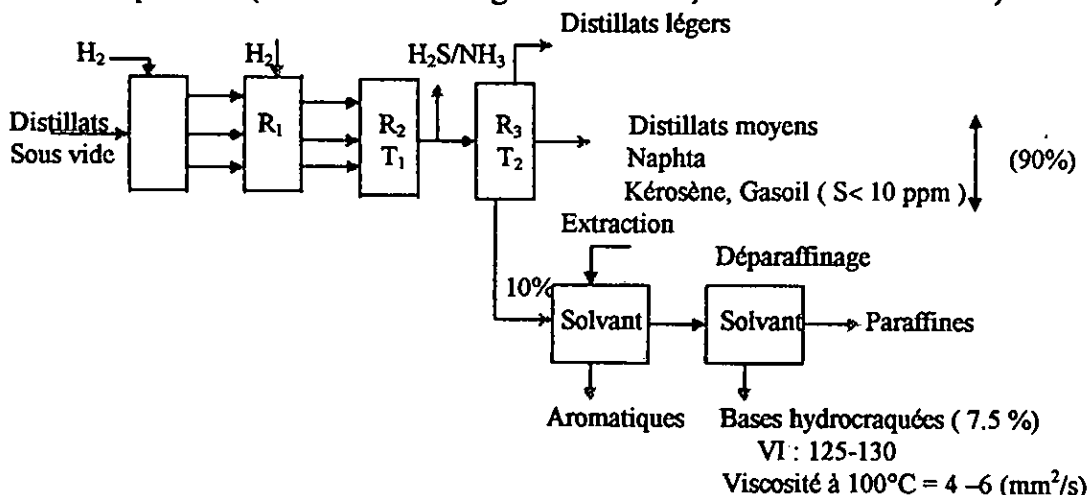


Figure 3 : Procédé de fabrication des bases minérales hydrocraquées (Schéma simplifié du procédé BP Lavera) [5]

b.3 Les bases hydro-isomérisées

Il s'agit, là encore, d'un procédé de traitement, représenté à la figure 4, mettant en œuvre de l'hydrogène, mais cette fois, la charge traitée est une paraffine provenant du procédé de raffinage classique. Les conditions de traitement à l'hydrogène très sévères utilisées conduisent à un craquage et à un réarrangement des molécules de paraffines en molécules essentiellement isoparaffiniques avec, pour résultantes, des indices de viscosité pouvant être très élevés (140-150), une volatilité encore plus faible pour des viscosités du même ordre que celles des huiles précédentes, et des teneurs en impuretés aromatiques et soufrées extrêmement faibles. Elles sont utilisées pour la préparation des huiles lubrifiantes de haut de gamme très fluides à basse température (huiles moteurs supermultigrades 5W40 ou 50, 10W40 ou 50 ou multigrades incisailables 15W40 Diesel, huiles de transmission).

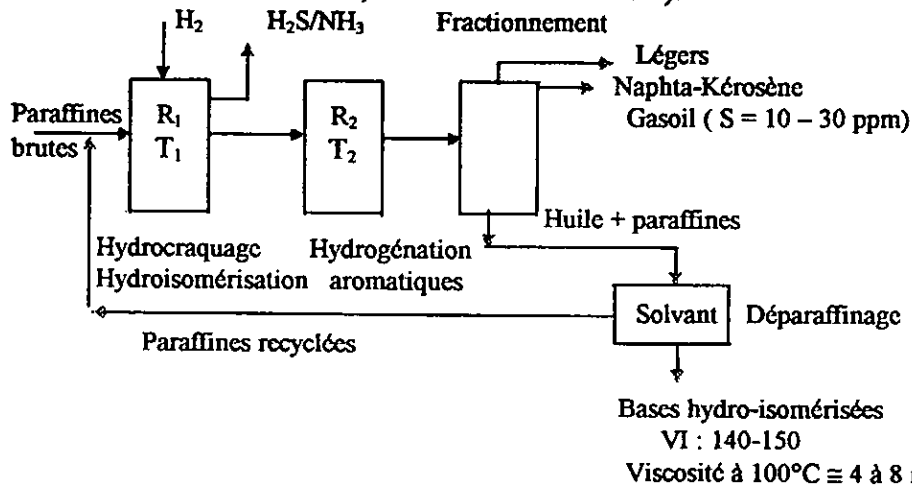


Figure 4 : Procédé de fabrication des bases minérales hydro-isomérisées (Schéma simplifié du procédé SHELL) [5]

b.4 Les bases minérales provenant de la régénération (re-raffinage)

Les huiles usagées récupérées en stations services et chez les gros utilisateurs, peuvent être régénérées en éliminant les 15 à 20 % d'impuretés et additifs qu'elles contiennent. Pour des raisons de protection de l'environnement, les anciens procédés de régénération, très polluants et faisant appel à l'acide sulfurique, cèdent de plus en plus la place à des procédés propres, basés sur la distillation sous vide et sur un traitement de finition à l'hydrogène. Ces bases minérales régénérées ont des caractéristiques et des propriétés comparables à celles des bases minérales conventionnelles lorsque le traitement a été convenablement conduit.

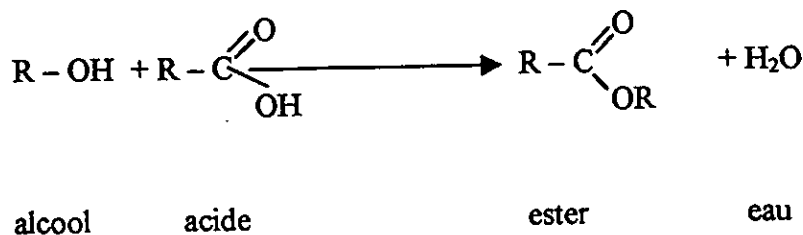
c. Les bases de synthèse

c.1 Les PolyAlphaOléfines hydrogénées : PAO

Les PAO proviennent de la transformation chimique de l'éthylène en n-décène-1, ce dernier étant en suite légèrement polymérisé. Le mélange obtenu est ensuite hydrogéné puis distillé en différentes fractions. Ces produits, entièrement isoparaffiniques, sont caractérisés par une absence totale en composés aromatiques et en impuretés, par des indices de viscosité très élevés (120- 170), par une gamme de viscosité très large associée à une très faible volatilité, par une excellente stabilité thermique et par une remarquable fluidité à basse température. Des caractéristiques aussi exceptionnelles font de ces bases un choix de tout premier ordre pour préparer les lubrifiants de haut de gamme (huiles moteurs 5W40 ou 50 et lubrifiants d'organes de transmissions du type 75W90 par exemple).

c.2 Les esters organiques

Ces produits sont obtenus par réaction chimique entre les monoalcools et/ou des polyalcools avec des monoacides organiques et/ou des polyacides organiques.



Comme pour les PAO, du fait même de la nature des réactifs utilisés pour leur fabrication, les esters sont totalement dépourvus de composés aromatiques et d'impuretés soufrées ou azotées. Leur indice de viscosité est très élevé (environ 200), leur fluidité à basse température est remarquable, la gamme de viscosité accessible est très large, leur résistance thermique est souvent très bonne et leur volatilité très faible. Ils présentent l'avantage sur les PAO et sur les bases minérales de posséder une propriété anti-usure naturelle liée à la présence dans leur structure chimique de fonctions dites « polaires » dotées d'une affinité particulière pour les surfaces métalliques. Mais ils présentent l'inconvénient, lorsqu'ils sont utilisés purs, de faire gonfler les joints d'étanchéité des mécanismes avec lesquels ils sont mis en contact; de ce fait, ils sont généralement utilisés en mélange avec les bases précédentes. Un autre avantage de ces produits concerne leur aptitude à la biodégradation puisque certains d'entre eux peuvent être biodégradés jusqu'à plus de 95%, alors que les autres bases indiquées précédemment ne le sont, au mieux, qu'à 70%.

II.1.2 Les additifs et la formulation [12]

Ayant choisi l'huile de base, ou le mélange d'huiles de base, le formulateur devra s'adresser à un fabricant d'additifs qui lui fournira le mélange d'additifs (paquet ou «package» en anglais) lui permettant d'atteindre le niveau de performance visé; ce paquet dit de «performance» est en fait constitué d'additifs élémentaires, parfois plus de quinze, abstraction faite des additifs supplémentaires utilisés en plus du paquet, exerçant chacun une ou plusieurs actions spécifiques.

a. Les additifs antioxydants

La durée de vie d'un lubrifiant dépend d'abord de sa résistance à l'oxydation; et bien que ce phénomène ne puisse jamais être totalement évité, il est possible de le limiter d'une façon très efficace en utilisant des composés chimiques dotés d'une activité particulière sur une ou plusieurs des différentes étapes chimiques de la réaction d'oxydation des hydrocarbures :

- les inhibiteurs radicalaires qui agissent sur l'amorçage de l'oxydation : nous pouvons citer les composés phénoliques, les phénates et salicylates alcalino-terreux, etc.
- les destructeurs d'hydroperoxydes qui ralentissent la propagation de la réaction en chaîne tels que : les dialkyldithiophosphates de zinc ou DTPZn, les composés soufrés organiques (sulfures d'alkyles et d'aryles en particulier),

Dans les huiles moteurs d'automobiles, l'additif antioxydant principal est constitué d'une association de deux, voire trois, DTPZn dont l'action est souvent renforcée par l'adjonction de composés phénoliques.

b. Les additifs détergents

Ils sont utilisés à la fois sous forme neutre ou légèrement basique pour apporter la détergence nécessaire à la prévention des dépôts à chaud sur les surfaces, et pour maintenir propres les circuits de distribution du lubrifiant. Les formes dites «surbasées» sont utilisées dans les huiles moteurs, pour lutter contre la corrosion induite par les acides formés au cours de l'oxydation de l'huile et par la contamination provenant de la combustion de carburants soufrés et plombés. Ils contribuent à inhiber la corrosion des pièces et doivent être, de ce fait, considérés aussi comme des additifs anticorrosifs. Ce sont des sels organo-solubles alcalino-terreux de la famille des anioniques (alkylarylsulfonates, alkylphénates et alkylsalicylates de calcium et/ou de magnésium) utilisés purs ou en mélange selon des degrés de détergence et de basicité visés. La basicité est apportée par une dispersion colloïdale ultrafine plus ou moins abondante de carbonate de calcium et/ou de magnésium (jusqu'à 35% de CO_3Ca dans un additif concentré commercial), très stable et parfaitement soluble dans les huiles, et formée «in situ» lors de la synthèse très particulière du produit à partir de chaux ou de magnésie et de gaz carbonique.

c. Les additifs dispersants

L'action de ces produits, entièrement organiques, qui comportent dans leur structure chimique une partie dite «polaire» le plus souvent azotée, consiste à se fixer par leur partie polaire sur les particules solides et les polluants liquides contenus dans les lubrifiants (produits solides d'oxydation, particules d'usure, poussières, eau, suies de combustion, etc.). Il résulte de cette adsorption à l'interface solide/liquide ou liquide/liquide, la formation d'une suspension stable extrêmement divisée, ayant une tendance beaucoup moins prononcée à s'agglomérer en grosses particules, à former les dépôts dans les parties froides des mécanismes et à obstruer les circuits de lubrification.

L'utilisation de ces additifs permet de réduire très sensiblement les risques d'usure dus à un défaut de lubrification et les conséquences souvent désastreuses qui en résultent.

La plupart de ces produits contenant de l'azote, généralement sous forme d'une polyamine, possèdent une basicité naturelle au demeurant assez faible mais néanmoins non négligeable qui leur confère des propriétés neutralisantes et anti-corrosives venant s'ajouter à celles des additifs détergents.

d. Les additifs antiusure

Les dialkyldithiophosphates de zinc (DTPZn), indiqués précédemment comme additifs antioxydants, sont aussi des additifs antiusure extrêmement actifs même utilisés à faibles doses (additifs multifonctionnels) ; aussi, sont-ils utilisés à ce double titre, pour formuler les huiles moteurs. Ces produits, dont la stabilité thermique, le pouvoir antioxydant et l'activité antiusure sont variables en fonction des matières premières mises en œuvre lors de leur synthèse (nature primaire ou secondaire et longueur de la chaîne organique des alcools utilisés), sont très souvent utilisés en mélange ou préparés à partir d'un mélange d'alcools (DTPZn mixtes), pour mieux couvrir la plage thermique de l'application visée.

e. Les additifs antirouille

La protection des métaux ferreux contre la corrosion humide est assurée par les additifs détergents et dispersants précédents, en particulier, les sulfonates de calcium et surtout de magnésium.

f. Les additifs anticorrosifs

Les métaux réactifs à base de cuivre sont protégés de la corrosion par l'utilisation d'additifs spécifiques parmi lesquels nous pouvons citer les dérivés organiques du benzotriazole ou les dérivés soufrés du thiazole, etc. Ils attaquent les surfaces métalliques sensibles pour former un film protecteur de passivation. Les DTPZn, les additifs détergents et dispersants basiques ou neutres remplissent eux aussi ce rôle d'une façon plus ou moins directe.

g. Autres additifs

En plus des additifs contenus dans le paquet de performances, le formulateur devra incorporer à son lubrifiant d'autres composés soit pour corriger certains défauts des huiles de base et/ou du paquet d'additifs, soit pour améliorer les propriétés rhéologiques et tribologiques de la formulation.

- *Les additifs améliorant l'indice de viscosité* : Ces produits ont pour action d'épaissir le lubrifiant lorsque la température s'élève ; de ce fait, ils remédient, au moins partiellement, à la chute de la viscosité enregistrée à chaud sans pour autant trop perturber le comportement rhéologique de l'huile à basse température. Il s'agit le plus souvent de polyméthacrylates d'alkyles (PMA) de masses molaires plus ou moins élevées.

- *Les additifs abaisseurs du point d'écoulement* : Le mode d'action de ces produits consiste à perturber le processus de maturation des cristaux de paraffines contenues dans les huiles de base à tendance paraffinique. En limitant la croissance des cristaux, ils assurent une meilleure fluidité du lubrifiant à basse température ; il s'agit, le plus souvent, de polyméthacrylates d'alkyles de faible masse moléculaire ou de copolymères organiques du type maléates/styrène et vinyle/acétates/fumarates.

- *Les additifs antimousse* : Pour corriger la tendance au moussage du lubrifiant, moussage lié notamment à la présence de quantités notables d'additifs détergents et dispersants

dans le paquet de performances, on utilise de très faibles quantités d'additifs antimousse (quelques ppm), souvent à base de silicone ou de polyméthacrylates d'alkyles eux aussi de faible masse moléculaire. Ces produits, insolubles dans l'huile, agissent en venant s'intercaler à l'interface liquide/ air et préviennent, du fait de leur très faible tension de surface, la formation de mousse stable par coalescence rapide des bulles d'air.

- *les additifs réducteurs de frottement* : Leur action consiste à réduire le coefficient de frottement en régime de lubrification limite et mixte; ce sont là encore des composés polaires qui s'adsorbent sur les surfaces métalliques pour former un film antifrottement à faible résistance au cisaillement ; les produits les plus actifs sont les dialkyldithiophosphates et les dialkyldithiocarbamates de molybdyle, ainsi que le triborate de potassium.

- *les additifs modificateurs de frottement* : L'utilisation de ces produits permet de prévenir le frottement saccadé affectant les organes de frottement immergés dans l'huile(freins et embrayages). Ils sont incorporés dans les huiles multiusages pour tracteurs et engins divers, ainsi que dans les huiles de transmission. Les corps gras soufrés, les phosphates d'alcools gras et les amides gras remplissent cette fonction.

II.1.3 Vérification de la conformité du mélange huiles de base- additifs

L'assemblage des différents constituants du lubrifiant visé étant réalisé, le formulateur devra vérifier la conformité de son mélange vis à vis des exigences du cahier des charges qui portent sur :

- *la vérification des caractéristiques rhéologiques* : selon le type d'huile visé, il conviendra de se rapporter aux grandes classifications de viscosité lorsqu'elles existent (SAE J300 pour les huiles moteurs),
- *la vérification des autres caractéristiques physico-chimiques* : la détermination des caractéristiques dites physico-chimiques est réalisée au laboratoire au moyen de matériels de verrerie, ou de simulateurs spécifiques comme par exemple les essais de corrosion en atmosphère humide, les essais de cokéfaction, etc.

La quasi totalité des constructeurs exigent de connaître la teneur en hétéroéléments tels que le phosphore et le zinc, représentatifs de la quantité de DTPZn antiusure.

La teneur en cendres sulfatées, représentative de la quantité d'additifs organo-métalliques présente dans les huiles, donc de leur niveau de détergence, ne doit pas dépasser des valeurs caractéristiques des types de moteurs lubrifiés, pour prévenir la formation des dépôts réfractaires dans les parties chaudes de la chambre de combustion (soupapes d'échappement, électrodes de bougies, etc.), dépôts pouvant entraîner un préallumage destructif des moteurs à essence. D'une façon générale, la teneur en cendres sulfatées est limitée à des valeurs maximales de 1.2 à 1.5 % pour les moteurs à essence et de 1.5 à 2 % pour les moteurs Diesel.

L'aptitude de l'huile à prévenir le moussage est exigée par l'ensemble des constructeurs suivant une procédure classique.

Des caractéristiques de faible volatilité sont de plus en plus demandées, notamment pour les huiles de faible viscosité, pour des raisons indirectes d'économie d'énergie (consommation moindre de carburant), et pour des raisons directes de protection de l'environnement et de consommation de lubrifiants. Les essais pratiqués pour ces déterminations sont en particulier l'essai de volatilité à haute température et le point éclair.

La compatibilité du lubrifiant avec les joints élastomères équipant les matériels est systématiquement vérifiée par des essais d'immersion statiques à chaud d'éprouvettes en nitrile, en polyacrylique, en silicone.

Des essais physico-chimiques à caractère plus particulier sont demandés par certains constructeurs, il s'agit notamment :

- ❖ de la corrosivité de l'huile vis-à-vis des métaux cuivreux (FORD...),
- ❖ de son aptitude à la désaération (RENAULT...),
- ❖ de sa résistance à l'oxydation et à l'eau (RENAULT...),
- ❖ de sa filtrabilité (FORD, GM...),
- ❖ de sa résistance à la cokéfaction (KOMATSU...),
- ❖ de la valeur de son point d'aniline, représentative de sa teneur en composés aromatiques, donc de son pouvoir solvant vis-à-vis des joints (RENAULT...),
- ❖ de son pouvoir protecteur contre la corrosion humide (US ARMY, KOMATSU...).

Tous les constructeurs évaluent la protection des moteurs contre la rouille et l'oxydation au moyen d'essais moteurs américains (API/ASTM) et européens (CEC).

- *la vérification des performances mécaniques* : les performances mécaniques examinées sont essentiellement les propriétés antiusure et extrême pression, ainsi que celles relatives au frottement ; ces propriétés sont évaluées sur des machines d'essais de laboratoire, ou sur des bancs d'essais utilisant le mécanisme en vraie grandeur comme outil d'évaluation (moteur complet, boîte de vitesses...).

- *des essais des huiles moteurs au banc* : certaines propriétés des huiles moteurs comme la tenue à l'oxydation, le pouvoir de protection contre la rouille, les propriétés antiusure vis-à-vis des organes de distribution et de l'ensemble segments/piston/cylindre, la détergence à chaud et la dispersivité à basse température, sont toujours évaluées sur moteurs allumés au banc d'essais en raison de l'influence de la combustion sur le comportement du lubrifiant. Cette vérification est effectuée sur deux types de moteurs au banc ; les moteurs monocylindres et les moteurs multicylindres qui correspondent à des versions modernes de moteurs commerciaux.

- *des essais sur véhicules automobiles en service (Field tests)* : Bien qu'ayant vérifié la conformité de son lubrifiant vis-à-vis des exigences des spécifications de service et des grandes spécifications internationales, le formulateur est néanmoins tenu de se conformer à des essais sur véhicules opérant dans différentes conditions de fonctionnement (ville, route, autoroute...).

- *l'obtention des homologations auprès des organismes internationaux et des constructeurs* :

Selon les normes de qualité visées, différentes procédures d'homologation sont appliquées :

- ❖ aux Etats Unis, et jusqu'à une date récente, la désignation API des huiles lubrifiantes était annoncée par le fabricant d'huile, sans intervention obligatoire d'un organisme de contrôle chargé de vérifier la conformité du produit aux exigences minimales prévues par les essais ; cette conformité ne reposait donc que sur la bonne foi et sur la notoriété du fabricant d'huiles. Mais pour prévenir l'éventuelle tentation d'un formulateur à produire des lubrifiants de qualité «trop limite», une certification de niveau de performances minimales sera désormais exigée pour la qualité API SH des huiles pour moteurs à essence. Ce type de procédure,

appliquée à partir du 1^{er} juillet 1993 pour les huiles de moteurs à essence, n'est pas encore en vigueur pour les huiles Diesel et les lubrifiants de transmission.

Les agréments de l'US ARMY, pour l'obtention d'un certificat de conformité MIL-L..., sont octroyés par la commission ad-hoc qui statue non seulement sur des résultats techniques, mais aussi sur des considérations politiques (par exemple : pays ayant ou n'ayant pas de liens avec les Etats-Unis), ou commerciales (le demandeur étant ou n'étant pas en mesure de fabriquer ou de vendre le produit considéré à l'US ARMY),

❖ en Europe, l'ACEA de son côté n'impose pas, pour le moment, de procédure de certification, mais l'envisage sérieusement pour le futur. Quant aux constructeurs d'automobiles, ils n'accordent leurs homologations que sur présentation non seulement des procès-verbaux d'essais, mais aussi, après examen, des pièces mécaniques provenant des essais réalisés. Certains de ces essais sont d'ailleurs réalisés par leurs propres services.

Le Centre de Recherche et la Direction Technique ayant terminé leurs travaux, la Direction du Marketing détermine une date de lancement, par exemple au début du printemps pour les nouveaux lubrifiants d'automobiles de tourisme, ou à l'occasion d'un salon d'exposition.

Ayant choisi la forme et les couleurs de l'emballage de son nouveau lubrifiant, la direction technique prévoit son approvisionnement en huiles de base, en additifs et étiquettes ainsi que les quantités de produits par type d'emballage à mettre en place dans les dépôts. Entre-temps, l'épuisement du produit à remplacer par le nouveau lubrifiant a été programmé avec au besoin, un encouragement promotionnel. Les ingénieurs de la direction préparent les documents techniques (fiches techniques, plaquettes adaptées pour le grand public, ou pour les utilisateurs professionnels). Enfin, une démarche publicitaire, conforme à la stratégie de communication de la société, appuie le lancement commercial du produit.

L'élaboration d'une nouvelle formule d'un lubrifiant liquide pour l'automobile ou pour l'industrie, implique des efforts techniques longs et le plus souvent coûteux. Ainsi, dans le domaine de l'automobile, la commercialisation d'une huile moteur est précédée d'une période d'investigations techniques et économiques de plusieurs années (souvent 3 ou 4 ans), nécessitant un effort financier parfois considérable (de 5 à 10 millions de francs français), du fait du coût élevé de certains essais moteurs qui peuvent atteindre 0.25 millions de francs français.

Cette élaboration implique également la complémentarité de nombreuses compétences, tant à l'intérieur de la société concernée, qu'auprès des fournisseurs de produits et des utilisateurs ; spécialistes des études de marchés, raffineurs pétroliers, chimistes, physico-chimistes, mécaniciens, ingénieurs d'études et constructeurs de moteurs, tribologues, publicistes, spécialistes de la qualité, de la distribution, de la santé et de l'environnement.

Compte tenu de l'évolution des exigences croissantes en termes de performances techniques, de constance de qualité, de respect de l'environnement et des utilisateurs, la mise au point des lubrifiants sera de plus en plus complexe et coûteuse ; mais elle aura aussi pour corollaire une sécurité accrue des utilisateurs.

II.1.4 Propriétés des huiles lubrifiantes

L'huile, dont le rôle est de lubrifier les pièces mécaniques internes d'un moteur, est soumise à de nombreuses contraintes d'ordre thermique et mécanique. Ces contraintes, en

rapport avec les performances des moteurs à combustion, sont d'autant plus fortes que les températures de fonctionnement des organes internes sont élevées [13]:

- **Viscosité-Température** : l'utilisation d'un moteur dans une très large gamme de température (démarrage à froid – température de régime du moteur) impose la nécessité d'employer une huile dont la viscosité varie peu avec la température. La variation maximale de viscosité qui en découle est exprimée, d'une façon empirique, par l'indice de viscosité (V.I). Celui-ci sera d'autant plus élevé que l'intervalle de variation de la viscosité sera faible.

Ces contraintes d'ordre rhéologique nécessitent ainsi de conférer au lubrifiant des caractéristiques spécifiques.

- **Stabilité à l'oxydation** : sous l'action de l'oxygène de l'air et aux températures de fonctionnement du moteur, l'huile de graissage peut s'altérer. Cette altération peut provoquer la formation de produits acides volatils corrosifs et de dépôts de carbone. Cette oxydation est favorisée par la température et il convient donc d'assurer au lubrifiant une grande résistance vis-à-vis de la thermo-oxydation.

II.1.5 Composition chimique des charges huileuses minérales

Les charges huileuses minérales, à partir desquelles sont obtenues les huiles de base, sont des mélanges d'hydrocarbures à structures moléculaires complexes : paraffinique, naphthénique, naphthéno-paraffinique et aromatique [14,15].

Ces hydrocarbures lourds, contenant de 20 à 40 atomes de carbone, sont à :

- **Caractère paraffinique** : composés saturés à chaîne droite, ramifiée ou non, mais non cycliques,
- **Caractère naphthénique** : Hydrocarbures présentant un ou plusieurs cycles saturés, substitués par une ou plusieurs chaînes latérales paraffiniques,
- **Caractère aromatique** : composés non saturés ayant un ou plusieurs cycles aromatiques, condensés ou non, sur lesquels sont fixées une ou plusieurs chaînes latérales paraffiniques ou naphthéno-paraffiniques .

II.1.6 Relations structures-propriétés

Les différentes structures hydrocarbonées présentes dans le mélange huileux confèrent à ce dernier des propriétés spécifiques [16] :

- les chaînes paraffiniques linéaires (ou n-paraffines), de poids moléculaire élevé, ont des indices de viscosité (V.I) élevés, mais sont solides à température ambiante. Elles présentent par ailleurs une résistance à l'oxydation moyenne.
- les chaînes paraffiniques ramifiées (ou iso-paraffines) abaissent quant à elles le point de congélation et la viscosité mais présentent des indices de viscosité moins élevés.

Il est à noter, par contre, que la ramification des chaînes augmente la résistance à l'oxydation.

- les naphthéniques diminuent le point de congélation, mais sont caractérisés par des indices de viscosité relativement faibles. Ces hydrocarbures ont une stabilité à l'oxydation voisine de celle des iso-paraffines et présentent, en outre, un pouvoir solvant assez élevé à l'égard des produits issus de l'altération chimique de l'huile.

- les aromatiques abaissent aussi le point de congélation, mais ont un indice de viscosité très bas, surtout s'ils comportent plusieurs noyaux benzéniques condensés substitués à la chaîne principale. Le caractère prédominant de ces composés reste leur faible résistance à l'oxydation et ce, en relation avec leur réactivité.
- les naphthéno- aromatiques se caractérisent quant à, eux par une résistance à l'oxydation relativement élevée et une tendance à la formation de dérivés corrosifs limitée. L'indice de viscosité de ces composés est relativement faible.

CHAPITRE III : CLASSIFICATIONS ET SPECIFICATIONS

Les lubrifiants répondent à des classifications et à des spécifications émanant d'organismes nationaux ou internationaux – civils ou militaires – de constructeurs de matériels, et parfois de grands utilisateurs comme dans le cas des armées nationales ou des grandes administrations. Ces caractéristiques sont destinées à mieux qualifier les produits.

On distingue les classifications des spécifications : les premières sont données à titre informel et n'ont pas un caractère obligatoire, elles ne constituent que des recommandations d'emploi. Les secondes, en revanche, présentent un certain caractère « législatif » puisque les organismes d'utilisateurs (tels que les grands constructeurs d'automobiles) les intègrent dans leurs préconisations.

III.1 Huiles pour moteurs

Les lubrifiants d'automobiles sont actuellement définis par les classifications et spécifications émanant des organismes suivants :

- Society of Automotive Engineers (SAE) et American Petroleum Institute (API) pour les Etats-Unis,
- Comité des Constructeurs d'automobiles du Marché Commun (CCMC) devenu récemment Association Européenne des Constructeurs d'Automobiles (ACEA) pour l'Europe,
- International Lubricant Standardization and Approval Committee (ILSAC) qui ne concerne que les huiles destinées aux moteurs à essence,
- Spécifications militaires.

III.1.1 Classifications de viscosité SAE

Ces classifications d'usage universel prennent en compte pour critère principal la viscosité du lubrifiant ; celle des huiles moteurs définit, dans sa dernière version SAE J300 FEB92, 11 niveaux de base, ou « grades », à savoir six huiles dites **HIVER** «W» - de l'abréviation anglaise «winter» - qui sont caractérisées par leur viscosité à basse température (inférieure à 0°C), et cinq «grades» d'huiles **ETE** caractérisées par leur viscosité à chaud (100°C et 150°C sous contrainte de cisaillement).

Elles introduisent aussi la notion d'huiles dites «multigrades» qui répondent à la fois à des exigences de viscosité à basse température et à température élevée (par exemple 5W40, 10W40, etc...). Une huile multigrade est donc désignée par deux nombres SAE accolés. Leur viscosité a des limites définies, à -18°C, par le premier nombre et, à 98,9°C, par le second nombre. Les caractéristiques de ces classifications sont reproduites dans le tableau 1.

Tableau 1 : Classification de viscosité SAE J300 FEB92 des huiles moteurs

Numéro SAE de Viscosité	Viscosité Cinématique (cSt)			
	à - 18°C		à 98,9°C	
	Mini	Maxi	Mini	Maxi
0W			3,8	
5W	/	869	3,8	
10W	1303	2606	4,1	
15W			5,6	
20W	2606	10423	5,6	
25W			9,3	
20			5,73	9,62
30			9,62	12,93
40			12,93	16,77
50			16,77	22,68
60			22,68	26,10

III.1.2 Classifications de service API

Initialement due à l'API, la classification de service des lubrifiants pour moteurs est actuellement développée conjointement par les trois organismes américains API, SAE et ASTM (American Society for Testing and Materials), qui tiennent compte des exigences des constructeurs américains de véhicules, en particulier le MVMA (Motor Vehicle Manufacturers' Association) pour les véhicules de tourisme et l'EMA (Engine Manufacturers' Association) pour les constructeurs de véhicules industriels.

La classification pour lubrifiants moteurs dite «de service» API-ASTM-SAE (SAE J183 JUN91) répertorie les huiles en fonction de leurs performances sur moteurs au banc.

III.1.3 Classification ILSAC (Organisme de Constructeurs d'Automobiles de Tourisme)

Cette classification, désignée par le sigle « GF-1 », et élaborée par la MVMA (Motor Vehicle Manufacturers' Association of the United States) et la JAMA (Japan Automobile Manufacturers' Association), concerne uniquement les huiles lubrifiantes destinées aux moteurs des véhicules à essence et n'est utilisée actuellement que par ces deux pays. Elle s'appuie sur la spécification API à laquelle elle ajoute des contraintes régionales.

III.1.4 Spécifications européennes CCMC/ACEA

Les exigences des moteurs européens, plus performants et plus sévères que leurs homologues américains, étant insuffisamment couvertes par celles de la classification API, l'Europe y a rajouté ses propres séquences d'essais moteurs et physico-chimiques selon des procédures mises au point et normalisées (ou expérimentales) par le Comité Européen de Coordination.

III.1.5 Spécifications des constructeurs européens et américains

Les constructeurs de véhicules européens homologuent eux-mêmes leurs huiles selon leurs propres spécifications. Les plus connues, concernant les huiles pour véhicules de tourisme essence ou Diesel, sont celles de VOLKSWAGEN et, jusqu'à une date récente, les spécifications de MERCEDES aujourd'hui abandonnées par le constructeur.

A signaler les spécifications françaises du Groupement Permanent d'Etudes des Marchés (GPEM), qui s'appuient sur les classifications API-SAE et sur les spécifications CCMC/ACEA, auxquelles sont parfois rajoutés des essais spécifiques. Elles concernent les lubrifiants utilisés par les services publics de l'état.

Les constructeurs américains de véhicules de tourisme et industriels suivent en général dans leurs préconisations, les recommandations de l'API en y adjoignant tous des exigences en matière de caractéristiques physico-chimiques et, pour certains, des essais mécaniques supplémentaires.

III.1.6 Spécifications militaires

L'US ARMY a été la première à élaborer des spécifications d'huiles moteurs pour ses propres besoins, dès 1941; elles ont constitué, durant de nombreuses années, une référence à laquelle le monde entier s'est conformé. Actuellement et progressivement pour les applications civiles, elles sont supplantées par la classification de l'API dont elles s'inspirent largement.

Ces spécifications, désignées par les sigles MIL - L...(Military Lubricant...), définissent les huiles pour moteurs à essence et Diesel ainsi que les huiles de transmissions manuelles.

Comme l'armée américaine, les armées européennes (française, britannique, allemande, belge) ont défini leurs propres lubrifiants pour moteurs et transmissions manuelles, en empruntant, elles aussi, aux classifications SAE, API, CCMC et, bien entendu, en utilisant, de plus en plus, des essais européens mis au point par le CEC ou par leurs propres laboratoires.

CHAPITRE IV : LE CONTRÔLE DES HUILES EN SERVICE

IV.1 L'analyse de l'huile usagée

L'analyse de l'huile usagée est comparable avec un examen de sang chez l'être humain. En effet, tout comme le sang, l'huile contient un certain nombre d'informations sur l'enveloppe dans laquelle elle circule.

L'usure des mécanismes se traduit par une libération de fines particules métalliques, qui sont entraînées par l'huile et dont les plus nombreuses et les plus fines peuvent être détectées par la spectrométrie d'émission (I.C.P). Pour le dosage de particules plus importantes, on peut recourir à la microscopie optique ou électronique, à la ferrographie, ou à d'autres moyens d'analyse.

L'acidité de l'huile nous révèle si l'huile n'est pas oxydée suite à des températures trop élevées, une trop forte humidité ou, tout simplement, si l'huile n'est pas en service depuis trop longtemps[17].

Du point de vue chimique, la stabilité d'une huile suppose que, tout en demeurant homogène, l'huile n'a pas été polluée dans une proportion dangereuse par des substances solubilisées tels que les acides organiques par exemple [2].

IV.2 Contamination de l'huile en service

Trop peu de concepteurs, de constructeurs et même d'utilisateurs de systèmes de lubrification n'attachent suffisamment d'importance aux notions de propreté des composants et des fluides. On doit le déplorer, et quiconque s'intéresse de près aux performances des systèmes lubrifiés et à l'usure de leurs composants devrait s'interroger sur l'articulation existant entre les phénomènes d'usure et les différentes formes de pollution des lubrifiants.

Le Dr E. Rabinowicz [18] a démontré que 70% des causes de mise au rebut des équipements et composants sont directement liés à la dégradation des états de surface. Cette dégradation des états de surface peut être ensuite attribuée pour 50% à l'usure mécanique et pour 20 % à la corrosion (figure 5).

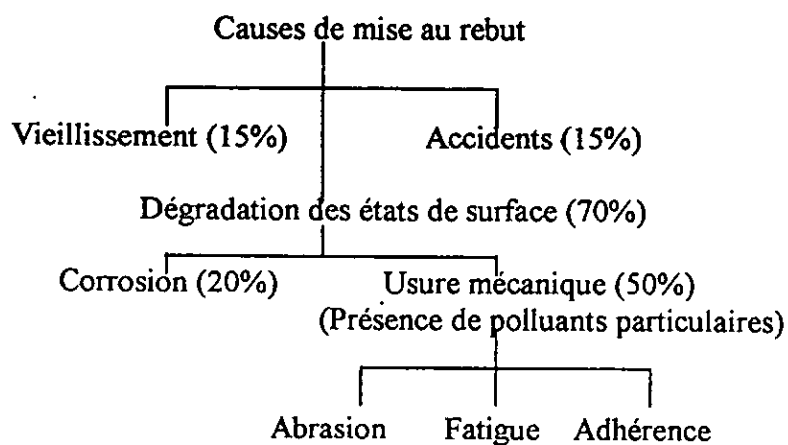


Figure 5 : Contrôle de la pollution des systèmes de lubrification

Quatre formes de pollution ont été identifiées comme étant directement liées à la dégradation des états de surface des composants ; ces pollutions, rappelées au tableau 2, sont constituées de particules solides, d'eau, d'air et de solvants chlorés.

Tableau 2 : Pollutions communes des fluides

<ul style="list-style-type: none"> ❖ Particules solides en suspension, ❖ L'eau libre et dissoute, ❖ Air libre et entraîné, ❖ Chlore.
--

IV.2.1 La pollution solide

En matière de pollution solide, il y a avantage à distinguer la pollution interne et la pollution externe.

La pollution interne (figure 6) est présente dans le système dès sa construction. En effet, les composants neufs ne sont pas toujours en conformité de propreté par rapport au système final ; en outre, l'installation et le montage contribuent pour une grande part à cette pollution interne. Les opérations de rinçage/dépollution revêtent un caractère absolu si on veut maîtriser en totalité cette chaîne de propreté.

La pollution générée par le système en fonctionnement englobe un certain nombre de paramètres comme : géométrie du système, cycles de fonctionnement pouvant produire des pointes de pression et/ou de débit, vibrations, température et type de fluide. Tous ces facteurs ont une influence directe sur la pollution du fluide, les performances des composants et donc du système. En outre, le mode d'usure des pièces, les matières utilisées ainsi que les jeux jouent un rôle prépondérant quant à la stabilisation du niveau de propreté du fluide.

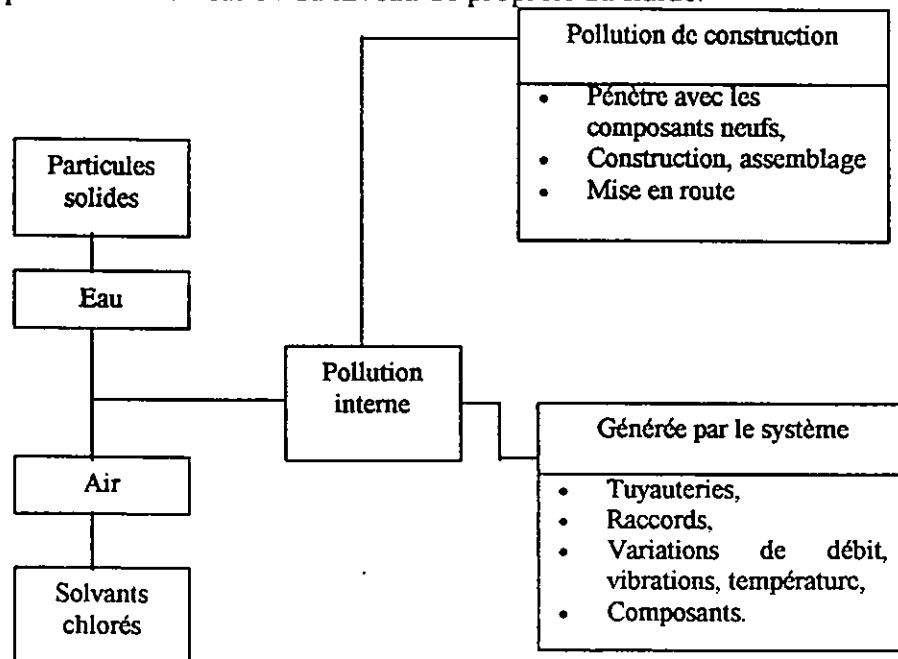


Figure 6 : Sources de pollution interne

La pollution externe (figure 7) pénètre les systèmes lors des opérations d'entretien par manque d'étanchéité, au travers de reniflards grossiers, par appoint de fluides pollués, etc.

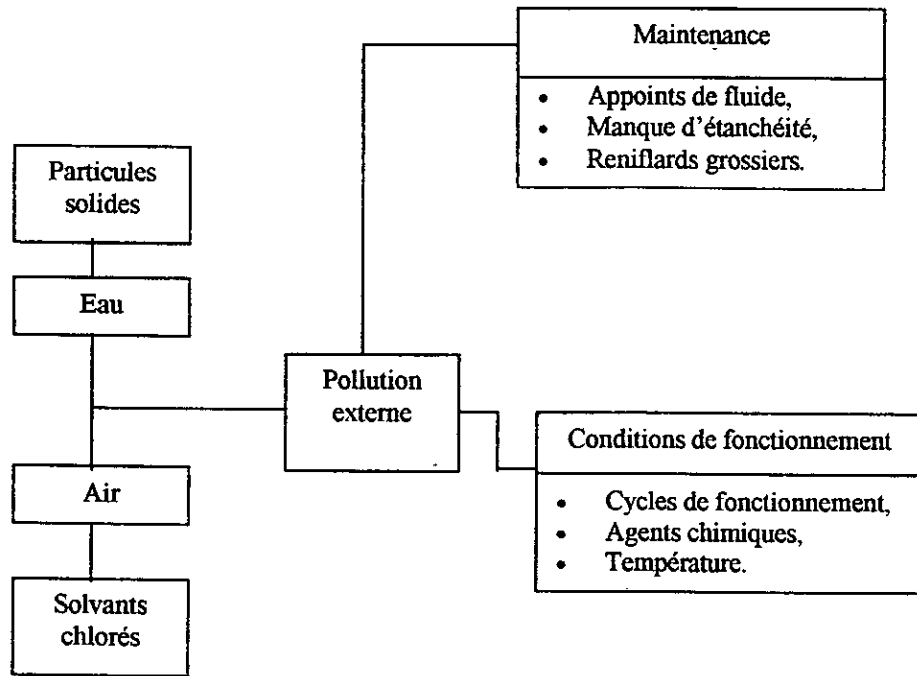


Figure 7 : Sources de pollution externe

Si le système en particulier fonctionne dans un environnement poussiéreux (industrie lourde, mines carrières) une protection adaptée des réservoirs est requise.

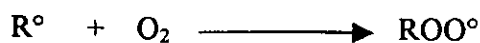
L'incidence des sources de pollution solide peut être résumée comme suit :

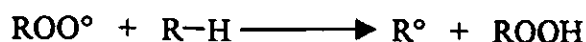
- abrasion des surfaces des composants,
- augmentation des fuites internes,
- dégradation du fluide (métaux catalyseurs → oxydation),
- formation de nouveaux polluants,
- blocage des pièces en mouvement,
- accélération de l'usure par fatigue et érosion.

IV.2.2 La pollution gazeuse

a. Généralités

L'air est une des formes de pollution les plus communes. L'air possède un certain nombre d'effets néfastes ; en premier lieu sa teneur en oxygène accélère les phénomènes d'oxydation de l'huile et de corrosion des composants. L'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est une réaction en chaîne radicalaire [4] :





Cette réaction ne s'amorce qu'après une certaine période d'induction correspondant au délai nécessaire pour la formation des catalyseurs peroxydés ; pendant cette période, l'oxydation de l'huile est très faible. Cependant, dans le moteur, le mécanisme est plus complexe en raison des conditions qui y règnent, en particulier :

- la température élevée à laquelle sont portées les pièces proches de la chambre de combustion : pistons, segments,
- la pollution du lubrifiant par les gaz de soufflage et les résidus de combustion,
- l'action catalytique des métaux : fer, cuivre, plomb, et de composés métalliques résultant de leur corrosion.

L'oxydation du lubrifiant peut se traduire par l'augmentation de la viscosité et la formation :

- de résines, produits oxygénés, de nature mal définie, solubles dans l'huile et pouvant conduire ultérieurement à la formation de vernis. Ces vernis sont des produits plus ou moins colorés [19], relativement plastiques, qui se déposent sur diverses parties du moteur, en particulier sur les jupes de piston,
- de produits asphaltiques insolubles, composés polycycliques ayant un rapport C/H élevé qui, associés aux résidus de combustion dans l'huile et de l'eau émulsionnée, constituent les dépôts de carter,
- de composés acides et d'hydroperoxydes qui sont susceptibles d'occasionner des corrosions, particulièrement des coussinets en alliages durs.

Les conséquences de l'oxydation du lubrifiant sont devenues plus aiguës avec la mise en service de moteurs ayant des pièces portées à des températures de plus en plus élevées. Malgré l'utilisation d'additifs divers, il faut remarquer que les conditions sévères d'utilisation de l'huile dans le moteur limitent la durée de service de l'huile, quelques centaines d'heures tout au plus, temps relativement court à côté de la durée d'emploi d'une huile pour turbines à vapeur par exemple, qui est de plusieurs milliers d'heures.

La stabilité des huiles de base dépend :

- de leur nature, donc du degré de raffinage,
- de la présence de métaux catalyseurs.

b. Les effets de l'oxydation sur les huiles moteurs

b.1 Influence de la température

La température à laquelle est porté le lubrifiant dans le moteur varie entre 50 et 300°C. L'oxydation des huiles reste lente au-dessous de 100°C, mais devient très rapide au-dessus de 200°C. Il en résulte que l'oxydation des huiles moteurs se produit essentiellement dans la zone des cylindres.

b.2 Influence de la nature de l'huile de base- Nature chimique- Raffinage

Les hydrocarbures paraffiniques s'oxydent en bout de chaîne en acides ou acides cétoniques corrosifs par l'intermédiaire d'alcools, d'aldéhydes et de cétones. Ces précurseurs donnent naissance à des produits visqueux solubles dans l'huile, pouvant conduire à des vernis insolubles, et ultérieurement au gommage des segments, etc.

Les naphténiques, par ouverture des cycles, se transforment en des produits de nature analogue aux précédents.

Les aromatiques sont plus facilement oxydés que les paraffiniques et naphténiques, sans doute à cause de la sensibilité de l'hydrogène attaché à un carbone d'une chaîne latérale et voisin du cycle aromatique. La coupure conduit, d'une part à des produits analogues aux produits de décomposition des paraffines et, d'autre part, à des produits aromatiques oxydés, qui seraient à l'origine de composés insolubles.

En conclusion, nous pouvons dire que l'oxydabilité des huiles moteurs composées de nombreux hydrocarbures présente un aspect très complexe. En règle générale, les huiles paraffiniques, très raffinées, à indice de viscosité élevé, deviennent en service acides et corrosives, mais donnent peu de dépôts précurseurs, tandis que les huiles aromatiques à faible indice de viscosité donnent plus facilement lieu à ces dépôts [20]. Certains auteurs [21] pensent qu'il existe une aromaticité optimale, c'est-à-dire une concentration en composés aromatiques telle que l'oxydabilité de l'huile soit minimale. Enfin, il convient de noter que les huiles fortement raffinées sont plus susceptibles à l'inhibition par les additifs anti-oxydants et anti-corrosifs.

b.3 Influence catalytique des métaux présents

Les métaux habituellement présents dans le moteur sont d'excellents catalyseurs d'oxydation. Ce sont le cuivre des canalisations et des raccords, le plomb des coussinets ou provenant de la combustion du plomb tétraéthyle et évidemment le fer. L'ordre d'activité décroissante dans le cas des métaux, au début de l'oxydation est : cuivre, fer, plomb, mais ensuite, le plomb devient plus actif, probablement à cause d'une plus grande solubilité dans l'huile des composés de plomb.

D'autres auteurs [22] ont montré l'action catalytique importante des dépôts de carter qui est particulièrement sensible si le moteur est alimenté en carburant éthylé. Par suite, la stabilité d'une huile, utilisée dans ces conditions, peut être améliorée en partie par filtration efficace. La fraction active du dépôt serait constituée d'halogénures de fer résultant de l'attaque du moteur par des produits halogénés provenant de la composition de « l'éthyl fluide ».

b.4 Influence des additifs détergents

Un certain nombre d'additifs détergents-dispersifs du type organo-sel, spécialement les sulfonates, exercent une action pro-oxydante. L'addition d'inhibiteur d'oxydation et de corrosion permet de contrôler cet effet indésirable. Mais le choix de l'inhibiteur d'oxydation devient alors plus délicat et la quantité d'additif à employer est généralement plus importante que pour une huile non détergente.

c. Conséquences pour le matériel

Un diagnostic des problèmes causés par l'air est difficile à réaliser du fait de son état variable, dissous, libre, entraîné. C'est aussi l'une des formes de pollution les plus difficiles à cerner et l'une des plus redoutables. Le tableau 3 résume les effets indésirables de l'air sur les composants.

Tableau 3 : l'air considéré comme polluant

<ul style="list-style-type: none"> - Cavitation, - Usure, - Réponse lente, - Oxydation des fluides, - Corrosion des composants, - Variation de l'indice d'acide (TAN), - Augmentation du niveau sonore, - Carbonisation, - Vibrations,
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;">Ce qui entraîne</div>
<ul style="list-style-type: none"> - Perte d'efficacité, - Augmentation de la consommation d'énergie, - Chute de la productivité, - Chute du rendement, - Diminution de la durée de vie, - Hausse des coûts d'entretien, - Pertes d'huile, - Danger.

IV.2.3 La pollution liquide

Comme le précisent les précédents paragraphes, l'usure des composants et, en général, la dégradation des performances d'un système lubrifié ont pour origine la pollution particulaire (50% des pannes) et l'eau (20% des pannes).

L'eau ou d'autres liquides étrangers peuvent être dissous ou à l'état libre ; ils sont parfois dénommés polluants chimiques et sont décrits au tableau 4.

a. Pollution par l'eau

a.1 Sources de pollution par l'eau

L'eau est un polluant très répandu que l'on trouve dans la plupart des systèmes. On trouve de l'eau sous forme dissoute dans les huiles neuves [23]. Si la concentration est supérieure à la saturation, elle sera présente sous forme d'eau libre. L'eau libre peut être aussi présente dans le fluide si ce dernier est soumis à de fortes variations de pression ou de température. L'eau libre se présente usuellement sous forme de gouttelettes micro-dispersées. Une émulsion importante de gouttes d'eau dans l'huile donne un aspect laiteux.

Les sources de pollution par l'eau sont nombreuses, on peut citer :

- la condensation au niveau des parois des réservoirs,
- les appoints d'huile polluée par l'eau,
- les fûts stockés verticalement à l'air libre, bonde vers le haut, non étanche,
- les entrées au niveau des réservoirs (mauvaise étanchéité des trappes de visites supérieures des bacs, traversées de cloison pour tuyauteries mal adaptées, etc.

Tableau 4 : Les polluants chimiques d'un lubrifiant

TYPE	ORIGINE	GENERATION	DIFFICULTES RENCONTREES
EAU	Pénétration durant le fonctionnement et l'entretien, a) Lors de pulvérisations, b) Par condensation lors des arrêts, c) Lors d'appoints de fluide neuf.	Circuit ouvert : dépend de l'environnement Circuit fermé : dépend de l'entretien	1. Corrosion par réaction avec les surfaces métalliques, de surcroît accélérée par la présence d'oxygène dissous, une température élevée et quelques types d'additifs anti-usure. Elle peut être accélérée par des particules dures en suspension qui éliminent par frottement la couche d'oxyde protectrice des surfaces métalliques. 2. Cassage du fluide par : -oxydation des liquides hydrocarbonés (et pollution gazeuse) - Précipitation de certains additifs. 3. L'eau libre présente entre les pièces en mouvement cause la rupture du film lubrifiant, augmente les adhérences et micro-soudures, cause une élévation de température et le grippage des pièces.
<u>AUTRES</u> NaCl Carburants Solvants chlorés	Atmosphère saline Nettoyage de pièces	Manque d'étanchéité, Construction, entretien.	Corrosion accélérée, Corrosion, érosion des surfaces.

a.2 Modes d'usure principaux créés par l'eau

• **La corrosion**

Le processus de corrosion découle des réactions entre atomes, à la surface du composant, avec les substances propres au fluide ; Sont incluses les réactions électrochimiques et les attaques chimiques directes de la surface métallique. Ces réactions sont accélérées sur des surfaces déjà fatiguées [24,25]. Les dislocations du métal procurent également une «voie» sous forme de microfissures pour les réactions chimiques qui peuvent ainsi prendre place sous la surface du métal.

Les matières présentes dans l'huile et qui sont associées à ces réactions comprennent l'oxygène, les acides organiques et inorganiques, l'eau, les solvants chlorés [26] et des additifs extrême pression [27]. Le moussage des fluides, d'où la présence d'air, donc d'oxygène, est un phénomène à contrôler.

Si la corrosion apparaît en association avec des dislocations du métal, un mode d'usure très rapide s'établit. Il est connu sous l'appellation de «stress corrosion».

Si la corrosion est localisée à la surface du métal, le produit de réaction peut être soluble dans le lubrifiant et le produit ainsi perdu peut se trouver sous forme dissoute. Alternativement, le produit peut se présenter sous forme d'une couche stable à l'interface huile/solide. Plusieurs possibilités de corrosion existent. L'une d'elles est que la couche d'oxyde se forme dans les jeux et cause une instabilité de type stick-slip puis, éventuellement, le blocage de la pièce mobile. Une seconde possibilité implique un cycle dans lequel une fragile couche

d'oxyde qui, souvent, n'adhère pas toujours bien à la surface, est éliminée par abrasion. Cela a pour effet de générer d'autres particules abrasives qui causent une usure supplémentaire et créent une surface «fraîche». Le processus de corrosion se poursuivra ainsi, la surface métallique étant constamment mise à nu.

La corrosion résultant de l'eau a été très souvent ignorée car on n'attribuait pas à cette pollution le rôle désastreux qu'elle joue.

Durant les arrêts de fonctionnement, l'eau pénètre dans l'huile. Puis, lors du redémarrage des installations et avant que l'eau ne s'évapore de nouveau, la combinaison de l'eau et de la température élevée crée des conditions favorables à l'apparition d'un processus de corrosion très rapide.

- **Dilution du lubrifiant**

Des quantités importantes de liquides étrangers et en particulier d'eau peuvent sérieusement dégrader les performances du lubrifiant. En général, en présence d'eau, on rencontre une perte de viscosité équivalente à un manque de lubrifiant. Cela conduit à des contacts métal/métal et à l'apparition de micro-soudures. Lorsque de nombreuses micro-soudures ponctuelles apparaissent simultanément, le mouvement relatif des surfaces devient impossible, il y a grippage.

- **Autres effets de l'eau**

Un effet néfaste de l'eau s'applique à la variation de l'aptitude à la filtration des huiles en présence d'eau. Le phénomène se traduit par l'apparition dans le fluide de substances ou gels qui obstruent les pores des parois filtrantes.

a.3 Méthodes usuelles d'élimination de l'eau

La méthode la plus facile à appréhender est la décantation naturelle par gravité. La mesure de la désémulsion des huiles est décrite dans la norme ASTM D1401. Cependant, la désémulsion ne s'effectue pas aisément sur un système en fonctionnement et certaines huiles de lubrification possèdent des propriétés détergentes qui s'opposent au phénomène. L'eau peut être éliminée par centrifugation. Cependant, compte tenu du faible écart de masse volumique existant entre les huiles et l'eau, cette méthode ne permet pas en général d'atteindre des teneurs en eau (libre et dissoute) inférieure à 1.000 ppm à 40°C.

Les procédés de coalescence, qui sont efficaces pour des fluides ayant des viscosités inférieures à 10 cSt, voient leur rendement très amoindri dès que la viscosité du fluide à traiter s'élève.

Les filtres à absorption d'eau donnent de bons résultats pour l'élimination de l'eau libre. Par contre, ils sont inefficaces vis-à-vis de l'eau dissoute. Ces éléments filtrants [28] comportent un polymère hydrophile qui fixe l'eau chimiquement. Ces filtres voient leur perte de charge augmenter en fonction de la quantité d'eau retenue. On peut ainsi utiliser des indicateurs de colmatage différentiels pour permettre le remplacement des éléments filtrants.

Une autre méthode répandue est l'évaporation sous vide qui consiste à exposer le fluide pollué sous forme d'un film très mince à un vide plus ou moins poussé suivant la teneur d'eau recherchée. Une valeur de vide d'environ 550mm de Hg permet d'atteindre aisément une teneur en eau totale inférieure à 50 ppm. Les évaporateurs sous vide comportent en général un système de pompage du fluide ainsi que des filtres de dépollution, ce qui permet de traiter les fluides aux plans particulière, gazeux et d'éliminer également les solvants. Ils sont de surcroît mobiles et

peuvent être amenés au pied de l'équipement et fonctionner en parallèle sur l'installation. Cette dernière particularité permet un fonctionnement en continu sans arrêt de l'installation.

b. Pollution par les solvants chlorés

En présence de faible quantité d'eau, même dissoute, ils causent une corrosion importante [29], ainsi qu'une érosion des surfaces des composants [30].

Les solvants chlorés peuvent être efficacement éliminés à l'aide de purificateurs d'huile sous vide. Le tableau 5 résume les informations essentielles concernant la pollution par les solvants chlorés.

Tableau 5 : Pollution par les solvants chlorés

<ul style="list-style-type: none">• EFFETS<ul style="list-style-type: none">➤ Corrosion➤ Erosion • FORME<ul style="list-style-type: none">➤ Dissoute • MESURE<ul style="list-style-type: none">➤ fluorescenceX ,➤ chromatographie phase gazeuse,➤ microcoulométrie,➤ analyse infrarouge.

c. Pollution par les liquides vagabonds

D'autres liquides peuvent être présents dans les fluides de lubrification, en particulier de l'essence, du fuel, de l'eau de mer, etc. D'une façon générale, ils sont nocifs et un traitement approprié, dans tous les cas, est recommandé.

CHAPITRE V : COLLECTE DES LUBRIFIANTS USAGES

V.1 Quelques chiffres (données 1993)

L'Europe occidentale produit environ 7 millions de tonnes par an d'huiles lubrifiantes et on peut estimer qu'environ la moitié de la consommation totale se rapporte à l'industrie automobile. En Belgique, la consommation totale est de l'ordre de 220.000 tonnes dont 80.000 tonnes sont des huiles moteurs. Le pourcentage d'huiles moteurs usées effectivement collectées varie fortement d'un pays à un autre (tableau 6).

Tableau 6 : Collecte des huiles usées en Europe occidentale

Pays	% d'huiles usées collectées
Hollande	86
R.F.A	63
Italie	62
France	46
Grande Bretagne	35
Belgique	22

Ces disparités constatées peuvent être attribuées à plusieurs causes. Tout d'abord, il est bien connu que les attitudes envers la protection de l'environnement varient fortement d'un pays à un autre et que les pays nordiques ont toujours su faire preuve d'un plus grand civisme. Il faut toutefois aussi tenir compte du fait que les conditions de collecte varient d'un pays à un autre, avec dans certains cas une collecte subsidiaire par le biais d'une taxe parafiscale sur la vente des lubrifiants. Cette taxe permet d'accorder des aides à l'investissement aux détenteurs, ramasseurs et éliminateurs d'huiles usagées. Ces aides sont notamment destinées à des investissements concernant :

- des augmentations de capacité de stockage,
- l'amélioration ou la création de dispositifs pour lutter contre la pollution,
- l'amélioration du rendement des installations de régénération.

Alors qu'advient-il de ces huiles non collectées ?

- la plus grande partie est certainement brûlée dans des conditions souvent peu favorables pour l'environnement,
- le reste disparaît dans la nature du fait probablement de vidanges effectuées en privé.

V.2 La position des pouvoirs publics en Europe

Plusieurs directives européennes (75/439 et 87/101) ont défini les règles à respecter en matière d'élimination des huiles usagées. Dans ces pays, ces questions sont de la compétence des régions, des départements. Après avoir défini ce qu'il faut entendre par «huiles usagées», les mesures obligatoires en vigueur :

- interdisent le rejet de ces déchets dans la nature, dans les égouts, dans les décharges, etc,
- réglementent très strictement le brûlage en fixant des normes pour les installations de brûlage (chauffage) ou pour le degré de pollution de l'huile à brûler,
- interdisent de remettre les huiles usées à un ramasseur ou «éliminateur» non agréé,

- imposent une comptabilité des huiles usagées.

V.3 La pratique de la collecte en Algérie

V.3.1 Données de base

En 1962, la consommation en lubrifiants, tous grades confondus, était de 27.000 tonnes environ. En 1972, elle passe à 46.000 tonnes soit un accroissement de près de 7 % par an. Dix ans plus tard, elle atteint le chiffre de 126.000 tonnes pour enfin culminer à 150000 tonnes en 1987. Durant la dernière décennie (1972-1982), le taux de croissance est donc passé de 7% par an à 17% par an. Entre 1982-1987, on assiste à un ralentissement de ce taux de croissance (près de 4% par an) que l'on pourrait attribuer aux répercussions des effets de la crise économique sur l'Algérie.

Depuis quelques années, la quantité de lubrifiants commercialisés en Algérie prend assez d'importance pour susciter une réflexion, un comportement et une mise en œuvre d'un programme d'actions visant à la récupération de cette matière première, de cette source d'énergie que sont les huiles usagées. Le tableau 7, ci-dessous, montre l'évolution des ventes de 1986 à 1999.

Tableau 7 : Evolution des ventes de lubrifiants de 1986 à 1999 par Naftal

Année	Quantités (tonnes)
1986	150291
1987	149849
1988	141039
1989	145568
1990	141652
1991	128617
1992	120911
1993	128570
1994	121188
1995	113396
1996	108523
1997	91909
1998	84593
1999	87984

V.3.2 Expérience de Naftal

a. Historique

En 1984, une entreprise tunisienne a engagé la réalisation, en Tunisie, d'une unité de re-raffinage d'huiles usagées d'une capacité de traitement de 16000 tonnes /an.

Cette entreprise qui procédait, elle même, à la collecte des huiles usagées en Tunisie, souhaitait étendre son champ d'action en Algérie et notamment à l'est du pays. Un accord d'exportation d'huiles usées par Naftal fut alors conclu entre les deux parties. En janvier 1985, cet accord fut ratifié par un contrat portant sur l'exportation de 8000 tonnes par an sur une période s'étalant sur quatre ans. Cependant, suite aux difficultés rencontrées lors du démarrage de l'unité de re-raffinage et à la présence de chlore dans les premiers échantillons Algériens qui, selon la partie Tunisienne, aurait contribué à la corrosion de certains équipements et entraîné l'arrêt momentané de l'unité, l'enlèvement du premier lot de 3000 tonnes ne s'est achevé qu'au courant de l'année 1987.

b. Dispositions réglementaires

La circulaire ministérielle du 21/05/86 s'appuyant sur le code de l'environnement (loi 83.03 du 05/04/85) et sur la décision du conseil des ministres du 25/09/85, constitue le texte de base instituant la récupération des huiles usagées. Dans ce cadre, Naftal a été chargée de la mise en place d'un circuit de récupération.

Une campagne d'information a été alors engagée tant auprès des différentes autorités que des consommateurs de lubrifiants. Progressivement, de nombreux Walis ont interdit le rejet des huiles usagées dans les réseaux d'assainissement ou dans la nature et obligé les consommateurs à mettre ces huiles à la disposition de Naftal. Cet ensemble de mesures fait suite à la promulgation de la circulaire présidentielle N°47.

c. Prise en charge des huiles usagées

Le système de collecte mis en place par Naftal a permis de réaliser un taux de récupération avoisinant les 15%. Ce taux est jugé faible par rapport à celui des pays développés (50% en moyenne ; tableau 6) [31].

En terme de récupération, les résultats obtenus depuis le lancement de l'opération sont les suivants (tableau 8, figure 8).

Tableau 8 : Evolution de la collecte de 1986 à 1999

Année	1986	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Quantité (m ³)	6644	13342	16747	17648	18285	16729	14732	14504	13289	11809	8961	6973	86924	9700

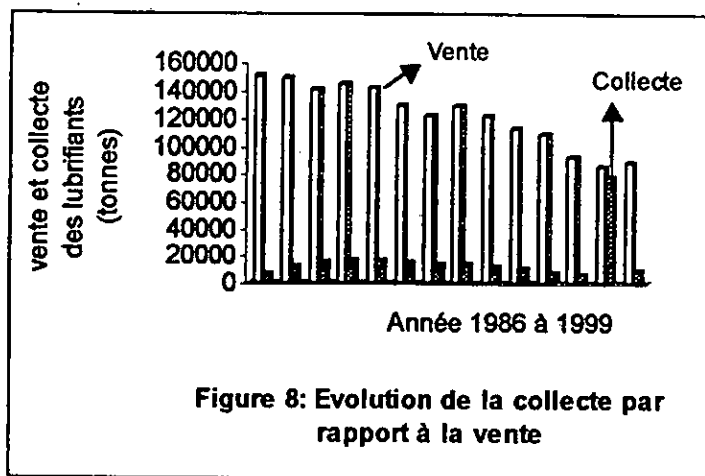


Figure 8: Evolution de la collecte par rapport à la vente

Comparativement aux quantités de lubrifiants commercialisés, les taux de collecte demeurent faibles. De 1986 à 1990, l'évolution de la collecte a été positive. A partir de 1990, on assiste à une régression de celle-ci. Cette régression pourrait s'expliquer par :

- une diminution des ventes de lubrifiants (tableau 7) par Naftal, du fait de la prise en charge d'une partie de cette vente par le privé,
- un faible taux de participation des utilisateurs de lubrifiants à la collecte,
- un taux d'immobilisation élevé des moyens de collecte (camions, pompes, etc).

Tout programme de prise en charge des huiles usagées est considéré comme une partie du plan global de conservation des ressources naturelles et de l'énergie. Il doit par conséquent inciter à la récupération et au recyclage de l'huile rejetée par la mise en place d'infrastructures efficaces. L'huile usagée peut être considérée comme un produit possédant une valeur intrinsèque. Il importe donc de la traiter comme elle le mérite, depuis l'utilisateur, en passant par le collecteur et le re-raffineur afin de lui donner une seconde utilisation.

CHAPITRE VI : REGENERATION DES HUILES USAGEES

VL.1 Introduction

Récupérer les huiles usagées est une nécessité pour protéger l'environnement, et une obligation économique [32]. La prise de conscience mondiale dans le domaine de l'écologie, illustrée par la conférence de RIO en 1992, a incité de nombreux pays à respecter les mesures obligatoires faisant l'objet de la réglementation relative à la récupération, au recyclage et au brûlage des huiles usagées.

Deux objectifs sont visés :

- supprimer des pollutions réellement dangereuses pour l'homme et la nature,
- développer la régénération des huiles usagées.

VL.2 Une pollution dangereuse qu'il faut supprimer [33]

VL.2.1 Le rejet dans la nature

Il est indéniable que de nombreuses industries rejettent dans la nature d'importantes quantités d'huiles usagées.

Il est bien connu que nombre d'automobilistes procèdent eux-mêmes à la vidange de leurs voitures, se débarrassant souvent des huiles usagées dans la nature, les rivières ou les caniveaux. En France, un sondage d'opinion, effectué en juillet 1980 auprès de 8000 possesseurs ou utilisateurs d'automobiles, a montré que 23% d'entre eux faisaient leur vidange eux-mêmes.

Tous ces rejets représentent probablement des dizaines de milliers de tonnes chaque année. *Ils engendrent une pollution importante dangereuse pour la santé de l'homme.*

L'huile rejetée dans le milieu naturel nuit sérieusement à l'oxygénation du sol et des eaux et présente un caractère toxique pour la faune et la flore. Il est à noter que l'huile déversée dans un réseau d'assainissement d'eaux usées provoque des perturbations graves au niveau de la station d'épuration (forte réduction de l'oxygénation des boues activées en cas d'épuration biologique, mauvaise sédimentation des boues dans les décanteurs, importantes difficultés de déshydratation mécanique des boues résiduelles).

Cinq litres d'huile de vidange jetés dans un lac peuvent recouvrir une surface de 5000 m². Un film d'huile très mince, de l'ordre du micron, est très suffisant pour faire mourir tous les organismes vivants.

VL.2.2 Le brûlage

Sauf s'il est effectué dans des installations industrielles avec dispositif antipollution agréé, le brûlage, effectué dans de simples appareils de chauffage, entraîne le *rejet dans l'air de quantités importantes de substances nocives, notamment le plomb*. Dans cinq litres d'huile de vidange, soit la quantité d'huile contenue dans le carter d'une voiture de 11CV, il peut y avoir 20 grammes de plomb, c'est à dire autant que dans une cartouche de chasse. Or, le plomb est un métal basique qui peut provoquer le saturnisme, cause de coliques, d'anémie, de paralysie des doigts, de néphrites.

Il est essentiel de supprimer cette pollution d'autant plus que la solution est simple et, de surcroît, engendre des économies : il faut récupérer les huiles usagées.

VL.3 Les huiles usagées, une ressource à exploiter

Sources de pollutions dangereuses, les huiles usagées constituent pourtant une richesse. En effet, parmi toutes les matières premières et les matériaux divers (métaux non ferreux, papiers cartons, etc.) que nous nous devons de récupérer pour réaliser des économies de toutes natures, les huiles usagées ont leur place.

D'où viennent ces huiles usagées ?

Elles proviennent de deux catégories principales d'huiles de graissage.

- **les huiles moteurs** (55% du marché mondial),
- **les huiles industrielles** (aux alentours de 45% du marché mondial) parmi lesquelles, on peut distinguer :
 - les lubrifiants à usage perdu. Ils regroupent notamment :
 - les vaselines et huiles de vaseline utilisées dans les industries cosmétiques et de la pharmacie,
 - les graisses industrielles (industries mécaniques et automobiles),
 - les huiles de démoulage (industrie du ciment), les huiles d'ensimage (industrie textile) et les huiles de protection (antirouille).
 - les lubrifiants récupérables. Nous pouvons distinguer :
 - les huiles « claires » qui proviennent des transformateurs, des turbines et des circuits de transmission hydraulique. Compte tenu de leur valeur marchande très élevée, ces huiles sont, dès à présent, correctement récupérées. Elles peuvent être rendues à nouveau aptes à leur usage initial par un traitement approprié. D'autres usages, moins nobles (graissage divers, huiles de démoulage), sont également possibles. Un traitement plus sommaire est alors suffisant.
 - les huiles « solubles » pour le travail des métaux qui sont utilisées après mise en émulsion dans l'eau. Une certaine quantité est récupérable mais un traitement préliminaire de séparation eau-huile est nécessaire (centrifugation, cassage physico-chimique).

Les huiles industrielles destinées à la régénération ne concernent en définitive que les huiles pour engrenages, les huiles mouvement et les huiles entières pour le travail des métaux (huiles de trempage, huiles de laminage, huiles de tréfilage...)

L'effort doit donc porter principalement sur la régénération des huiles moteurs et sur certaines huiles industrielles. La régénération de ces huiles usagées conduit à une double économie en énergie et en devises.

VI.3.1 Economie en énergie

Techniquement, l'huile usagée peut être brûlée ou régénérée. Une tonne d'huile usagée brûlée permet de faire une économie d'environ 0.95 tonne de fuel lourd. Une tonne d'huile usagée régénérée permet d'obtenir 0.7 tonne d'huile de base qui aurait nécessité la consommation en raffinerie d'au moins une tonne de fuel lourd. L'économie par tonne d'huile usagée retraitée est donc d'environ 0.05 tonne de fuel lourd.

La quantité actuelle d'huile usagée traitée, en France, étant de l'ordre de 100.000 tonnes par an, il est permis d'estimer que l'économie d'énergie engendrée par la régénération, au lieu du brûlage, représente environ 5000 tonnes de fuel lourd. Par ailleurs, les dizaines de milliers de tonnes actuellement rejetées dans la nature ou « sauvagement brûlées » représenteront, quand elles seront récupérées et régénérées, une économie supplémentaire importante en énergie.

VI.3.2 Economie en devises

Le brûlage d'une tonne d'huile usagée permet d'éviter l'importation d'environ

0.95 tonne de fuel lourd d'où une économie potentielle de devises de l'ordre de 1150 FF,

La régénération d'une tonne d'huile usagée crée une disponibilité de 0.7 tonne d'huile de base potentiellement exportable qui permettrait une rentrée de devises de l'ordre 1800 FF. La régénération permet donc marginalement (au sens économique du terme) une économie de devises de l'ordre de 650 FF par tonne d'huile usagée.

A la limite, on pourrait considérer que la régénération actuelle de 100.000 tonnes d'huile usagée dégage une économie de devises, par rapport au brûlage, de 65 millions de francs français.

VI.4 Fonction de l'huile dans un moteur

Nous ne croyons pas mieux l'expliquer que sous la forme de la figure 9, ci-dessous :

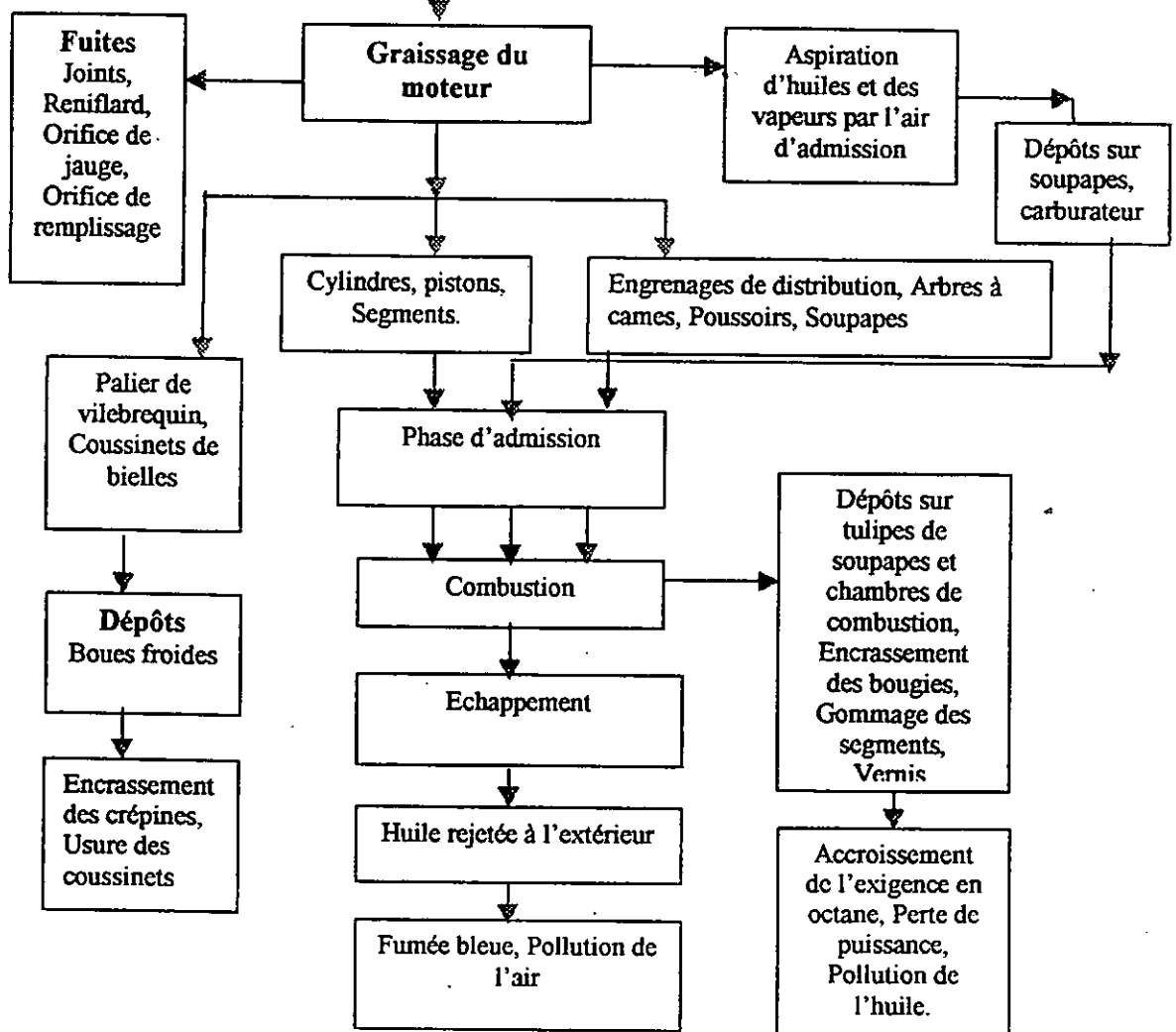


Figure 9 : Fonction d'une huile dans un moteur

VI.5 Pourquoi analyser les lubrifiants en service ?

Il est certain que l'huile et le moteur forment un tout. Les conditions de fonctionnement du moteur influencent, bien entendu, la vitesse de dégradation du lubrifiant. Cette relation étroite entre l'huile et le moteur condamne pratiquement la notion de vidange systématique du

lubrifiant après un temps de service prédéterminé, puisque la rapidité de sa détérioration est particulière à chaque moteur. Par des analyses régulières du lubrifiant, il est possible d'avoir des informations non seulement sur son état mais aussi sur l'état du moteur et de ses principaux auxiliaires.

Pendant son utilisation, l'huile se charge en impuretés. On peut citer :

- l'eau sous forme libre ou liée, issue d'un mauvais fonctionnement du moteur ou d'un stockage non protégé des intempéries,
- l'essence ou le gasoil,
- les produits d'oxydation, qui sont la conséquence du fonctionnement du moteur,
- le plomb, additif antidétonant contenu dans l'essence,
- les particules métalliques provenant du moteur,
- les particules charbonneuses provenant d'une combustion incomplète d'une partie de l'huile.

De ce fait, un lubrifiant en service se fatigue et à partir d'un certain moment, il n'est plus apte à jouer son rôle. Les trois raisons principales responsables de cet état de fait sont :

- la perte des propriétés apportées par les additifs,
- la pollution par un certain nombre de contaminants internes ou externes au moteur,
- la consommation du lubrifiant.

Cependant, un lubrifiant ne perd jamais brutalement ses pouvoirs de lubrification. En effet, la perte des propriétés apportées par les additifs de même que la pollution ou la consommation sont des phénomènes lents.

VL.6 Régénération des huiles usagées

Les deux seuls modes d'élimination envisageables sont le brûlage et la régénération.

VL.6.1 Le brûlage

Deux types de brûlage peuvent être envisagés :

- sans récupération de calories,
- avec récupération de calories

A partir du moment où il est possible de récupérer de l'énergie en brûlant des huiles usagées, ne pas le faire serait un non sens économique et c'est pourquoi, nous n'examinerons ensemble que le seul brûlage de ces huiles avec récupération de calories.

Sous certaines réserves, l'huile usagée peut constituer un bon combustible puisque son pouvoir calorifique est assez voisin de celui du fuel lourd. Il serait dès lors possible de l'utiliser pour remplacer un fuel de cette catégorie, soit telle quelle, soit en mélange avec du fuel lourd.

a. Brûlage des huiles usagées en l'état

Trop souvent effectué dans de simples appareils de chauffage, le brûlage présente deux inconvénients majeurs : il est à la fois dangereux et nocif.

***Dangereux :** L'huile usagée est un produit hétérogène qui contient très souvent, toujours lorsqu'il s'agit d'huile usagée moteur, des parties à bas point d'inflammabilité (essence, gasoil, etc...). Des risques d'explosion ne sont, donc, pas à exclure.

***Nocif :** Le brûlage des huiles usagées, s'il permet d'assurer la protection des sols et des eaux, ne fait en réalité que rejeter dans l'atmosphère des quantités importantes de substances nocives. Les huiles usagées moteurs, dont les quantités représentent approximativement 55% des quantités totales d'huiles usagées à éliminer, contiennent, comme déjà dit, des métaux qui, après brûlage, se retrouvent en totalité dans les fumées ;

notamment le plomb. *Le brûlage*, dans l'ensemble des pays de la communauté européenne par exemple, de 5 à 600.000 tonnes d'huiles usagées moteurs, reviendrait à rejeter chaque année dans l'atmosphère entre 2000 et 3000 tonnes de plomb. Cette seule considération devrait suffire pour que soit interdite une telle pratique et, ceci, sans préjudice du fait que cette dernière se traduira en outre par la combustion de phosphore, de baryum et de zinc, par centaines de tonnes.

b. Brûlage des huiles usagées en mélange avec du fuel lourd

Parfaitement conscients du caractère dangereux et surtout nocif du brûlage pur et simple des huiles usagées, d'aucuns ont pensé que leur intégration à très faible dose dans le fuel lourd avant brûlage permettrait de résoudre le problème.

Il est vrai qu'une telle incorporation, effectuée selon un dosage «homéopathique» permet au mélange (fuel + huile usagée) de présenter des caractéristiques très proches des spécifications admises pour le fuel lourd, mais il s'agit d'un simple camouflage : la dilution ne change en rien l'importance des rejets de métaux.

c. Brûlage des huiles usagées sans pollution de l'air

La seule solution permettant de brûler une huile usagée sans polluer l'atmosphère consiste à la prétraiter.

Une simple décantation accompagnée de déshydratation et de filtration ne suffit pas pour retirer les métaux contenus dans l'huile, il faut en effet :

- ou la traiter à l'acide sulfurique,
- ou la traiter avec un solvant approprié,
- ou la centrifuger à chaud après déshydratation et distillation,
- ou avoir recours à des techniques actuellement en cours d'étude, plus compliquées encore.

Un tel prétraitement aussi poussé de l'huile usagée avant sa réutilisation comme combustible revient finalement à un véritable traitement de régénération.

d. La régénération

d.1 Intérêt économique de la régénération

Au cours des trente ou quarante dernières années, l'industrie de la régénération n'a cessé de poursuivre ses recherches, de développer ses techniques et d'améliorer ses produits. En conséquence, l'huile de base produite par l'industrie de la régénération est actuellement qualitativement tout à fait comparable à l'huile de base obtenue en raffinerie.

De cet état de fait, il en résulte les considérations suivantes :

- l'industrie de la régénération est susceptible de fournir environ 15% des besoins du marché en huiles de base,
- les huiles régénérées étant le plus souvent consommées dans le pays d'origine, chaque tonne d'huile régénérée produite à partir de cette matière première qu'est l'huile usagée permettrait d'exporter une tonne d'huile neuve produite par l'industrie pétrolière à partir du brut,
- en cas de conflit armé, les grandes raffineries pétrolières constituent, traditionnellement, des cibles de choix, alors qu'au contraire les usines de régénération (relativement petites, dispersées et ne produisant pas de carburant) ont beaucoup plus de chance d'échapper à une destruction totale et, donc, de pouvoir continuer à fournir les produits nécessaires à la lubrification des matériels militaires ou industriels,

- la technique de régénération une fois bien acquise permettra dans l'avenir d'exporter notre know how et nos techniques vers différents pays même les plus développés.

Il y a là, dans ce domaine, une source très appréciable d'entrée de devises et une augmentation non négligeable de la capacité des pays industrialisés et de notre pays à résister à une diminution des ressources en lubrifiants.

Entre le brûlage et la régénération qui sont les deux seuls modes d'élimination restant envisageables pour les huiles usagées à partir du moment où leur rejet dans la nature n'est plus concevable, il apparaît bien que la régénération soit le meilleur mode du point de vue de l'intérêt général des pays industrialisés puisque, tout en assurant la protection de l'environnement, ce mode d'élimination :

- joue un rôle non négligeable dans la régulation des prix et de la lutte contre l'inflation dans le domaine des lubrifiants,
- procure un accroissement sensible de la ressource du pays en lubrifiants en assurant une autonomie partielle non négligeable dans ce domaine,
- contribue très efficacement à la réalisation de la plus grande économie de devises.

Ce qui précède montre donc que le seul choix possible est la régénération puisque même le brûlage nécessite une « régénération » préalable.

d.2 Les procédés de régénération des lubrifiants usagés

d.2.1 La collecte

Il est important de souligner que la collecte constitue la première étape du processus de régénération choisi. C'est une évidence de dire que la sélection en amont favorise le recyclage et meilleure sera cette sélection, meilleure sera la qualité des produits recyclés. Ceci est aussi vrai pour les huiles usagées. Une collecte sélective des huiles usagées favorise la régénération parce que deux propriétés fondamentales sont normalement sauvegardées c'est à dire le point de congélation et l'indice de viscosité (caractère multigrade de l'huile). L'avantage qui résulte de cette constatation est que les traitements sont alors applicables de manière quasi universelle.

L'huile collectable est supérieure en quantité et l'écart entre l'huile collectable et l'huile collectée est notamment dû aux rejets « sauvages » générés par les ventes d'huiles neuves dans les grandes surfaces en attendant que se généralise le principe du « retour ».

En 1991, en France, par exemple, le potentiel collectable en huile usagée « moteur » s'est situé, selon les estimations, dans la fourchette 250 à 270.000 tonnes, hors les huiles noires industrielles (15 à 20.000 tonnes). L'huile effectivement collectée a été de l'ordre de 170.000 tonnes dont 35% ont été brûlés en cimenteries

d.2.2 La régénération

Les huiles moteurs neuves compte tenu du cahier des charges auquel elles doivent répondre pour leur utilisation dans les moteurs « essence et diesel », génèrent après leur utilisation des huiles usagées dont les propriétés sont très proches les unes des autres. Les propriétés de point de congélation et d'indice de viscosité étant conservées, il ne faut pas sous estimer la présence de contaminants solubles chlorés, oxydés, dérivés d'additifs et d'impuretés en suspension comme des produits condensés riches en carbone et métalliques résultant de l'usure du moteur. Une régénération correcte devra prendre en compte ces

différentes familles de produits en mettant en œuvre une cascade d'étapes que nous décrivons ci-après :

Première étape

Cette étape est appliquée en tête de la plupart des chaînes de régénération. Elle consiste à effectuer une distillation douce de l'huile brute de manière à éliminer l'eau (2 à 4%), l'essence (1 à 2%), des solvants, du glycol et certains dérivés d'additifs.

Deuxième étape

La deuxième étape consiste en général à faire une purification de l'huile par précipitation des matières en suspension. A ce stade, l'huile contient encore des composés solubles partiellement oxydés qui doivent être éliminés par action chimique mise en œuvre dans une troisième étape. Certains procédés combinent ces deux actions (physique et chimique) en une seule étape. Les traitements de purification physique les plus connus sont les suivants :

- *La distillation sous vide*

Tant que l'acide sulfurique était largement utilisé comme étape majeure de la régénération, la distillation sous vide était pratiquée en fin de chaîne pour séparer les produits régénérés en huile légère (spindle), moyenne et visqueuse en fond de colonne. La distillation sous vide poussée est devenue un moyen utilisé pour extraire le maximum d'huile ainsi purifiée afin de perdre le moins possible d'huile visqueuse en fond de colonne.

- *Clarification au solvant (propane ou butane)*

Ce procédé développé par l'IFP (Institut Français du Pétrole) implique un taux de solvant de 10 à 15 % et est relativement coûteux mais très performant et particulièrement adapté aux fractions résiduelles venant de la distillation sous vide pour la récupération de l'huile visqueuse (Bright Stock).

- *Ultrafiltration*

La filtration simple, faisant appel par exemple à des seuils particuliers de quelques μm est totalement inefficace. Pour que la filtration soit opérable avec les seuils requis, il faut faire appel à la technique de filtration tangentielle mise en œuvre en ultrafiltration. Cette technique est efficace mais coûteuse et d'application assez délicate. Coûteuse en énergie parce que nécessitant une circulation élevée du milieu à filtrer (5 à 10m/s sous 10 bars sur membranes minérales), pour ne pas colmater rapidement les membranes et délicate parce qu'exigeant, en général, un prétraitement spécifique.

- *La floculation*

Un certain nombre de procédés peu répandus font appel à des agents destabilisants généralement en phase aqueuse et nécessitant souvent plusieurs extractions. Certaines sociétés revendiquent l'action d'agents alcalins puissants introduits en amont et entraînant la séparation des contaminants par distillation sous vide poussé ou par centrifugation.

Troisième étape

L'huile purifiée par l'un des traitements précédents doit généralement subir un traitement de raffinage ayant pour but d'éliminer les produits résiduels solubles, oxydés et/ou azotés éventuellement dérivés d'additifs. L'objectif est d'obtenir toutes les propriétés d'une huile de base vierge (couleur, stabilité de couleur, indice d'acide, carbone Conradson...)

Cette étape peut être obtenue par l'un des traitements suivants :

- ◆ lorsqu'une distillation sous vide est installée en amont, les distillats peuvent être traités :
 - soit avec 2 à 3% d'acide et 3% de terre,
 - soit avec la terre seulement (8 à 10%) mais le raffinage est légèrement inférieur au précédent,
 - soit par hydrogénation catalytique,

- ◆ lorsque la distillation sous vide n'est pas appliquée en amont, l'huile globale purifiée par les autres traitements décrits précédemment peut demander :
 - soit 4 à 5% d'acide + 3% de terre environ,
 - soit une quantité massive de terre, soit une hydrogénation catalytique un peu plus sévère que dans le cas précédent.

d.2.3. Evolution des schémas de régénération sous la pression écologique

[34,35,36,37,38]

Le schéma présenté à la figure 10 se rapporte au traitement acide/terre. Nous n'avons pas représenté le schéma purement conventionnel dans lequel l'acide est directement appliqué à l'huile déshydratée. En effet, depuis de nombreuses années, la plupart des régénérateurs ont amélioré leur procédé en faisant subir à l'huile un traitement thermique approprié. Celui-ci consiste à porter l'huile à une température de l'ordre de 330 à 350°C avec un temps de séjour de l'ordre de 30 mn compatible avec des équipements usuels. La sévérité du traitement doit être ajustée de telle sorte que l'huile ne soit pas craquée thermiquement mais que les additifs soient déstabilisés. Cette manière de procéder permet de diviser pratiquement par deux la quantité d'acide nécessaire. Néanmoins, on notera, sur la figure 10, que la quantité de boues acides produites est de l'ordre de 22% par rapport à l'huile entrante ce qui entraîne un coût élevé d'élimination.

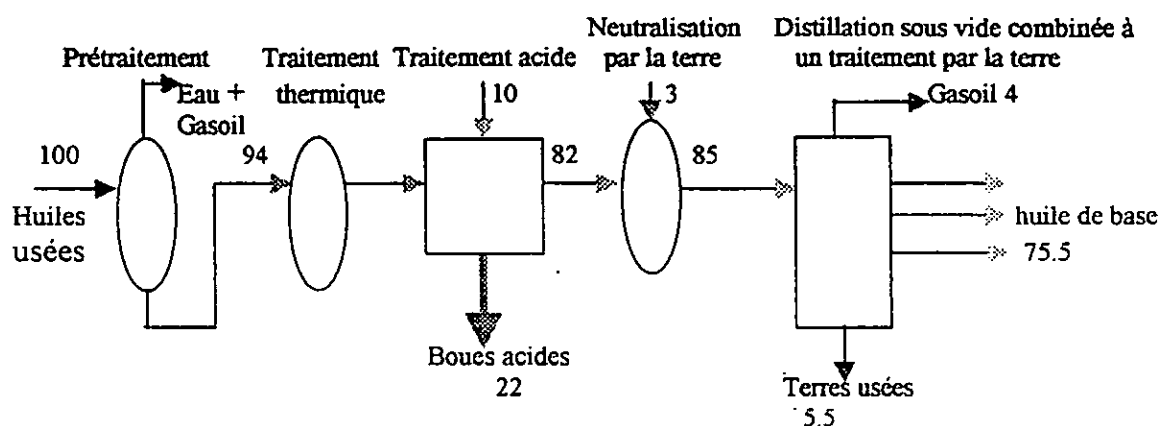


Figure 10 : Re- raffinage par le procédé Acide Terre

Le schéma présenté à la figure 11 incluant un raffinage acide allégé marque la tendance actuelle très nette vers la distillation sous vide poussée en amont avec une maximisation de la production de distillats. On notera que le rejet majoritaire (12%) ne

contient pas d'acide sulfurique mais contient la majorité des métaux et métalloïdes présents dans l'huile et essentiellement des polymères précipités. Ces derniers expliquent l'application possible à la voie bitume de ce type de résidu.

En ce qui concerne la boue acide, le rejet est passé de 22 à 6.5% ce qui rend supportable son coût d'élimination.

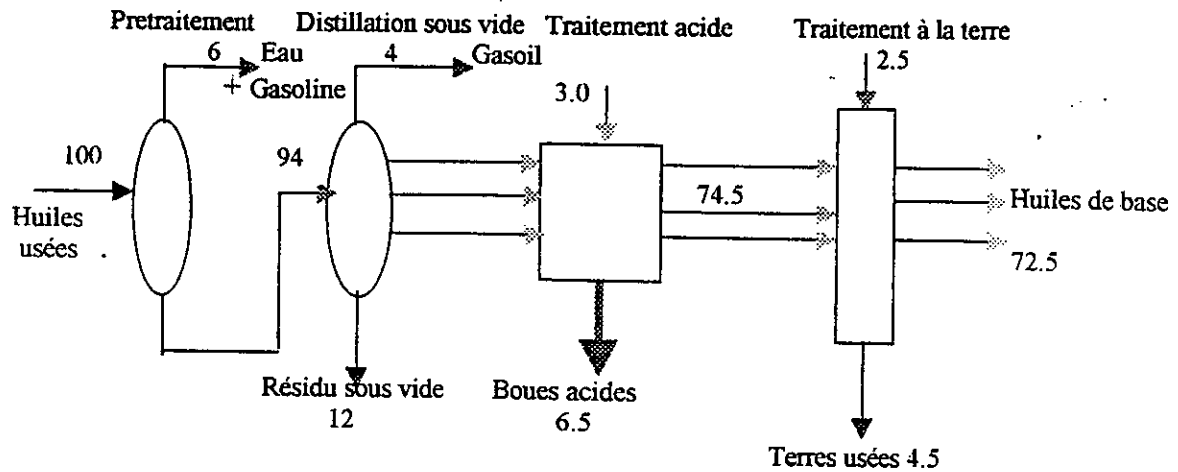


Figure 11 : Re-raffinage par le procédé acide- terre

Dans le schéma de la figure 12, l'acide et la terre sont remplacés par une hydrogénation catalytique. On notera donc l'absence de boue acide et un rendement sensiblement plus élevé que dans le cas précédent.

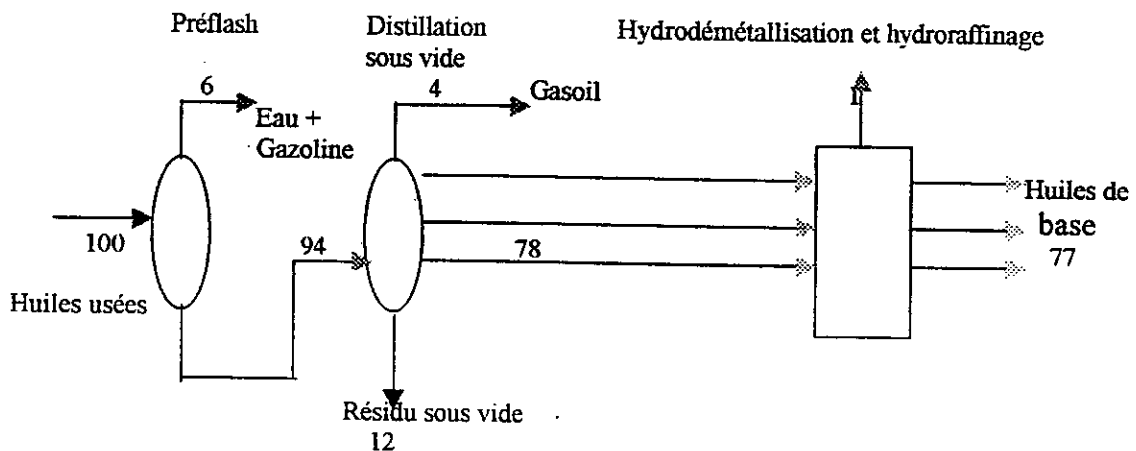


Figure 12 : Distillation sous vide et hydrofinition

Le schéma de la figure 13 est comparable au précédent mais inclut la régénération de l'huile visqueuse (Bright Stock) par application de la clarification au solvant au résidu sous vide. On notera, dans ce cas, qu'il n'est plus nécessaire de faire appel aux techniques de vide poussé puisque l'huile visqueuse est récupérée. Ce type de schéma est l'un des plus performants sur le plan de la qualité et du rendement de l'huile récupérée.

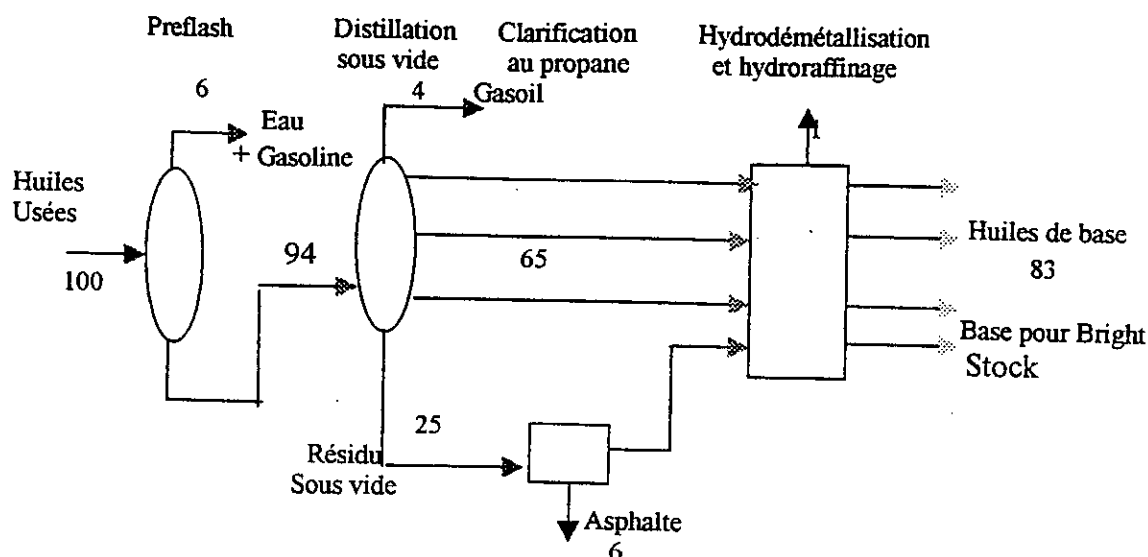


Figure 13 : Selectopropane et Hydrofinition

d.2.4 Autres techniques

- Procédé PROP (Phillips Re-Refining Process)

L'originalité du procédé est dans l'action d'une solution de phosphate de diammonium sur l'huile brute pour éliminer les métaux sous forme de phosphates métalliques.

Le raffinage est assuré par la combinaison d'un traitement à la terre et d'une hydrogénation catalytique selon le schéma présenté à la figure 14.

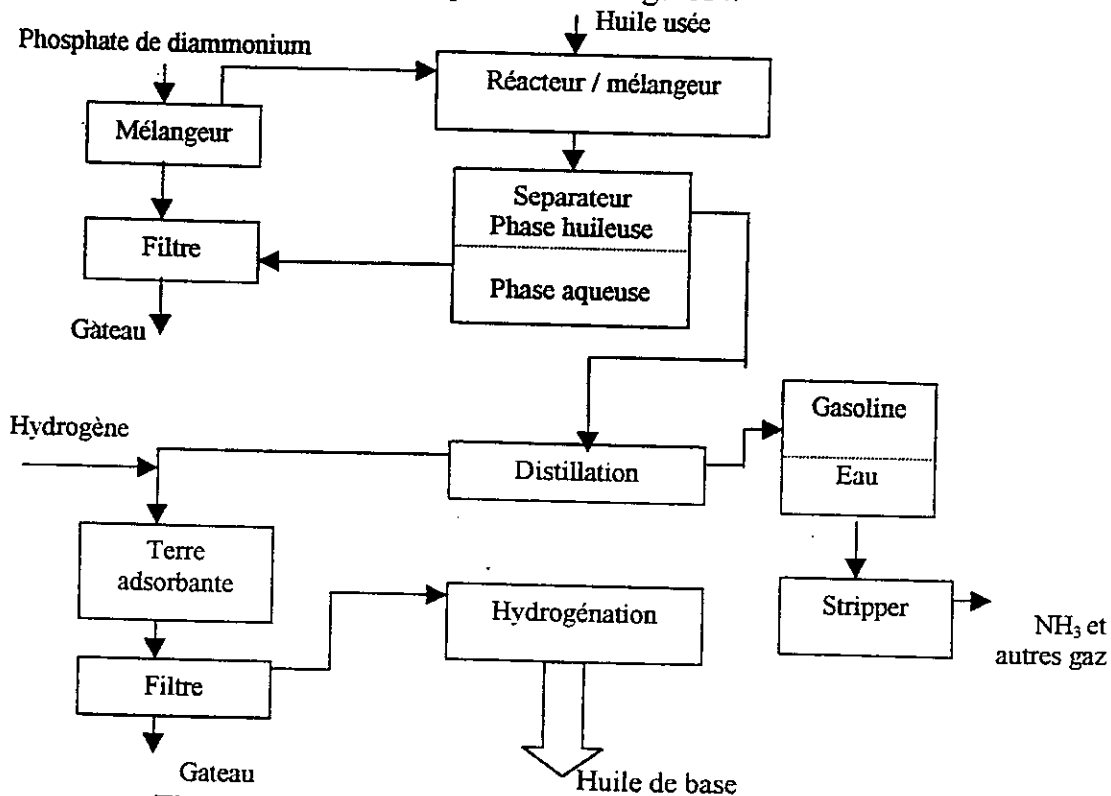


Figure 14 : Description simplifiée du procédé PROP

• *Procédé BERC (BARTLESVILLE ENERGY RESEARCH CENTER)*

Ce procédé est caractérisé par une étape d'extraction des métaux. Cette extraction se fait par un mélange d'alcools butylique et isopropylique et de méthyl éthyl cétone. Cette étape s'intègre dans un schéma général représenté sur la figure 15.

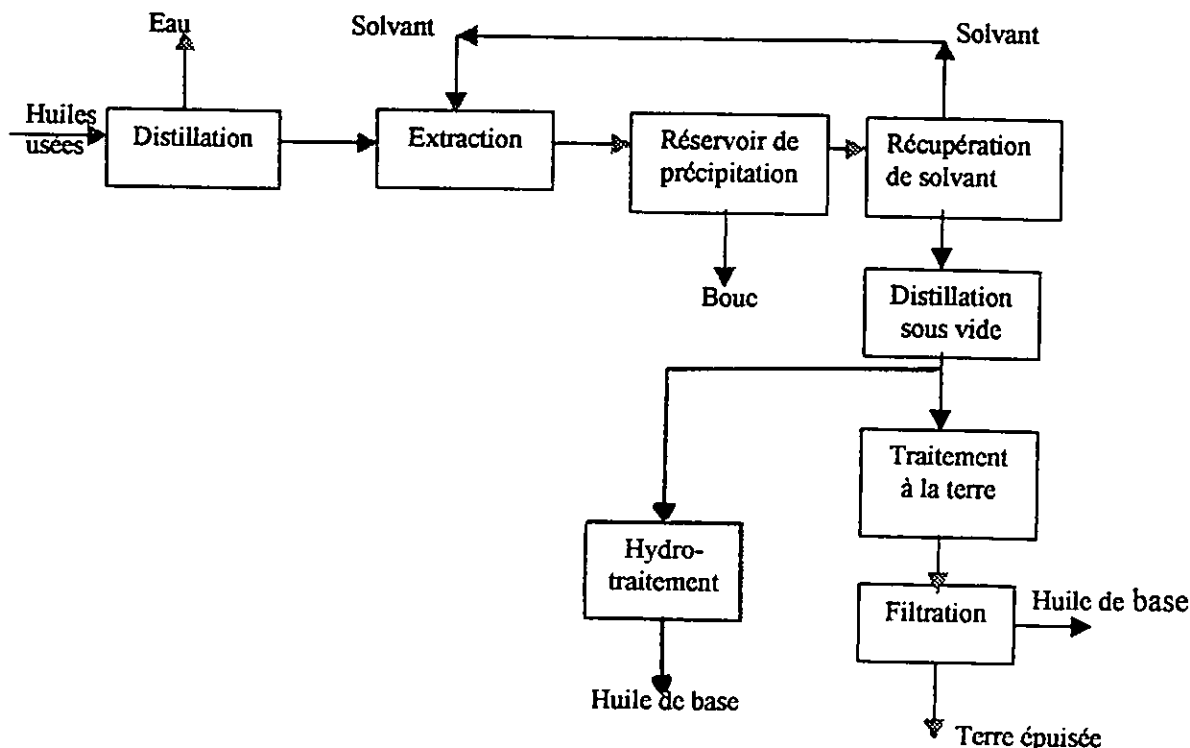


Figure 15 : Étapes principales du procédé BERC

• *Procédé RTI (RESOURCE TECHNOLOGY INC.)*

L'originalité de ce procédé consiste à injecter l'huile séparée de l'eau, de l'essence et du gasoil, à vitesse élevée dans une colonne de distillation sous vide «cyclonique». Un effet centrifuge favorable à la séparation des contaminants est alors réalisé (la séparation n'est possible que si l'huile a subi au préalable un choc thermique approprié).

• *Procédé RECYCLON*

Ce procédé développé par Leybold-Heraeus GmbH est caractérisé par l'action du sodium pulvérulent (5 à 10 mm) sur l'huile. Les produits de la réaction restent en fond de réacteur tandis que l'huile est distillée sous vide poussé. Les problèmes posés par la manipulation du sodium risquent d'entraver à l'avenir l'application industrielle du procédé.

d.3 Estimation économique et conclusion

Les données économiques relatives à cinq types de raffinage sont portées dans les tableaux 9, 10 et 11 pour une capacité de 30.000 t/an d'huile usagée brute. Les trois schémas du tableau 10 correspondent aux figures 11, 12 et 13 et les deux schémas du tableau 11 correspondent à la voie directe lorsque la clarification au solvant est appliquée à l'huile globale déshydratée. Ces données économiques appellent les commentaires suivants (la base d'étude est représentée par le tableau 9) :

Tableau 9 : Base d'étude

CAPACITE DE L'UNITE.....	30.000T/AN
HUILES USAGEES.....	127 US \$/TON
COUT D'ELIMINATION DES BOUES	200 US \$/TON
COUT D'ELIMINATION DES CATALYSEURS.....	300 US \$/TON
COUT DES PRODUITS:	
SPINDLE.....	345 US \$/TON
MOYEN DES HUILES MOTEURS.....	380 US \$/TON
ACIDES.....	89 US \$/TON
CATALYSEURS.....	11 US \$/KG

Tableau 10 : Données économiques relatives à trois schémas de raffinage
(en 10³ dollars US, prix fin 1992)

Schémas	1 (fig.11)	2 (fig. 12)	3 (fig. 13)
Investissements	5900	6900	7250
Dépenses Annuelles			
Prix des huiles usées	3820	3820	3820
Catalyseurs et produits			
Chimiques	73 (acide)	146(catalyseur)	156(catalyseur)
Coût de traitement	400 (boues)	7 (catalyseurs usés)	7 (catalyseurs usés)
Utilités	475	527	509
Assurance, maintenance			
Management (7%l)	413	483	507
Main d'œuvre	1100	1100	1100
Amortissement (8 ans)	737	862	906
Total	7018	6945	7005
Vente annuelle des produits	8160	8673	9357
Bénéfice annuel	1142	1728	2352
ΔBénéfice		586	1210
Δ Investissement		1000	1350
Temps de retour (années)		1.7	1.1
Rendement en huile	72.5%	77%	83%

Tableau 11 : Données économiques relatives à deux schémas de raffinage
(voie directe) (en 10³ dollars US, prix fin 1992)

Schémas	Preflash	
	Propane+ Acide+terre+DSV	Propane + HDC + DSV
Investissements	8200	9200
Dépenses Annuelles		
Prix des huiles usées	3820	3820
Catalyseurs et produits		
Chimiques	97 (acide)	174 (catalyseur)
Coût de traitement	5 40 (boues)	9 (catalyseur usé)
Utilités	492	560
Assurance, maintenance		
Management (7%l)	574	644
Main d'œuvre	1100	1100
Amortissement (8 ans)	1025	1150
Total	7648	7457
Vente annuelle des produits	8559	9243
Bénéfice annuel	911	1786
ΔBénéfice		875
Δ Investissement		1000
Temps de retour (années)		1.1
Rendement en huile	76%	82%

- nous noterons le coût élevé d'élimination des boues acides du à leur teneur, en soufre (de l'ordre de 15%), en métaux et métalloïdes de l'ordre de quelques pour-cent. Ces concentrations interdisent la combustion des boues sur le site, sauf mise en place de traitement de fumées.
- l'investissement de l'hydrogénation catalytique est plus élevé que celui des postes acide et terre mais le rendement supérieur en huile explique des temps de retour relatifs de 1.1 à 1.7 ans selon les schémas comparés.
- le schéma de la figure 13 caractérisé par l'application de la clarification au propane au résidu sous vide issu d'une distillation sous vide classique conduit à un investissement inférieur à celui de la voie directe (7250 M\$ au lieu de 9200M\$). Cet avantage économique résulte d'une capacité de clarification réduite à 30% de ce qu'elle serait par voie directe et de la mise en œuvre possible d'une distillation sous vide classique donnant 25 à 30% de résidu. Il est à noter que la valorisation du gasoil n'a pas été prise en considération, celle ci dépendant largement de son degré de raffinage et donc de son application.

CHAPITRE VII : LES HUILES ISOLANTES

La vaste famille des huiles nous incite à parler d'une autre famille d'huile à usage spécifique, il s'agit des huiles isolantes.

VII.1. Définition et rôle d'une huile isolante [39]

On appelle «huiles isolantes ou diélectriques», les huiles présentant une faible conductivité électrique du fait d'une densité de charge peu importante.

Les huiles isolantes sont utilisées comme imprégnants d'isolants solides et produits de remplissage de matériels électriques très divers : transformateurs, condensateurs, câbles, disjoncteurs, etc.

Ces matériels fonctionnent sous des tensions de quelques centaines de volts à plusieurs centaines de kilovolts et leur puissance unitaire varie de quelques voltampères à des centaines de mégavoltampères.

Ces appareils présentent des pertes d'énergie qui, aussi faibles soient-elles (un à dix pour mille de la puissance nominale), provoquent une élévation de température. Cette dernière est limitée par l'emploi d'huiles, en refroidissement naturel (convection) ou forcé (circulation).

L'huile contenue dans un transformateur possède plusieurs fonctions dont les plus importantes sont l'évacuation des pertes d'énergie, l'isolation au sens strict (c'est à dire le ralentissement de l'oxydation directe de l'isolation solide) et l'isolation au sens électrique.

A ces trois fonctions fondamentales, il y a lieu d'ajouter la fonction de résistance à l'incendie et enfin de pouvoir lubrifiant.

Ces fonctions sont toujours en étroite relation avec les isolants solides utilisés [matériaux fibreux cellulosiques ou synthétiques (polyamide, polypropylène, etc.), sous forme de papiers, cartons, tissés ou non tissés et de films], qui peuvent être associés à des vernis et composés d'imprégnation divers. Cette association solide-liquide implique une compatibilité réciproque.

VII.2 Pourquoi une huile minérale [40] ?

Le marché intérieur français, par exemple, de ces liquides est de 25.000 à 30.000 t/an, dont 90 à 95% pour les huiles minérales.

L'importance commerciale des huiles minérales s'explique par le fait qu'elles offrent non seulement le meilleur compromis prix/performances, mais également un haut niveau de compatibilité avec les autres matériaux utilisés dans les transformateurs. C'est pourquoi d'autres fluides bien plus coûteux, tels que les huiles silicone, certains types d'esters, etc., sont réservés à des applications pour lesquelles leurs caractéristiques spécifiques peuvent justifier un prix plus élevé.

Au plan mondial, l'estimation du marché des huiles minérales isolantes est, en 1985, de 500.000 tonnes, dont plus de 200.000 tonnes pour les Etats Unis et, de l'ordre de 100.000 tonnes pour les pays de l'Est.

VII.3 Les huiles minérales isolantes

Ces liquides appartiennent à la classe des huiles lubrifiantes dont ils ne forment qu'un petit groupe parmi la vingtaine d'huiles industrielles répertoriées (huiles moteurs, huiles de compresseur, huiles de turbine, etc.). Les huiles minérales isolantes résultent de bases lubrifiantes choisies, provenant de distillats de pétroles sélectionnés soumis à un raffinage poussé. Ce sont des liquides dont les performances en service, depuis plus de quatre-vingt-dix ans, n'ont cessé de s'améliorer et sont encore susceptibles de progrès.

Mais pourquoi vouloir utiliser des huiles de meilleure qualité ?

Pour un début de réponse à cette question, il suffit de comparer les quantités relatives d'huile utilisées, par exemple, en 1980 avec les quantités utilisées dans le passé pour une puissance installée donnée (tableau 12). La nécessité d'un produit de meilleure qualité devient évidente.

Tableau 12 : Quantités d'huile utilisée à différentes périodes [40]

Année	1930	1960	1980
Litres d'huile/ kVA	Environ 3.50	1.00	0.25

La charge thermique plus élevée de l'huile isolante exige une meilleure stabilité à l'oxydation. La décision d'utiliser des huiles isolantes de meilleure qualité est également justifiée par les coûts et les conséquences en termes de fiabilité d'une défaillance de transformateur provoquée par une mauvaise isolation due, soit à l'apparition de boues, soit à la dégradation du papier.

L'espérance de vie d'un transformateur peut atteindre 40 ans aujourd'hui et la même durée peut également s'appliquer à une huile diélectrique de haute qualité. Il est intéressant de noter que si on opte pour une huile de qualité inférieure, les mauvaises performances de cette huile n'auront aucune conséquence visible avant un certain temps, de l'ordre d'une dizaine d'années, période après laquelle la garantie du transformateur aura expiré. Rien de plus facile que de comparer le coût induit pour la durée de vie écourtée d'un transformateur et/ou son arrêt au coût supplémentaire relativement faible d'une huile de qualité supérieure. Comme la durée de vie du papier dépend de la stabilité de l'huile (lorsque l'huile se détériore, la dégradation des fibres de cellulose s'accélère), il est évident qu'il est préférable d'utiliser une huile de bonne qualité dès le départ, plutôt que d'attendre la détérioration du papier, dommage qui est irréversible.

Une étude menée par des compagnies d'assurance [40] et des entreprises d'inspection américaines a révélé que :

- 10% de l'ensemble des pannes de transformateur sont dues à une détérioration des matériaux d'isolation,
- les pannes internes dues à une surcharge dans les enroulements haute tension étaient provoquées par des dépôts de matière (résidus).

VII.4 Raffinage des huiles minérales

Le raffinage du pétrole consiste à séparer et redistribuer ses différents groupes de molécules par des méthodes physiques (distillation atmosphérique, distillation sous vide, extraction aux solvants, cristallisation, etc.) ou à les transformer par des méthodes chimiques (craquage et reformage catalytique, hydrocraquage, hydrogénation, etc.). Un raffinage complet comprend en principe une combinaison de ces deux méthodes de raffinage.

Le pétrole brut est la matière première, à partir de laquelle l'huile isolante est produite. La préparation d'une huile minérale dépend de la nature naphthénique ou paraffinique du brut employé.

VII.4.1 Quelques procédés de raffinage [41]**a. L'extraction sélective aux solvants**

L'extraction est l'une des plus anciennes méthodes d'élimination des molécules indésirables (molécules aromatiques et hétéroaromatiques) des distillats, et elle est toujours en usage. Au cours de cette opération, le distillat est mélangé à un solvant, par exemple SO₂ ou le furfural, etc.

Le mélange se sépare en deux phases : la phase raffinat et la phase « extrait » riche en molécules aromatiques et hétéroaromatiques. La quantité d'aromatiques dans le raffinat se situe entre 5 et 11%. L'extraction sélective ne modifie pas les molécules existantes, mais élimine celles non voulues.

b. Le déparaffinage

Cette opération concerne surtout les bases paraffiniques. Le raffinat est traité à la méthyléthylcétone puis refroidit. Les n-alcanes cristallisent alors en de longues aiguilles et la paraffine est retirée par filtration (figure 16). Après filtration, le solvant est éliminé de l'huile par distillation. Le déparaffinage ne permet pas d'atteindre, dans des conditions économiques, les points d'écoulement requis par les normes (-45°C), mais seulement des valeurs de l'ordre de -30°C , aussi a-t-on recours à des additifs améliorants ou abaisseurs du point d'écoulement.

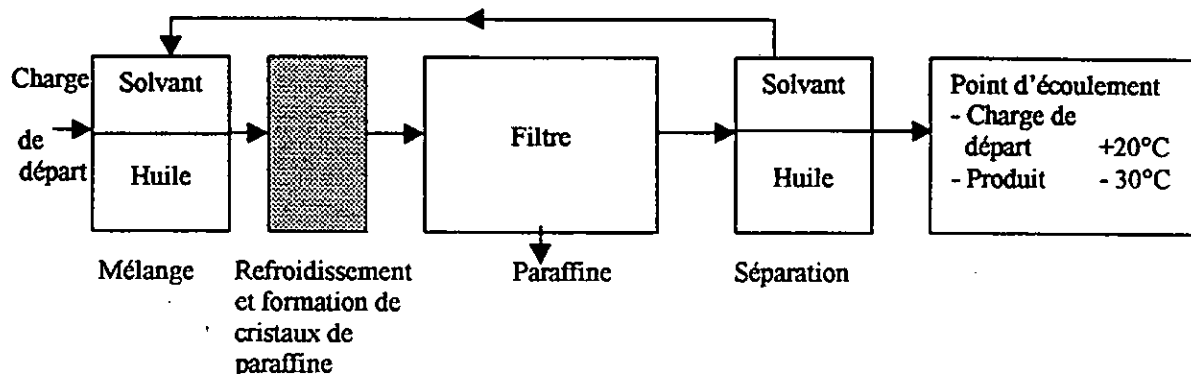


Figure 16 : Séparation des n-paraffines de l'huile à l'aide d'un solvant puis refroidissement du mélange et filtration de la paraffine

c. L'hydrogénation profonde

Les techniques, ci-dessus (extraction et déparaffinage), s'appuient sur des méthodes physiques, c'est à dire la séparation des molécules indésirables. Une technique plus moderne, l'hydrogénation, s'appuie sur la conversion chimique de ces molécules en molécules acceptables. Cette opération est réalisée à haute température (200 à 350°C), sous une pression élevée d'hydrogène (30 à 100 bars), en présence d'un catalyseur.

Au cours du procédé d'hydrogénation, les composés polaires, les molécules aromatiques et hétéroaromatiques sont adsorbés à la surface du catalyseur, où ils réagissent avec l'hydrogène « dissous » dans ce catalyseur.

A un faible niveau de sévérité, c'est à dire à basse pression, basse température et à vitesse de réaction élevée, seuls le soufre, l'oxygène et l'azote sont éliminés sous la forme de H_2S , H_2O et NH_3 .

Lorsque la sévérité augmente, les noyaux aromatiques sont ouverts et saturés ; l'ampleur de cette saturation dépend du degré de sévérité. L'ordre de la réaction dépend de la polarité ; autrement dit, les polyaromatiques sont réduits en premier pour ne laisser que les monoaromatiques dans l'huile.

Les fractions légères et autres dérivés produits au cours du processus d'hydrogénation sont éliminés de l'huile par la suite par rectification/distillation. Le H_2S produit par ce procédé est converti en soufre élément. Cette opération rend le procédé d'hydrogénation écologique. Il est

caractérisé par un rendement élevé et seule une petite quantité de déchets est produite. Son aspect négatif est son coût d'investissement élevé.

d. Le traitement à l'acide sulfurique concentré

C'est un procédé ancien, généralement abandonné pour des raisons économiques et de protection de l'environnement. Il s'effectue, à la suite d'une première étape d'extraction sélective, par une acidification, une neutralisation et un traitement à la terre adsorbante.

e. Finition et conditionnement

L'huile isolante, à chaque étape du raffinage, est débarrassée de toutes traces de solvants (par balayage à la vapeur d'eau ou par séchage sous vide) et de particules par filtration. Ces processus sont suivis de contrôles de viscosité, du point éclair et de la rigidité électrique. Dans le cas d'un hydrotraitement trop énergique, le raffineur peut avoir recours à l'addition d'une quantité de distillat de départ pour introduire des inhibiteurs naturels (inhibition de l'oxydation) éliminés.

Suivant les cas, l'addition d'améliorant du point d'écoulement (APE) ou d'autres additifs, en particulier antioxydants, se fait au stade de la finition. Des essais de conformité aux normes et aux cahiers des charges sont alors effectués.

Lorsqu'une huile isolante a été produite dans de bonnes conditions pour répondre à des spécifications précises, l'étape décisive suivante consiste à stocker et à livrer le produit sans que ses propriétés en soient affectées. Un certain nombre de propriétés capitales pour les performances de l'huile peuvent être affectées au cours du stockage et de la manutention. Les réservoirs de stockage utilisés pour les huiles isolantes ne se distinguent pas des citernes utilisées pour d'autres huiles ou produits chimiques.

En règle générale, le matériau employé est de l'acier doux ou de l'acier inoxydable. Les citernes, cuves et fûts en acier doux peuvent être enduits d'une peinture résistante à l'huile. La compatibilité avec l'huile diélectrique doit être contrôlée.

e.1 Les contaminants et mesures correctives possibles

- **L'eau** : L'eau est le contaminant le plus courant qui affecte les huiles isolantes au cours de leur manutention et stockage. Ce facteur est dû bien entendu à la présence d'eau dans pratiquement tous les environnements et au fait que l'eau est abondamment utilisée pour le nettoyage des véhicules de transport et des équipements de manutention. La teneur en eau de l'huile isolante affecte grandement ses propriétés d'isolation.

Il existe trois moyens principaux d'élimination de l'eau. Ces moyens ne comprennent pas le chauffage. L'eau libre en grande quantité doit être vidangée lorsqu'elle s'est accumulée au fond de la citerne ou du conteneur. L'eau dissoute peut être éliminée par de l'air sec ou de l'azote sec barbotant dans l'huile. Une température légèrement élevée accélère le processus de séchage en augmentant la solubilité de l'eau dans l'air ou l'azote. La dernière méthode est le dégazage. C'est une technique très courante. L'équipement peut être soit mobile soit fixe. La technique appliquée consiste à chauffer, à traiter sous vide et à filtrer l'huile au travers d'un filtre à particules. L'huile chauffée est mise sous vide, ce qui provoque une forte évaporation de l'eau. Cet équipement exige toutefois une quantité importante d'électricité pour fonctionner et il est assez cher à l'achat. Les équipements relativement peu onéreux et les coûts de fonctionnement faibles font du séchage à l'air la méthode la plus économique.

- **Les particules** : Les particules et l'eau abaissent la tension de claquage. Des particules sont également présentes dans l'environnement de l'huile lorsqu'elle est stockée, transportée ou transvasée dans un transformateur. Elles sont éliminées par une simple filtration.

Lors du chargement d'huiles isolantes destinées à la livraison au client, un filtre de cinq microns ou moins doit être utilisé.

- **La contamination chimique** : De petites quantités de contaminants chimiques peuvent pénétrer dans l'huile au cours du transport, de la manutention ou du remplissage du transformateur. Ces contaminants proviennent d'autres produits qui ont été manipulés avec les mêmes équipements. Leur nature varie mais ils partagent souvent des caractéristiques communes d'être fortement polaires et tensioactifs. Dans ces catégories, les produits les plus courants sont les huiles moteurs, les produits antirouille, les détergents, les huiles végétales et leurs dérivés.

Ces types de contaminants influent sur les valeurs du facteur de dissipation diélectrique et/ou de la tension interfaciale. Les propriétés de vieillissement peuvent également s'en trouver affectées.

Ces contaminants polaires peuvent être éliminés par un traitement sur terres activées.

Toutefois, même après un tel traitement, il n'y a aucune garantie que l'huile soit intacte et ramenée à son état d'origine. Des inhibiteurs naturels ou ajoutés à l'huile peuvent avoir été éliminés, alors que les particules non polaires de la contamination demeurent toujours dans l'huile et écourteront éventuellement la durée de vie du produit.

Après le traitement sur terres activées, l'huile doit toujours être testée; Sa stabilité à l'oxydation doit notamment être vérifiée.

CHAPITRE VIII : MAINTENANCE DES HUILES ISOLANTES EN SERVICE

VIII.1 Généralités

Le prix d'un transformateur est élevé, mais garantir les performances d'un transformateur grâce à son huile est peu coûteux en comparaison au coût d'une panne de transformateur et au coût d'une interruption dans l'alimentation électrique. Ce point est parfaitement vrai pour des transformateurs de puissance, mais, dans le cas de petits transformateurs de distribution, ce coût doit être justifié au cas par cas, par exemple à l'aide d'une étude par simulation.

VIII.1.1 Choix de l'huile

Pour assurer une longue durée de vie d'une huile isolante en service (c'est à dire en termes de coût / performances), l'étape la plus importante est la sélection d'une huile qui possède les propriétés requises pour l'équipement en question : différents équipements exigent des types d'huile différents. Ainsi, par exemple, un transformateur haute tension pour forte charge requiert une meilleure huile qu'un transformateur basse tension pour faible charge. En principe, le fabricant de l'équipement en question signale le type d'huile à utiliser, puisque l'huile doit être considérée comme un élément essentiel de l'équipement et non pas comme un additif quelconque versé dans le transformateur. C'est là l'approche moderne d'une démarche de qualité.

VIII.1.2 Diagnostic du transformateur

Une huile diélectrique contient des informations concernant l'état du transformateur. L'analyse de l'huile en service peut fournir des éléments de pré-alerte concernant la dégradation du papier, les points chauds, les défauts électriques et les problèmes portant sur des pièces mobiles telles que les pompes. Pour éviter des problèmes plus sérieux, ces données peuvent être utilisées comme guide de mesures correctives à apporter au transformateur.

VIII.2 Echantillonnage

Pour s'assurer qu'un échantillon est représentatif de l'huile contenue dans l'équipement à tester, des procédures rigoureuses doivent être suivies au moment du prélèvement de l'échantillon. Dans le cas contraire, les résultats de l'analyse peuvent conduire à des conclusions erronées concernant l'état de l'équipement et entraîner des pertes de temps et d'argent en transport et en analyse des échantillons.

Les conditions détaillées des prélèvements d'échantillons sont décrites dans la norme CEI 475. Certains points, en particulier, doivent être pris en considération ; Il faut :

- s'assurer que le prélèvement est effectué par une personne expérimentée, c'est à dire une personne qui connaît la sensibilité des huiles isolantes et qui veillera à n'utiliser que des équipements propres, secs et appropriés,
- débiter l'analyse en vidangeant un volume suffisant d'huile de la conduite d'échantillonnage,
- veiller à la propreté,
- conserver l'échantillon à l'abri de la lumière. Les huiles minérales sont généralement très sensibles aux rayons ultraviolets et peuvent se dégrader si elles sont exposées à la

lumière. Cette dégradation se manifeste en premier lieu par une réduction de la tension interfaciale.

VIII.3 Remplissage d'un transformateur avec de l'huile neuve

Lorsqu'une huile neuve est introduite dans le transformateur, une partie de ses propriétés est dégradée, tels que le facteur de dissipation diélectrique et la tension interfaciale. Ces paramètres sont très sensibles aux contaminants provenant du transformateur ou à ceux qui peuvent y être introduits pendant la manutention et le remplissage.

Les limites recommandées par la norme CEI 422 pour les valeurs de consigne des huiles diélectriques minérales neuves introduites dans des transformateurs de puissance neufs sont indiquées dans le tableau 13, ci-dessous.

Tableau 13 : Limites recommandées par la norme CEI 422

Transformateurs Tension Nominale	< 72.5 kV	72.5 – 170 kV	>170kV	Prescriptions CEI 296 pour les huiles neuves
Couleur	maxi 2	maxi 2	maxi 2	
Teneur en eau (mg/kg)	/	Maxi 15	maxi 10	maxi 30 pour le vrac
Tension interfaciale (mN/m)	mini 35	Mini 35	mini 35	44 pour les huiles neuves comme valeur type
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C	maxi 0.015	Maxi 0.015	maxi 0.010	maxi 0.005
Résistivité à 90°C (GΩm)	mini 60	Mini 60	mini 60	/
Tension de claquage (kV)	mini 40	Mini 50	mini 60	mini 30/ maxi 50 après traitement

Ce tableau est extrait de la norme CEI 422, mais il est possible que certains constructeurs de transformateurs aient des exigences plus strictes en matière de teneur en eau et de tension de claquage. Pour des transformateurs dépassant les 170kV, un maximum de 5 ppm d'eau seulement est imposé par certains fabricants/utilisateurs. Les huiles répondent difficilement aux exigences indiquées dans ce tableau si elles n'ont pas été dégazées. Il est important de s'assurer que l'unité de dégazage est propre et non contaminée par des huiles usagées. Il est également nécessaire de s'assurer que l'unité n'a pas été en contact avec des huiles contaminées par des polychlorobiphényles (PCB). Nous savons en outre que les huiles de silicone manipulées par le même système peuvent contaminer des huiles minérales et provoquer un moussage excessif.

VIII.4 Fréquence des tests portant sur les huiles

Il est très difficile de donner une recommandation générale concernant la fréquence des tests à effectuer sur une huile isolante en service et sur le niveau de dégradation admissible. Cette appréciation doit s'effectuer au cas par cas en fonction des circonstances. Ainsi par exemple, les exploitants de grands transformateurs de puissance vont très certainement vérifier leurs transformateurs de façon régulière, alors que les exploitants de petits transformateurs de distribution auront tendance à accepter un risque plus élevé. Toutefois, l'évaluation de ce risque doit s'appuyer non seulement sur la taille du transformateur mais surtout sur les conséquences

d'une défaillance. Une simulation doit être réalisée pour évaluer les coûts et les autres conséquences d'une panne.

Dans une analyse des risques de défaillances, la tendance que présentent les résultats doit être prise en compte : en particulier, un accroissement de la tangente delta en fonction du temps, de la teneur en métaux en fonction du temps, etc.

Dans la norme CEI 422, les équipements sont subdivisés en huit classes distinctes, avec des recommandations différentes à propos de la fréquence des opérations de suivi. Dans le tableau 14, ci-dessous, deux de ces types d'équipements, seulement, ont été retenus : un transformateur de puissance de catégorie O à forte charge avec une tension dépassant les 420 kV et un transformateur de catégorie C à plus faible charge pouvant atteindre 72.5 kV.

Tableau 14 : Fréquence des tests portant sur les huiles

Caractéristiques selon les normes CEI	Fréquence	Seuils d'intervention recommandés	Action
Aspect, sédiments et dépôts	N'est pas un test de routine. A effectuer en combinaison avec d'autres tests	Sédiments ou dépôts libres	Régénérer l'huile ou la remplacer par une huile neuve
Tension de claquage	Après remplissage, ou régénération avant mise sous tension. Puis, pour la catégorie O, tous les deux ans et Pour la catégorie C : tous les six ans.	Cat. O : 50 kV Cat. C : 30 kV	Régénérer ou, si plus économique, remplacer l'huile.
Teneur en eau	Catégorie O : après remplissage ou re-remplissage. Puis après 3 et 12 mois et au-delà en fonction de l'analyse des gaz dissous. Catégorie C : pas d'analyse de routine.	Cat. O : 20 mg/kg Cat. C : eau libre à température ambiante	Vérifier la raison et envisager une régénération. S'il y a présence d'eau libre, vidanger avant de lancer la régénération.
Indice de neutralisation	Tous les six ans	max. 0.5 mg KOH/g	Remplacer ou régénérer.
Facteur de dissipation à 90°C	Catégorie O : après 12 mois puis tous les six ans. Catégorie C : ce n'est pas un test de routine	Cat. O : max. $0.2 \cdot 10^{-2}$ Cat. C : max. $1.0 \cdot 10^{-3}$	Vérifier avec les instructions du fabricant.
Tension interfaciale	Tous les six ans	min. 15mN/m	Etudier la question.

En plus de ces tests, le point éclair peut être mesuré sachant que sa diminution par rapport à sa valeur initiale ne doit pas dépasser les 15 °C. Le point éclair doit être contrôlé si une odeur inhabituelle est perçue. Cet élément peut révéler que l'huile a été soumise à des arcs électriques de haute énergie ce qui a provoqué son craquage.

La teneur en métaux de l'huile, sous la forme de particules, peut être mesurée pour évaluer si des anomalies mécaniques existent dans le transformateur, par exemple des parties mobiles présentant des problèmes d'usure.

VIII.5 Autres analyses à effectuer pour évaluer l'état d'un transformateur [42]

VIII.5.1 Analyse des gaz présents dans l'huile et de la teneur en furfuraldéhyde

Ces tests sont effectués pour évaluer l'état physique du transformateur en fonction de facteurs tels que production d'arcs électriques, points chauds et détérioration du papier.

L'analyse des gaz dissous dans l'huile et son interprétation est décrite dans les normes CEI 567 et CEI 599.

Des gaz se forment dans les transformateurs remplis d'huile du fait d'un vieillissement normal mais également, dans une plus large mesure, du fait de défaillances. Les raisons de ces défaillances peuvent être déduites des types de gaz formés. Les constructeurs et les services d'électricité ont acquis leurs propres connaissances concernant leur évaluation. La norme CEI 567 a été révisée en 1992 et présente ainsi des procédures plus efficaces.

Les gaz suivants doivent être analysés. Il s'agit de : l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Les quantités et proportions de ces gaz sont utilisées pour détecter des défaillances possibles. Le tableau 15, ci-dessous, présente quelques exemples d'interprétations.

Tableau 15 : Quelques exemples d'interprétation de présence de gaz dissous

Azote + 5% ou moins d'oxygène	Etat d'exploitation normal d'un transformateur scellé
Azote + plus de 5 % d'oxygène	Vérifier l'étanchéité des transformateurs scellés
Azote, dioxyde de carbone, monoxyde de carbone	Le transformateur est en surcharge, ce qui provoque une décomposition de la cellulose. Vérifier les conditions d'exploitation.
Azote et hydrogène	Electrolyse de l'eau ou corrosion
Azote, hydrogène, méthane avec une petite quantité d'éthane et d'éthylène	Etincelles ou d'autres défauts mineurs provoquant la décomposition de l'huile.
Azote avec une teneur élevée en hydrogène et autres hydrocarbures dont l'acétylène	Arcs électriques à haute énergie provoquant une détérioration rapide de l'huile.

Les niveaux de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone indiqués par l'analyse des gaz dissous dans l'huile donnent une indication du niveau de détérioration du papier. Mais un signal d'avertissement plus précis et plus précoce concernant l'état du papier est fourni par la mesure de la teneur en furfuraldéhyde de l'huile. Cette mesure est effectuée selon la norme CEI 1198 (1993). Selon cette dernière, le niveau de détection des furfuraldéhydes est volontairement bas afin de fournir un signal d'avertissement plus précoce que l'analyse des gaz dans l'huile.

VIII.5.2 Polychlorobiphényles (PCB)

Les huiles minérales neuves produites à partir du pétrole brut, ne contiennent aucun PCB. Les PCB proviennent de liquides isolants synthétiques et étaient utilisés à l'origine pour leurs excellentes propriétés électriques et leur faible inflammabilité. Lorsque leur impact négatif sur l'environnement a été découvert, leur usage a été interdit dans de nombreux pays. Il existe toujours un risque d'introduction de PCB dans des huiles isolantes neuves par mélange avec des huiles régénérées, ou à la suite d'une contamination par des huiles usagées. C'est pourquoi la teneur en PCB doit être mesurée dans tout mélange d'huiles usagées et neuves. Il peut également s'avérer nécessaire de mesurer la teneur en PCB d'huiles mises au rebut. Dans de nombreux pays, les huiles contenant des PCB sont classées déchets dangereux et exigent des méthodes spéciales d'évacuation.

~~PARTIE EXPERIMENTALE~~

INTRODUCTION GENERALE

La prise de conscience mondiale dans le domaine de l'écologie, illustrée par la conférence de RIO en 1992, a incité de nombreux pays à mettre en place une politique de traitement des déchets.

Protéger l'environnement, lutter contre le gaspillage de l'énergie et exploiter des ressources inemployées, tel est le triple objectif de la récupération des déchets.

Les huiles usagées constituent une catégorie importante de matériaux récupérables. Pourquoi et comment les récupérer davantage ? C'est dans cette optique que nous avons entamé l'étude des huiles minérales lubrifiantes type moteur et des huiles minérales isolantes dites «diélectriques».

En entreprenant ce travail, nous avons voulu contribuer, en premier lieu, à la connaissance des huiles neuve et usagée utilisées, en évaluant notamment leurs compositions chimiques, leurs propriétés physico-chimiques et leurs tenues aux hautes températures. Ensuite, dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de ces échantillons, nous nous sommes intéressés aux aspects technologiques des procédés de régénération en l'occurrence, le procédé Acide-Terre et la Percolation à travers un lit fixe de bentonite algérienne prise sous deux états différents, non activé et activé (ce dernier procédé a été appliqué aux huiles moteurs uniquement). Concernant ces deux modes de purification, nous avons effectué une approche des conditions optimales de fonctionnement d'une installation à l'échelle laboratoire, en prenant en considération des paramètres liés aussi bien au procédé qu'aux particularités de l'adsorbant et de l'huile usagée. Cette étude nous a permis de nous clarifier les idées concernant la conception et la réalisation un appareil semi-pilote de régénération.

Nos travaux ont été effectués sur des échantillons d'huile lubrifiante type moteur catégorie SAE 20W50 et sur des échantillons d'huiles dites «claires» provenant de transformateurs (BORAK 22).

L'huile usagée moteur à essence provient de vidanges effectuées entre 100 et 7000 km par pas de 150 km pour les premiers 1500 km puis à des kilométrages s'échelonnant comme suit : 3000 - 5000 et 7000km. L'huile minérale isolante usagée provient du département contrôle et mesure du Hamma SONELGAZ.

CHAPITRE IX : CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES DEUX HUILES

IX.1 Caractéristiques physico-chimiques communes

Pour mettre en évidence les causes de l'altérabilité de l'huile en service et ses répercussions sur les performances de l'enveloppe dans laquelle elle circule, nous avons procédé à la détermination de diverses propriétés physico-chimiques des huiles neuves et usagées.

IX.1.1 La viscosité : C'est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent les unes contre les autres. La viscosité cinématique est le rapport de la viscosité absolue η en centipoises et de la masse volumique ρ mesurée à la même température. L'unité utilisée est le Stokes ou le centiStokes [43]. C'est un critère particulièrement important pour définir le type d'écoulement. Pour la détermination de la viscosité, au niveau du laboratoire, on utilise des viscosimètres. La méthode consiste à mesurer le temps d'écoulement d'une quantité de produit, soit à travers un tube capillaire, soit à travers un orifice calibré. Compte tenu des caractéristiques du viscosimètre, nous disposons d'une relation entre le temps d'écoulement et la valeur de la viscosité :

$$v = C t$$

avec : C, la constante du viscosimètre utilisé,
t, le temps d'écoulement observé en secondes.

IX.1.2 L'indice de viscosité (Viscosity Index :VI): Il caractérise dans une échelle conventionnelle, la variation de la viscosité en fonction de la température. Il est défini par la formule de Dean et Davis, ci-dessous :

$$V.I. = \frac{(L-U)100}{(L-H)}$$

L et H sont deux huiles étalons.

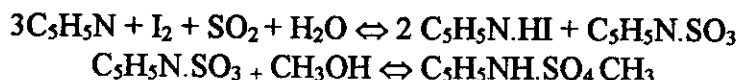
- *Famille d'huile de Pennsylvanie (H) :* C'est un type d'huile nettement paraffinique, à faible variation de la viscosité avec la température et affectée conventionnellement d'un indice de viscosité de 100,
- *Famille d'huile du Gulf Coast (L) :* Elle est de nature naphthénique. Elle présente une variation rapide de la viscosité avec la température. Elle est affectée conventionnellement d'un indice de viscosité égal à 0.

Dans la formule donnant l'indice de viscosité V.I. :

- « L » représente la viscosité cinématique, en cSt (centistokes), à 40°C, d'un produit pétrolier d'indice de viscosité zéro et ayant la même viscosité cinématique, à 100°C, que le produit pétrolier dont l'indice de viscosité est à calculer.
- « H » représente la viscosité cinématique, en cSt (centistokes), à 40°C, d'un produit pétrolier d'indice de viscosité cent et ayant la même viscosité cinématique, à 100°C, que le produit pétrolier dont l'indice de viscosité est à calculer.
- « U » est la viscosité cinématique, en cSt, à 40°C du produit pétrolier dont l'indice de viscosité est à calculer.

Les valeurs de L et H sont tabulées.

IX.1.3 La teneur en eau : Plusieurs méthodes existent pour déterminer la teneur en eau d'une huile. Nous pouvons citer les méthodes au papier Watesmo, à la poudre hydrokit et la méthode Karl-Fischer que nous avons utilisée, dans le cas de l'huile isolante (CEI 1982). Cette dernière permet de doser des traces d'eau de l'ordre de quelques ppm. La méthode est fondée sur la réaction de l'eau avec une solution d'iode et de dioxyde de soufre dans un mélange de méthanol et de pyridine (réactif de Karl Fischer). Les réactions chimiques sont complexes et peuvent s'écrire de la manière suivante :



La mesure est effectuée par injection, à l'aide d'une seringue, d'une certaine quantité d'huile dans un système contenant le produit de « Karl.Fischer » qui est maintenu en agitation électromagnétique. Ce système est relié à l'appareil électronique «Hydromat-2 » qui affiche directement la valeur souhaitée.

IX.1.4 La densité : Dans le cas des liquides, elle représente le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard. La densité légale se mesure à $T=20^\circ\text{C}$ et a pour symbole d_4^{20} . La détermination expérimentale de la densité des échantillons d'huile en notre possession s'est faite à l'aide d'un densimètre électronique.

IX.1.5 L'indice d'acide : C'est l'indice de neutralisation qui s'exprime [4] en nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser tous les constituants acides, minéraux ou organiques, présents dans 1 g d'huile. Pour les huiles détergentes, on peut ajouter à ces deux types d'acidité, la sensibilité de certains additifs contenant des métaux, par exemple du zinc, à KOH. L'évolution de ce paramètre est intéressante car elle permet de suivre l'altération de l'huile.

La méthode par neutralisation avec une solution décimolaire de KOH de 10 g d'huile en milieu alcool plus toluène permet d'accéder à cet indice d'acide symbolisé par les deux lettres IA. Ce paramètre s'exprime par la formule ci-dessous :

$$\text{IA} = \frac{0.1 \cdot M_1 \cdot V}{M}$$

avec : 0.1, la normalité de la solution de KOH en eq/l,

M_1 , la masse molaire de KOH (g/mole),

M , la masse d'huile utilisée (g),

V , le volume de KOH nécessaire à la neutralisation du mélange huile-solvant (ml).

IX.1.6 L'indice de réfraction : Les ingénieurs du raffinage du pétrole utilisent souvent les propriétés optiques en vue d'une caractérisation rapide de leur composition ou pour contrôler la qualité des produits fabriqués [44]. Ces paramètres sont spécifiés dans les normes relatives aux produits pétroliers, nous les trouvons aussi dans les Hand-Book [8, 43, 45, 46].

L'indice de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre, le plus utilisé étant le Réfractomètre d'Abbe.

IX.1.7 Le point d'éclair et le point de feu: Le point d'éclair caractérise la teneur en produits volatils. L'essai de détermination du point d'éclair consiste à chauffer, dans un creuset ouvert ou fermé, à vitesse déterminée, l'huile jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'éléments volatils passe en phase vapeur et peut être enflammée par une petite flamme placée au bord du creuset. Dès que l'explosion se produit avec l'éclair (flash), on note cette température qui correspond au point éclair ou flash point. Si on continue à chauffer, la flamme devient stable ; c'est le point d'inflammabilité ou fire point.

IX.1.8 Le point d'écoulement: Le point d'écoulement d'une huile est la température la plus basse à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation dans des conditions opératoires normalisées. Si on poursuit encore le refroidissement, au delà de ce point, on assistera à l'apparition d'un voile laiteux dû à la formation de microcristaux. La température notée correspond au point de trouble.

IX.1.9 Le point d'aniline : Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestant par l'apparition d'un trouble net. Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité du produit. Il entre dans les formules de détermination des différentes propriétés de la fraction pétrolière. Un point d'aniline élevé dénote d'une nature paraffinique et d'un faible pouvoir solvant. Un très bas point d'aniline caractérise une tendance aromatique et un pouvoir solvant élevé. Les naphthéniques accusent, quant à eux, des points d'aniline inférieurs à ceux des paraffines et par la même, ont un pouvoir solvant relativement élevé.

La mesure du point d'aniline régie par la norme américaine ASTM D611-64 consiste à introduire deux volumes de 10 cm³ d'aniline et de produit dans un tube que l'on agite mécaniquement. Le mélange est ensuite chauffé jusqu'à l'obtention d'une seule phase, puis refroidi à une vitesse définie jusqu'à l'apparition d'un trouble net. A ce moment précis, la température est notée.

IX.1.10 La couleur et l'aspect [47, 48] : La couleur et l'aspect fournissent rapidement des informations utiles qui peuvent être obtenues sur site. Une personne expérimentée peut remarquer immédiatement un phénomène anormal. Si, on y ajoute l'odeur, de nombreuses informations peuvent être rassemblées. Une couleur sombre peut indiquer que l'huile a commencé à se dégrader. Cet élément est, également, le premier indice de formation de boues. L'aspect d'une huile peut indiquer la présence d'eau libre et d'impuretés telles que les fibres ou particules de cellulose (cas des huiles minérales isolantes, par exemple).

Une mauvaise odeur peut révéler des amorçages d'arcs électriques (huile isolante) qui provoquent le craquage de l'huile. La consignation systématique de ces observations est, néanmoins, nécessaire pour assurer la continuité en cas de changement de personnel.

La colorimétrie permet d'accéder à cette valeur par la mesure du taux de transmission (T) ou du coefficient d'absorption lumineuse (D). La relation entre T et D s'exprime par :

$$D = - \log T \quad (T \text{ s'exprimant en } \%)$$

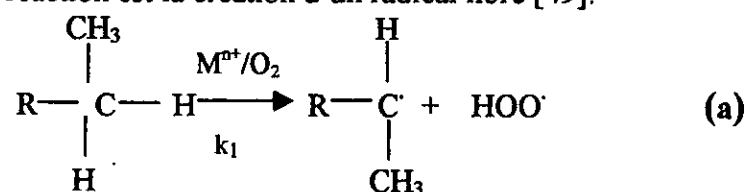
IX.1.11 Le résidu de carbone Conradson : Il s'agit de déterminer la quantité de résidu résultant de la pyrolyse d'un produit pétrolier dans des conditions normalisées. Le résidu de carbone Conradson donne une indication sur la tendance des huiles à former des dépôts

charbonneux. Il est principalement constitué de cendres d'additifs organo-sels et de matières minérales provenant des poussières de l'air. La méthode de détermination du résidu de carbone Conradson consiste à chauffer le produit dans un creuset pour l'évaporer puis, à enflammer les vapeurs. Lorsque la combustion cesse, on calcine le résidu en le portant au rouge. Le résidu obtenu est constitué principalement par du carbone sous forme de coke.

IX.1.12 Stabilité à l'oxydation : On désigne par oxydation un ensemble de réactions complexes et lentes au cours desquelles les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène dissous. Il se produit tout d'abord des produits de réaction solubles (composés carbonylés, composés carboxylés) puis, par polymérisation, des dépôts insolubles ou boues d'oxydation. La vitesse des réactions d'oxydation croît avec la température et la concentration en oxygène ; on admet qu'elle double pour une augmentation de 8 à 10°C dans les conditions d'emploi, à partir de 60°C. Les réactions d'oxydation sont catalysées par certains métaux (cuivre, fer), lorsqu'ils sont solubilisés et par des composés corrosifs de l'huile tels que les mercaptans.

Que se passe-t-il lorsqu'une huile commence à s'oxyder ?

La première réaction est la création d'un radical libre [49].

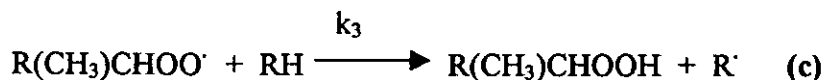


Cette réaction est déclenchée par la chaleur, les rayons U.V et également par des champs électriques élevés. M^{n+} est un métal de transition de type Co, Fe, V, Cr, Cu ou Mn. La constante de vitesse k_1 est très faible, de l'ordre de 10^{-9} - 10^{-10} $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [50, 51, 52, 53].

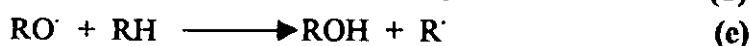
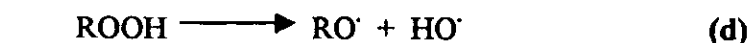
Cette étape est importante et elle se produit pour toutes les huiles. Si rien n'arrête la réaction, l'étape suivante est la création de peroxyde par l'intermédiaire des radicaux oxygénés (réactions b et c).



Cette réaction est extrêmement rapide ($k_2 = 10^7$ - 10^9 $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) et nécessite une faible énergie d'activation.



L'hydroperoxyde formé n'est pas stable et la réaction suivante peut être la création de deux nouveaux radicaux libres (réaction d) qui peuvent poursuivre l'oxydation (réaction e).



Il existe deux types d'antioxydants : les destructeurs de radicaux et les destructeurs de peroxydes. Les destructeurs de radicaux stabilisent les radicaux libres en donnant un atome

d'hydrogène lors de la réaction (a). Les phénols et les amines en sont des types bien connus. Quant aux destructeurs de peroxydes, ils empêchent la formation de nouveaux radicaux libres en décomposant le peroxyde en composés plus stables.

La figure 17 représente le comportement de différentes huiles au cours de l'oxydation.

La courbe A correspond à une huile blanche ou sur-raffinée. Dans cette huile, il n'existe rien qui puisse empêcher l'oxydation. Dans ce type d'huile, on y décèle une forte teneur en acide et en boues jaunes comme produits d'oxydation. Elle présente également une viscosité plus élevée.

La courbe B correspond à une huile qui contient des inhibiteurs naturels. Au début de l'oxydation, les additifs naturels anti-péroxydes empêchent la création de radicaux libres à partir de peroxydes. Après un certain temps, différentes molécules anti-radicaux sont produites, par exemple des composés polycycliques aromatiques, dont les produits d'oxydation sont des phénols hautement réactifs.

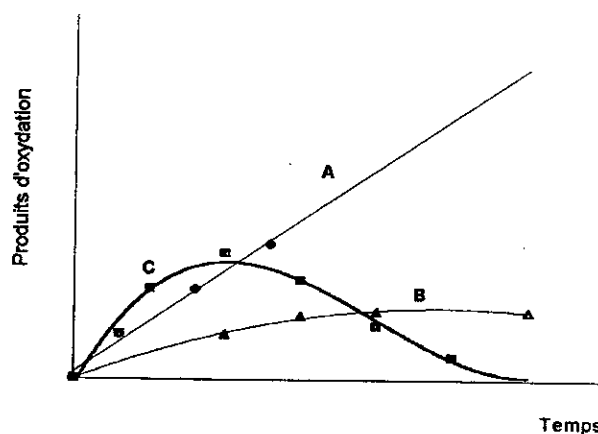


Figure 17: Processus d'oxydation de différentes huiles

La courbe C illustre la production de peroxydes dans une huile non inhibée. Ces peroxydes forment également des complexes avec des ions métalliques.

IX.2 Caractéristiques spécifiques de l'huile minérale isolante : les caractéristiques électriques

IX.2.1 Spécifications

Les conditions à remplir par une huile isolante sont répertoriées dans différentes spécifications et normes nationales et internationales. Toutefois, ces normes ne mentionnent que les conditions minimales requises pour les huiles isolantes, et d'ailleurs de nombreux

constructeurs de transformateurs et compagnies d'électricité ont défini leurs propres cahiers des charges, plus stricts, basés sur leurs besoins particuliers. Les normes de base sont :

- CEI 296..... Norme Internationale,
- BS 148, ASTM D 3487, VDE 0370..... Spécifications Nationales.

Le tableau 16 ci-dessous met en relief les quelques conditions à remplir pour certaines spécifications.

Tableau 16 : Comparaison de quelques conditions à remplir pour certaines spécifications

Caractéristiques	CEI 296 (classe II)	ASTM D 3487	BS 148/84
Propriétés de dégagement gazeux ($\mu\text{l}/\text{mn}$)	/	≤ 30	≤ 5
Tension interfaciale (mN/m)	/	≥ 40	/
Tension de claquage à la livraison (kV)	≥ 30	/	≥ 30
Tension de claquage sur une huile traitée (kV)	≥ 50	≥ 70	
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C	0.005	0.003 ***	0.005

*** : mesure faite à 100°C.

Il faut noter que les teneurs en azote, en soufre ou en composés polycycliques aromatiques de l'huile ne sont pas répertoriées. Or, la présence de tels composants chimiques font que les huiles présentent des différences qui ne sont pas détectées par les mesures des caractéristiques usuelles, et qui influent sur la résistance aux chocs de foudre, sur les propriétés d'absorption des gaz, sur les paramètres de tendance à la charge électrostatique et sur la stabilité.

La liste des propriétés figurant dans le tableau 16 pourrait être enrichie par un certain nombre de propriétés complémentaires qui sont :

- la tenue aux chocs de foudre,
- la tendance à la charge électrostatique,
- la tendance au gassing,
- la structure aromatique,
- la structure polycyclique aromatique,
- les propriétés de solubilité.

Il faut ajouter que la compatibilité de différentes huiles est depuis longtemps un sujet de controverses. On peut néanmoins estimer avec certitude que les huiles qui répondent à la norme CEI 296 sont miscibles entre elles.

En résumé, nous pouvons dire que les différentes spécifications, nationales et internationales, classées par ordre hiérarchique sont :

- CEI 296..... Norme Internationale,
- BS, ASTM, VDE,..... Spécifications Nationales,
- ABB, GEC ALSTHOM, etc. Spécifications de constructeurs de transformateurs,

- RWE, EDF, etc.....Spécifications de producteurs d'électricité

IX.2.2 La tension de claquage

La tension de claquage en courant alternatif est une mesure importante de la capacité de l'huile à supporter une contrainte électrique. C'est une propriété très complexe et la valeur mesurée dépend de la teneur en eau (figure 18), de la teneur en particules, du type de particules et de la méthode de test utilisée.

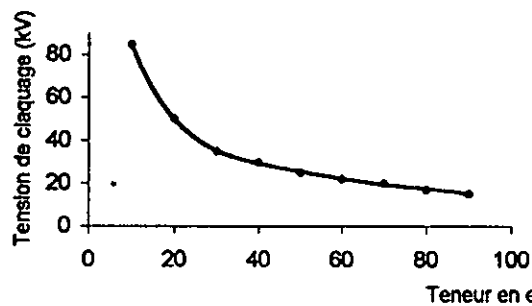


Figure 18: Variation de la tension de claquage avec la teneur en eau

La méthode normale de spécification de la tension de claquage est la norme CEI 156. Dans cette méthode, les électrodes sont sphériques ou hémisphériques et placées à une distance de 2.5 mm et la tension est augmentée de 2 kV/s jusqu'au claquage. Le résultat est calculé à partir de la moyenne de six essais. Même une huile faiblement raffinée peut présenter une tension de claquage élevée. Cette méthode ne nous apporte donc aucune information concernant le raffinage de l'huile. L'élimination de l'eau et des particules peut conférer à toute huile une tension de claquage de plus de 70kV. La spécification CEI indique plus de 30kV comme niveau minimum et si le résultat est inférieur à ce chiffre, un simple dégazage de l'huile suffit pour atteindre plus de 50 kV (valeur normale > 70kV).

La quantité de particules peut également provenir de la carbonisation des molécules d'huile qui a lieu lors de décharges électriques partielles.

IX.2.3 Le facteur de dissipation diélectrique

Un diélectrique soumis à une tension continue ou alternative est le siège de pertes électriques. Ces dernières se traduisent par un échauffement plus ou moins important du liquide. La cause principale de ces pertes est de toute évidence la présence de courant de fuite qui traverse le liquide sous l'action d'un champ électrique.

C'est un paramètre caractéristique du conditionnement du liquide ou de son altération en service. C'est un facteur qui dépend de la tension appliquée puisqu'il intègre tous les phénomènes de transport de charges. La valeur de $\text{tg } \delta$ doit être considérée par l'ingénieur comme un élément très significatif de la qualité électrique des liquides employés. La mesure de $\text{tg } \delta$ est effectuée, suivant la norme CEI 247, à l'aide d'un pont de Schering et d'une cellule gardée à fréquence industrielle et à 90°C.

Ce paramètre figure toujours dans les spécifications d'huiles isolantes. L'angle de perte dépend de la quantité d'ions présents dans l'huile. Un degré normal de raffinage donne toujours une valeur faible pour ce paramètre, mais il est très sensible aux contaminants, par exemple les huiles moteurs. L'effet des molécules de ce type est si important que quelques ppm suffisent à décaler cette caractéristique.

L'eau elle-même n'affecte pas cette propriété, mais peut participer à la formation de complexes stables avec des produits d'oxydation, ou avec d'autres impuretés, pour donner des valeurs de tg delta élevées.

Lorsqu'une huile commence à se dégrader, on peut noter une augmentation de tg delta au début du processus d'oxydation, suivie, après un certain temps, d'une diminution. Il est probable que des peroxydes se forment avec des complexes métalliques, comme première étape de l'oxydation. Ces complexes présentent une forte polarité et une teneur en ions élevée, ce qui provoque un accroissement des pertes diélectriques. Ces peroxydes sont ensuite décomposés en nouveaux radicaux, formant ainsi des produits d'oxydation avec une tg delta plus faible. Après le stade de décomposition initial, des produits d'oxydation, tels que des acides ou esters, se forment et causent un nouvel accroissement de tg delta.

La valeur normale pour une huile neuve sortant d'usine est < 0.001 à 90°C (50 à 60 Hz).

IX.2.4 La tension interfaciale (tension superficielle)

Pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité δS , il est nécessaire pour vaincre les forces de cohésion entre les molécules, de fournir une énergie δGS . La grandeur qui caractérise une surface sera le travail à fournir pour augmenter sa surface libre d'une unité de surface. Cette grandeur est appelée tension superficielle. Elle s'exprime en dyne/cm. Ce paramètre est une fonction de la température. La tension superficielle décroît avec l'élévation de la température.

La tension interfaciale dépend des groupes polaires contenus dans les huiles, alors que la tangente delta donne une indication de la teneur en contaminants ionisables. Le tableau 17 met en évidence quelques exemples de résultats d'analyse.

Tableau 17 : quelques exemples de résultats d'analyse

	Tg delta (90°C)	Tension interfaciale (mN/m)	Teneur en eau (ppm)
Huile exposée à la lumière et stockée dans des flacons en verre non teinté	0.0031	36	50
Huile stockée dans des flacons en aluminium.	0.0010	44	18

Ce tableau nous révèle trois choses :

- les huiles sont sensibles à la lumière,
- la tension interfaciale est plus sensible à la présence des produits d'oxydation,

- la tg delta et la teneur en eau sont plus élevées dans les huiles au début du processus d'oxydation.

IX.2.5 La tendance au gassing

Un certain dégagement gazeux (gassing) se produit toujours dans une huile diélectrique lorsqu'elle est exposée à des décharges partielles. Ce phénomène est dû au fait que certaines molécules atteignent un niveau énergétique supérieur et que des « fragments » se détachent de ces molécules. Ces « fragments » observés dans les huiles sont H₂ et CH₄.

Si un gaz est produit en grande quantité et se trouve piégé dans le transformateur en raison de sa conception, les bulles ainsi formées constituent un danger parce qu'elles peuvent provoquer un claquage électrique. En effet, le pouvoir isolant du gaz est bien moindre, comparé à celui de l'huile.

Dans les transformateurs modernes, ces problèmes devraient en principe être résolus grâce à leur conception qui permet de limiter les décharges partielles, d'une part, et d'avoir une bonne circulation de l'huile, d'autre part.

IX.2.6 Tenues aux chocs de foudre

La tenue aux chocs de foudre est une propriété qui n'est pas décrite habituellement dans les spécifications. Le phénomène de claquage sous courant continu et avec un saut de tension brutal, est très différent du claquage sous courant alternatif. Il est conçu pour simuler un coup de foudre frappant un transformateur pendant un orage.

IX.2.7 Influence des PAC sur le gassing et sur la tenue aux chocs de foudre

Les molécules aromatiques ont une influence sur les propriétés de gassing et sur la tenue aux chocs de foudre. Pour l'absorption de gaz, une forte teneur en aromatiques est une qualité souhaitable. Les aromatiques réagissent dans un transformateur de la même façon que pour le processus d'hydrogénation, absorbant l'hydrogène en saturant les structures aromatiques. Les huiles à forte teneur en aromatique, en particulier celles contenant un fort taux de PAC, présentent des valeurs faibles. Le tableau 18, ci-dessous, met en relief l'impact des PAC sur la tenue aux chocs et la tendance au gassing de certaines huiles naphthéniques ayant subi différents degrés de raffinage.

Tableau 18 : Tenue aux chocs de foudre et tendance au gassing de différentes huiles naphthéniques

Huiles testées : Polyaromatiques (%p) Méthode HPLC	Teneur en aromatique (%) CEI 590	Tenue aux chocs de foudre (kV) ASTM D 3300	Tendance au gassing (µl/mn) ASTM D 2300
0.01	5	> 300	+ 32.9
0.02	7	282	+26.2
0.07	10	220	+16.3
0.30	10	196	+11.3
0.75	10	148	+4.5

On constate que les molécules aromatiques ont un effet positif sur l'absorption des gaz. Cependant, lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique, ces molécules aromatiques

exercent un effet négatif sur des propriétés électriques telles que la tenue aux chocs de foudre et la tendance à la charge électrostatique.

IX.3 Hygiène et sécurité

Le Centre International de Recherche sur le Cancer, entité de l'Organisation Mondiale de la Santé, a démontré que les huiles faiblement raffinées étaient cancérigènes. Cette découverte est fondée sur des études épidémiologiques effectuées dans le passé, par exemple dans l'industrie textile, où on avait l'habitude d'utiliser des huiles faiblement raffinées. Ces dernières doivent être étiquetées conformément à la réglementation en vigueur dans chaque pays. Pour les huiles très raffinées, il n'existe aucune étude épidémiologique prouvant un risque de cancer.

Le point important est de parvenir à distinguer une huile faiblement raffinée cancérigène d'une huile hautement raffinée non cancérigène. Les éléments suivants permettent d'apporter un début de réponse à cette question :

- **Test in vivo** : Ce test consiste en un badigeonnage de la peau d'animaux de laboratoire,
- **Test in vitro** : Ce test connu sous le nom «Ames Test» est la méthode la plus courante pour la prédiction du pouvoir cancérigène de produits pétroliers. Il a recours à des micro-organismes,
- **Méthodes analytiques** : Les molécules responsables du cancer sont principalement les aromatiques de 3 à 7 noyaux présentes dans l'huile. Des méthodes analytiques ont été développées pour mesurer la teneur en PAC de l'huile, en particulier les méthodes IP 346, GCMS et HPLC. La seule méthode qui ait fait la preuve de sa corrélation avec le test de badigeonnage de la peau est la méthode IP 346. De ce fait, l'Union Européenne a décidé d'appliquer cette méthode. Depuis 1994, les huiles ayant des teneurs en PAC inférieures à 3% ne sont pas considérées comme cancérigènes.

Les huiles raffinées avec des technologies anciennes et les huiles ayant été soumises à des décharges, peuvent présenter une forte teneur en composés polycycliques aromatiques. Ce type d'huile doit alors être manipulé avec un soin particulier.

CHAPITRE X : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'HUILE USAGEE ISOLANTE ET REGENERATION

L'analyse de l'huile usagée est comparable avec un examen de sang chez l'être humain. En effet, tout comme le sang, l'huile contient un certain nombre d'informations sur l'enveloppe dans laquelle elle circule [54].

La connaissance donc d'une huile usagée comprend l'ensemble des données faisant référence à son origine, à sa composition chimique, à ses propriétés physico-chimiques et à son utilisation.

X.1 Nature et origine des échantillons

Les échantillons d'huile minérale proviennent de l'unité contrôle et mesure de SONELGAZ, laboratoire du HAMMA. Cette unité reçoit et regroupe l'ensemble des échantillons d'huiles minérales isolantes provenant des différents transformateurs et centrales électriques du pays. L'huile minérale isolante neuve est un produit d'importation. L'huile usagée est de marque BORAK 22. La durée d'utilisation de cette dernière serait de 10 ans.

X.2 Caractérisation des échantillons

X.2.1 Caractéristiques principales de l'huile neuve et de l'huile en service

Il y a lieu de souligner que nous avons stocké tous nos échantillons d'huile (neuve, usagée, traitée) dans des flacons de verre teinté car nous avons remarqué que les huiles étaient sensibles à la lumière. La mesure, par exemple de tg delta de l'huile usagée stockée dans un flacon de verre non teinté est de 0.1005; elle est supérieure à celle affichée dans le tableau 19. La tension interfaciale, quant à elle, prend la valeur 35.

La détermination des caractéristiques physico-chimiques et électriques des échantillons d'huile isolante, faite sur la base d'essais normalisés, conduit au tableau 19, ci-après [55, 56, 57].

L'examen minutieux de ce tableau incite aux remarques suivantes :

- la viscosité

L'expérience est réalisée, conformément aux recommandations de la norme française [58] NFT60-100, à l'aide d'un appareil de marque ATPM 14760 BREVILLE. Le dispositif expérimental comprend :

- un bain thermostaté réglé à la température d'expérience,
- un thermomètre,
- un chronomètre et un viscosimètre. Ce dernier a été étalonné dans un laboratoire agréé qui remet un certificat donnant sa constante et son temps d'écoulement minimal. Le choix du calibre du viscosimètre dépend de la fluidité du liquide considéré.

La viscosité d'une huile est un paramètre important pour le refroidissement du transformateur. Plus la viscosité est faible, meilleur sera le refroidissement. C'est une caractéristique qui gouverne donc l'évacuation de la chaleur dans le transformateur.

L'huile usagée présente des valeurs de viscosité plus grandes que celles de l'huile neuve. Ces capacités de refroidissement seront, alors, moins performantes. L'utilisation d'une telle huile induira, donc, des températures de fonctionnement plus élevées et des pertes plus importantes. Ceci provoquera une détérioration rapide de l'huile et du papier.

La norme CEI 296 comprend actuellement trois classes de viscosité, I, II et III. Les huiles d'une viscosité d'environ 9-10 mm²/s sont celles principalement employées

Tableau 19 : Analyse physico-chimique et électrique des échantillons d'huile isolante

Caractéristiques	Huile Neuve	Huile Usagée	Méthodes normalisées utilisées	Normes Requises
Viscosité (cSt) à 25° C à 37.8 °C à 40°C à 50 °C à 100 °C	29.30 15.90 14.45 9.70 3.30	33.00 20.33 18.31 11.60 3.70	NF T60-100	≥ 11.0 CEI 296 BS148/84 ≥ 12.0 ASTM3487 pour T= 40°C
Indice de viscosité	93.9	77	NF T.60.136	/
Teneur en eau (ppm)	15.5	52.0	ASTM D 1744-64	≤35 ASTM D 3487
Densité d ₄ ²⁰	0.8550	0.8650	ASTM D 1298	≤0.895 CEI 296 BS 148/84
Indice d'acide (mgKOH/g)	0.018	0.210	ASTM D 974-64	≤0.03 CEI 296 ASTM D 3487 BS 148/84
Indice de réfraction n _d ²⁰	1.472	1.476	ASTM D 1218-61	
Point d'éclair (°C) Pensky-Martens (vase clos)	168	178	ASTM D 93	≥130 CEI 296 BS 148/84
Point de feu (°C)	177	181	ASTM D 92	NF T 10 105
Point d'écoulement (°C)	-32	-28	ASTM D 97	≤-45 CEI 296 BS 148/84 ≤ -40 ASTM D 3487
Point d'aniline (°C)	85	86.5	ASTM D 611-64	/
Résidu Conradson (%p)	0.09	0.45	ASTM D189-52	0.10 NF T60-116
Couleur	1.5	4.0	ASTM D 1500-64	Maxi.2 CEI 296
Tension de claquage (kV)	>52	>30	CEI 156	≥ 30 CEI 296, BS 148/84
Rigidité diélectrique (kV/cm)	240	140	CEI 156	/
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C à 50Hz (tg δ)	0.0048	0.070	CEI 247	0.005 BS148/84, CEI 296
Tension interfaciale (dyne/cm) à 25°C	41	38	ASTM D 971-50	≥40 ASTM D 3487

actuellement. Les valeurs de viscosité maximale de ces différentes classes sont indiquées dans le tableau 20.

Tableau 20 : Les différentes classes de viscosité de la norme CEI 296

Classe	I	II	III
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	< 16.5	< 11	< 3.5

Comme on peut l'observer, une huile satisfaisant aux exigences de la Classe II satisfait également à celles de la classe I. La différence entre ces deux classes est la condition requise pour le point éclair.

- **Le point d'éclair et le point de feu**

Le point d'éclair d'une huile est spécifié pour des raisons de sécurité. Dans les trois classes de la norme CEI 296, les points d'éclair suivants sont indiqués :

I	II	III
Point d'éclair PM (°C) : $\geq 140^{\circ}\text{C}$	$\geq 130^{\circ}\text{C}$	$\geq 95^{\circ}\text{C}$

La norme CEI spécifie la méthode PM (Pensky Martens) en vase clos. Le point d'éclair dépend de la partie légère de l'huile et est extrêmement sensible aux contaminants de type gasoil ou essence.

L'huile usagée a un point d'éclair supérieur à celui de l'huile neuve. Ceci signifie que les courbes d'ébullition ne partent pas de la même température. Plus la viscosité est importante et plus l'intervalle d'ébullition est élevé (cas de l'huile usagée). L'huile usagée contient plus de PAC (composés polycycliques aromatiques) qui affectent certaines caractéristiques électriques de l'huile comme la tenue aux chocs de foudre ou la tendance à la charge électrostatique. Un point d'éclair élevé induit un point de feu élevé. Les huiles minérales, dont le point de feu varie de 110 à 185°C, ne permettent pas d'assurer aux transformateurs une résistance accrue à l'incendie. L'huile idéale serait celle qui présenterait une faible viscosité et un point d'éclair élevé.

- **Le point d'écoulement**

Cette propriété à basse température est intéressante à connaître particulièrement dans les régions à climats froids. L'augmentation du point d'écoulement de l'échantillon d'huile usagée pourrait s'expliquer par la dégradation des additifs améliorant cette caractéristique. A basse température, la circulation de l'huile neuve semble plus aisée que celle de l'huile usagée.

- **La teneur en eau**

L'eau est le contaminant le plus courant qui affecte les huiles isolantes au cours de leur manutention et stockage. Ce facteur est dû bien entendu à la présence d'eau dans pratiquement tous les environnements et au fait que l'eau est abondamment utilisée pour le nettoyage des véhicules de transport et des équipements de manutention.

L'absorption d'eau par l'huile dépend de la température et de la quantité de molécules polaires contenues dans celle-ci. La figure 19 nous révèle qu'il est difficile de maintenir une teneur en eau faible dans de l'huile qui est conservée dans des zones où l'humidité et la température sont élevées.

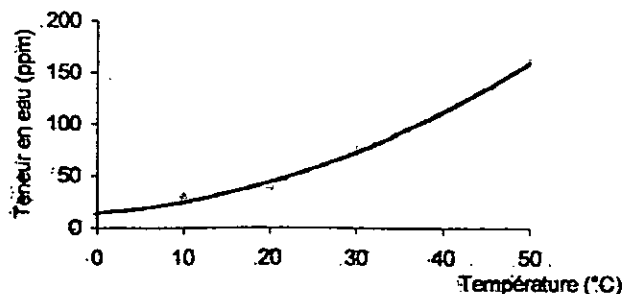


Figure 19: Solubilité de l'eau dans l'huile

Les propriétés électriques des liquides isolants sont affectées par leur teneur en eau, ou mieux, par l'association eau-particules. Une huile qui a commencé à s'oxyder présente un niveau de saturation en eau plus élevé qu'une huile neuve (tableau 19). La valeur trop élevée de ce paramètre (par rapport aux normes admises) peut aussi indiquer un vieillissement voire une oxydation des isolants celluloses. La décomposition des fibres de papier peut conduire à des dégâts irréversibles au sein du transformateur (pannes électriques).

- **L'indice d'acide**

L'oxydation de l'huile usagée semble être confirmée par la valeur de l'indice d'acide qui dépasse la norme admise. Des problèmes de corrosion peuvent alors se poser. Les acides formés peuvent affecter les propriétés électriques de l'huile (facteur de dissipation diélectrique ($\tan \delta$)) et augmenter la solubilité de l'eau dans le papier ce qui déclenchera une décomposition des fibres de papier et par la même favorisera la dégradation des isolants celluloses.

- **Le résidu de carbone Conradson**

L'huile neuve possède une valeur de résidu de carbone Conradson qui est due au raffinage de l'huile, à sa composition et à la présence d'additifs. L'augmentation de ce paramètre pour l'huile usagée est causée par tous les produits étrangers introduits dans l'huile et donnant des résidus de pyrogénéation (impuretés atmosphériques, etc.).

- **Le facteur de dissipation diélectrique**

L'huile usagée présente une valeur du facteur de dissipation diélectrique élevée. Cette propriété est très sensible aux contaminants ionisables et aux produits de vieillissement. Ce facteur et certains critères d'oxydation (acidité, dépôts) sont en étroite relation. L'eau affecte également cette propriété par la formation de complexes stables avec les produits d'oxydation ou avec d'autres impuretés. L'huile résiste de moins en moins à l'oxydation.

- **La tension interfaciale (tension superficielle)**

De nombreuses méthodes expérimentales existent pour sa détermination. Nous avons utilisé la méthode de l'arrachement de l'anneau à l'aide du tensiomètre de marque TENSIMAT N°3, 220V, 50/60HZ, 0.5A.

En association avec le facteur de dissipation diélectrique, cette caractéristique peut donner un signal d'avertissement précoce de début de dégradation de l'huile. La tension interfaciale dépend des groupes polaires (peroxydes formés avec des complexes métalliques) contenus dans l'huile du fait de l'oxydation.

- **La rigidité diélectrique - tension de claquage**

Pour la détermination de ce paramètre, nous avons utilisé un appareil appelé Spintermètre (CEI 156). Il est composé de deux électrodes sphériques en acier inoxydable de diamètre 12.5mm séparées d'une distance de 2.5 mm. Le test consiste à appliquer à l'échantillon d'huile une tension progressive et ce, jusqu'au claquage de l'huile.

L'huile usagée présente une valeur de tension de claquage plus faible que celle de l'huile neuve. Une telle diminution peut être expliquée par la présence d'eau et de poussière dans l'huile usagée.

X.2.2 Etude de la variation de $\text{tg } \delta$ avec la température

Cette étude a porté sur l'influence de la température sur le facteur de pertes diélectriques des deux échantillons d'huile isolante. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 21 et schématisés par la figure 20.

Tableau 21: Variation de la tg avec la température [57]

T(°C)	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
$\text{tg} \delta \cdot 10^4$ Huile Neuve	5	10	14	24	26	64	106	264	380	510
$\text{tg} \delta \cdot 10^4$ Huile Usagée	26	50	67	105	205	305	510	700	850	1100

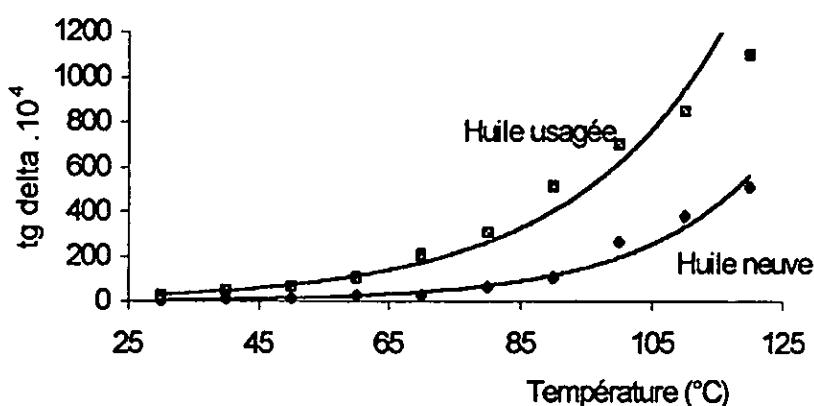


Figure 20: Variation de la $\text{tg} \delta$ avec la température

Nous remarquons que $\text{tg } \delta$ est une fonction croissante de la température dans l'intervalle 30-120°C. Pour les deux échantillons, l'augmentation de $\text{tg } \delta$ est relativement faible dans l'intervalle de température 30-70°C. Au delà de ce dernier point, nous assistons à une forte augmentation des pertes diélectriques.

Le facteur de pertes diélectriques, dans les meilleures conditions, peut être de $5 \cdot 10^{-5}$ à température ambiante et de $3 \cdot 10^{-3}$ à 100°C. Le tableau 21 donne pour l'huile neuve des valeurs hors norme. On pourrait expliquer cela par la nature du raffinage et par l'influence des impuretés et la sensibilité à la lumière des huiles minérales isolantes. L'huile usagée présente des valeurs de $\text{tg } \delta$ plus élevées. En outre, elle accuse une diminution de viscosité en fonction de l'élévation de température plus importante que celle de l'huile neuve (tableau 23). On pourrait expliquer un tel comportement par l'accroissement des vitesses de transport de charges ou de rotation des dipôles et, par la même par une forte teneur en ions. Les valeurs de $\text{tg } \delta$ trouvées, pour le cas de l'huile en service, sont significatives d'une détérioration de l'huile ou de sa pollution.

Une étude portant sur plusieurs huiles [39] a permis de corréler l'évolution de $\text{tg} \delta$ avec la température par l'équation ci-dessous :

$$\lg \text{tg } \delta - \lg \text{tg } \delta_1 = C (1/T_1 - 1/T)$$

avec : $\text{tg } \delta_1$, valeur de $\text{tg } \delta$ pour $T = T_1$

C, coefficient qui, suivant l'huile est égal à 0.2 ou 0.15

Les calculs effectués ont abouti aux résultats regroupés dans le tableau 22 et schématisés par la figure 21.

Tableau 22: Variation de $\lg \operatorname{tg} \delta$ en fonction de $1/T$

$T^{-1} \cdot 10^4 (K^{-1})$	33.0	31.9	30.9	30.0	29.1	28.3	27.5	26.8	26.1	25.4
$\lg \operatorname{tg} \delta$ (Huile Neuve)	-3.30	-3.00	-2.85	-2.62	-2.58	-2.19	-1.97	-1.58	-1.42	-1.29
$\lg \operatorname{tg} \delta$ (Huile Usagée)	-2.58	-2.30	-2.17	-1.98	-1.69	-1.52	-1.29	-1.15	-1.07	-0.96

Les pentes C_{HN} et C_{HU} déterminées graphiquement donnent respectivement les valeurs suivantes :

$$C_{HN} \approx 0.28$$

$$C_{HU} \approx 0.21$$

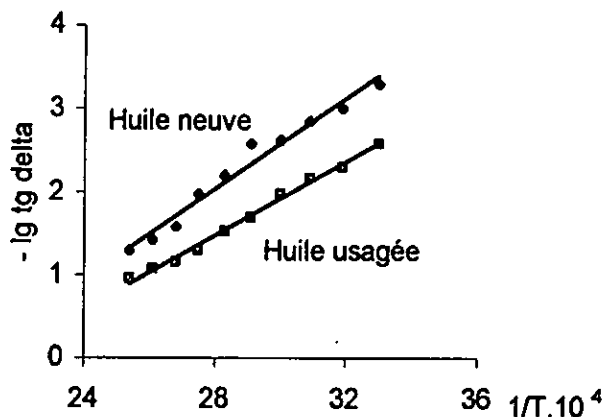


Figure 21: Variation de $\lg \operatorname{tg} \delta$ en fonction de $1/T$

Une telle équation, permet en connaissant la valeur de $\operatorname{tg} \delta$ à une température donnée T_1 , de déterminer la valeur de $\operatorname{tg} \delta$ à n'importe quelle autre température T.

X.2.3 Variation de la viscosité avec la température

Pour mieux cerner le comportement de l'huile aux changements de température, nous avons mesuré la variation de sa viscosité. Les résultats obtenus sont mis en relief par le tableau 23 et la figure 22.

Tableau 23: Variation de la viscosité avec la température

Température (°C)	25	30	37.8	40	50	60	70	80	90	100	110
Huile neuve Viscosité (cSt)	29.30	23.00	15.90	14.45	9.70	6.50	5.14	3.89	3.53	3.30	2.34
Huile usagée Viscosité (cSt)	33.00	26.33	20.33	18.31	11.60	8.24	6.50	5.12	4.91	3.70	3.00

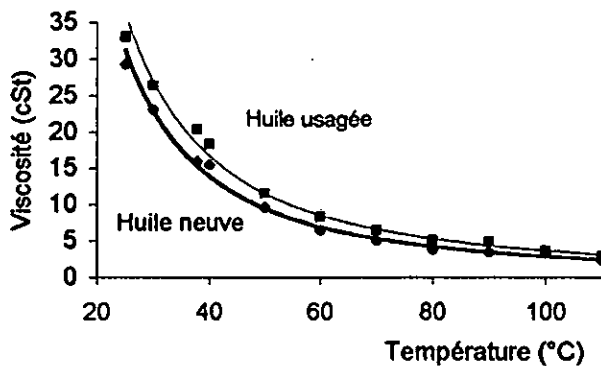


Figure 22: Variation de la viscosité avec la température

Comme c'est le cas pour tous les liquides, la viscosité des deux échantillons d'huile diminue lorsque la température augmente. En deçà de $T=70^{\circ}\text{C}$ (température d'exploitation), l'huile neuve semble être celle qui évacue au mieux la chaleur. En effet, il n'est jamais avantageux d'utiliser des huiles à viscosité élevée. Plus la viscosité est élevée, moins les capacités de refroidissement sont performantes. Si tel est le cas, il en résultera des températures de fonctionnement plus élevées ce qui induira une détérioration plus rapide de l'huile et du papier

Au delà de $T=70^{\circ}\text{C}$, nous constatons une convergence dans les valeurs de viscosité. Donc, à une certaine température la viscosité, à elle seule, ne permet pas de juger du comportement de l'huile mais c'est l'apport de toutes les propriétés qui fait que ce comportement soit meilleur.

X.2.4 Détermination de la tendance chimique de l'huile isolante

En général, les fractions pétrolières, même étroites, sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures et de leurs dérivés hétéro-atomiques, et comme, il est bien souvent difficile de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière, si ce n'est dans les cas favorables par un couplage Chromatographie-Spectrométrie de masse, nous devons souvent nous contenter de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures.

Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées. Parmi celles-ci, on distingue les méthodes expérimentales qui nécessitent un temps long et un matériel coûteux (Chromatographie, Spectrométrie de masse, Infrarouge, Résonance magnétique nucléaire, etc.) et les méthodes utilisant des corrélations empiriques. Les données expérimentales accumulées ont permis de trouver des corrélations entre la répartition du carbone dans les différentes familles et les constantes physiques des hydrocarbures et de leurs mélanges [59].

a. Méthodes empiriques classiques de détermination de la composition en différentes familles de l'huile isolante

Ce sont des méthodes simples, rapides, peu onéreuses. Elles permettent d'avoir rapidement une idée de la composition. Leur précision sans être parfaite permet, néanmoins, d'approcher la composition de la fraction pétrolière. Pour ce faire, nous avons utilisé deux méthodes connues sous les appellations de n-d-PA et n-d-M.

- **La méthode n-d-PA [45]:** Cette méthode est basée sur la mesure de l'indice de réfraction à 20°C (n_d^{20}), de la densité à la même température d_4^{20} et du point d'aniline P.A ($^{\circ}\text{C}$). Le calcul de la composition se fait en utilisant les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \%C_A &= 1039,4 n_d^{20} - 470,4 d_4^{20} - 0.315 P.A - 1094,3 \\ \%C_N &= - 1573,3 n_d^{20} + 840,15 d_4^{20} - 0,4619 P.A + 1662,2 \\ \%C_P &= 100 - (\%C_A + \%C_N) \end{aligned}$$

avec $\%C_A$: pourcentage en carbone aromatique,
 $\%C_N$: pourcentage en carbone naphhténique,
 $\%C_P$: pourcentage en carbone paraffinique.

La composition chimique des échantillons d'huile isolante à l'état neuf et à l'état usagé, déterminée par cette méthode, a donné les résultats du tableau 24.

Tableau 24 : Tendence chimique de l'huile selon la méthode n.d .P.A

Familles	$\%C_A$	$\%C_N$	$\%C_P$
Huile Neuve	6.7	25.4	67.9
Huile usagée	5.7	26.8	67.5

Il faut préciser que cette méthode donne une bonne précision pour les fractions pétrolières légères et moyennes, mais, cependant, elle présente l'inconvénient de la détermination du point d'aniline qui n'est pas toujours possible surtout pour les fractions pétrolières lourdes qui sont colorées.

- **La méthode n.d.M de Van Nest et Van Westen [60]** : Cette méthode empirique a été proposée en 1954. Pour déterminer la composition d'un groupe structural d'une fraction pétrolière, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction « n » (à 0.0001 près), sa densité « d » (à 0.0001 près) et sa masse molaire (à 3% près). La méthode nécessite les calculs suivants :

- **Pour les fractions liquides (n et d mesurés à 20°C)**

$$V = 2.51(n-1.4750) - (d-0.8510)$$

$$W = (d-0.8510) - 1.11(n-1.4750)$$

Si $V > 0$: $\%C_A = 430V + 3660/M$

et $R_A = 0.44 + 0.055MV$

Si $V < 0$: $\%C_A = 670V + 3660/M$

et $R_A = 0.44 + 0.080MV$

Si $W > 0$: $\%C_R = 820W - 3S + 10000/M$

et $R_T = 1.33 + 0.146M(W - 0.005S)$

Si $W < 0$: $\%C_R = 1440W - 3S + 10600/M$

et $R_T = 1.33 + 0.180M(W - 0.005S)$

$$R_N = R_T - R_A$$

Les valeurs calculées à partir de ces équations permettent d'aboutir à la connaissance de :

$$\%C_N = \%C_R - \%C_A$$

$$\%C_P = 100 - \%C_R$$

avec : $\%C_P, \%C_N, \%C_A$: les pourcentages de carbones paraffinique, naphhténique et aromatique,

R_T, R_N, R_A : les nombres de cycles totaux, naphhténiques et aromatiques,

S : la teneur en soufre exprimée en % massique. Nous l'avons prise égale à 0.02%.

M.M : masse molaire en g/mole. Cette dernière est calculée à l'aide de l'abaque de Hirschler adapté par l'API [61].

La méthode n.d.M donne une précision de 1.5% pour les pourcentages en carbone et de 0.08% pour le nombre de cycles et ce, à condition que la masse molaire soit supérieure à 200g/mole, que $\%C_P > 25\%$ et que $\%C_A < 1.5\%C_N$ [45].

Les calculs effectués, nous obtenons le tableau 25, ci-après.

L'erreur moyenne de ces deux méthodes est d'environ 5%. Les résultats de ces essais sont reportés dans le tableau 27, ci-dessous.

Tableau 27 : Caractéristiques principales des fractions issues de la distillation atmosphérique

Fraction N°	n_d^{20}	d_4^{20}	P.A (°C)	T_{cb} (°C)	M.M (g/mole)
1	1.4701	0.8483	75.5	218	166
2	1.4736	0.8575	78.5	306	250
3	1.4763	0.8620	80.5	323	259
4	1.4794	0.8696	82.5	337	279
5	1.4815	0.8728	85.5	350	289
6	1.4828	0.8746	86.5	359	303
7	1.4851	0.8778	88.0	367	311
8	1.4859	0.8790	89.0	378	324

La tendance chimique des différentes fractions recueillies a été déterminée par l'application de la méthode n.d.PA. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 28, ci-dessous.

Tableau 28 : Tendance chimique des différentes fractions recueillies

Fraction N°	%C _A	%C _N	%C _P
1	10.9	27.1	62.0
2	09.3	27.9	62.8
3	09.3	26.6	64.1
4	08.3	27.2	64.5
5	08.0	25.2	66.8
6	08.3	24.1	67.6
7	08.7	22.5	68.8
8	08.6	21.8	69.6

Il est clair, d'après les résultats consignés dans le tableau 28, que les fractions obtenues ont une tendance nettement paraffinique.

X.3 Régénération de l'huile minérale isolante usagée

Compte tenu des moyens dont nous disposons et en vue de valoriser un produit national qu'est la bentonite, nous avons procédé à la régénération de l'huile usagée par le procédé Acide -Terre. L'acide et la terre utilisés sont respectivement l'acide sulfurique (H₂SO₄) à 98% et une bentonite algérienne. Cette dernière a été utilisée à la fois pour le traitement de finition de l'huile isolante usagée et de l'huile moteur SAE 20W50 usagée. Avant d'aborder le procédé de recyclage (schématisé par la succession d'étapes de la figure 23) en lui-même, il est tout d'abord souhaitable d'établir la fiche signalétique de cette argile qu'est la bentonite.

X.3.1 Les argiles Montmorillonitiques : la Bentonite

a. Historique

La bentonite est une dénomination de la Montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans des gisements argileux situés près de Montmorillon dans la Vienne [64]. Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les bentonites auxquelles elle confère des propriétés particulières.

Les bentonites découvertes dès 1988 contiennent au moins 75% de Montmorillonite [65,66]. La Montmorillonite provient en fait de la transformation naturelle de cendres

volcaniques dont l'altération s'est produite, il y a des millions d'années, par lessivage acide ou alcalin.

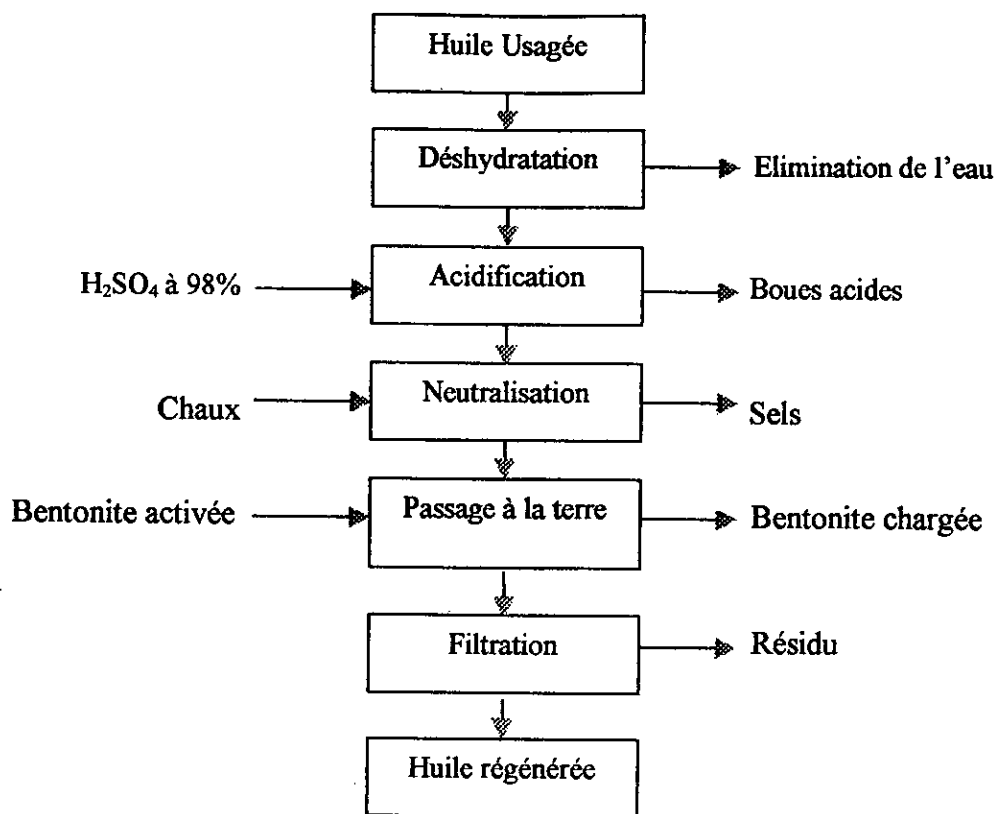


Figure 23 : Schéma du procédé Acide-Terre appliqué à l'huile isolante usagée

b. Forme naturelle

Sous sa forme brute naturelle, la bentonite est une roche tendre, ayant à peu près la consistance du Kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher et happant légèrement à la langue. Sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de jaune. Son grain est extrêmement fin. La forme et l'exiguïté des particules joueront d'ailleurs un rôle de base dans les applications.

c. Structure de la Montmorillonite

Les particules de Montmorillonite résultent de l'empilement de feuillets élémentaires. La structure du feuillet élémentaire consiste en un enchaînement dans le plan horizontal de « maille unité ». Cette dernière comporte sept couches atomiques superposées. La couche médiane d'Al est dans le plan de symétrie du cristal.

Il existe deux hypothèses principales concernant la structure de la maille de Montmorillonite :

- l'hypothèse d'HOFMANN-HENDRICKS- MARSHALL,
- l'hypothèse d'EDELMAN-FAVEJEE.

Selon la première hypothèse, le cristal est constitué d'une couche médiane d'octaèdres située entre deux couches externes de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont constitués de 4 atomes d'oxygène et de 2 ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance. Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence (figure 24).

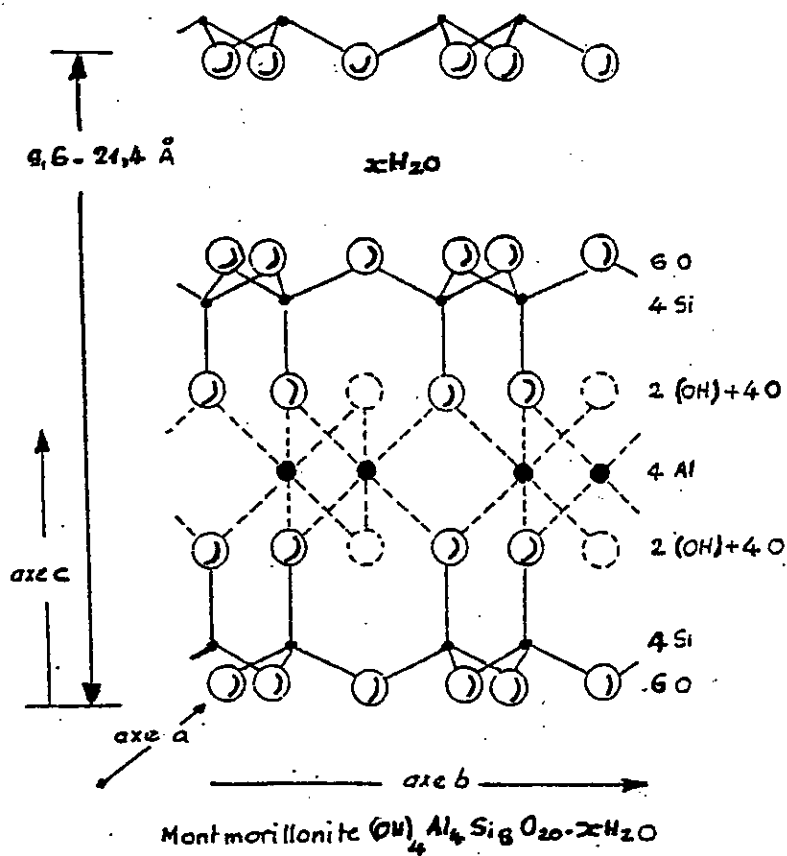


Figure 24 : Représentation schématique de la structure de la Montmorillonite sans aucune substitution

Selon la seconde hypothèse, un tétraèdre SiO_4 sur deux serait inversé. La couche externe obtenue marque l'émergence de groupements hydroxyles (figure 25). Ce modèle structural présente alors l'inconvénient majeur de conférer à la Montmorillonite une valeur calculée de la capacité d'échange de cations, environ, cinq fois plus grande que celle observée expérimentalement.

d. Applications de la bentonite

L'intérêt porté à la Montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes :

- une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau lui permettant de fixer dix à quinze fois son volume d'eau [67],
- une capacité de fixation de cations comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturels.

Les applications des argiles à Montmorillonite résultent de leurs propriétés de gonflement et d'échange. Nous pouvons rappeler quelques uns des domaines dans lesquels les bentonites sont couramment employées :

- la chromatographie, papeterie, sucrerie comme terres adsorbantes et décolorantes,
- le traitement des vins, vinaigres et bières,
- la fabrication des boues de forage,
- la fonderie en mélange avec du sable,
- l'industrie du pétrole comme catalyseurs de cracking et de reforming,
- l'agriculture comme support de produits insecticides et fongicides,
- etc...

Cette simple énumération indique d'une façon exhaustive la variété des utilisations de ce matériau.

e. Nature et origine de l'échantillon d'argile étudié

Nous avons travaillé avec un échantillon de bentonite que nous conviendrons de désigner, par la suite, dans le texte, par le symbole M.

L'échantillon M a été prélevé sur le site dénommé bloc 3 du gisement de M'zila à Mostaganem. Ce dernier est situé à 35 km au Nord-Est de Mostaganem et à 4 km à l'Est d'Achastas.

Dans ce gisement, les argiles bentonitiques ont généralement une couleur brun-clair ou grise avec une teinte bleuâtre (à l'état sec) ou verdâtre (à l'état humide). Ce gisement comporte quatorze couches ou assises dont les réserves sont importantes. Pour les couches 1, 3, 7, 10, 11, 12 et 14, les réserves sont estimées à 2230 milliers de tonnes. Elles ont été calculées pour une profondeur de 25 m et ce, en tenant compte de la masse volumique de l'ordre de 2 g/cm^3 .

f. Etude physico-chimique de l'échantillon d'argile [68]

L'échantillon M se présente sous la forme d'une poudre douce au toucher et de coloration brun-clair. Pour l'étude de cette argile, nous disposons des moyens d'investigation suivants : la granulométrie, la colloïdalité, le pouvoir d'absorption, la masse volumique, le pH, la teneur en sable, la surface spécifique, la capacité d'échange total et des cations échangeables.

f.1 La granulométrie

L'analyse granulométrique de M s'est faite par sédimentométrie. La pipette utilisée est de type ROBINSON (figure 26). Cette dernière permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres

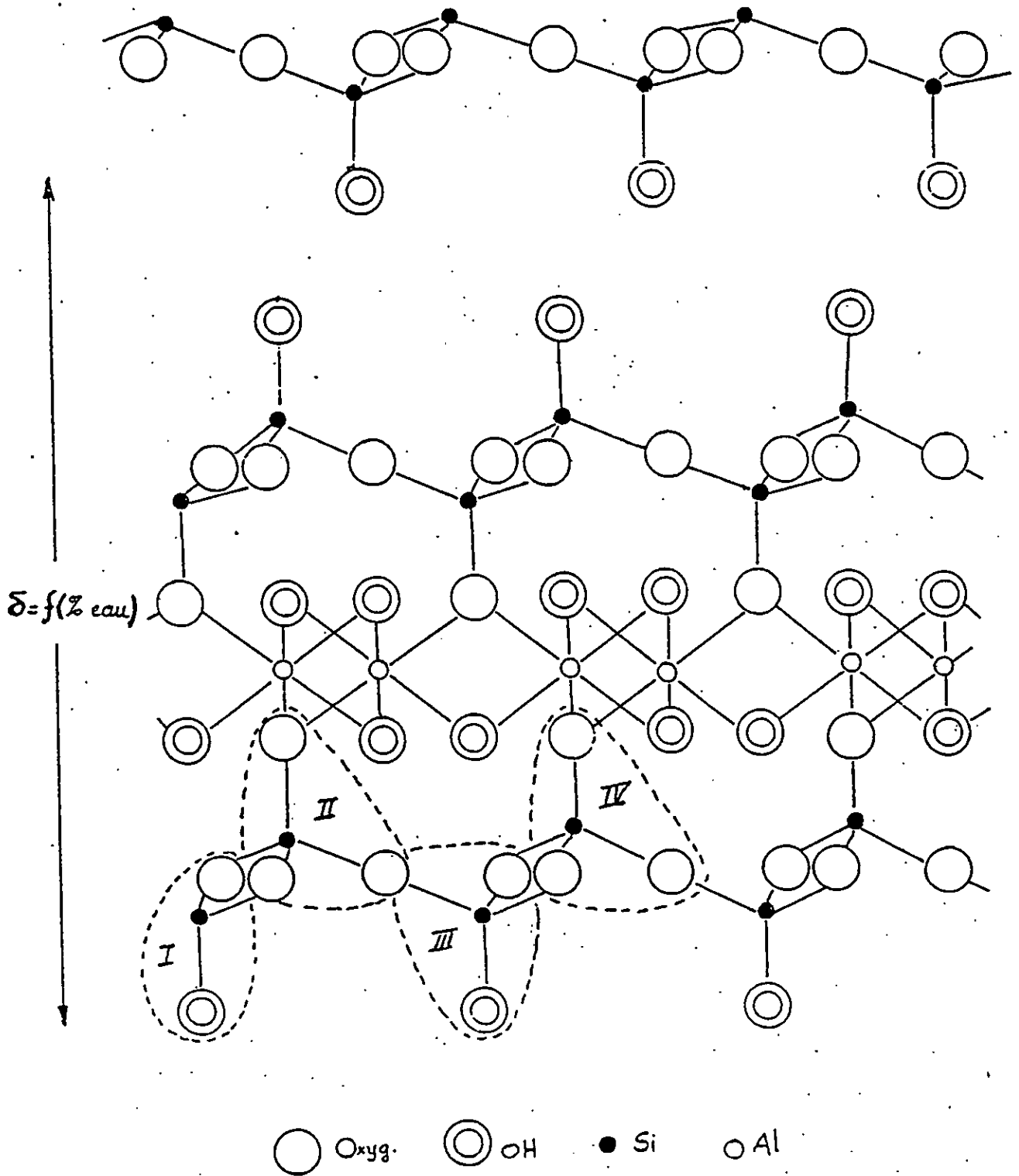


Figure 25 : Schéma structural de la Montmorillonite (Modèle EDELMAN-FAVEJEE)

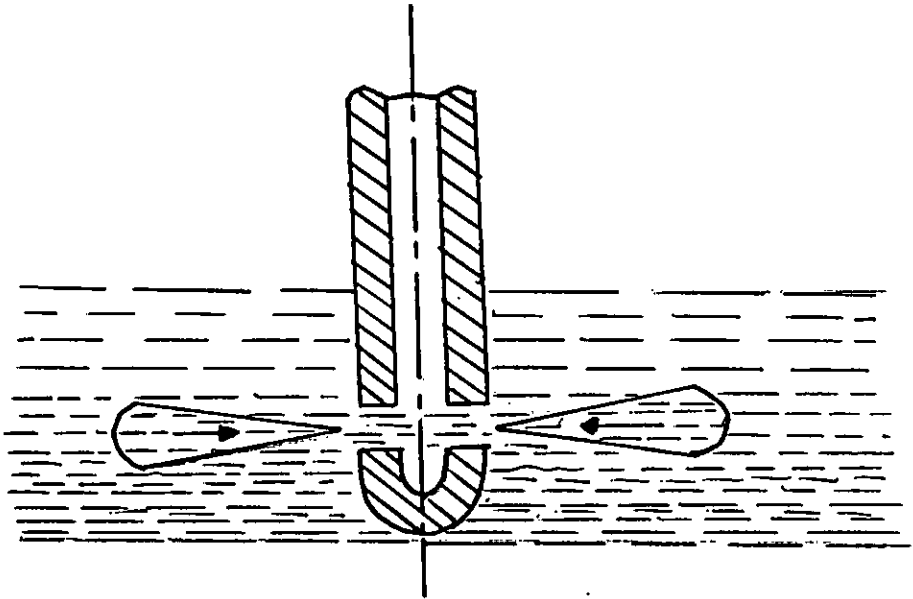


Figure 26: Pipette à entrée horizontale

profondeurs et qui auraient pu être entraînées par turbulence comme dans le cas d'une pipette normale.

Avant de disperser l'argile, nous avons procédé à l'élimination des matières organiques décelées par un test à l'eau oxygénée à 30 volumes. La méthode d'élimination de ces matières est basée sur des réactions d'oxydation de celles-ci en CO_2 et H_2O [69]. Cette opération a été effectuée sous agitation continue et sous une température comprise entre 70 et 100°C. Elle se termine lorsqu'on n'observe plus de bouillonnement au sein de la suspension aqueuse. L'argile tamisée ($m=10\text{g}$) à 1 mm est ensuite dispersée dans 150ml d'eau distillée par agitation. Les fractions granulométriques sont alors prélevées à des intervalles de temps connus et des profondeurs bien définies. Il est à noter que ces deux facteurs (temps et profondeur) dépendent des dimensions des particules de la fraction. Signalons qu'il existe des tableaux indiquant les hauteurs de prélèvement ainsi que les temps correspondants [70]. La bonne dispersion des particules a été obtenue par l'ajout d'un volume de 11 ml d'un défloculant qui est le pyrophosphate de Na à 4%. La suspension obtenue est alors portée à ébullition. Après refroidissement, nous avons procédé à la séparation des fractions.

La teneur en % de chacune des tranches prélevées a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$X\% = \frac{(m - 0.0066) \cdot V_0 \cdot 100}{M \cdot V}$$

avec : M , masse de l'échantillon (g),
 m , masse de la fraction après séchage (g),
 V , volume prélevé (ml),

0.0066, masse du défloculant (g),

V_0 , volume de la suspension dans le cylindre (ml).

Le tableau 29 et la figure 27 mettent en évidence les résultats obtenus.

Tableau 29 : Composition granulométrique de l'échantillon M

Echantillon M	Répartition des particules argileuses en % en fonction de leurs dimensions en mm				
	1-0.06	0.06-0.01	0.01-0.005	0.005-0.001	< 0.001
Répartition en % →	0.53	12.91	8.72	28.96	48.88
Fractions →	1	2	3	4	5

A travers ces résultats, nous voyons que la fraction inférieure à 0.001mm prédomine (48.88%). Nous pouvons expliquer cela par la structure phylliteuse de la Montmorillonite. Les liaisons entre les couches ou groupes de couches peuvent être facilement détruites par l'absorption, par exemple. Un tel phénomène conduit alors à l'obtention de particules plus fines qui s'hydratent mieux.

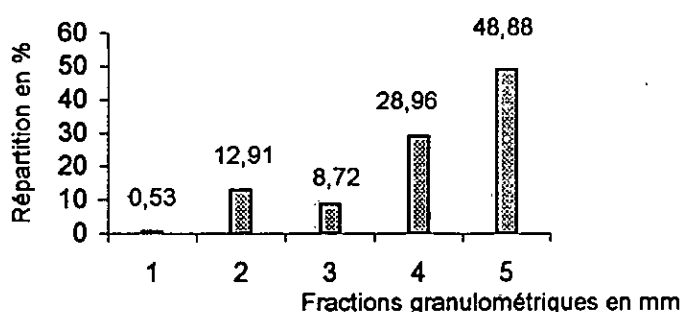


Figure 27 : Composition granulométrique de l'échantillon M

Le diamètre de la sphère équivalente « dp », ayant la même surface que la particule argileuse, est défini par la formule, ci-dessous :

$$dp = \frac{\sum X_i}{\sum X_i / d_i}$$

avec : X_i , la fraction massique de produit recueilli entre deux tamis consécutifs,
 d_i , le diamètre égal à la moyenne arithmétique de deux diamètres d_a consécutifs.

Le résultat obtenu est : **$dp = 1.66 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$.**

2.2 La colloïdalité

Le terme colloïde vient du grec « colla » qui signifie « colle ». Les argiles humides ou en suspension aqueuse concentrée ont un aspect gluant lié à leur plasticité. La nature colloïdale

des particules argileuses est liée aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension aqueuse, à leur surface.

De manière à respecter l'électroneutralité du système, elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charge opposée se répartissant selon une double couche :

- une couche fixe de faible épaisseur liée au solide,
- une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

La figure 28 représente la micelle tapissée d'ions OH^- autour desquels gravitent les ions H^+ attirés par la charge négative de la surface du noyau. Dans le cas de la Montmorillonite, la charge est due d'une part à la dissociation des groupes hydroxyles de bordure (phénomène intervenant pour 20% dans la charge globale des particules) et d'autre part à des substitutions au niveau de la couche octaédrique, provoquant un déficit de charge [71]. Ces particules hydratées se déplaçant dans l'eau sont alors soumises à deux forces antagonistes :

- elles se repoussent car chargées négativement,
- elles subissent des forces d'attraction moléculaire (Van Der Waals) lorsqu'elles viennent à proximité immédiate l'une de l'autre sous l'effet du mouvement Brownien.

Si lors du rapprochement des particules, les forces électrostatiques sont supérieures aux forces d'attraction, il y a répulsion et la suspension est stable. L'argile est alors défloculée. Dans le cas contraire, les particules s'attirent et forment des agrégats, il y a floculation.

L'expérience consiste en la mise en solution de 04 grammes d'argile sèche passée au tamis 0.2 mm dans 100 ml d'eau avec 0.2 gramme d'oxyde de magnésium. La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 heures. La colloïdalité est déterminée par la formule :

$$C = 100 - V$$

avec : C, la colloïdalité en %,
V, volume d'eau surnageante en ml,
100, volume de l'eau versée en ml.

Le résultat obtenu est le suivant : **Colloïdalité = 56.2 %**

La colloïdalité est un paramètre qui peut être influencé par la finesse des particules

f.3 Le pouvoir d'absorption

La méthode citée, ici, consiste en la détermination de la quantité de bleu de méthyl absorbée par un gramme de bentonite.

Mode opératoire : 0.30 gramme de bentonite tamisée à 0.1 mm et séchée à 105-110°C est portée à ébullition dans 25 ml d'eau pendant 2 à 3 mn. Après refroidissement de la suspension, on ajoute 1 ml d'acide sulfurique 0.5 N. Le tout est, alors, agité puis titré avec la solution de bleu de méthyl à 3 g/l.

Technique de dosage : Toutes les 20 secondes, nous versons 1 ml de bleu de méthyl dans la suspension et nous agitions. Une goutte de la suspension obtenue est alors déposée sur du papier filtre. L'indice d'un excès de colorant libre fera ressortir autour de la tâche sombre de la goutte, une auréole bleue. Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de deux minutes.

L'indice d'absorption A de l'échantillon M, exprimé en mg.g^{-1} est donné par la formule suivante :

$$A = \frac{C.V}{m}$$

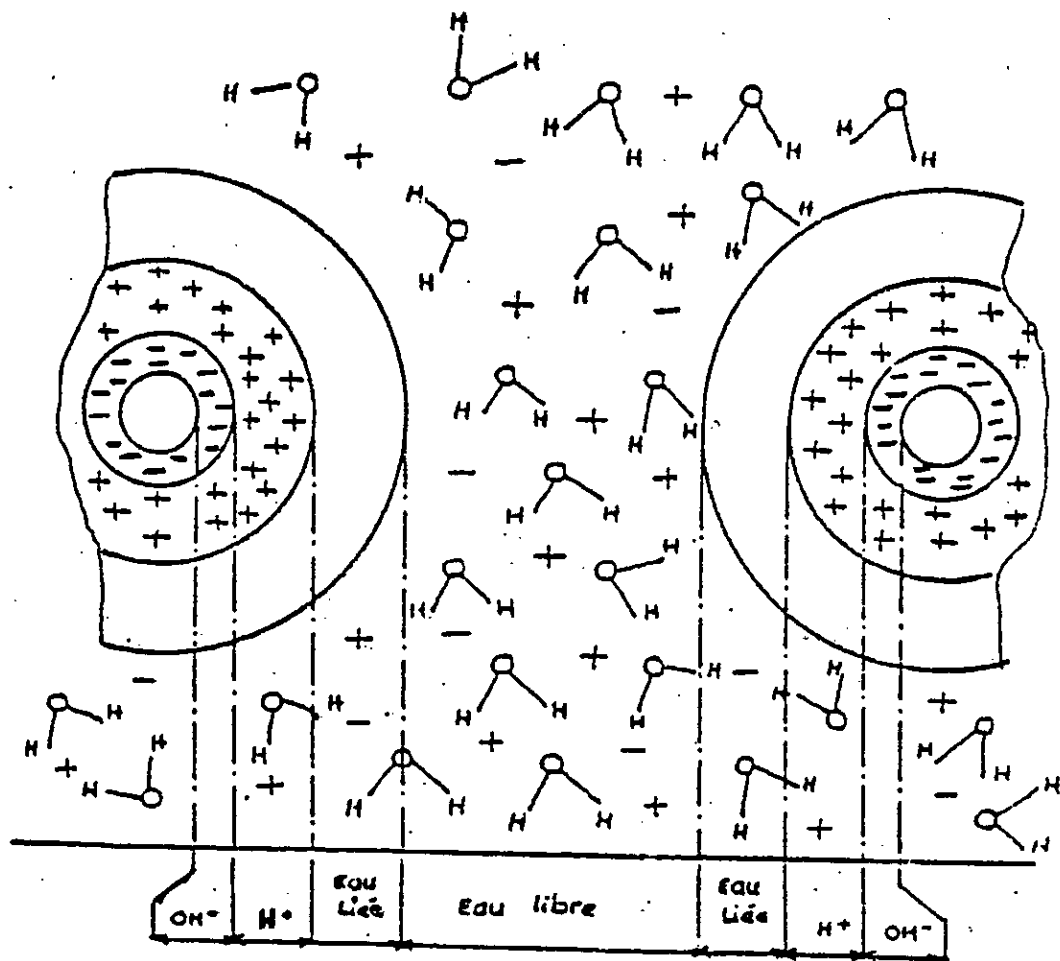


Figure 28 : Représentation schématique de la micelle assimilée à un macro-anion solvaté [71].

avec : C, la concentration de la solution de bleu de méthyl en mg/l,
 V, volume de la solution de bleu de méthyl utilisée pour le titrage en ml,
 m, masse de la bentonite utilisée en g.

Le résultat obtenu est : **Pouvoir d'absorption = 175 mg/g.**

f.4 La masse volumique

La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un picnomètre, de volume V_T , dans lequel, nous avons introduit une masse m_B de bentonite broyée et séchée à 105-110°C jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, le benzène de masse volumique 0.8814 g/cm^3 au moment de l'expérience à $T = 13^\circ\text{C}$. Nous avons choisi le benzène parcequ'il a la propriété de ne pas mouiller la bentonite. Nous avons opéré sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à non-apparition de bulles d'air dans le benzène. Cependant, il faut veiller à ce que le dégazage soit lent afin d'éviter la cristallisation du benzène.

La masse volumique est déterminée par la formule, ci-dessous :

$$\rho_M = \frac{m_B}{V_T - V_L} = \frac{m_B}{V_T - m_L / \rho_L}$$

avec : m_B , masse de bentonite en g,
 m_L , masse de benzène en g,
 ρ_L , masse volumique du benzène à la température d'expérience en g/cm^3 ,
 V_T , volume du picnomètre en ml.

La valeur obtenue est : **$\rho_M = 1.90 \text{ g/cm}^3$.**

Notre argile est relativement plus légère que les bentonites Roussel ($\rho = 2.608 \text{ g/cm}^3$) et Dar-Embarek ($\rho = 2.653 \text{ g/cm}^3$). Nous pouvons expliquer cela par une concentration élevée en carbonates et en alcalins. En effet, la composition chimique de l'échantillon M nous donne une concentration totale en carbonates de 6.86 %.

f.5 L'acidité

Le pH de la suspension argileuse a été mesurée par la méthode potentiométrique utilisant une électrode de verre. Le résultat obtenu est le suivant : **pH = 8.07**

L'argile M donne une suspension basique. Cette basicité peut être due à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux. La quantité d'acide à utiliser pour l'activation d'une bentonite de pH = 8.07 serait plus importante que celle nécessaire à l'activation d'une bentonite de pH inférieur à 7. Nous en déduisons qu'il est préférable, quand cela est possible, de travailler avec une bentonite naturelle ou une bentonite activée thermiquement. En outre, il est à signaler que du point de vue technologique, l'activation acide d'une bentonite, contenant beaucoup de carbonates, provoque la formation d'une épaisse couche de mousse dont l'élimination nécessite des mesures supplémentaires.

f.6 La teneur en sable

La teneur en sable de l'argile a été déterminée par analyse mécanique utilisant la sédimentation dans un liquide immobile.

Dans un récipient vertical, nous abandonnons à la sédimentation la suspension argileuse uniformément répartie. Après 24 heures, toutes les particules qui ne se sont pas déposées, sont séparées des grains grossiers en même temps que le liquide, par une ouverture latérale. Etant donné que la couche inférieure restante contient toujours des particules d'argile que nous

devons éliminer, l'opération se continue jusqu'à ce que le liquide surnageant la partie sédimentée soit clair. Le résultat obtenu est le suivant :

Echantillon M : Teneur en sable : 3.5%

f.7 Détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange total.

Les argiles présentent, comme de nombreuses autres substances (résines, gels colloïdaux, etc...), des propriétés d'échange. Ces propriétés de sorption sont directement liées à la structure des composés, en particulier à l'existence de lacunes ou d'espaces vides conduisant à une surface spécifique élevée.

Les argiles peuvent fixer tous les cations. Cependant, il existe un certain ordre d'affinité lié à la fois à la taille et à la charge des ions ($H^+ > Ca^{++} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$).

L'argile est caractérisée par deux grandeurs essentielles :

- sa capacité d'échange total (T),
- sa teneur en cations échangeables (S).

(T) est la quantité maximale de cations que peut fixer l'argile. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de produit,

(S) est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime aussi en milliéquivalents pour 100 g de produit. Nous avons toujours $T \geq S$.

La connaissance de tels facteurs est très importante :

- en géologie ; l'état de saturation d'une argile renseigne sur ses origines et sur les conditions de sa formation.
- en agronomie ; la fertilisation des sols est basée sur la fixation par la fraction argileuse de certains ions facilement assimilables par les plantes (K^+ , NH_4^+ ...).
- en céramique ; la nature du cation échangeable d'une argile influe sur sa plasticité.

La détermination de la capacité d'échange totale et des cations échangeables nécessite une extraction des cations sorbés sur l'argile. L'échantillon est soumis à une percolation à l'aide d'une solution normale tamponnée d'un sel neutre. Ce sel va se fixer sur l'échantillon et déplacer les cations sorbés qu'il suffira de recueillir et de doser.

Après élimination de l'excès de ce sel, l'opération est suivie d'une seconde percolation à l'aide d'un second sel qui déplacera le précédent et qui sera dosé pour la connaissance de la capacité totale d'échange.

La méthode utilisée est celle de SCHOLLEN BERGER [72]. Cette méthode consiste à déplacer tous les cations par une solution normale d'acétate d'ammonium ($pH = 7$) dont l'excès est éliminé par une solution d'alcool éthylique à 95%. Dans la seconde percolation, le sel utilisé est le chlorure de potassium 1N. La colonne de percolation est schématisée par la figure 29.

Les éléments décelés lors de la première percolation sur l'échantillon M sont : Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ et Na^+ . Ces éléments ont été dosés par absorption atomique. L'ammonium recueilli au cours de la seconde percolation, est distillé dans un appareil de BUCKIE et recueilli dans une solution d'acide borique. Le borate d'ammonium formé est titré par l'acide sulfurique. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 30.

La capacité d'échange total (T) est supérieure à la somme des cations échangeables (S). La différence (T-S) est de 1.82 meq/100g de produit sec.

Cette différence (T-S) peut être due :

- soit à la méthode utilisée (méthode dynamique),
- soit aux sels employés dont la dimension des molécules est relativement élevée,
- soit à la présence probable d'autres cations tels que Cu^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} ,...

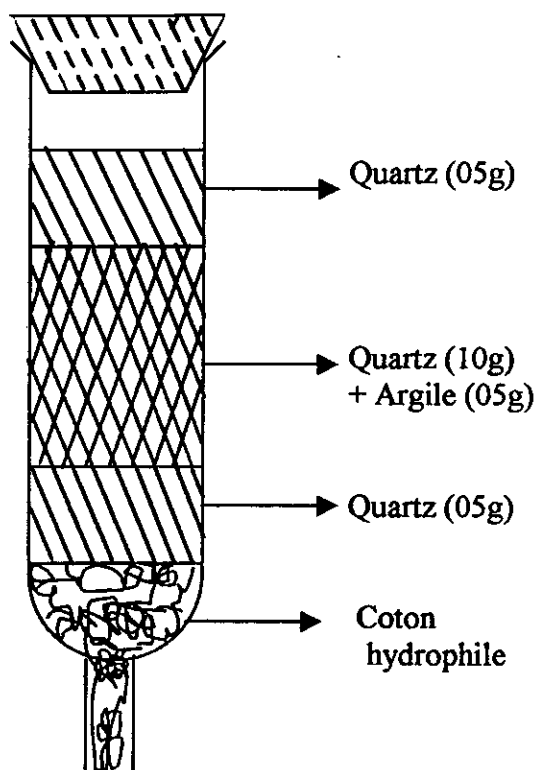


Figure 29 : Préparation de la colonne de percolation

Tableau 30 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon M

ELEMENTS	ECHANTILLON M	
	meq/100g	En oxyde
Na ⁺	36.35	1.13
K ⁺	05.09	0.24
Ca ⁺⁺	72.58	2.03
Mg ⁺⁺	28.26	0.57
S	142.28	/
T	144.10	/

Le calcium est l'élément échangeable prépondérant dans l'argile M ($\text{Ca}^{++}=72.58$ meq/100g de produit sec). Cette quantité est 2.6 fois plus grande que celle du magnésium (28.26 meq/100g de produit sec). Pour les cations monovalents, nous constatons que Na^+ est en quantité 7.14 fois plus importante que K^+ .

Les éléments échangeables prépondérants dans l'argile M sont donc le Calcium et le Sodium.

f.8 La surface spécifique

La détermination de la surface spécifique de l'échantillon étudié a été réalisée par la méthode B.E.T (BRUNAUER-EMMET-TELLER) à l'aide d'un appareil, l'analyseur micrométrics, modèle 2100D.

La mesure de la surface spécifique d'un corps solide quelconque par la méthode B.E.T nécessite la connaissance d'une isotherme, qui est la courbe donnant la quantité adsorbée en fonction de la pression, à une température fixe, généralement inférieure ou égale à la température normale d'ébullition du gaz que l'on adsorbe (adsorbat). Dans notre cas, l'adsorbat est l'argon dont la température d'ébullition est égale à -195°C . La détermination de la surface spécifique se fait à l'aide de l'équation :

$$\frac{P}{V_a(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times P/P_s$$

avec : V_a : le volume de gaz adsorbé à TPN,

V_m : le volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire,

P_s : la tension de vapeur de l'adsorbat,

C : constante.

La représentation graphique de $P/V_a(P_s - P)$ en fonction de P/P_s , nous donne pour $P/P_s < 0.35$ une droite de pente $(C-1)/(V_m \cdot C)$ et d'ordonnée à l'origine $1/(V_m \cdot C)$ (figure 30)

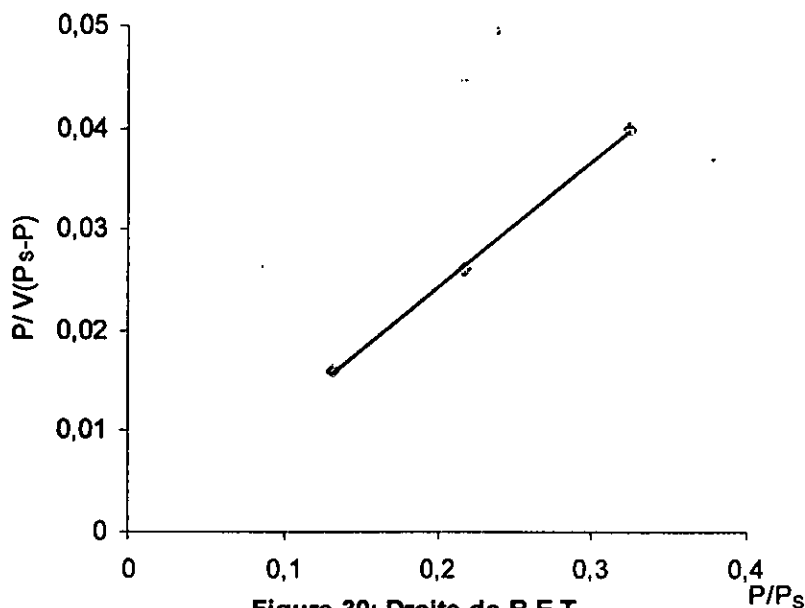


Figure 30: Droite de B.E.T

La surface spécifique est alors donnée par la relation :

$$S = \frac{\sigma \cdot 10^{-20} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{22,414 \cdot 10^3 (\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine})}$$

σ , représente l'aire occupée par une molécule d'adsorbat ; dans notre cas, l'adsorbat est de l'argon dont $\sigma = 13,8 \text{ \AA}^2$.

La surface spécifique trouvée est $S = 31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; le volume de la monocouche V_m trouvé est $V_m = 8.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Nous avons, en outre, tracé l'isotherme d'adsorption et de désorption de l'argon sur la bentonite et ce, sous une pression de 204 mm de Hg et une température $T_S = 77,5\text{K}$. Cette isotherme est donnée par la figure 31.

La branche «adsorption» de l'isotherme (parcourue dans le sens des pressions croissantes) se trouve en dessous de la branche «désorption». C'est le phénomène d'hystérésis, qui peut être expliqué par le processus de condensation capillaire. KELVIN avait montré, par des arguments thermodynamiques, que si un liquide remplit partiellement un tube capillaire de rayon « r », la pression de vapeur « P » au dessus du ménisque est inférieure à « P_s », tension de vapeur du liquide libre, pourvu que l'angle de contact α entre le liquide et la paroi du capillaire soit inférieur à 90° . Cet angle de contact α n'est pas nécessairement le même lors des processus d'adsorption et de désorption. Il faut, en effet, distinguer deux angles de contact suivant que le ménisque avance dans le pore (processus d'adsorption) ou recule (processus de désorption). Si l'adsorption a été menée jusqu'à $P/P_s = 1$ avant que la désorption ne soit effectuée, il est logique d'admettre que l'angle de contact formé avec la paroi qui recule est nul puisque la surface est considérée comme mouillée par l'adsorbant condensé. Dans ces conditions, P/P_s prend au cours de la désorption une valeur différente que lors du remplissage du capillaire. La conséquence expérimentale est donc l'existence fréquente d'une boucle d'hystérésis.

f.9 Conclusion

Les résultats de l'étude de l'échantillon M conduisent aux remarques suivantes :

- les minéraux argileux sont caractérisés par la finesse de leurs particules. L'idée essentielle que nous pouvons tirer de l'analyse granulométrique, est que l'échantillon considéré est constitué en grande partie de minéraux argileux.
- la colloïdalité est favorisée par la finesse des particules,
- la valeur du pH de la suspension argileuse (pH = 8.07) peut être attribuée à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalino-terreux,
- la masse volumique trouvée ($\rho = 1.90\text{g}/\text{cm}^3$) est relativement faible. Cela peut être dû à une concentration élevée en carbonates,
- la détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le calcium et le sodium,
- la surface spécifique trouvée ($S = 31\text{m}^2/\text{g}$) peut être attribuée, d'une part, à la dimension des particules et d'autre part, à l'existence d'espaces vides.

g. Etude chimique et structurale de l'argile

g.1 L'analyse chimique

L'analyse chimique a pour but de déterminer la teneur en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , etc...

- la silice totale a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de sodium à 900°C et ce, pendant 10 à 15 minutes,
- le calcium a été déterminé par complexométrie à l'E.D.T.A après élimination du fer sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ avec du NH_4OH ,
- le magnésium, le fer, l'aluminium ont aussi été dosés par complexométrie à l'E.D.T.A,
- le sodium et le potassium ont été déterminés par spectrophotométrie à flamme, le titane par colorimétrie de l'ion pertitanique à l'eau oxygénée,
- le phosphore a été dosé par colorimétrie du complexe phosphomolybdique,

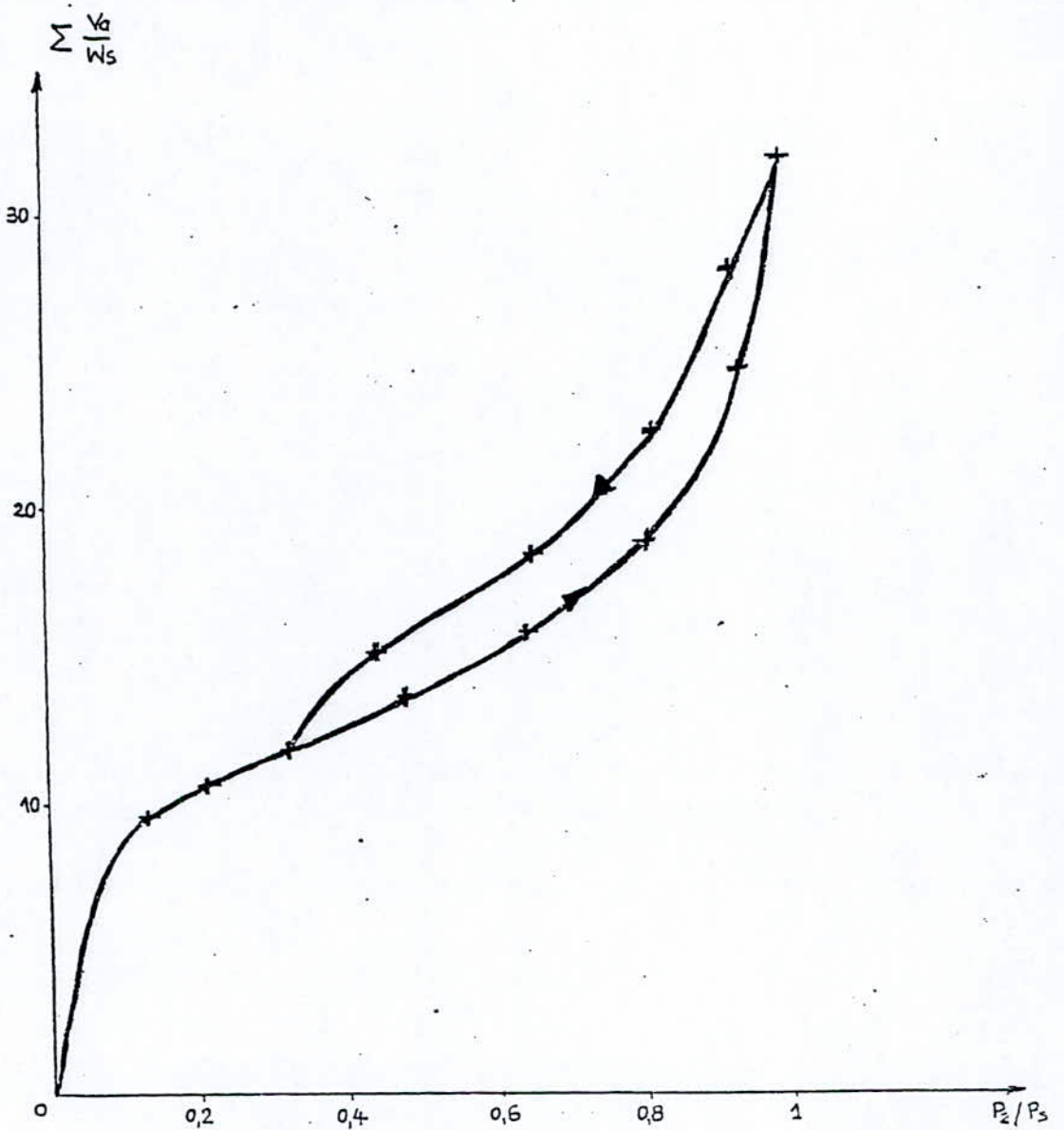


Figure 31 : Isotherme d'adsorption et de désorption de l'Argon sur l'échantillon de bentonite M

- la perte au feu a été obtenue par calcination de l'échantillon à 1000°C et ce, jusqu'à poids constant. Elle comprend :
 - > H₂O (de la phase argileuse),
 - > CO₂ (provenant de la décomposition des carbonates),
 - > CO₂ + H₂O (provenant de la décomposition des matières organiques).

Les résultats trouvés sont reportés dans le tableau 31.

Tableau 31 : Composition chimique de l'échantillon M à l'état naturel

ECHANTILLON M	
Composition Chimique (%)	
SiO ₂	66.00
Al ₂ O ₃	14.20
CaO	03.86
MgO	03.00
Fe ₂ O ₃	02.42
Na ₂ O	01.42
K ₂ O	01.30
TiO ₂	00.34
MnO	00.03
P ₂ O ₅	00.07
S	< 00.10
P.A.F	07.01
TOTAL	99.65

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau 31 que :

- l'analyse chimique donne la composition globale de l'échantillon d'argile,
- l'échantillon M est un silicate à tendance alumino-calcique,
- la valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ de l'argile M est élevé (4.65). Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO₂ (silice libre). Certains auteurs présentent ce rapport comme étant l'indice caractéristique de la Montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5.5,
- la perte à feu de l'échantillon M est relativement faible. Cela peut s'expliquer par une faible adsorption d'eau (bentonite sous forme calcique).

L'étude de la structure, des liaisons et du comportement thermique de l'argile est maintenant nécessaire à l'identification de cette argile dans la famille des silicates.

g.2 Etude structurale

g.2.1 Etude radiocristallographique

La diffraction par les rayons X sur poudre à l'aide de la raie K_α du cuivre, a été utilisée dans le but d'identifier les différentes phases de l'argile M. Cette identification a été réalisée sur un goniomètre à compteur, modèle Kristalloflex fonctionnant sous 25 kV et 16 mA. Le spectrogoniomètre est d'usage plus commode car l'essentiel du spectre est obtenu en une heure au lieu de 11 heures à 12 heures lors de l'utilisation de la chambre de GUINIER de WÖLF.

L'échantillon est préparé d'après la méthode des agrégats orientés [73, 74]. L'argile en suspension aqueuse est déposée sur une lame de verre porte-échantillon et séchée à l'abri des courants d'air ou de toute autre perturbation. Les feuillettes d'argile séparent alors suivant leurs faces 001. Après séchage, on obtient une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la lame. A l'issue du séchage à l'air, quatre lames sont préparées :

- une lame ne subit aucun traitement,
- une lame est chauffée à 500°C pendant deux heures,
- une lame est glycérolée dans un dessiccateur, contenant de l'éthylène glycol, relié à une trompe à eau pendant deux heures,
- une goutte de chlorure de potassium est versée sur la quatrième lame qui est ensuite séchée.

Une première approche de la détermination de la famille des minéraux argileux peut être obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan 001 et ce, sous l'action de traitements particuliers. Le tableau 32, établi par CAILLÈRE et HENIN [75], représente les valeurs que peut prendre la distance réticulaire d_{001} dans le cas des minéraux simples.

Tableau 32 : Valeurs de la distance réticulaire d_{001} de minéraux simples

Equidistance initiale (ordre de grandeur)	Après chauffage à 500°C		Traitement au glycérol		Traitement au KCl	
	Réaction	Diagnostic	Réaction	Diagnostic	Réaction	Diagnostic
7A°	Disparition de raie	Kaolinite Antigorite	Inchangée	Kaolinite Antigorite	Inchangée	Kaolinite Antigorite
10A°	Inchangée	Talc, Mica, Attapulгите	Inchangée	Mica, Attapulгите	Inchangée	Mica, Attapulгите
12A°	Inchangée 10A°	Sépiolite Minéraux Montmorillonitiques	Inchangée 17.5A°	Minéraux Montmorillonitiques	Inchangée 12.5A°	Sépiolite Minéraux Montmo- Rillonitiques
14A°	10A° 10A° 14A°	Minéraux Montmo- rillonitiques Vermiculites Chlorite	17.5A° 17.5A° 14A°	Montmorillonite Vermiculites Chlorite Pseudo- chlorite	12.5A° 10.5A° 14A°	Minéraux Montmo- Rillonitiques Vermiculites Chlorite Pseudo- chlorite

La raie fondamentale 001 se situe à 15A° pour l'échantillon M. Il s'agit donc probablement d'un minéral gonflant qui peut être soit une Montmorillonite, une Vermiculite ou une Chlorite. Après avoir soumis l'échantillon M à un traitement thermique, la raie 001 s'est déplacée vers 10A°. La valeur obtenue est 9.82A°. Cette évolution indique que l'élévation de température s'accompagne d'un départ d'eau d'hydratation. Nous n'avons plus le choix qu'entre la Montmorillonite et la Vermiculite. Le traitement de l'échantillon M à l'éthylène glycol a mis en évidence une augmentation appréciable de la distance d_{001} qui prend alors une valeur de 17.5A°. Ce traitement ne permet pas de différencier les deux familles précédentes. La saturation au chlorure de potassium a pour effet de ramener la raie 001 à 12.5A° pour les minéraux Montmorilloniques et à 10.5A° pour les Vermiculites. Après saturation, la distance réticulaire mesurée est égale à 12.5A°. Il s'agit donc d'une Montmorillonite.

Sur le diffractogramme de l'argile M, nous avons, en outre, identifié un autre minéral argileux, l'illite, caractérisé par un pic aux environs de 10A°. Le spectre de M révèle également la présence d'impuretés sous forme de quartz, de calcite et de résidus feldspathiques. L'analyse des résultats que nous avons regroupés dans le tableau 33 conduit aux constatations suivantes :

- le minéral argileux prédominant étant la Montmorillonite, l'échantillon considéré est bien une bentonite,
- en plus de la Montmorillonite, l'échantillon M contient de l'illite et des impuretés sous forme de quartz, de calcite et de résidus feldspathiques

Tableau 33 : Résultats de l'analyse par diffraction aux rayons X de l'échantillon M

Echantillon	Phase argileuse		Impuretés		
	Montmorillonite	Illite	Quartz	Calcite	Résidu feldspathique
Echantillon M naturel	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)	d(A°)
	15	10	4.26	3.02	3.20
	4.41	4.98 à 5	3.34	2.09	2.90
	1.49	2.57	2.23	1.83 à 1.85	2.62
			2.12	triplet de la calcite	
			1.885		
			1.81		
			1.645 à 1.650		
			doublet du quartz		
			1.365 à 1.375		
			triplet du quartz		

g.2.2 Etude par analyse thermique

L'analyse thermique a pour but d'indiquer la nature des minéraux argileux constituant M. Elle permettra de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les transformations de la structure des minéraux accompagnant l'élévation de température. Cette technique est, enfin, un moyen d'accéder à la teneur en eau de constitution dans la phase argileuse.

- Technique expérimentale

L'analyse thermique a été effectuée entre 20°C et 1100°C à l'aide d'un appareil, le Dérivatographe, de marque Métrimplex. Celui-ci permet l'enregistrement simultané, en fonction du temps et à l'aide d'un papier photosensible, des courbes :

- de température (T),
- d'analyse thermogravimétrique (A.T.G.),
- d'analyse thermique différentielle (A.T.D.), de la dérivée de l'A.T.G. par rapport au temps (D.T.G.).

L'échantillon M, finement broyé, est introduit dans un creuset en platine. La masse pesée est de 716 mg. La vitesse de chauffe a été de 10°C/mn.

- Résultats expérimentaux

♦ L'analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Les argiles sont généralement caractérisées en A.T.D. par deux groupes de pics endothermiques. Le premier apparaît à une température inférieure à 300°C. Il est quelquefois composé de plusieurs pics élémentaires traduisant la présence de cations divalents en position interfoliaire tels que Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ [76]. Le second est du à la déshydroxylation. Il se manifeste sous forme d'un pic à partir de 500°C dans les minéraux à 7A° et à plus haute température dans les minéraux à 10A° pour lesquels la couche octaédrique est interne. La figure 32 représente le thermogramme de l'échantillon naturel M. Cette courbe fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux.

La Montmorillonite se manifeste par la présence de trois pics.

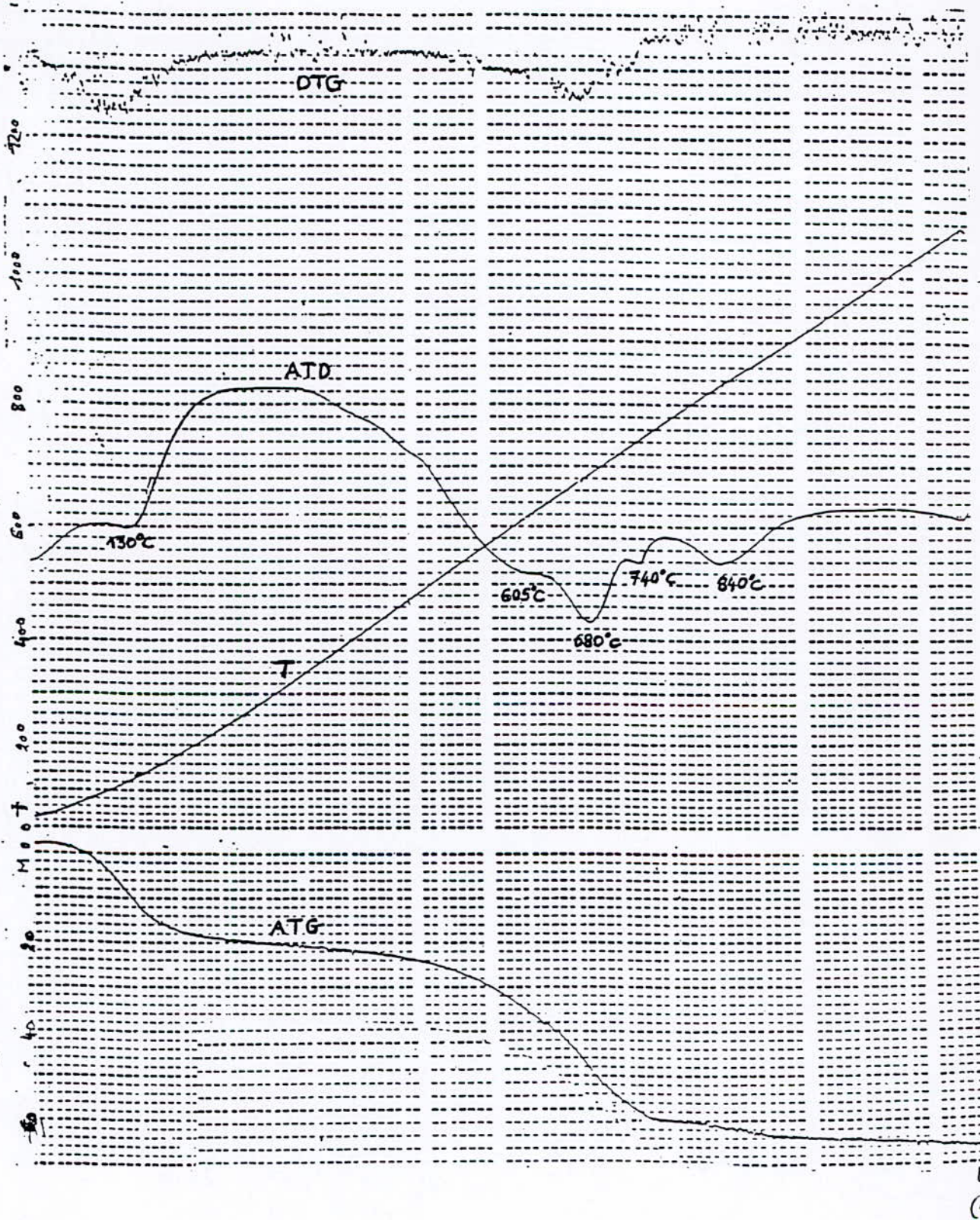


Figure 32 : Analyse thermique de l'échantillon M à l'état naturel

- le premier, entre 20 et 350°C, présente un maximum à 130°C. Il est du au départ de l'eau hygroscopique et interfoliaire. Au niveau de cette première inflexion, nous notons de faibles perturbations dues à la présence de cations divalents (Ca^{++} , Mg^{++} , ...),
- le second pic endothermique s'étale entre 640 et 740°C et présente un maximum à 680°C. Il marque la déshydratation. Il s'agit du départ des premiers hydroxyles de la couche octaédrique.
- la dernière inflexion se manifeste entre 810 et 920°C avec un maximum à 840°C. Elle accompagne le départ des derniers hydroxyles. Cette dernière inflexion ne s'accompagne d'aucune variation de masse et est due, comme l'ont suggéré GRIM et BRADLEY [77] à la destruction ou au réarrangement du réseau.

La réaction endothermique marquée entre 500 et 600°C indique la présence de quartz libre. En ce qui concerne l'illite, nous notons la présence de deux pics

- le premier s'étale de 530 à 620°C avec un maximum à 605°C,
- le second de 720 à 760°C avec un maximum aux environs de 740°C .

♦ L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.)

La figure 32 fait apparaître un départ d'eau d'hydratation de l'ordre de 3.16% et ce, entre 20 et 260°C. Cette perte appréciable d'eau est suivie par une perte faible et progressive d'eau jusqu'à 340°C. Le départ de l'eau de constitution s'amorce aux environs de 350°C et se prolonge jusqu'à 770°C. Cette perte d'eau est de l'ordre de 5.58%. Le tableau 34 récapitule les résultats de l'analyse thermique de l'échantillon M.

Tableau 34 : Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon M à l'état naturel

Echantillon	Minéral	Première inflexion		Deuxième inflexion		Troisième inflexion
		T° de déshydratation (°C)	Perte en eau (%)	T° de déshydroxylation (°C)	Perte en eau (%)	φ^* (°C)
M	Montmorillonite	20-350	3.16	640-740	5.58	810-920
	Illite			530- 620		720-760

φ : Température de déshydroxylation et de destruction du réseau cristallin.

Cette analyse a permis de déterminer la stabilité thermique de l'échantillon de bentonite naturelle. Elle a surtout permis de déterminer le taux d'eau de constitution dans la phase argileuse. Il ressort de cette analyse les constatations suivantes :

- appartenance de l'échantillon M à la famille des argiles Montmorillonitiques,
- déshydroxylation de l'échantillon M en trois étapes,
- présence d'illite et de Quartz dans l'échantillon M.

g.2.3 Analyse par spectroscopie Infra-Rouge

Cette étude a été essentiellement entreprise pour compléter les résultats de l'analyse structurale.

La spectroscopie infra-rouge peut fournir des renseignements très précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre échantillon. L'argile M étant à tendance aluminieuse, nous pouvons nous attendre à un remplacement partiel, en sites tétraédriques, du silicium par l'aluminium et à une substitution, dans les sites octaédriques, de l'aluminium par le fer. En outre, nous devrions avoir une confirmation supplémentaire de la présence des diverses impuretés minérale et argileuse mises en évidence au cours des analyses précédentes.

- Technique expérimentale

Le spectre d'absorption a été enregistré entre 4000 et 200 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN-ELMER modèle 577.

L'échantillon, préalablement séché dans une étuve réglée à une température de 105-110°C, est pastillé en présence de bromure de potassium anhydre. Le spectre I.R. de l'échantillon M est représenté par la figure 33.

- Résultats expérimentaux

• Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

L'analyse par diffraction X a mis en évidence la présence de calcite dans l'échantillon M. En spectroscopie Infra-Rouge, la calcite est caractérisée par des bandes d'absorption situées à 2980, 2875, 2520, 1800, 875 et 730 cm^{-1} . Ce sont les vibrations de valence et de déformation de CO_3^{2-} avec leurs harmoniques. Sur le spectre obtenu, ces différentes bandes se manifestent par des épaulements entre 730 et 1800 cm^{-1} que nous pouvons attribuer à de la calcite.

L'échantillon de bentonite contient également en impuretés de la silice libre cristallisée que nous avons identifiée par radiocristallographie comme étant du quartz. Il devrait lui correspondre des bandes d'absorption multiples (1320, 1080, 800, 780, 690 cm^{-1}) dont la plus intense s'étale de 900 à 1200 cm^{-1} . Les travaux de LAUNER [78] ont montré que cette bande apparaissant dans tous les silicates est due aux groupements (SiO_4). La largeur de cette bande variant en fonction de l'état d'association des tétraèdres (SiO_4) et de leur environnement.

LAUNER a établi un diagramme représentant la largeur de la bande en relation avec l'état d'association de ces tétraèdres (figure 34).

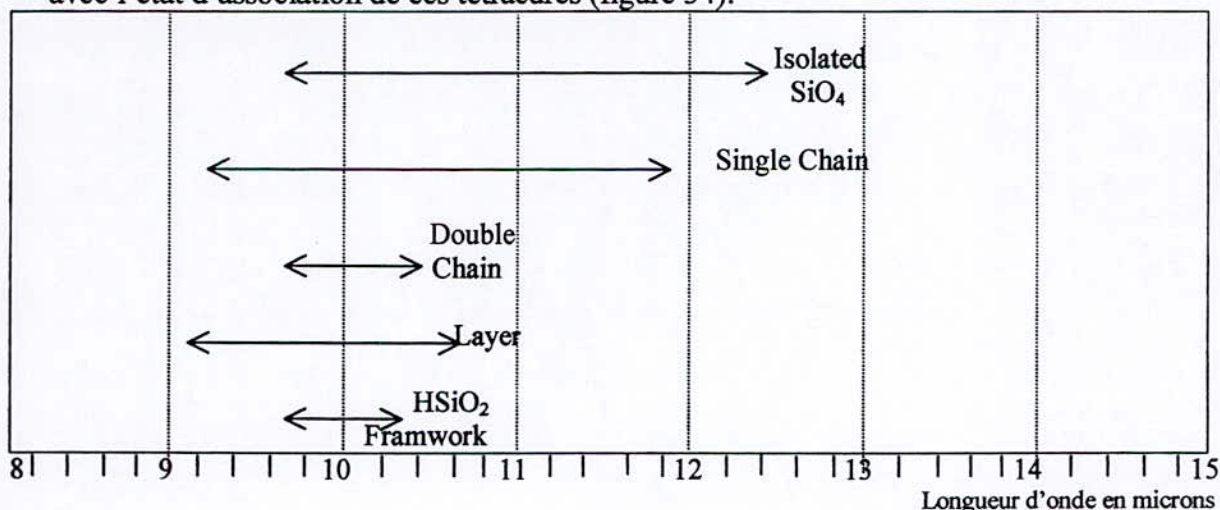


Figure 34 : Bandes d'absorption intense de la liaison Si-O dans les silicates d'après LAUNER [78].

La silice libre associée à des silicates sera difficile à mettre en évidence par Infra-Rouge. En effet, la bande d'absorption principale des liaisons Si-O de l'échantillon d'argile se situant aux environs de 1000 cm^{-1} est beaucoup plus large dans les silicates en feuillets que dans la silice libre. Elle masque donc celle correspondant à SiO_2 .

• Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse

Les liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H (M = Al, Mg, Fe, Li) existant entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques vont être maintenant observées. Ce minéral argileux, contenant un grand nombre de groupements O-H et étant susceptible de s'entourer de molécules d'eau, doit faire apparaître les bandes d'absorption correspondant à ces groupements.

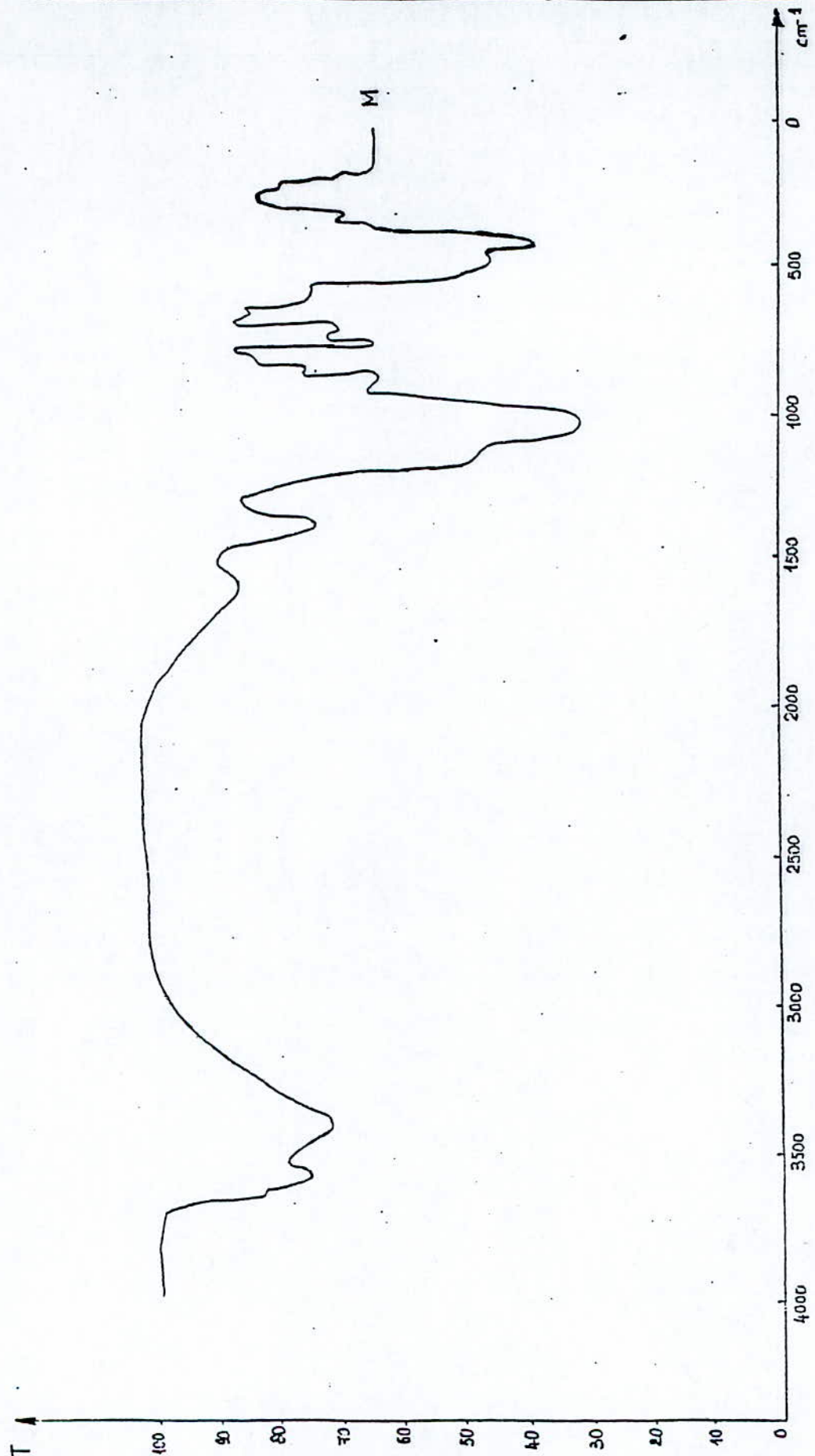


Figure 33 : Spectre Infra-Rouge de l'échantillon M à l'état naturel

- Région des O-H

Nous observons deux bandes d'absorption dans les domaines situés respectivement entre $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ et $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. La première bande large est due aux vibrations de valence des liaisons O-H. La deuxième correspond à la déformation H-O-H et elle caractérise les molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

La région $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ est généralement utilisée pour l'identification de certaines familles de minéraux argileux. En effet, la succession différente des couches octaédriques, suivant les types de minéraux argileux, s'accompagne d'une modification sensible de l'allure de la bande d'absorption, modification due à l'environnement différent des plans H-O-H. Les Montmorillonites, par exemple, se caractérisent par un massif présentant un épaulement à 3635 cm^{-1} [79,80].

Le spectre de l'échantillon M fait apparaître un épaulement situé à 3600 cm^{-1} ce qui est très proche de la valeur donnée par OTNUMA [80].

- Région des Si-O

Le spectre de l'argile M présente une bande d'absorption intense entre 900 et 1200 cm^{-1} , centrée à environ 1010 cm^{-1} . La largeur de cette bande, qui peut varier d'un échantillon d'argile à un autre, est caractéristique des silicates en feuillets. Dans les Montmorillonites, cette bande apparaît vers 1100 cm^{-1} [81]. Certains auteurs [78, 79] attribuent le déplacement de cette bande vers les basses fréquences :

- d'une part, à la présence en quantité notable, en site tétraédrique, d'ions trivalents substitués au silicium,
- d'autre part, à la présence en site octaédrique d'ions ferriques perturbant les vibrations Si-O.

L'échantillon M pouvant contenir à la fois Al en position tétraédrique et Fe en position octaédrique, les deux phénomènes auront tendance à se renforcer. Cependant, compte tenu du taux de fer (2.42%) déterminé par analyse chimique, il semblerait que la substitution du silicium en site tétraédrique soit peu importante.

Dans la région des faibles fréquences, les vibrations Si-O donnent naissance à une bande d'absorption située à 450 cm^{-1} et à d'autres beaucoup plus faibles qui se manifestent à $680-775-420 \text{ cm}^{-1}$ et qui se traduisent parfois seulement par un épaulement.

- Région des Si-O-M^{VI} (M = Al, Mg, Fe, Li), M^{VI}: Métal en position octaédrique

Dans les Montmorillonites alumineuses, les vibrations de déformation Si-O-Al^{VI} se manifestent par un pic à 550 cm^{-1} [82]. Dans notre échantillon, cette bande apparaît vers 540 cm^{-1} sous forme d'épaulement.

- Région des M^{VI}-O-H (M = Al, Mg, Fe)

Dans le cas des Montmorillonites (M=Al), les vibrations M^{VI}-O-H se manifestent par un pic à 915 cm^{-1} . RUSSEL et FARMER [81] montrent que le partage des groupements OH entre le Fer et l'Aluminium placés en position octaédrique fait évoluer ce pic jusqu'à 875 cm^{-1} . Sur le spectre enregistré (figure 33), le déplacement de ce pic jusqu'à 900 cm^{-1} pourrait être attribué à la teneur non négligeable en Aluminium de notre échantillon.

- Région des Si-O-Al^{IV} (en position tétraédrique)

Dans les Montmorillonites Magnésiennes, cette vibration devrait apparaître à 890 cm^{-1} . Cette vibration se manifeste, aussi, dans le cas d'une substitution de Si par Al dans des proportions 3-1 au moins. Cette bande n'apparaît que peu dans notre échantillon ce qui semble confirmer une faible substitution du silicium en site tétraédrique.

En conclusion de cette étude, nous pouvons dire que la spectroscopie Infra-Rouge nous a permis :

- de confirmer une nouvelle fois l'appartenance de l'échantillon M à la famille des Montmorillonites,
- de mettre en évidence les liaisons internes de l'échantillon M,
- de voir s'il y a une faible substitution du Silicium en site tétraédrique.

X.3.2 Application du procédé Acide-Terre à l'huile minérale isolante usagée

La figure 23 schématise le déroulement du processus de régénération appliqué à l'huile minérale isolante usagée, en notre possession.

a. Etape déshydratation

L'eau dissoute contenue dans l'huile a été éliminée par barbotage d'azote sec dans l'huile. La figure 35 schématise le dispositif expérimental utilisé.

b. Etape Acidification de l'huile

C'est l'une des étapes les plus importantes du procédé de régénération choisi. Le traitement à l'acide sulfurique à 98 % conduit à la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés. La sévérité du traitement doit être ajustée de façon à ce que l'huile, elle-même, ne subisse pas de trop grande détérioration. De ce fait, l'influence de divers facteurs (le volume d'acide, la température de contact acide-huile, le temps de contact acide-huile) sur la qualité de l'huile effluente a été étudiée.

b.1 Détermination du volume optimal d'acide sulfurique à 98%

Les conditions opératoires choisies sont :

- volume d'huile minérale isolante déshydratée : 100 ml,
- volume d'acide sulfurique à 98% : 1-2-3-4-5-6-7-8-9 et 10 ml,
- temps de contact huile-acide sulfurique à 98 % : 20 mn,
- température de contact huile-acide sulfurique à 98 % : 30°C,
- agitation continue de 500 t/mn.

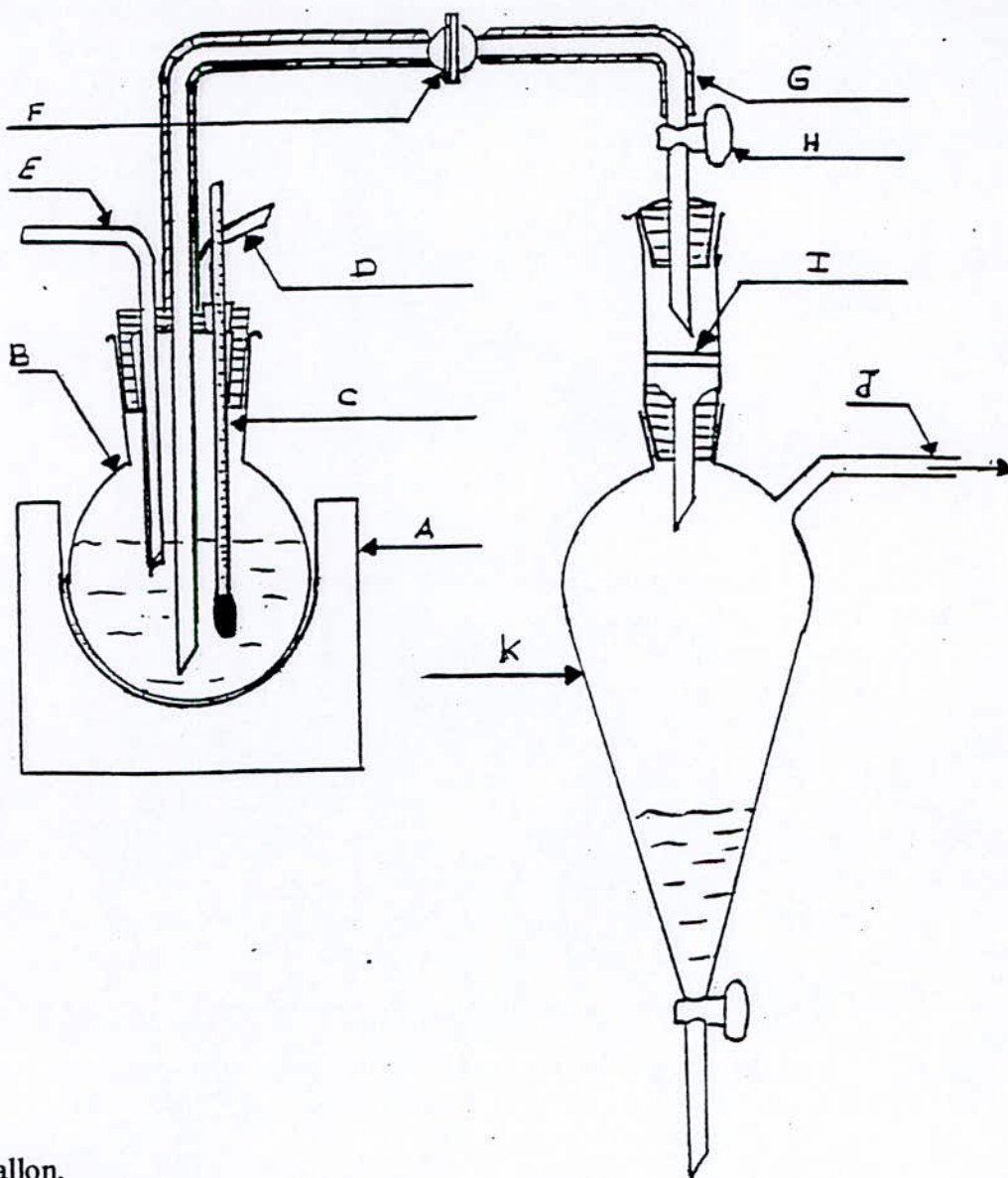
Après 24 heures de décantation, les boues acides se sont déposées au fond des récipients et l'huile dite pré-raffinée a pu être récupérée.

Comme critère d'évaluation de la qualité du contact huile-acide sulfurique à 98%, nous avons utilisé la densité optique. Pour l'huile usagée, ce paramètre prend la valeur 0.271.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 35 et sont schématisés par la figure 36.

Tableau 35 : Détermination du volume optimal d'acide sulfurique à 98%

Volume d'acide (ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Densité optique de l'huile acidifiée	0.060	0.038	0.032	0.025	0.018	0.016	0.014	0.012	0.012	0.012



- A : Chauffe ballon,
 B : Ballon monocol de 1000ml,
 C : Thermomètre,
 D : Tube de sortie d'azote,
 E : Tube d'entrée d'azote,
 F : Robinet à rodage sphérique,
 G : Calorifugeage à ruban d'amiante,
 H : Robinet,
 I : Disque verre fritté, porosité 4,
 J : Sortie vers la pompe à vide,
 K : Ampoule à décantation en forme de poire de 1000ml.
 La température de l'huile est maintenue à 90°C.

Figure 35 : Installation expérimentale de séchage et de filtration de l'huile isolante

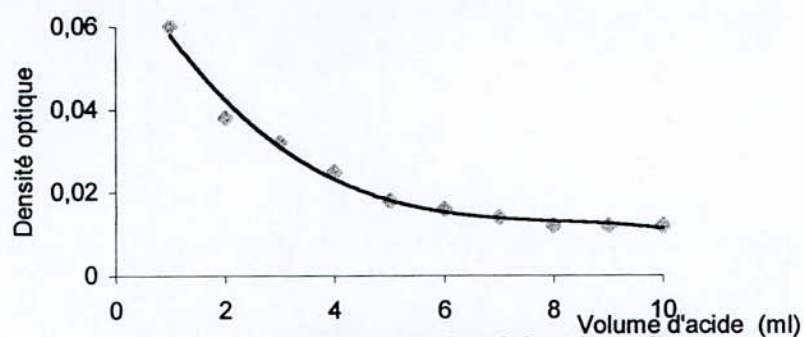


Figure 36 : Variation de la densité optique de l'huile en fonction du volume d'acide

De cette série de manipulations, nous déduisons que le volume optimal d'acide sulfurique à 98% est de **8 ml**.

b.2 Détermination de la température optimale de contact huile-acide sulfurique à 98%

Les valeurs choisies pour l'étude de l'influence de ce paramètre sont :

- température de contact huile-acide sulfurique à 98 % : 20-30-40-50-60-70 et 80°C,

Les autres paramètres, intervenant dans ces sept contacts, sont figés aux valeurs ci-dessous :

- volume d'huile isolante usagée : 100 ml,
- volume d'acide sulfurique à 98% : 8 ml,
- temps de contact huile-acide sulfurique à 98 % : 20mn,
- agitation continue : 500 t/mn.

Les résultats obtenus sont mis en relief par le tableau 36 et la figure 37.

Tableau 36 : Détermination de la température optimale de contact huile-acide

Température de contact huile-acide (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Densité optique de l'huile acidifiée	0.009	0.012	0.024	0.052	0.058	0.105	0.130

La plus faible densité optique obtenue correspond à un contact huile-acide effectué à une température de 20°C. Un tel résultat expérimental est en parfaite harmonie avec d'autres recherches effectuées dans le domaine [83] et qui stipulent que les basses températures favorisent le contact huile-acide.

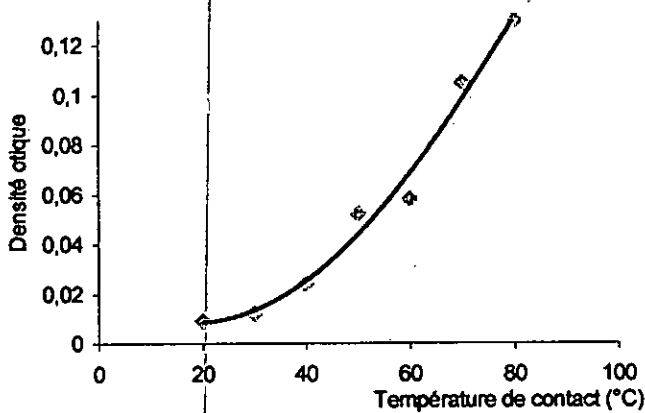


Figure 37: Variation de la densité optique en fonction de la température

b.3 Détermination du temps de contact optimal huile-acide sulfurique à 98%

Nous avons étudié le temps nécessaire pour un contact acide qui puisse débarrasser l'huile des contaminants qu'elle contient sans pour autant détériorer l'huile en elle-même. Pour ce faire, nous avons adopté pour le facteur considéré, les valeurs suivantes :

- temps de contact : 10-15-20-30-45 et 60 mn.

Ces valeurs ont été expérimentées aux conditions, ci-dessous :

- volume d'huile isolante usagée : 100 ml,
- volume d'acide sulfurique à 98% : 8 ml,
- température de contact huile-acide sulfurique à 98 % : 20°C,
- agitation continue de 500 t/mn.

Les résultats de nos essais, groupés dans le tableau 37, sont représentés graphiquement par la figure 38.

Tableau 37 : Détermination du temps de contact optimal huile-acide

Temps de contact huile-acide (mn)	5	10	15	20	30	45	60
Densité optique de l'huile acidifiée	0.060	0.058	0.012	0.009	0.062	0.068	0.072

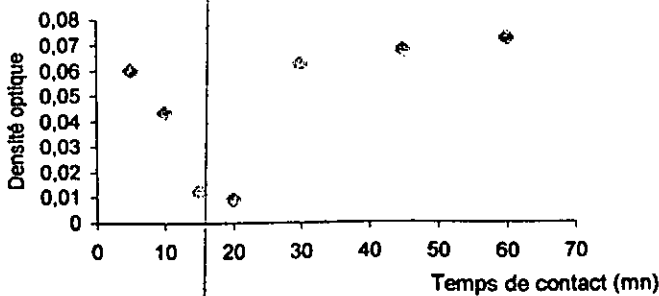


Figure 38: Variation de la densité optique en fonction du temps de contact

Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons résumer les conditions optimales du traitement acide comme suit :

Tableau 38 : Récapitulatif des conditions optimales du traitement acide

	Conditions optimales
Volume d'acide sulfurique à 98%	8 ml
Température de contact huile-acide	20°C
Temps de contact huile-acide	20 mn

Après avoir procédé à l'attaque acide de l'huile, aux conditions optimales précédemment déterminées, nous sommes passés à la phase neutralisation de l'huile décantée et séparée des boues acides.

c. Etape neutralisation

Après le traitement à l'acide, l'huile contient encore des acides de différentes sortes, en particulier sulfoniques, ainsi que de petites particules d'acide sulfurique ; la neutralisation a pour but de les transformer en sels. Le carbonate de chaux et la soude sont le plus souvent employés [4].

La neutralisation de 100ml d'huile acidifiée aux conditions optimales, précédemment trouvées, s'est faite par de la soude 7N à raison de 2% volumique. La température d'expérience a été fixée à 60°C. Les sels et l'eau formés, au cours de la neutralisation, ont été éliminés par centrifugation. Cependant, pour mieux affiner cette élimination, nous avons eu recours à une filtration et à un séchage de l'huile neutralisée. Le dispositif expérimental de la figure 35 a été encore une fois utilisé. Dans un souci de mise en évidence des changements subis par l'huile, suite à une telle succession d'étapes, nous avons déterminé, par le biais d'essais normalisés, les principales caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'huile épurée (tableau 39).

Les résultats du tableau 39 mettent en évidence une diminution de la densité, diminution que l'on pourrait attribuer à la diminution de la teneur en eau et des résidus carbonés. Une telle évolution, de ces derniers paramètres, entraîne une augmentation de la tension de claquage. Nous assistons, aussi, à une amélioration de la viscosité et de la couleur. L'indice d'acide est nul. Les propriétés électriques ont évolué favorablement sans, pour cela, atteindre celles de l'huile neuve.

d. Traitement à la terre ou traitement de finition

Pour mener à bien cette étape du procédé de régénération, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur l'adsorption de l'huile. Il s'agit notamment de la qualité de la terre, de la quantité de terre, du temps de contact et de la température de contact huile - terre.

d.1 Activation de la bentonite

A l'état brut, la plupart des sorbants naturels ont de faibles capacités sorptionnelles. Pour améliorer ces dernières, on fait subir aux argiles des traitements physiques (chauffage) ou chimiques (acides, basiques).

Au cours de cette étape de notre travail, nous avons procédé à un traitement chimique par attaque acide et à un traitement thermique de l'échantillon M. Le choix de ces modes

Tableau 39 : Analyse physico-chimique et électrique de l'huile acidifiée et neutralisée

Caractéristiques	Huile Neuve	Huile Usagée	Huile Acidifiée et neutralisée
Viscosité (cSt)			
à 25° C	29.30	33.00	29.78
à 37.8 °C	15.90	20.33	/
à 40°C	14.45	18.31	17.50
à 50 °C	9.70	11.60	10.40
à 100 °C	3.30	3.70	3.60
Indice de viscosité	93.9	77	76.7
Teneur en eau (ppm)	15.5	52.0	28.0
Densité d_4^{20}	0.8550	0.8650	0.8578
Indice d'acide (mgKOH/g)	0.018	0.210	0.000
Indice de réfraction n_d^{20}	1.472	1.476	1.475
Point d'éclair (°C)	168	178	171
Pensky-Martens (vase clos)			
Point de feu (°C)	177	181	179
Point d'écoulement (°C)	-32	-28	-26
Point d'aniline (°C)	85	86.5	85.5
Résidu Conradson (%p)	0.09	0.45	0.23
Couleur	1.5	4.0	2.0
Tension de claquage (kV)	>52	>30	>36
Rigidité diélectrique (kV/cm)	240	140	170
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C à 50Hz (tg δ)	0.0048	0.0700	0.0150
Tension interfaciale (dyne/cm) à 25°C	41	38	40

d'activation nous a été fixé par les résultats de travaux antérieurs [84,85,86,87] qui montrent ou laissent prévoir un accroissement considérable de la capacité sorptionnelle des bentonites.

Cependant, avant d'aborder l'étude de ces deux traitements, il nous a semblé utile de présenter les hypothèses émises par différents chercheurs sur ce genre d'activation.

• L'activation acide

Ce mécanisme a fait l'objet de nombreuses études dans le monde [88, 89, 90, 91]. Cependant, il n'existe toujours pas de théorie universelle concernant le mécanisme physico-chimique d'un tel traitement. La difficulté de trouver une telle théorie réside dans le fait que plusieurs facteurs varient en même temps. Exemple : la vitesse d'une activation acide dépend :

- de la nature du sorbant,
- de la nature et de la quantité des impuretés,
- de la granulométrie du sorbant,
- de la concentration de l'acide,
- de la durée de l'activation,
- de la température d'activation.

Des différentes recherches menées sur l'activation acide, les hypothèses suivantes ont été, néanmoins, retenues [92, 93, 94],:

- élimination de certaines impuretés tels que le calcaire, la dolomie,
- remplacement des cations en position échangeable (Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ ,...),
- élimination de l'eau et de certains cations métalliques (Li, Ti,...),

- possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH) du réseau de la Montmorillonite,
- changement du caractère des liaisons internes,
- remplacement de l'Al par l'hydrogène et passage de Al^{+++} , Fe^{+++} en solution,
- apparition de défauts dans la structure cristalline,
- augmentation du volume poreux,
- augmentation de la surface spécifique.

La figure 39 représente le schéma structural de la transformation d'une maille élémentaire de Montmorillonite après activation. Mais, il arrive que cette activation acide ait un effet néfaste sur la capacité sorptionnelle de certaines bentonites [95]. Une activation jusqu'à 5% en acide peut diminuer la capacité de sorption des bentonites de 15% et au fur et à mesure que cette concentration en acide augmente, cette sorption diminue.

- **L'activation thermique**

Le chauffage d'une argile à une température $T=105^{\circ}C$ permet l'élimination de l'eau de mouillage. Une augmentation de la température provoque le départ de l'eau de constitution, l'élimination des carbonates et au delà de $T=900^{\circ}C$, on assiste à la destruction de la structure cristalline de la Montmorillonite [90]. La surface spécifique de l'argile varie alors, ce qui entraîne, par conséquent, la variation de la capacité sorptionnelle.

La température optimale d'activation favorable à un échange de cations dépend de plusieurs facteurs [96]. Nous citerons par exemple :

- la composition minérale du sorbant,
- la quantité et la qualité des impuretés,
- la nature des cations échangeables ainsi que l'éventuelle application de ce sorbant naturel.

Dans ce domaine, bien des travaux ont été effectués [97, 98]. Les résultats obtenus diffèrent d'une argile à une autre. La température optimale se situe environ dans l'intervalle $120-500^{\circ}C$.

- **Choix des facteurs de variation**

Notre but étant également de déterminer les conditions optimales d'activation, nous avons fait varier les paramètres suivants :

- *Pour l'activation acide,*

La concentration de l'agent d'activation ; l'acide chlorhydrique a été utilisé à des concentrations de 5, 10, 15% et 20% en masse. La température d'activation a été fixée à $T=98^{\circ}C$.

- *Pour l'activation thermique,*

La température de l'activation ; nous avons expérimenté les valeurs suivantes : 200, 250 et $300^{\circ}C$.

d.2 Activation de l'échantillon M en laboratoire

- **Préparation de l'échantillon**

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de $105-110^{\circ}C$. Ensuite, elle est broyée dans un mortier et par tamisage, nous recueillons les fractions de granulométrie comprise entre $500\mu m$ et $1mm$. Cette granulométrie a été choisie dans le seul but d'éviter, après filtration, la présence de fines particules dans l'huile. Ceci est

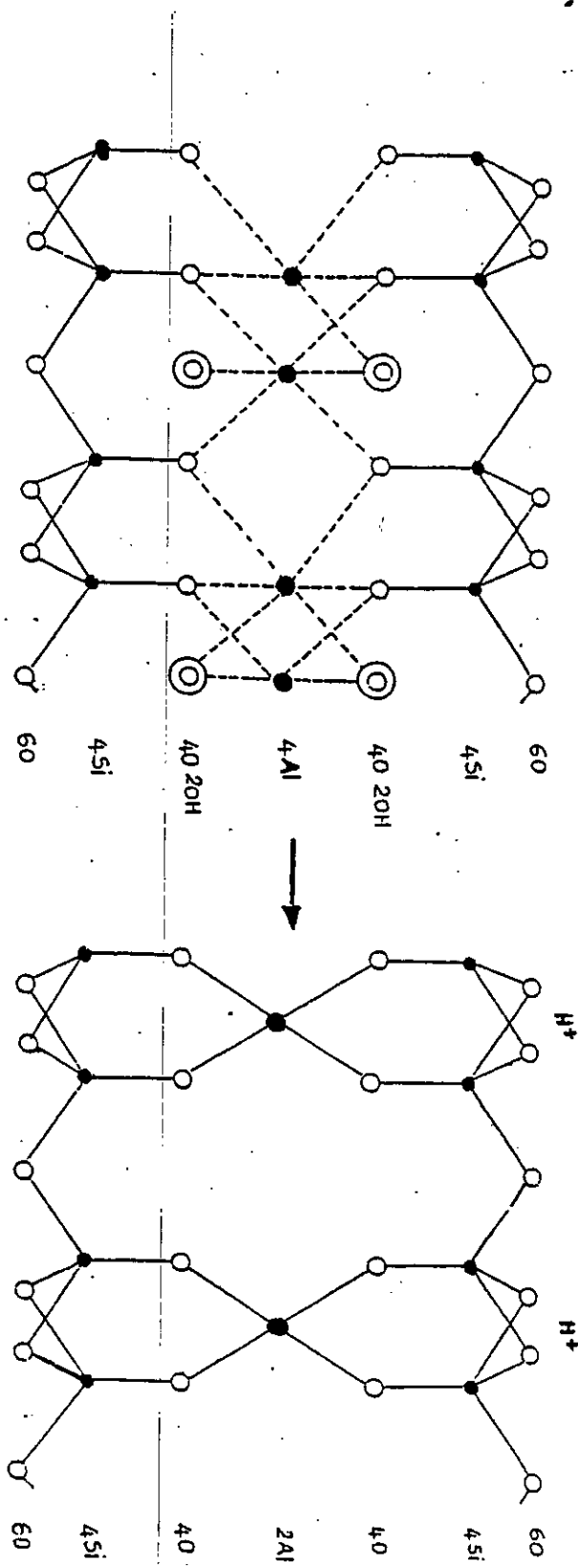


Figure 39 : Mécanisme d'activation acide des Montmorillonites

très important dans la mesure où une telle présence peut influencer sur les caractéristiques électriques de l'isolant. Les fractions supérieures à cette dimension ($d_{\text{grain}} = 692\mu\text{m}$) sont à nouveau broyées et tamisées. L'opération continue jusqu'à réduction totale de l'échantillon M à la fraction granulométrique désirée.

- **Appareil d'activation acide et mode opératoire**

Dans un réacteur de 2000 cm^3 muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre (figure 40, annexe 1), nous introduisons la bentonite ainsi préparée et séchée à $T = 105-110^\circ\text{C}$ puis la solution d'acide chlorhydrique. Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ $T = 98^\circ\text{C}$, température que nous maintenons constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain-marie (bain d'huile). L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux. Le temps de contact, initialement fixé à 06 heures [90], est déterminé à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 98°C environ.

La bentonite activée est par la suite filtrée puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions (Cl^-) introduits par ce traitement acide soient éliminés. Nous l'avons vérifié par action d'une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO_3) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) indique l'élimination des ions Cl^- .

Après une telle activation, les cations échangeables Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ ..., assurant l'électroneutralité des minéraux argileux et se disposant entre les feuillets ou autour des particules dans une suspension, vont être remplacés par les ions H^+ . L'atmosphère ionique est alors modifiée et la bentonite obtenue est une bentonite sous forme hydrogène.

- **Activation thermique**

Nous avons fait subir, à l'échantillon M, trois traitements thermiques. Le temps de chauffe a été fixé à 06 heures.

d.3 Détermination des paramètres optima d'activation

Pour chacun des deux types d'activation étudiés, la densité optique est utilisée comme critère d'évaluation de la qualité du contact de l'huile avec la terre adsorbante.

- **Détermination du meilleur type d'activation**

Dans le but de déterminer les conditions optimales d'activation acide et thermique de l'argile M, nous avons utilisé sept (07) échantillons de bentonite répertoriés comme suit :

- bentonite activée chimiquement avec HCl à 5, 10, 15 et 20% en masse,
- bentonite activée thermiquement à $T = 200, 250$ et 300°C .

Les conditions opératoires choisies, arbitrairement, pour ces sept contacts sont :

- volume d'huile isolante usagée : 100 ml,
- quantité de bentonite activée : 10 g,
- température de contact huile-bentonite : 80°C ,
- temps de contact bentonite-huile : 60 mn,
- agitation continue de 500 t/mn.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 40.

Tableau 40 : Détermination des conditions optimales d'activation de la bentonite

Type de traitement Bentonite activée	Densité optique de l'huile
Avec HCl à 5%	0.004
Avec HCl à 10%	0.006
Avec HCl à 15 %	0.007
Avec HCl à 20%	0.008
Sous T=200°C	0.006
Sous T=250°C	0.007
Sous T=300°C	0.009

Les résultats montrent que la meilleure activation est celle effectuée avec HCl à 5%. Nous constatons une baisse de l'activité sorptionnelle de ce sorbant lorsque la concentration en acide augmente. Une telle décroissance de la capacité sorptionnelle de l'argile serait la conséquence de la destruction, par l'acide, d'une partie de la structure cristalline de la Montmorillonite, ce qui entraîne une élimination partielle des sites actifs. Cependant, il est à signaler qu'un autre phénomène compétitif relatif à la dissolution d'hydroxydes de fer, de carbonates, etc... conduisant à une libération des sites actifs peut avoir lieu. Mais, compte tenu des résultats obtenus, le processus de destruction de la structure cristalline l'emporte sur tout autre phénomène.

- **Détermination de la quantité optimale de terre activée avec HCl à 5%**

Pour ce faire, nous avons adopté, pour le facteur considéré, les valeurs suivantes :

- Quantité de terre activée : 0, 2, 4, 5, 10 et 30g,

Les conditions opératoires choisies pour ces contacts sont :

- volume d'huile isolante usagée : 100 ml,
- température de contact huile-bentonite : 80°C,
- temps de contact bentonite-huile : 60 mn,
- agitation continue de 500 t/mn.

Les résultats de nos essais sont regroupés dans le tableau 41 et schématisés par la figure 41.

Tableau 41 : Détermination de la quantité optimale de terre activée avec HCl à 5%

Quantité de terre activée (g)	Densité optique de l'huile
0	0.009
2	0.007
4	0.005
5	0.004
10	0.004
30	0.004

Tableau 40 : Détermination des conditions optimales d'activation de la bentonite

Type de traitement Bentonite activée	Densité optique de l'huile
Avec HCl à 5%	0.004
Avec HCl à 10%	0.006
Avec HCl à 15 %	0.007
Avec HCl à 20%	0.008
Sous T=200°C	0.006
Sous T=250°C	0.007
Sous T=300°C	0.009

Les résultats montrent que la meilleure activation est celle effectuée avec HCl à 5%. Nous constatons une baisse de l'activité sorptionnelle de ce sorbant lorsque la concentration en acide augmente. Une telle décroissance de la capacité sorptionnelle de l'argile serait la conséquence de la destruction, par l'acide, d'une partie de la structure cristalline de la Montmorillonite, ce qui entraîne une élimination partielle des sites actifs. Cependant, il est à signaler qu'un autre phénomène compétitif relatif à la dissolution d'hydroxydes de fer, de carbonates, etc... conduisant à une libération des sites actifs peut avoir lieu. Mais, compte tenu des résultats obtenus, le processus de destruction de la structure cristalline l'emporte sur tout autre phénomène.

• **Détermination de la quantité optimale de terre activée avec HCl à 5%**

Pour ce faire, nous avons adopté, pour le facteur considéré, les valeurs suivantes :

- Quantité de terre activée : 0, 2, 4, 5, 10 et 30g,

Les conditions opératoires choisies pour ces contacts sont :

- volume d'huile isolante usagée : 100 ml,
- température de contact huile-bentonite : 80°C,
- temps de contact bentonite-huile : 60 mn,
- agitation continue de 500 t/mn.

Les résultats de nos essais sont regroupés dans le tableau 41 et schématisés par la figure 41.

Tableau 41 : Détermination de la quantité optimale de terre activée avec HCl à 5%

Quantité de terre activée (g)	Densité optique de l'huile
0	0.009
2	0.007
4	0.005
5	0.004
10	0.004
30	0.004

Les résultats obtenus montrent que la densité optique diminue avec l'augmentation de la quantité d'argile mise en jeu. L'effet désiré est atteint avec 05 grammes de bentonite activée avec HCl à 5%.

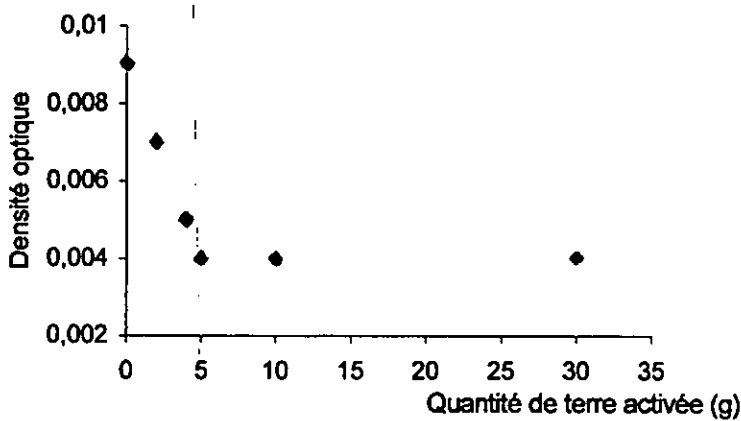


Figure 41: Variation de la densité optique en fonction de la quantité de terre activée

- Détermination de la température optimale de contact huile- bentonite activée

Les températures de contact huile-argile choisies s'échelonnent comme suit :

- Température : 20, 30, 40, 50, 60, 70 et 80°C.

Les conditions opératoires choisies pour ces sept essais sont les suivantes :

- volume d'huile isolante usagée : 100 ml,
- temps de contact bentonite-huile : 60 mn,
- agitation continue de 500 t/mn,
- quantité de terre activée : 05g.

Les résultats de ces sept manipulations sont reportés dans le tableau 42.

Tableau 42 : Variation de la densité optique de l'huile en fonction de la température de contact terre -huile

Température (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Densité optique	0.009	0.008	0.007	0.006	0.005	0.004	0.004

La température optimale de contact terre-huile est T= 70°C.

- Détermination du temps de contact optimal terre-huile

Nous avons étudié le temps nécessaire pour une adsorption maximale des impuretés contenues dans l'huile sur la bentonite activée avec HCl à 5%. Pour ce faire, nous avons adopté pour le paramètre considéré, les valeurs suivantes : t = 05, 10, 15, 30, 45 et 60mn.

Les autres paramètres pouvant influencer ces différents contacts ont été précédemment trouvés. Il s'agit notamment :

- de la quantité de bentonite activée avec HCl à 5% : 05g,

- de la température de contact terre activée-huile : 70°C,

Le volume d'huile isolante acidifiée et neutralisée ainsi que la vitesse d'agitation continue sont toujours maintenus respectivement aux valeurs suivantes 100 ml et 500 t/mn.

Le tableau 43 met en évidence les résultats trouvés.

Tableau 43: Impact du temps de contact terre activée-huile sur la densité optique de l'huile

Temps de contact (mn)	0	5	10	15	30	45	60
Densité optique	0.009	0.007	0.006	0.005	0.004	0.004	0.004

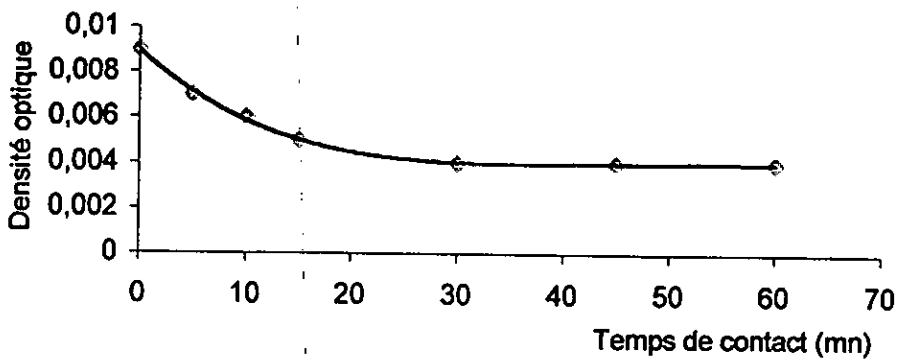


Figure 42 : Variation de la densité optique en fonction du temps de contact

La figure 42 représente l'allure de la cinétique d'adsorption des impuretés de l'huile sur la bentonite activée. Cette courbe peut être divisée en trois parties :

- la première s'étale de $t = 0$ à $t = 10$ mn. La variation de la densité optique y est importante. En effet, d'une densité optique initiale de 0.009, nous arrivons après un contact de 10mn avec l'argile à une densité optique de 0.006.
- la deuxième s'étale de $t = 10$ à $t = 30$ mn. Dans ce tronçon de courbe, nous remarquons que pour un temps de contact plus long, la densité optique de l'huile diminue lentement. Ceci était prévisible étant donné que le plus grand nombre de positions d'échange dans l'argile a été occupé durant les 10 premières minutes de contact .
- au delà de $t = 30$ mn, la troisième partie de cette courbe est représentée par un palier. Nous n'observons pas de changement dans la valeur de la densité optique de l'huile effluente. Ceci voudrait dire que l'échange ne se fait plus, ou encore que la quantité d'impureté adsorbée est nulle par suite d'une adsorption équilibrée par un passage en solution.

Le temps de contact terre activée-huile optimal est alors de 30mn.

Le tableau 44 récapitule les conditions opératoires optimales du traitement de finition, par la bentonite activée avec HCl à 5%, d'un volume de 100ml d'huile isolante acidifiée et neutralisée.

Tableau 44 : Conditions opératoires optimales du traitement de finition

Type d'activation de la bentonite	Activation acide avec HCL 5 %
Quantité de terre activée (g)	05
Température de contact terre activée-huile (°C)	70
Temps de contact terre activée-huile (mn)	30

L'huile issue du traitement acide sera alors mise en contact avec la bentonite activée avec HCl à 5% aux conditions opératoires suscitées. Le tableau 45, ci-après, résume l'évolution des caractéristiques physico-chimique et électrique de l'huile au fur et à mesure de l'application des différentes étapes constituant le procédé de régénération choisi.

Tableau 45 : Caractéristiques physico-chimique et électrique de l'huile isolante après chaque étape du procédé Acide-Terre

Caractéristiques	Huile Neuve	Huile Usagée	Huile acidifiée et neutralisée	Huile Régénérée
Viscosité (cSt)				
à 25° C	29.30	33.00	29.78	29.54
à 37.8 °C	15.90	20.33	/	/
à 40°C	14.45	18.31	17.50	15.20
à 50 °C	9.70	11.60	10.40	10.20
à 100 °C	3.30	3.70	3.60	3.40
Indice de viscosité	93.9	77	76.7	93.4
Teneur en eau (ppm)	15.5	52.0	28.0	14.0
Densité d_4^{20}	0.8550	0.8650	0.8578	0.8567
Indice d'acide (mgKOH/g)	0.018	0.210	0.000	0.000
Indice de réfraction n_d^{20}	1.472	1.476	1.475	1.473
Point d'éclair (°C)	168	178	171	169
Pensky-Martens (vase clos)				
Point de feu (°C)	177	181	179	178
Point d'écoulement (°C)	-32	-28	-26	-32
Point d'aniline (°C)	85	86.5	85.5	85
Résidu Conradson (%p)	0.09	0.45	0.23	0.19
Couleur	1.5	4.0	2.0	1.5
Tension de claquage (kV)	>52	>30	>36>	>50
Rigidité diélectrique (kV/cm)	240	190	170	230
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C tg δ à 50Hz	0.0048	0.0700	0.0150	0.005
Tension interfaciale (dyne/cm) à 25°C	41	38	40	40

Après avoir subi les différentes étapes du procédé de régénération choisi, l'huile isolante obtenue semble avoir des caractéristiques physico-chimique et électrique très proches de celles de l'huile neuve. Compte tenu des valeurs de viscosité obtenues en fonction de la température, il est aisé de voir que l'huile régénérée se situe bien entre l'huile usagée et l'huile neuve avec une tendance marquée au rapprochement vers l'huile neuve (figure 43). Nous pouvons relever l'impact positif du traitement de finition par la terre activée avec HCl à 5% sur des facteurs tels que la couleur, le facteur de dissipation diélectrique, la tension de

claquage et la teneur en eau. Tous ces paramètres ont, en effet, des valeurs en parfaite harmonie avec les normes requises.

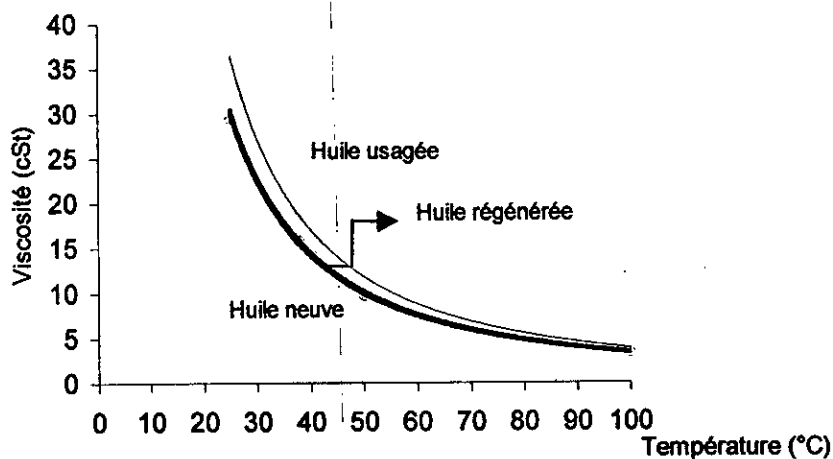


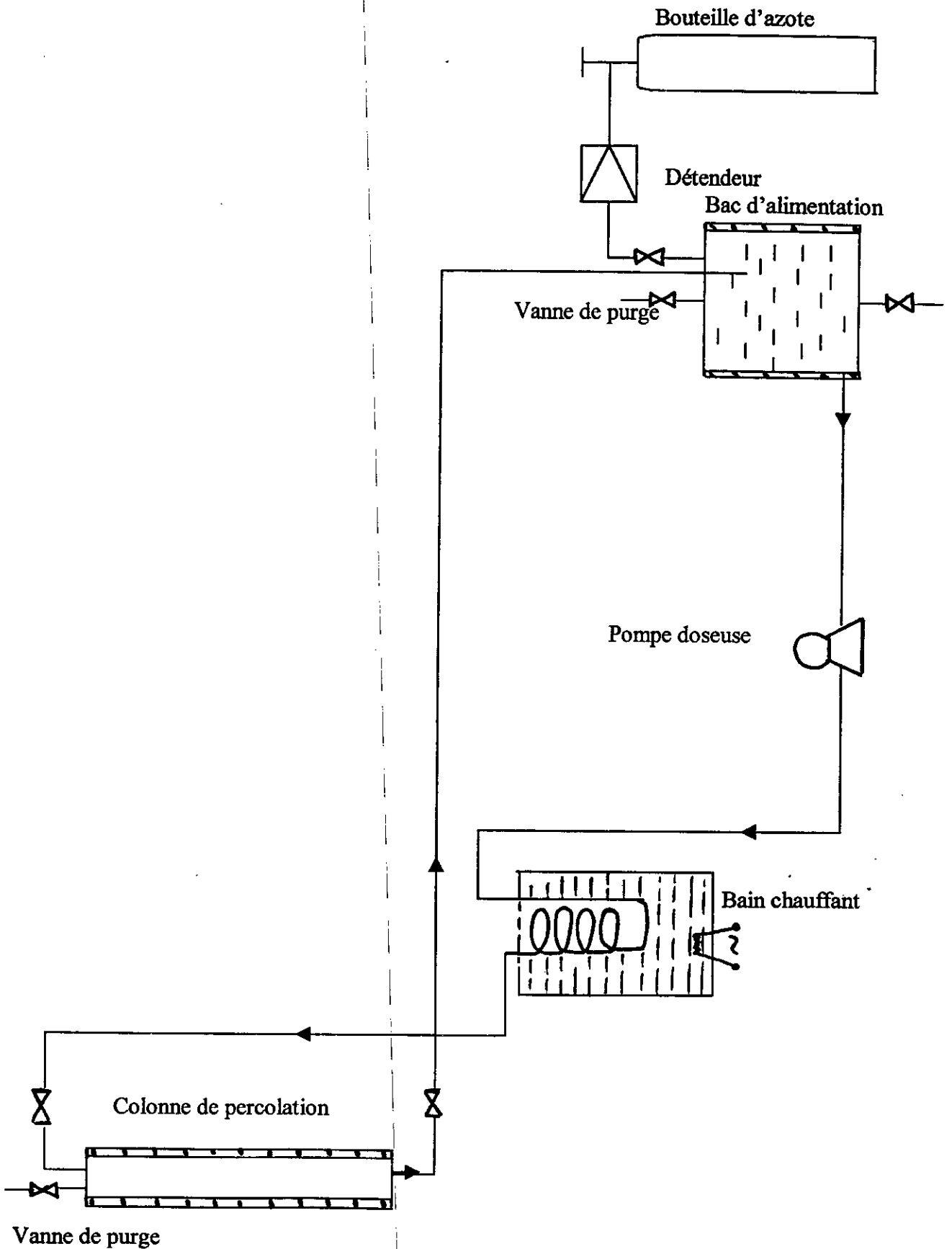
Figure 43 : Variation de la viscosité avec la température

Cependant, le seul problème qui s'est posé à nous, lors de cette étape essentielle qu'est l'adsorption de l'huile sur l'argile, fut la finesse des particules de bentonite ($d_p = 692 \mu\text{m}$). Nous étions donc, à chaque fois, obligés de faire appel à une filtration poussée de l'huile pour minimiser l'impact de cette finesse des grains sur les caractéristiques électriques principales de l'huile effluente.

Forts des résultats obtenus, nous avons poursuivi notre recherche par la conception d'une installation de régénération de laboratoire simple et fonctionnant en semi-continu. La figure 44 représente l'appareillage expérimental qui comprend une colonne de percolation (tube de verre) et ses accessoires. La hauteur utile de la colonne est de 100cm, son diamètre de 05cm et son épaisseur de 03 mm. En tête de colonne, un assemblage rodé conique permet l'ouverture de celle-ci pour l'introduction de la bentonite. Elle est munie à sa base d'un disque fritté et elle est entourée d'une jaquette pour la thermostatisation. Nous avons choisi cette hauteur de colonne pour permettre un meilleur fractionnement et une production d'huile épurée plus importante.

Pour éviter certains problèmes déjà rencontrés, nous avons choisi de garnir cette colonne avec des grains de bentonite, activée avec HCl à 5%, de forme cylindrique de 05 mm de hauteur et de 05 mm de diamètre. Pour éviter les effets de bord, il est conseillé d'avoir un rapport de 10 entre le diamètre de la colonne et le garnissage. En outre, ces pastilles présentaient une bonne résistance mécanique et une bonne cohésion en milieu visqueux. Cette colonne ne serait pas alimentée en fluide par gravité mais à l'aide d'une pompe doseuse à piston. Le robinet de réglage situé en bas de colonne permettra de créer une perte de charge suffisante pour que la colonne demeure pleine de liquide lorsqu'elle est alimentée par le haut.

Le serpentin, baignant dans une huile de chauffage, servira à porter l'huile isolante d'une température de 20°C à une température de 80°C et ce, afin de diminuer sa viscosité et par la même de faciliter sa circulation à travers la colonne de percolation. Ce serpentin, monté en série dans une boucle de circulation, a été dimensionné sur la base de la connaissance des caractéristiques physico-chimique et thermique (viscosité, densité, coefficient de transfert



Vanne de purge

Figure 44 : Schéma de l'installation de régénération par percolation à travers un lit fixe de bentonite

de chaleur, quantité de chaleur échangée,...) de l'huile isolante usagée et du fluide de chauffage.

L'application des corrélations mathématiques usitées en convection naturelle et en convection forcée a permis d'aboutir aux caractéristiques techniques suivantes pour le serpentin (tableau 46).

Tableau 46 : Fiche technique de l'échangeur de chaleur

Type d'appareil	Echangeur à serpentin
Longueur utile	1.5 m
Diamètre intérieur	08 mm
Diamètre extérieur	10 mm
Nombre de spires	07
Distance entre spires	05mm

Pour éviter des déperditions de la chaleur, nous devons calorifuger, à l'aide d'une bonne épaisseur de laine de verre (conductivité thermique : 0.060 kCal/h.m.°C), les éléments de l'installation, notamment, la conduite à la sortie de l'échangeur de chaleur, la colonne et le bac d'alimentation.

Nous avons opté pour une tuyauterie en cuivre de diamètres intérieur et extérieur égaux respectivement à 08 et à 10mm.

A l'heure actuelle, cette installation n'a pas encore été réalisée. Dès que cette installation sera conçue, le processus opératoire comprendrait les étapes suivantes :

- remplissage de la colonne avec les pastilles de bentonite activée jusqu'à ce que le lit atteigne une hauteur utile de 100cm, soit un volume de 1962.5cm³,
- circulation d'azote dans toute l'installation puis au moyen de vannes de purge, élimination des occlusions d'air,
- amorçage de la pompe doseuse, chauffage de l'huile isolante puis première percolation de l'huile. Pour laisser aux impuretés le temps de diffuser dans les particules d'argile, on devra régler le débit à une valeur relativement faible. On recueillera l'effluent sous forme de fractions de volume bien défini, fractions qui seront aussitôt passées sous un courant d'azote pour éliminer l'air. Chaque nouvelle fraction d'huile sera strippée, pesée et passée au comparateur de couleur avant d'être ajoutée aux précédentes. La percolation sera arrêtée dès que l'effluent cumulé aura la même coloration que le milieu de référence choisi.
- réactivation de l'adsorbant par circulation, par exemple, d'hexane introduit en haut de colonne. On poursuivra l'injection de ce solvant jusqu'à ce que l'effluent redevienne à peu près incolore.

L'optimisation d'une telle installation sera définitivement acquise lorsque l'influence de facteurs tels que la nature de la charge huileuse, la hauteur du lit de bentonite, le débit d'huile, la vitesse de circulation de l'huile sur la qualité de l'huile effluente sera parfaitement connue.

En outre, l'étude de la possibilité de réactivation de la bentonite chargée ne saurait être négligée.

CHAPITRE XI : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE L'HUILE LUBRIFIANTE MOTEUR USAGEE CATEGORIE SAE 20W50 ET REGENERATION

XL.1 Procédure de prise d'échantillon

Les renseignements obtenus par des analyses physique et chimique d'un seul échantillon d'huile usagée sont, en général, peu concluants. Par contre, des analyses effectuées sur des échantillons prélevés périodiquement permettent de suivre l'évolution de l'altération et de déceler des anomalies ayant des origines mécaniques [4]. Il faut ajouter que la validité de ces analyses dépend essentiellement des soucis apportés au prélèvement des échantillons d'huile. Ces derniers proviennent de différentes vidanges effectuées sur deux moteurs à essence type RENAULT (leurs caractéristiques sont spécifiées en annexe 2). Ces véhicules assurent un service quotidien dans Alger et sa banlieue ce qui impose aux moteurs et au lubrifiant des conditions d'utilisation très sévères : démarrages à froid, fonctionnement au ralenti, accélérations fréquentes, etc... Ces véhicules ont respectivement un conducteur attiré et parcourent en moyenne 100 km, chaque jour. La vitesse moyenne est de 50 km/h. La durée du service journalier est de deux heures et le véhicule est utilisé six jours par semaine.

Nous n'avons pas prélevé d'échantillons à froid car ceci fausserait les données quant aux concentrations métalliques, à la teneur en suie, etc. Nous ne les avons pas non plus prélevés après réchauffement du moteur fonctionnant au ralenti ce qui pourrait entraîner une infiltration de carburant non brûlé et donner ainsi une indication erronée de la viscosité réelle de l'huile en cours de service. L'huile usagée ne provient pas des filtres. Pour obtenir des résultats exploitables, nous avons [4] :

- utilisé des flacons propres et secs que nous avons remplis aux 3/4,
- capté les échantillons d'huile sur moteur chaud après un certain temps de fonctionnement. Les vidanges ont été effectuées après avoir laissé s'écouler $\pm 1/3$ de la quantité d'huile du carter,
- pris le soin, en essayant les flacons, de ne pas introduire de poussière par le goulot.

XL.2. Caractérisation physico-chimique de l'huile moteur SAE 20W50

Pour définir les paramètres de qualité d'un lubrifiant, il est impératif de disposer des outils ou «essais» nécessaires pour se donner un jugement valable. Tant pour la mise au point ou la sélection initiale que pour le contrôle et le suivi en cours de service, l'utilisateur et le producteur se doivent de disposer des équipements nécessaires à cette évaluation.

Pour mieux juger du degré de détérioration de l'huile en service, nous avons du, tout d'abord, procéder à l'établissement de la fiche signalétique de l'huile lubrifiante neuve SAE 20W50. Il faut préciser que les normes utilisées pour la caractérisation de tous les échantillons d'huile, en notre possession, sont relatives aux classifications de service développées par l'organisme américain ASTM (American Society for Testing and Materials).

XL.2.1 L'huile neuve SAE 20W 50

a. Caractéristiques physico-chimiques principales

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve, déterminées selon les normes ASTM, sont regroupées dans le tableau 47.

Tableau 47:Caractéristiques physico-chimiques principales de l'huile neuve SAE 20W50 [99]

Caractéristiques	Huile Neuve SAE 20 W50	Normes ASTM
Densité d_4^{20}	0.8793	D1298
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	D445
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	D445
Indice de viscosité	113.9	D2270
Point d'Aniline (°C)	110	D611
Point d' Eclair Cleveland (v.o)*(°C)	244	D92
T.A.N (mgKOH/g)	2.40	D664
T.B.N (mgKOH/g)	5.40	D2896
Dilution (%V)	0.00	D3828
Teneur en eau (% V)	0.00	D1744
Carbone Conradson (% P)	0.00	D189
Point d'Écoulement (°C)	-22	D97
Couleur	4.5	D1500
Indice de Réfraction	1.485	D1218
Pouvoir Calorifique (Cal/g)	10785.90	D240
Teneur en sédiments (%P)	0.00	D893
Teneur en Soufre (% P)	0.00	D129
Point de feu (°C)	282	D92
Teneur en chlore (ppm)*	428	D240

v.o : vase ouvert, ppm : partie par million

Il y a lieu de souligner que cette série d'analyses (tableau 47) a été réitérée à chaque fois que le stock en huile neuve a été renouvelé.

b. Détermination de la teneur en métaux d'additivation

Un des rôles les plus importants des huiles lubrifiantes est l'élimination des particules minérales produites par usure de deux parties métalliques en frottement. Pour une huile neuve, huile n'ayant pas encore servi, nous devrions retrouver uniquement les métaux dits d'additivation. La détermination des métaux en trace dans le lubrifiant [100] s'est faite à l'aide d'une torche à plasma : ICP système avec logiciel de traitement des données. Du fait de la viscosité de l'échantillon huileux, une dilution préalable de 04 grammes d'huile dans 40 cm³ d'essence a été nécessaire. L'échantillon, ainsi préparé, a été introduit dans le plasma et réduit à l'état d'atomes indépendants. Ces atomes, excités et ionisés par le plasma, transmettent l'énergie qu'ils ont acquis sous forme d'un rayonnement électromagnétique, rayonnement composé de longueurs d'ondes caractéristiques correspondant aux différents éléments présents dans l'échantillon. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 48, ci-dessous.

Tableau 48: Teneur en métaux en trace dans l'huile moteur neuve (ppm).

Métaux	Na	Si	B	Zn	P	Ca	Mg	Fe	Cr	Mo	Al	Cu	Pb	Sn
Huile Neuve	6	0	0	805	594	1500	4	0	0	0	0	0	0	0

Nous observons que les métaux et métalloïdes présents dans l'huile neuve sont ceux qui entrent dans la composition des additifs ajoutés aux huiles de base. Il ne faut pas oublier qu'ils représentent 10 à 20% du lubrifiant. Nous pouvons citer par exemple :

- les dialkyldithiophosphates de zinc ou DTPZn (additifs antioxydants),

- les sulfonates de calcium et de magnésium (additifs antirouille, additifs détergents et dispersants),
- le phosphore entrant dans la composition des additifs antiusure.

c. Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température

Il est tout aussi intéressant d'étudier la variation de la viscosité de l'huile en fonction de la température (tableau 49, figure 45). Cette propriété, déterminée à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde, est directement liée à la cohérence du film lubrifiant. Une rupture de ce film (viscosité faible) peut créer des points chauds pouvant provoquer une usure des organes moteurs. Cependant, il est nécessaire de ne pas descendre en dessous d'une certaine valeur sous peine d'obtenir une rupture du film lubrifiant: à 100°C, cette valeur ne doit pas descendre en dessous de 16.3 cSt [101].

Tableau 49 : Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température

Température (°C)	20	40	60	80	100	150	250
Viscosité (cSt)	282.00	153.84	80.50	60.00	17.04	8.30	2.40

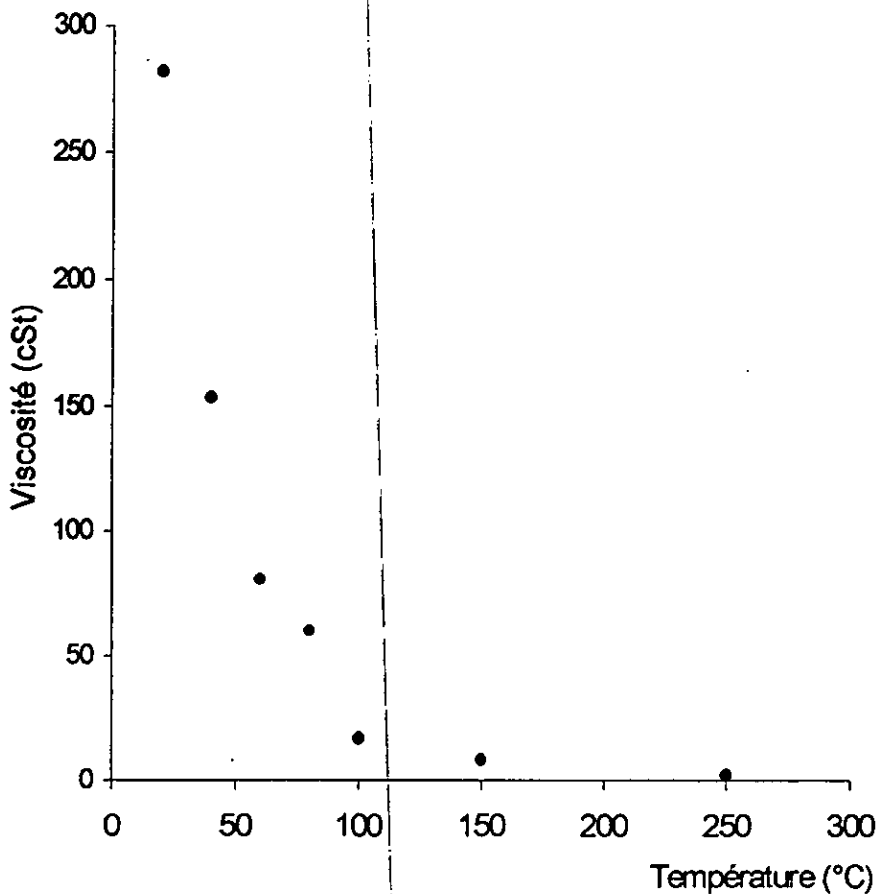


Figure 45: Variation de la viscosité de l'huile neuve avec la température

Nous remarquons que la viscosité de l'huile neuve diminue avec l'augmentation de la température, comme c'est le cas pour les liquides.

d. Analyse de l'huile neuve SAE 20W50 par spectrométrie infrarouge

Les édifices moléculaires présentent des niveaux de vibration quantifiés. Si on éclaire un vibreur moléculaire avec un rayonnement électromagnétique d'énergie E exactement égale à la fréquence de vibration, il y aura absorption de cette énergie, le vibreur passant, alors, à un état de vibration excitée. Le domaine d'énergie correspondant est celui de l'infrarouge. Ces vibrations dépendent de la nature des atomes constituant la molécule et des forces de liaison qui les unissent. Le spectre infrarouge est considéré comme « l'empreinte digitale » d'une molécule [102, 103].

L'analyse de l'échantillon d'huile est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Phillips PU 9700. La cellule devant contenir l'échantillon d'huile est préalablement nettoyée avec du tétrachlorure de carbone. L'absorption des rayons IR est directement enregistrée sur écran et est schématisée par un spectre obtenu entre 4000 et 200 cm^{-1} (figure 46). Ce spectre révèle des régions d'absorption caractéristiques mises en évidence par le tableau 50, ci-dessous.

Tableau 50 : Analyse qualitative par spectrométrie d'absorption infrarouge de l'huile neuve 20W50

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution probable
3606	Vibration de la liaison OH
2772	Vibration de la liaison $\text{C}_{\text{SP}2} - \text{H}$
1779	Vibration de la liaisons $\text{C}_{\text{SP}2} - \text{H}$ des aromatiques
1769	
1743	
1721	
1678	Vibration $\text{C}_{\text{SP}2} - \text{H}$ pour les alcènes
1644	
1492	Vibration $\text{C}_{\text{SP}3} - \text{H}$ dans les alcanes et les naphènes.
1476	
766	Vibration C-C du groupe $(\text{CH}_2)_n \quad n > 4$
717	

e. Caractérisation, par diverses méthodes, des produits hydrocarbonés et autres contenus dans l'huile neuve [99]

Toujours dans le souci de bien analyser notre échantillon d'huile et ce, afin d'essayer de comprendre ce qui peut lui arriver en cours de service, nous avons procédé à une distillation fractionnée atmosphérique suivie d'une distillation sous vide.

La distillation fait l'objet de la norme ASTM 2892 et correspond à une technique de laboratoire. Elle permet :

- de recueillir des gaz liquéfiés, des coupes de distillation et un résidu,
- la détermination des rendements des coupes à la fois en poids et en volume,
- le tracé d'une courbe de distillation représentant la température en fonction, soit du % poids, soit du % volume recueilli.

L'appareillage permet la distillation soit à pression atmosphérique, soit sous pression réduite. La distillation est ainsi conduite jusqu'à un point d'ébullition avoisinant les 340°C dans le bouilleur. Au delà de cette température, on assiste au début de craquage thermique du

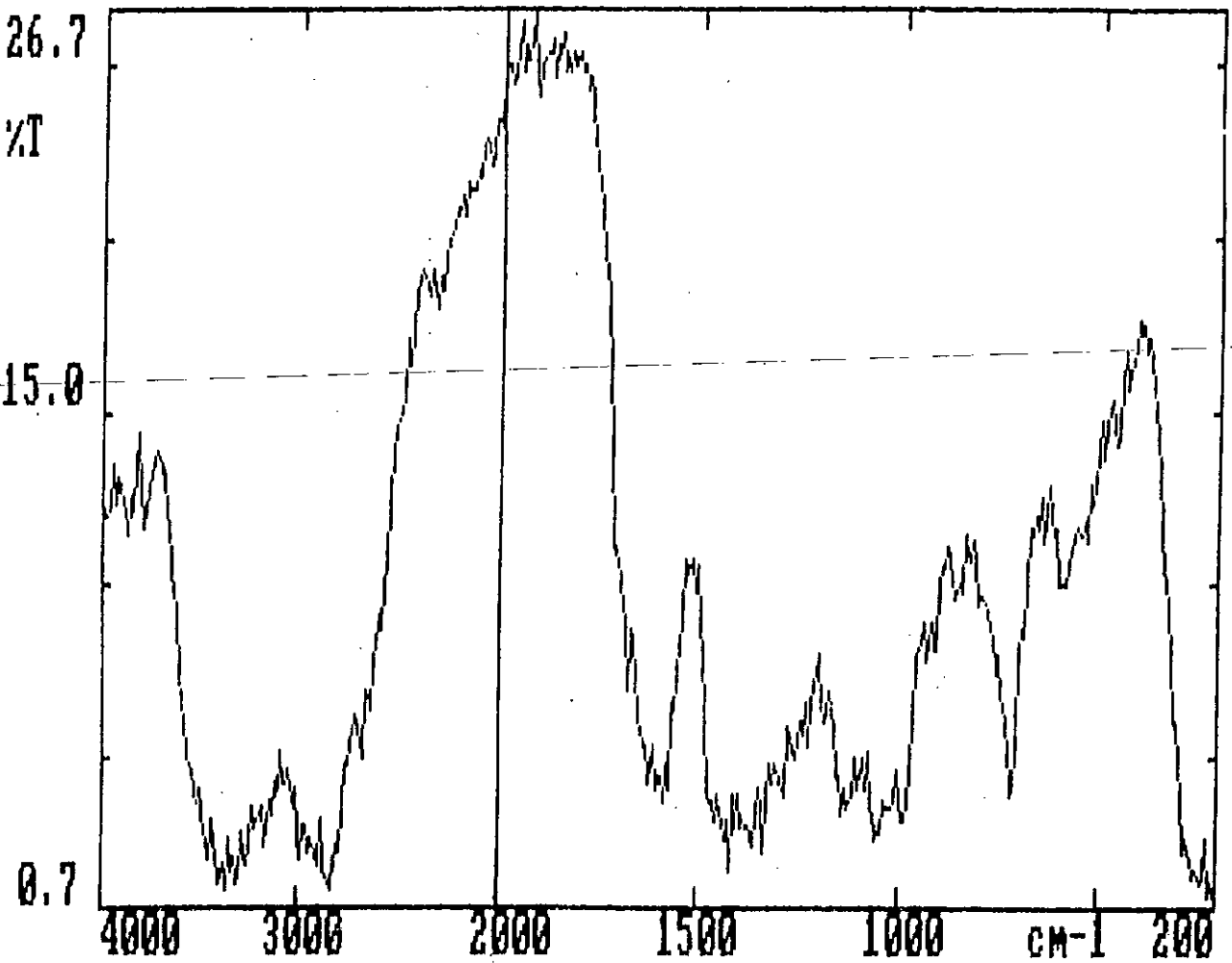


Figure 46 : Spectre Infrarouge de l'huile neuve SAE 20W/50

résidu atmosphérique. Pour pouvoir continuer la distillation, celle ci est alors conduite sous vide, ce qui permet de réduire la température dans le bouilleur. La distillation est ainsi conduite jusqu'à un point d'ébullition correspondant, si l'opération était conduite à la pression atmosphérique, à 500°C environ. Le résidu dans le ballon constitue le résidu sous vide (RSV).

e.1 La distillation fractionnée atmosphérique

L'appareillage utilisé est de type AUTODEST-Modèle 800. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- volume de la charge : 500ml,
- domaine de température : 54 ÷ 300°C.

Les différentes fractions obtenues ont été analysées par le biais de la détermination de l'indice de réfraction (η_d^{20}), de la densité (d_4^{20}), du point d'aniline (PA), de la viscosité (Vis. à 40°C et Vis. à 100°C), du pouvoir calorifique supérieur (PCS) et de la masse molaire (M.M). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 51 et sont schématisés par les figures 47, 48 et 49.

Tableau 51: Caractéristiques physico-chimiques des fractions issues de la distillation fractionnée atmosphérique de l'huile neuve SAE 20W50

N° fraction	Domaine de température (°C)	Volume recueilli (ml)	%V	η_d^{20}	d_4^{20}	PA (°C)	Vis. à 40°C (cSt)	Vis. à 100°C (cSt)	PCS (Cal/g)	T _{eb} (°C)	M.M (g/mole)	K _{UOP} ≈
1	54-158	20	4.0	1.4525	0.8204	39	14.45	2.45	10898	106.0	98	11
2	158-206	24	4.8	1.4552	0.8220	41	16.50	4.41	10900	182.0	145	11
3	206-228	36	7.2	1.4563	0.8241	45	17.00	5.07	10908	217.0	169	12
4	228-239	22	4.4	1.4652	0.8300	46	20.01	5.40	10912	233.5	181	12
5	239-245	50	10.0	1.4660	0.8328	47	21.61	5.94	10925	242.0	187	12
6	245-254	38	7.6	1.4711	0.8400	50	25.42	6.68	10937	249.5	193	12
7	254-270	26	5.2	1.4762	0.8446	55	30.06	7.89	10968	262.0	203	12
8	270-292	28	5.6	1.4780	0.8477	56	33.85	8.37	10979	281.0	219	12
9	292-300	54	10.8	1.4789	0.8507	61	35.50	9.46	10984	296.0	233	12
10	300+	202 résidu	40.4									

Le facteur de caractérisation est défini par l'équation suivante :

$$K_{UOP} = \frac{(T_{eb})^{1/3}}{SpGr}$$

avec T_{eb} : la température d'ébullition en degré Rankin (°R = 1.8K),
SpGr : la spécifique gravity à 60°F

e.2 La distillation sous vide

Les conditions opératoires de la distillation sous vide de la fraction N°10 issue de la distillation fractionnée atmosphérique sont les suivantes :

- volume de la charge : 202ml,
- domaine de température sous vide: 80 ÷ 280 °C
- domaine de pression centré : 7mbar.

A la fin de l'expérience, 10 fractions ont été recueillies. Le tableau 52 résume les conditions d'obtention de celles-ci.

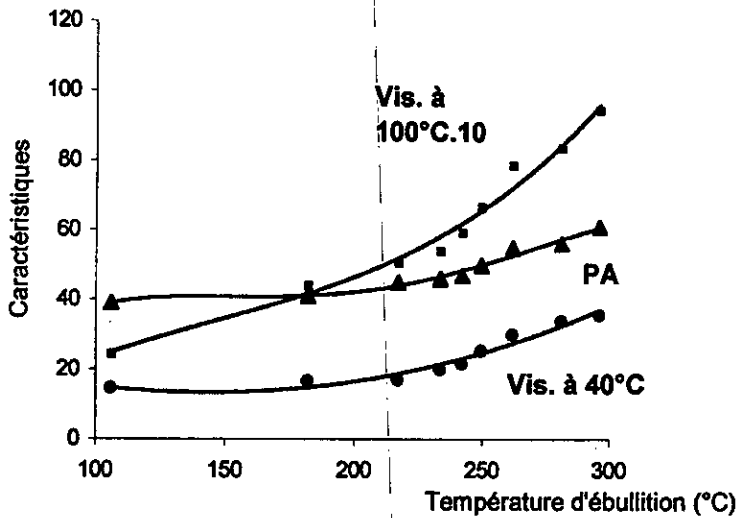


Figure 47 : Variation de la viscosité et du point d'aniline des fractions issues de la distillation atmosphérique de l'huile neuve en fonction de la température d'ébullition.

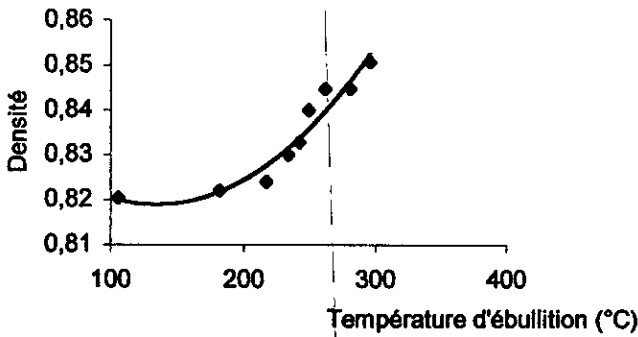


Figure 48: Variation de la densité des fractions issues de la distillation atmosphérique de l'huile neuve en fonction de la température d'ébullition

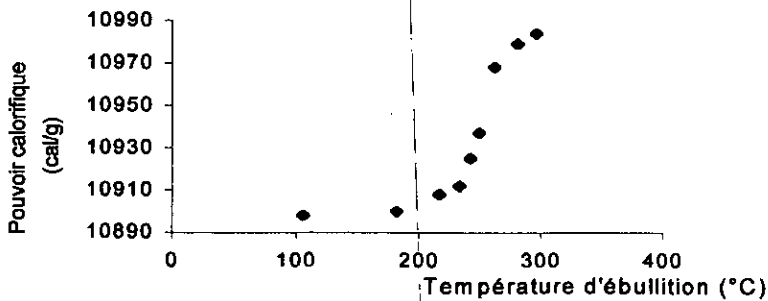


Figure 49: Variation du pouvoir calorifique des fractions issues de la distillation atmosphérique de l'huile neuve en fonction de la température d'ébullition

Les différentes fractions obtenues ont été analysées par le biais de la détermination de l'indice de réfraction (η_d^{20}), de la densité (d_4^{20}), du point d'aniline (PA), de la viscosité (Vis. à 40°C et Vis. à 100°C), du pouvoir calorifique supérieur (PCS) et de la masse molaire (M.M). Les résultats de ces analyses sont mis en évidence par les tableaux 52-53 et schématisés par les figures 50,51 et 52.

Tableau 52 : Caractéristiques des différentes fractions recueillies sous vide

N° FRACTION	Intervalle de température sous vide	Volume recueilli (ml)	% volumique
1	80-212	20	9.9
2	212-220	20	9.9
3	220-231	20	9.9
4	231-240	20	9.9
5	240-248	20	9.9
6	248-258	20	9.9
7	258-270	20	9.9
8	270-276	20	9.9
9	276-280	28	13.8
10	280 ⁺	14 (résidu)	6.9

Tableau 53: Caractéristiques physico-chimiques des fractions issues de la distillation sous vide de l'huile neuve SAE 20W50

N° fraction	Température équivalente à pression atmosphérique	η_d^{20}	d_4^{20}	PA (°C)	Vis. à 40°C (cSt)	Vis. à 100°C (cSt)	PCS (Cal/g)	T _{eb} (°C)	M.M (g/mole)	K _{UOP} ≈
1	300-380	1.4792	0.8792	78	74.56	9.22	11026	340	280	12
2	380-390	1.4843	0.8795	81	80.12	15.50	11203	385	331	12
3	390-402	1.4854	0.8802	84	106.10	19.30	11294	396	345	12
4	402-412	1.4872	0.8844	90	125.03	22.70	11365	407	367	12
5	412-423	1.4931	0.8932	92	135.00	27.50	11374	417.5	368	12
6	423-435	1.4949	0.8986	95	170.02	32.13	11389	429	381	12
7	435-448	1.4975	0.8997	97	180.03	34.56	11415	441.5	397	12
8	448-454	1.4980	0.9026	101	200.15	36.42	11472	451	408	12
9	454-460	1.5000	0.9078	105	281.51	52.62	11525	457	414	12
10	460 ⁺									

L'examen des résultats obtenus (tableaux 51 et 53, figures 47 à 52) met en évidence :

- une augmentation significative de la densité en fonction de la température,
- une même allure de courbe pour les deux viscosités (viscosité à 40°C et viscosité à 100°C) ; ces viscosités devenant de plus en plus importantes et ce, au fur et à mesure que les fractions s'alourdissent,
- une augmentation dans la valeur du pouvoir calorifique,
- une augmentation du point d'aniline, signe d'une diminution progressive de la teneur en carbone aromatique au profit d'une tendance paraffinique ou naphténo-paraffinique (K_{UOP} égal à 12).

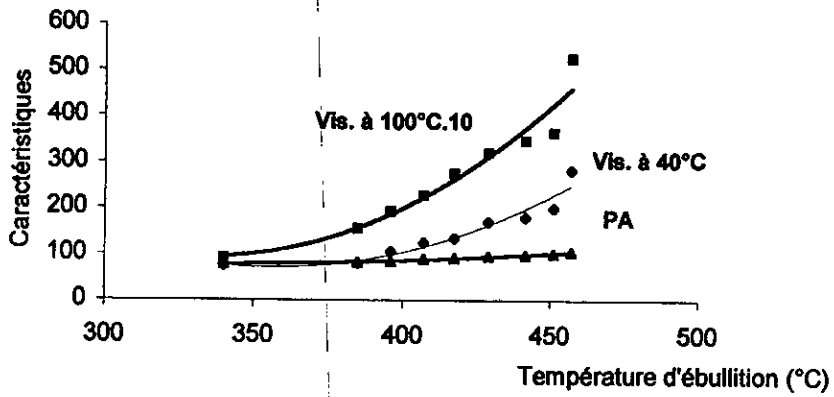


Figure 50: Variation de la viscosité et du point d'aniline des fractions issues de la distillation sous vide de l'huile neuve en fonction de la température d'ébullition

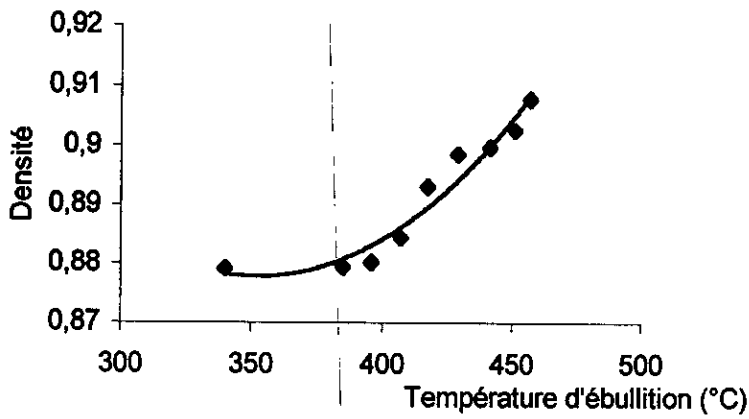


Figure 51: Variation de la densité des fractions issues de la distillation sous vide de l'huile neuve en fonction de la température d'ébullition

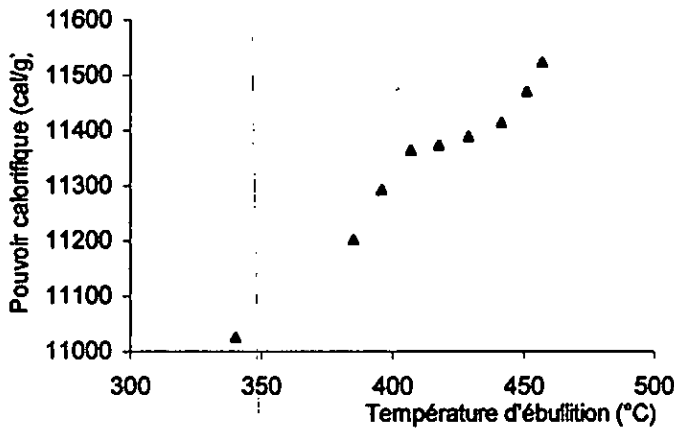


Figure 52: Variation du pouvoir calorifique des fractions issues de la distillation sous vide de l'huile neuve en fonction de la température d'ébullition

La composition globale des 18 fractions obtenues (tableaux 54, 55, 56, 57, 58 et 59), en chacune des familles d'hydrocarbures, a été déterminée par les méthodes empiriques n.d.PA, n.d.M et RIAZI-DAUBERT (méthode VG) [44]. Cette dernière méthode tient compte de deux intervalles de masse molaire ($M < 200$ g/mole : fractions légères et moyennes et $M > 200$ g/mole : fractions visqueuses) :

- **fractions légères et moyennes :**
 - $X_P (\%) = -1335.9 + 1445.91 Ri - 141.344 VGF$
 - $X_N (\%) = 2398.25 - 2333.304 Ri + 81.517 VGF$
 - $X_A (\%) = 100 - [X_P (\%) + X_N (\%)]$
- **fractions visqueuses**
 - $X_P (\%) = 257.37 + 101.33 Ri - 357.3 VGC$
 - $X_N (\%) = 246.4 - 367.01 Ri + 196.312 VGC$
 - $X_A (\%) = 100 - [X_P (\%) + X_N (\%)]$

avec : Ri : réfractivity intercept défini par la relation suivante : $Ri = \eta_d^{20} - d_4^{20}/2$

VGF (viscosity gravity fonction) : facteur de caractérisation des hydrocarbures légers et moyens. On l'exprime par l'une ou l'autre des deux relations, ci-dessous :

$$VGF = -1.816 + 3.384 S - 0.1156 \ln v_1$$

$$VGF = -1.948 + 3.535 S - 0.1613 \ln v_2$$

v_1, v_2 étant les viscosités cinématiques respectivement à 100 et 210°F et S, la specific gravity à 60/60°F,

VGC (viscosity gravity constant) : facteur de caractérisation des hydrocarbures visqueux, il se calcule par l'une ou l'autre des deux relations suivantes :

$$VGC = \frac{10S - 1.0752 \log (V_1 - 38)}{10 - \log (V_1 - 38)}$$

$$VGC = \frac{S - 0.24 - 0.022 \log (V_2 - 35.5)}{0.755}$$

avec : V_1, V_2 ; les viscosités en SSU (Seybolt Universal Viscosity) respectivement à 100 et 210 °F.

Les tableaux 54, 55 et 56 regroupent les résultats des calculs effectués sur les fractions issues de la distillation atmosphérique fractionnée. Les tableaux 57, 58 et 59, quant à eux, expriment la tendance chimique des fractions obtenues après distillation sous vide du résidu atmosphérique.

DISTILLATION ATMOSPHERIQUE FRACTIONNEE

Tableau 54 : Méthode n.d.PA

N° FRACTION	%C _A	%C _N	%C _P
1	17.2	48.2	34.6
2	18.6	44.4	37.0
3	17.5	42.6	39.9
4	23.7	33.0	43.3
5	22.9	33.7	43.4
6	23.8	30.3	45.9
7	25.4	23.8	50.8
8	25.5	23.2	51.3
9	23.5	21.9	54.6

Tableau 55 : Méthode n.d.M

%C _A	%C _N	%C _P	N° FRACTION
20.0	77.6	02.4	1
11.4	49.2	39.4	2
08.2	43.2	48.6	3
17.8	23.7	58.5	4
16.6	25.8	57.6	5
19.5	23.3	57.2	6
22.1	16.5	61.4	7
21.4	14.9	63.7	8
20.1	16.2	63.7	9

Tableau 56 : Méthode RIAZY- DAUBERT (méthode V.G)

N° FRACTION	%X _A	%X _N	%X _P
1	1.5	19.4	79.1
2	2.7	14.1	83.2
3	2.9	14.3	82.8
4	8.3	00.5	91.2
5	7.8	01.9	90.3
6	8.3	00.0	91.7
7	2.7	13.9	83.4
8	3.1	14.2	82.7
9	3.2	14.8	82.0

DISTILLATION SOUS VIDE

Tableau 57 : Méthode n.d.PA

N° FRACTION	%C _A	%C _N	%C _P
1	5.0	37.6	57.4
2	9.2	28.4	62.4
3	9.1	25.9	65.0
4	7.1	23.8	69.1
5	8.5	21.0	70.5
6	6.8	21.3	71.9
7	8.4	17.3	74.3
8	6.3	17.0	76.7
9	4.7	16.4	78.9

Tableau 58 : Méthode n.d.M

%C _A	%C _N	%C _P	N° FRACTION
1.2	53.7	45.1	1
7.6	37.5	54.9	2
8.5	34.9	56.6	3
8.1	35.4	56.5	4
11.3	33.9	54.8	5
10.6	36.5	52.9	6
12.6	32.0	55.4	7
11.6	34.2	54.2	8
11.4	36.5	52.1	9

Tableau 59 : Méthode RIAZY- DAUBERT (méthode V.G)

N° FRACTION	%X _A	%X _N	%X _P
1	3.5	24.7	71.8
2	1.7	22.7	75.6
3	4.3	21.7	74.0
4	4.7	22.3	73.0
5	7.0	24.1	68.9
6	7.2	25.1	67.7
7	8.0	24.6	67.4
8	8.0	25.4	66.6
9	8.3	26.2	65.5

En comparant les différentes méthodes, n.d.M, n.d.PA, V.G de Riazi-Daubert, nous constatons une certaine convergence dans les résultats obtenus. Dans tous les cas, il ne faut pas oublier que ces méthodes ne peuvent nous donner qu'une indication globale. De ce fait, nous pouvons dire que la tendance chimique est de type paraffino-naphténique. Ces méthodes empiriques ne sauraient, en aucune manière, remplacer l'analyse fine par GC/MS. Cependant, elles demeurent l'outil le plus rapide pour connaître la composition moyenne d'une fraction pétrolière.

Dans un souci de confirmer cette tendance chimique par l'expérience, nous avons procédé à la chromatographie en phase liquide de l'huile neuve.

La chromatographie en phase liquide est une technique basée sur l'adsorption sélective sur un solide, silice ou alumine par exemple, ou un mélange des deux, des différents constituants du mélange liquide. La chromatographie liquide, qui a un pouvoir de résolution, en général, inférieur à celui de la chromatographie en phase gazeuse est souvent mise en œuvre lorsque cette dernière ne peut pas être utilisée, ce qui est le cas des produits détruits par la chaleur à l'injection ou bien des produits dont la tension de vapeur est faible. Le champ d'application de la chromatographie liquide, dans le domaine pétrolier, est vaste : séparation par familles chimiques des gazoles, des résidus de distillation, séparation des hydrocarbures polyaromatiques, etc...

L'adsorbant (phase fixe) remplit une colonne de quelques décimètres de longueur et d'un diamètre de 5 à 10mm. La colonne est balayée en permanence par un solvant ou un mélange de solvants (phase liquide). Le mélange à étudier est injecté à la seringue en tête de colonne et les molécules qu'il renferme sont plus ou moins adsorbées par la phase fixe et désorbées par la phase liquide. A la sortie de cette succession d'équilibres, les constituants du mélange, plus ou moins bien séparés, sortent de la colonne avec le solvant. A la sortie de colonne, la détection se fait, soit par la mesure d'une propriété physique, par exemple l'indice de réfraction, soit par la mesure de l'absorption de la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques, principalement dans le domaine de l'Ultra-Violet.

Pour l'analyse de l'huile neuve SAE 20W50, nous avons utilisé un chromatographe de type ALC/GPC 244 de Waters (US A) équipé d'une pompe modèle 600E, d'un injecteur universel RHEODYNE 7125i et d'un détecteur modèle Micromeritics 771 RI. Un intégrateur Logiciel Millénium 32 a été utilisé pour la saisie des données du chromatogramme. Les séparations sont faites à l'aide d'une colonne de 25cm de longueur et de 0.39cm de diamètre remplie d'un solide, la silice-NH₂, et balayée par un solvant qui est le dichlorométhane à raison de 1ml/mn. A la sortie de la colonne, la détection s'est faite par la mesure de l'indice de réfraction sous température ambiante. Le chromatogramme, obtenu, est schématisé par la figure 53.

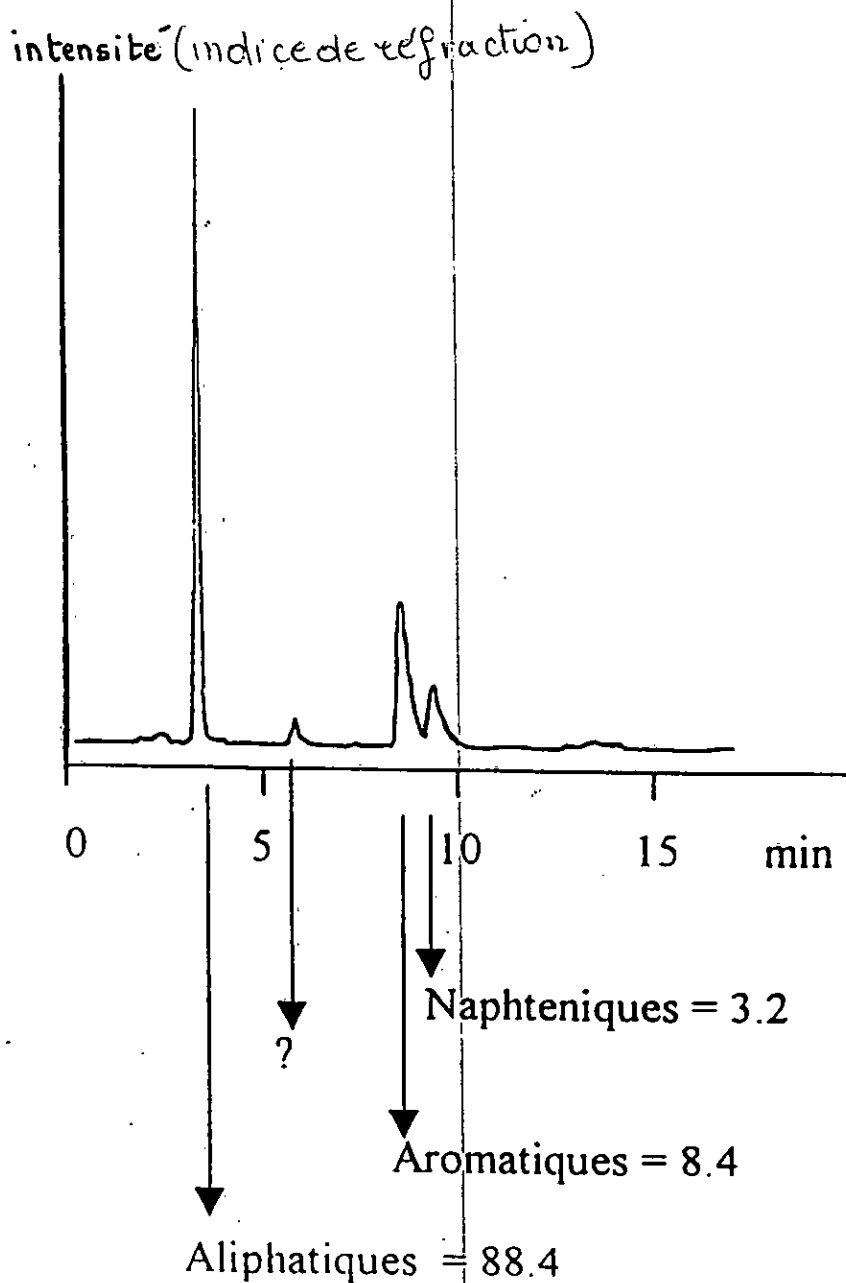


Figure 53 : Chromatogramme de l'huile neuve obtenu par HPLC

Pour une infirmation ou une confirmation rapide de la composition de l'huile neuve (prédominance de la tendance paraffinique, selon la figure 53), nous avons pensé utiliser les corrélations mathématiques empiriques n.d.PA, n.d.M et RIAZY- DAUBERT. Pour ce faire, il faut introduire le concept de la température d'ébullition moyenne pondérée de l'huile neuve. Celle-ci est calculée à partir de la courbe de distillation représentant l'évolution de la température d'ébullition en fonction du pourcentage volumique cumulé recueilli. Sur la base des tableaux 51, 52 et 53, nous pouvons accéder au tableau 60 et à la figure 54.

Tableau 60 : Variation de la température d'ébullition en fonction du pourcentage volumique recueilli

Température d'ébullition (°C)	Pourcentage volumique cumulé recueilli
106	4.0
182	8.8
217	16.0
233.5	20.4
242	30.4
249.5	38.0
262	43.2
281	48.8
296	59.6
340	63.6
385	67.6
396	71.6
407	75.6
471.5	79.6
429	83.6
441.5	87.6
451	91.6
457	97.2
460+	100

La température moyenne pondérée est alors définie à partir de la température à laquelle distillent 10, 20, 50, 80 ou 90% du produit étudié. Pour une coupe pétrolière, la température moyenne pondérée se calcule par la formule, ci-dessous :

$$\text{Température moyenne pondérée } T_v = \frac{T_{10} + 2T_{50} + T_{90}}{4}$$

Cependant, la connaissance de la pente $S = \frac{T_{70} - T_{10}}{60}$ permet d'apporter une certaine

correction à cette température. Cette correction est obtenue par lecture sur abaque [43,103]. T_i représente la température pour laquelle $i\%$ du produit est distillé

D'après nos calculs, il ressort que l'huile neuve, en notre possession, présente une température d'ébullition de 276°C. La détermination de la masse molaire (MM) de l'huile neuve s'est faite par l'application de la formule établie par RIAZY et recommandée par l'API

(cas de la température d'ébullition inférieure à 600K) (page 72). Nos calculs donnent une masse molaire $MM = 209\text{g/mole}$.

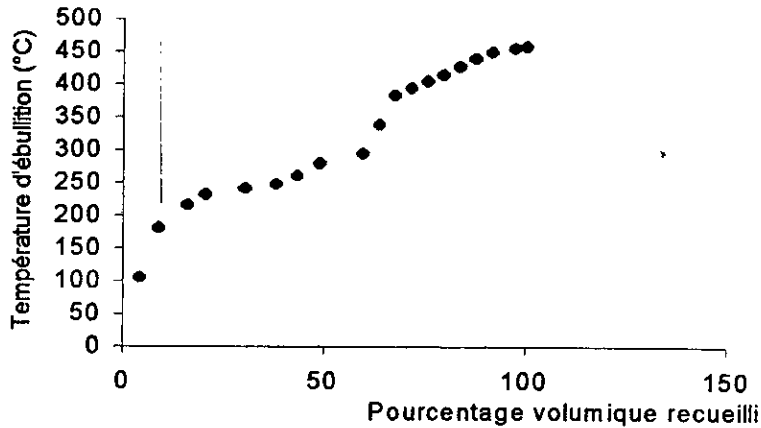


Figure 54: Evolution de la température d'ébullition en fonction du pourcentage volumique recueilli

La tendance chimique de l'huile neuve, définie selon les trois méthodes citées, est la suivante (tableau 61) :

Tableau 61 : Détermination de la tendance chimique de l'huile neuve par les corrélations

	TENDANCE CHIMIQUE		
	%C _P	%C _N	%C _A
Méthode n.d.PA	85.3	13.8	00.9
Méthode n.d.M	38.1	46.5	15.4
Méthode RIAZY-DAUBERT (méthode VG)	78.4	19.3	02.3

Les corrélations empiriques employées mettent, effectivement, en évidence la tendance paraffinique voire paraffino-naphténique de l'échantillon huileux.

f. Influence de l'espacement des vidanges sur la qualité de l'huile lubrifiante moteur SAE 20W50

f.1 Caractéristiques physico-chimiques

Il s'agit d'évaluer et de comparer le comportement d'une huile pour moteur à essence en service en fonction de l'espacement des vidanges. Au cours de son service dans un moteur, les caractéristiques et les propriétés d'une huile de graissage subissent inévitablement des modifications dont l'évolution peut avoir, sous plus ou moins bref délai, une action sur le bon fonctionnement et la longévité du moteur. Cette altération de l'huile, dans la mesure où celle-ci a été correctement choisie pour l'application considérée, est beaucoup plus influencée par les conditions de fonctionnement et d'entretien des moteurs, que par sa qualité intrinsèque. Dans ces conditions, l'analyse de l'huile devient un moyen d'appréciation de la santé du moteur, comparable en quelque sorte à l'analyse du sang d'un individu.

L'analyse d'une huile de graissage, en cours de service, permet ainsi de s'assurer :

- du fonctionnement d'un moteur dans des conditions normales,
- de la nécessité et de la fréquence des différents moyens d'entretien systématique,
- de la probabilité d'une défaillance éventuelle de certains organes, de la bonne adaptation de l'huile choisie,
- de la validité du choix de l'intervalle de vidange fixé, eu égard aux exigences de service et à la sévérité du moteur.

Les méthodes d'analyses d'huiles à appliquer en cours de service pour la surveillance du graissage entrent dans trois catégories principales, selon l'objectif envisagé :

- **les analyses rapides** ; l'appréciation de l'état d'une huile en cours de service peut se déduire en première approximation de plusieurs types d'essais indiquant la quantité de matières charbonneuses véhiculées par l'huile, l'aptitude de l'huile à disperser ces matières charbonneuses, la dilution de l'huile par le carburant et les changements de l'huile résultant de son oxydation ou de sa corrosivité,
- **les analyses classiques, ou essais standards**, pour une étude détaillée de l'évolution des huiles,
- **les analyses poussées**, telle que la spectrographie, pour suivre l'usure des moteurs.

La série d'essais normalisés a été réalisée sur des huiles prélevées selon les consignes déjà citées et aux fréquences de vidange signalées dans le tableau récapitulatif 62. Ce dernier résume l'évolution des caractéristiques physico-chimiques de l'huile en service par rapport aux caractéristiques de l'huile neuve de même catégorie.

Les significations et interprétations suivantes sur le comportement de l'huile SAE 20W50 dans le moteur et sur les réactions du moteur sur l'huile, peuvent être données en première estimation aux résultats des analyses indiquées dans les tableaux 62 et 63. De manière générale, nous pouvons dire que l'état physique du moteur contribue, dans une certaine mesure, à l'exaltation de la dégradation des propriétés physico-chimiques principales de l'huile lubrifiante moteur.

Interprétations des résultats d'analyse :

➤ **la viscosité** : C'est une caractéristique importante des huiles neuves et usagées, mais pour ces dernières, elle est susceptible néanmoins d'évoluer entre certaines limites, sans que pour autant la vie d'un moteur soit en danger.

Pour l'huile neuve, la viscosité est une caractéristique d'utilisation dont le rôle a été défini sous différents aspects.

En cours de service, la viscosité d'une huile peut rester stable, augmenter ou diminuer. Entre 0 et 3000 km, la viscosité de l'huile usagée diminue (figures 55 et 56). Cette diminution est principalement le fait de la dilution de l'huile par le carburant, une petite quantité ayant un effet sensible sur la chute de viscosité [la dilution passant de 0 à 2.5 (%V)]. Elle peut aussi provenir, mais pour une faible part, de la dégradation des additifs d'indice de viscosité utilisés à teneur élevée. Au total, la viscosité à 100°C d'une huile usagée pour la plupart des moteurs d'automobiles, ne doit pas être inférieure à 16.3 cSt. A 1000 km, elle atteint déjà la valeur de 12.0 cSt.

Au delà de 3000 km, nous assistons à une augmentation de la viscosité résultant de la présence de produits d'oxydation et de matières charbonneuses. En effet, la valeur du carbone Conradson passe du simple au double. Ce phénomène l'emporte sur les effets de dilution sur ce paramètre qu'est la viscosité de l'huile en service.

Tableau 62 : Evolution des caractéristiques physico-chimiques de l'huile en service avec l'espacement des vidanges [104, 105, 106]

Espacement des vidanges (km)	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	Indice de viscosité	Point d'aniline (°C)	Point éclair (°C) (V.O)	T.A.N (mgKOH/g)	T.B.N (mgKOH/g)	Dilution (%V)	Teneur en eau (%V)	Carbone Conradson (%p)	Point d'écoulement (°C)	Couleur (%T)	$\eta^{d_{20}}$
0	0.8793	153.84	17.04	113.9	110	244	2.40	5.40	0.00	0.00	0.00	-22	99	1.485
50	0.8803	151.84	16.90	114.3	109	/	2.37	/	0.00	0.00	0.62	-23	98	/
106	0.8810	149.24	16.70	114.4	108	/	2.35	5.30	0.05	0.01	0.69	-23	95	1.485
158	0.8814	141.20	16.10	114.7	106	243	/	/	0.10	/	0.70	/	90	/
210	0.8825	139.00	15.95	114.9	104	242	2.33	5.15	/	0.012	1.00	-22	84	1.484
310	0.8845	133.20	15.50	115.2	103	241	2.32	5.00	0.34	/	/	/	/	/
410	0.8858	128.00	15.10	115.6	102	/	/	/	0.41	/	1.20	-22	75	/
502	0.8863	125.50	14.90	115.7	101	240	/	4.80	0.50	0.015	1.30	-21	53	1.483
600	0.8874	123.00	14.70	115.8	100	/	2.31	4.65	/	/	1.50	-23	50	/
702	0.8880	120.65	14.50	115.9	99	239	2.29	4.50	0.70	0.017	/	-22	/	1.483
800	0.8890	118.30	14.30	115.9	98	/	/	4.45	0.84	/	1.80	/	40	1.483
900	0.8898	113.50	13.90	116.2	97	238	2.27	4.40	0.92	/	/	/	30	/
1000	0.8901	92.50	12.00	116.8	96	236	2.25	4.29	2.20	0.20	2.14	-21	20	1.482
1100	0.8926	87.00	11.50	117.0	/	/	2.30	4.10	/	/	/	/	17	/
1500	0.8942	84.65	11.30	117.2	95	228	2.34	3.98	2.30	0.24	2.52	-20	14	1.483
3000	0.8951	80.24	11.00	118.9	94	226	2.55	3.69	2.50	0.30	3.20	-21	10	1.484
5000	0.8963	133.50	16.70	123.0	93	218	3.25	3.29	3.70	0.56	3.70	-22	9	1.485
7000	0.8982	153.50	20.16	129.6	91	213	5.25	2.98	4.28	3.00	4.30	-22	7	1.486

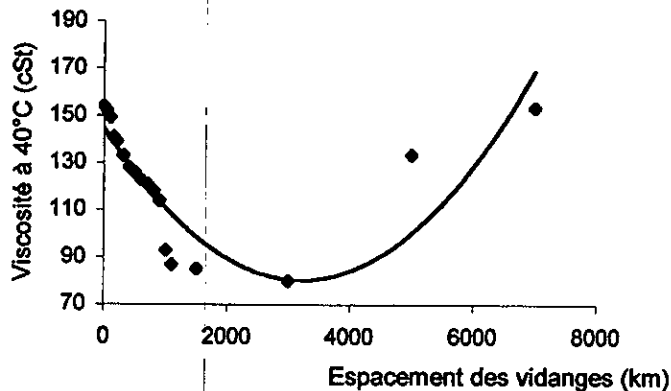


Figure 55: Variation de la viscosité à 40°C en fonction de l'espacement des vidanges

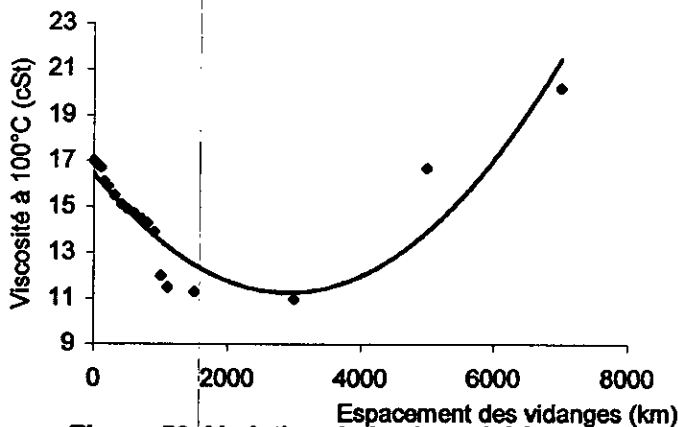


Figure 56: Variation de la viscosité à 100°C en fonction de l'espacement des vidanges

Il est important de souligner que l'interprétation des variations de la viscosité d'une huile usagée n'est pas réalisable directement mais seulement en connaissance d'autres caractéristiques tels que la concentration en matières charbonneuses, le T.A.N, le T.B.N., le point éclair, la densité, etc.).

➤ **l'indice de viscosité** : En cours d'usage, l'indice de viscosité varie, mais ses variations sont moins significatives que celles de la viscosité. Une élévation de l'indice de viscosité d'une huile en service, par rapport à celui de la même huile mais à l'état neuf, est le plus souvent, la conséquence d'une dilution par le carburant. A noter, cependant, que la précision de détermination de l'indice de viscosité est relativement faible (grande incidence des erreurs sur la viscosité, imprécision des abaques, etc.), d'où déjà la nécessité d'être prudent dans les conclusions à tirer de la détermination de cette caractéristique.

> **dilution par le carburant** : Une dilution exagérée de l'huile en service par l'essence peut avoir des conséquences sur le graissage et la sécurité de fonctionnement du moteur, par suite de la chute de viscosité, du point d'inflammation et de la qualité d'ensemble de l'huile. C'est donc une caractéristique intéressante à suivre en cours de service. Le tableau 62 montre une augmentation de ce paramètre, augmentation qui devient importante à partir de 1000 km. En général, une huile devrait être vidangée lorsque sa teneur en diluant dépasse 5% [4].

> **le point d'éclair** : Pour une huile neuve, il est en rapport avec la volatilité de ses composants et plus précisément avec le début de leurs courbes respectives de distillation. Pour les huiles usagées, ne contenant pas au départ une quantité excessive de fractions volatiles, le point d'éclair diminue avec de faibles quantités d'essence (voir ci-dessus « la dilution »).

> **le carbone Conradson** : Le carbone Conradson augmente (figure 57) du fait de la présence dans l'huile usagée de résidus métalliques d'usure (tableau 63) et de matières minérales provenant des poussières de l'air. C'est une caractéristique qui peut dénoter d'un mauvais fonctionnement du moteur, ce dernier pouvant ne pas être toujours perceptible au conducteur. Un dérèglement des injecteurs ou un mauvais fonctionnement de l'ensemble du

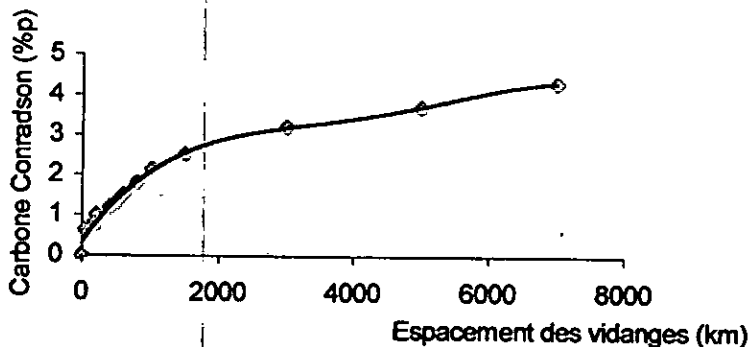


Figure 57: Evolution du carbone Conradson en fonction de l'espacement des vidanges

système d'injection se traduit par une augmentation plus ou moins rapide de ce paramètre. Ce dernier donne les limites d'utilisation de l'huile en service. Au dessus de 3% en carbone Conradson, l'huile ne peut plus remplir son rôle et doit être éliminée. Dans notre cas, il s'agirait de l'huile vidangée à 5000km.

> **la teneur en eau** : Au fur et à mesure de l'espacement des vidanges, la teneur en eau augmente. Ceci constitue une anomalie d'autant plus indésirable que l'eau, même en faible quantité, peut causer de graves dégâts dans un lubrifiant moteur. Elle peut influencer la viscosité de l'huile en formant une émulsion. Cette eau peut aussi réagir avec certains additifs du lubrifiant [107], en particulier ceux qui apportent la réserve d'alcalinité, pour les déstabiliser et les rendre plus ou moins insolubles. La limite admise est 0.2% (valeur obtenue pour l'huile vidangée à 1000km).

Cette eau peut avoir été introduite soit par rupture partielle ou totale de joint de culasse, soit par une fuite pernicieuse à travers les joints d'étanchéité de chemises humides.

➤ le T.A.N et le T.B.N. : L'huile neuve possède une valeur de l'acidité totale de 2.40 mgKOH/g. Cette acidité est normale car le T.A.N. est une mesure potentiométrique de tous les produits acides, organiques ou minéraux, présents dans le lubrifiant. Jusqu'à 1000km, le T.A.N. diminue du fait de la dégradation des additifs acides. Au delà, le T.A.N. augmente. En ce point, l'additif est pratiquement tout consommé et la valeur du T.A.N. obtenue est la conséquence de la dégradation de l'huile qui commence à avoir sa propre acidité (figure 58).

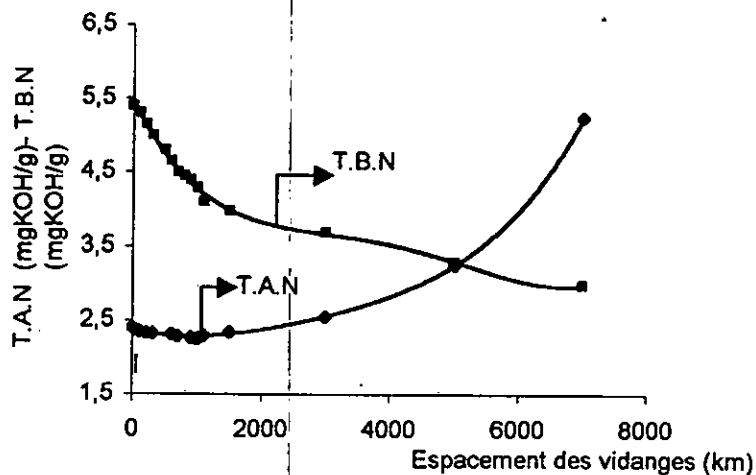


Figure 58: Variation du T.A.N et du T.B.N en fonction de l'espacement des vidanges

En outre, le soufre apporté par le combustible (teneur maximale 0.2%) réagit avec l'oxygène de l'air au moment de la combustion pour former des gaz sulfureux. Bien que la plupart de ces gaz partent à l'échappement, une partie de ceux-ci vient au contact avec la vapeur d'eau, produite aussi au moment de la combustion, et forme des produits pouvant conduire à l'acide sulfurique [108]. Ce dernier est neutralisé par les produits basiques. En conséquence, le T.B.N. diminue, et il y a donc un équilibre entre le T.A.N. et le T.B.N.

➤ la couleur : Au fur et à mesure de l'espacement des vidanges, l'huile en service prend une couleur de plus en plus noire, signe d'une présence de plus en plus importante de matières charbonneuses. Il est à noter que cette huile noircit très rapidement ; C'est peut être l'indice de l'efficacité de son action dispersive sur les matières charbonneuses et autres produits.

f.2 Détermination de la teneur en métaux en trace

Pour affiner cette caractérisation, nous avons procédé à la détermination de la teneur en métaux en trace (métaux d'additivation et d'usure) [105]. Nous avons utilisé une torche à plasma ICP Système avec traitement de données. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 63.

Tableau 63 : Teneur en métaux en trace (ppm)

Métaux	Huile Neuve 20W50	Huile vidangée à 1000km	Huile vidangée à 1500km	Huile vidangée à 3000km	Huile vidangée à 5000km	Huile vidangée à 7000km
Na	6.0	35.0	/	/	/	/
Si	0.0	14.0	16.0	17.0	20.0	26.0
B	0.0	1.0	/	/	/	/
Zn	805.0	824.0	953.4	1000.3	1420.0	1727.2
P	594.0	602.0	/	/	/	/
Ca	1500.0	1520.0	1654.0	1690.0	1724.0	1768.0
Mg	4.0	9.0	/	/	/	/
Fe	0.0	25.0	80.0	104.0	168.0	250.0
Cr	0.0	3.0	4.5	6.7	10.2	13.0
Mo	0.0	1.0	/	/	/	/
Al	0.0	4.0	9.4	10.5	23.4	46.4
Cu	0.0	4.0	14.3	39.1	57.2	141.0
Pb	0.0	110.0	114.0	147.0	210.0	435.0
Sn	0.0	0.0	3.2	4.5	8.3	9.7

NB : les huiles vidangées sont recueillies de moteurs différents (voir annexe 2).

La comparaison entre l'analyse faite sur l'huile neuve et celles effectuées sur l'huile à différentes périodes de son séjour dans un moteur, donne la possibilité de suivre l'évolution des conditions mécaniques du moteur, de déceler toute usure anormale et par la même d'en rechercher les causes afin d'y pallier plus facilement et d'éviter ainsi une catastrophe mécanique.

Avec un moteur bien rodé, fonctionnant correctement, bien entretenu et utilisant une huile adaptée, l'usure de ses différents organes est progressive et se traduit par une évolution régulière et constante des concentrations en métaux dans les échantillons d'huile usagée prélevés à intervalles réguliers. Les éléments les plus communément déterminés sont : le fer, le chrome, le plomb, le cuivre, l'étain, l'aluminium et la silice.

Une augmentation de la teneur en fer est due, le plus souvent, à une usure des cylindres et des segments. Elle est à associer, avec la teneur en chrome dans le cas de segments chromés, avec la teneur en silice dans le cas de filtres à air inefficaces, encrassés ou mal montés.

La présence de silice dans l'huile usagée peut avoir des causes secondaires comme origine.

Nous pouvons citer par exemple :

- la présence d'additif anti-mousse à base de silicone, jusqu'à 10 ou 20ppm,
- l'emploi de pâte à joints à base de composés de silicone,
- le traitement de l'eau de refroidissement par des inhibiteurs anti-rouille à base de chromate ou de bichromate contenant des silicates.

Une augmentation de la teneur en plomb, en cuivre et en étain est indicative d'une usure excessive de coussinets à base de l'un ou plusieurs de ces éléments. La présence de plomb, dans l'huile en service, peut aussi être expliquée par la dilution du lubrifiant par le carburant.

L'augmentation de la teneur en aluminium peut être la conséquence d'un grippage des pistons.

Les résultats de ces analyses sont en fait beaucoup plus significatives par leur évolution que par leurs valeurs absolues. Des constructeurs et des grands utilisateurs américains ont publié des listes indiquant des limites de concentrations maximales des différents éléments d'usure

Les moteurs de traction ferroviaire, les valeurs suivantes de ces limites, exprimées en ppm, sont données à titre indicatif [109] :

Métaux	Teneur en p.p.m
Plomb.....	5 à 40
Silice.....	10
Fer.....	40 à 200
Chrome (provenant de l'eau).....	60
Chrome(par usure).....	30
Aluminium.....	15 à 40
Cuivre.....	5 à 40
Etain.....	5 à 15
Argent.....	5 à 10

f.3 Variation de la viscosité avec la température

Il nous a paru intéressant d'étudier la variation de la viscosité de l'huile en service en fonction de la température (tableau 64, figures 59 et 60). Cette propriété est directement liée à la cohérence du film lubrifiant ; une rupture de ce film (viscosité faible) peut créer des points chauds pouvant provoquer une usure des organes moteurs. Les caractéristiques du lubrifiant associées à ses propriétés d'écoulement et de fluidité sont importantes pour le rendement mécanique du moteur, directement lié au glissement des pièces en mouvement. Cependant, il est nécessaire de ne pas descendre en dessous d'une certaine valeur sous peine d'obtenir une rupture du film lubrifiant. Il est entendu que les propriétés de l'huile neuve sont supposées constantes d'un échantillon à un autre (même lot).

Tableau 64 : Variation de la viscosité avec la température

T(°C)	20	40	60	80	100	150	250
Huile Neuve 20W50	282.00	153.40	80.50	60.00	17.04	8.30	2.40
Huile vidangée à 1000km	204.00	92.50	70.00	53.00	12.00	6.20	2.02
Huile vidangée à 1500km	186.01	84.65	63.81	37.05	11.30	5.25	1.62
Huile vidangée à 3000km	132.50	80.24	51.70	21.60	11.00	4.83	1.05
Huile vidangée à 5000km	213.30	133.50	73.33	57.05	16.70	6.72	2.21
Huile vidangée à 7000km	243.00	153.50	75.24	58.25	20.16	7.09	2.35

L'examen des résultats du tableau 64 montre que la viscosité de l'huile usagée varie plus rapidement que celle de l'huile neuve. Les risques de rupture du film lubrifiant sont alors plus grands avec l'huile en service. Nous constatons que l'écart entre les valeurs de viscosité des 06 échantillons d'huile diminue avec l'augmentation de la température. A température élevée, les huiles en service ont des viscosités voisines, mais la lubrification n'est assurée convenablement que par l'huile neuve ; la viscosité à elle seule, à une certaine température, ne permet pas de juger de la cohérence du film lubrifiant. En fait, il semble que l'apport de toutes ces propriétés entraîne un meilleur comportement global de l'huile. A partir de 5000 km, l'épaississement l'emporte sur la détérioration. La viscosité augmente, bien que l'huile ait perdu ses propriétés. L'idéal aurait été de travailler avec un moteur fixe.

Connaissant les déficits dans les différentes propriétés de l'huile lubrifiante en service, nous avons procédé à des expériences de régénération.

g. Régénération de l'huile moteur usagée SAE 20W50

Les propriétés de point de congélation et d'indice de viscosité (caractère multigrade de l'huile) étant conservées, il ne faut pas sous estimer la présence de contaminants solubles

chlorés, oxydés, dérivés d'additifs et d'impuretés en suspension comme les produits condensés riches en carbone et métalliques résultant de l'usure du moteur. Une régénération

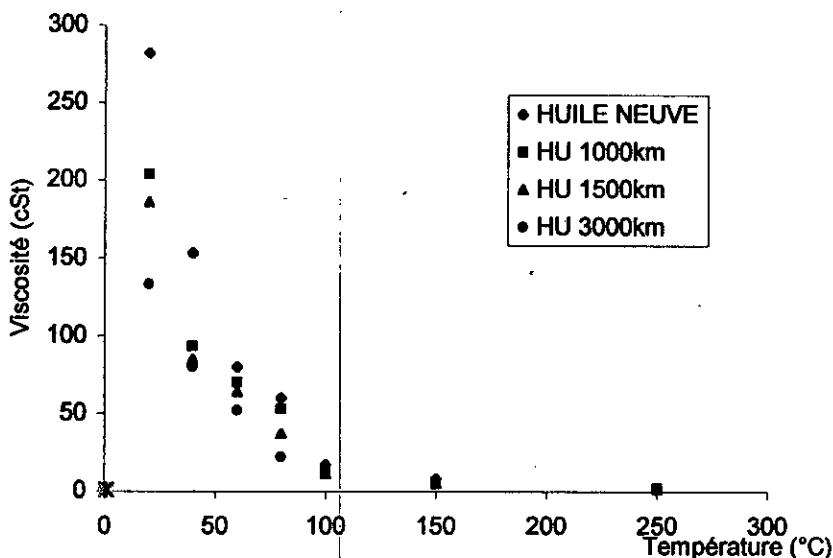


Figure 59: Variation de la viscosité avec la température

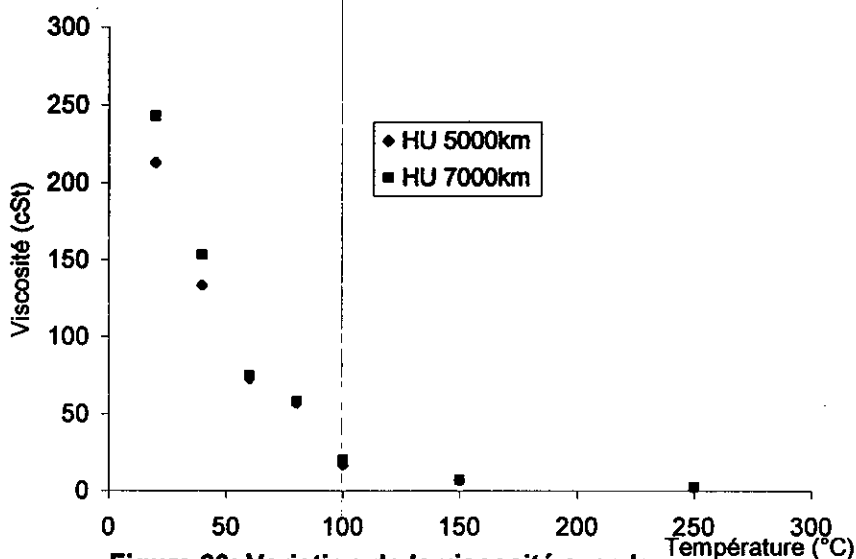


Figure 60: Variation de la viscosité avec la température

correcte devra prendre en compte ces différentes familles de produits en mettant en œuvre une cascade d'étapes.

g.1 Régénération par le procédé Acide-Terre

Cette technique de régénération a été appliquée à l'huile moteur SAE 20W50 vidangée à 1000, 3000, 5000 et 7000km de fonctionnement.

A titre indicatif, dans cette partie, nous présenterons le détail des résultats obtenus pour une vidange à 5000km que nous estimons la plus significative en terme de fréquence de vidange.

g.1.1 L'huile moteur usagée vidangée à 5000km

g.1.1.1 Complément d'analyse

♦ **Analyse par spectrométrie Infra-Rouge**

Dans le but de compléter les investigations sur cet échantillon d'huile, nous avons procédé à l'analyse Infra-Rouge [110,111]. Les pics les plus intenses sont représentés dans le tableau 65 et schématisés par la figure 61.

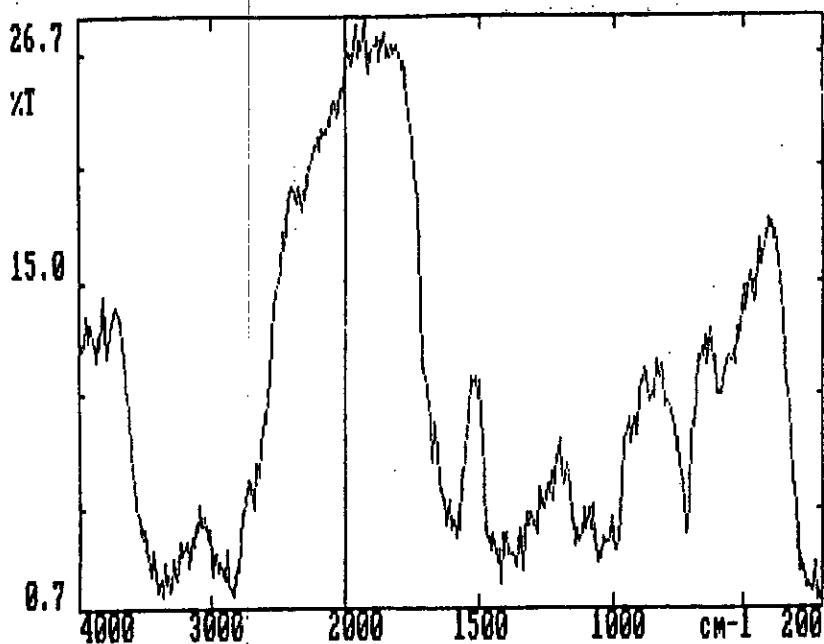
Tableau 65 : Analyse infra-Rouge de l'huile neuve et de l'huile usagée

<u>Huile Neuve</u> Nombre d'onde (cm ⁻¹)	<u>Huile Usagée</u> <u>(5000km)</u> Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution probable
3606	3616	Vibration de la liaison OH
2772	2786	Vibration de la liaison C _{SP} ² -H
1779	1784	Vibration de la liaison C _{SP} ² -H des aromatiques
1769	1754	
1743	1740	
1721	1714	
1678	1695	Vibration de la liaison C _{SP} ² -H pour les alcènes
1644	1658	
1492	1459	Vibration C _{SP} ³ -H pour les alcanes et les naphènes.
1476	1449	
766	761	Vibration C-C du groupe (CH ₂) _n n>4

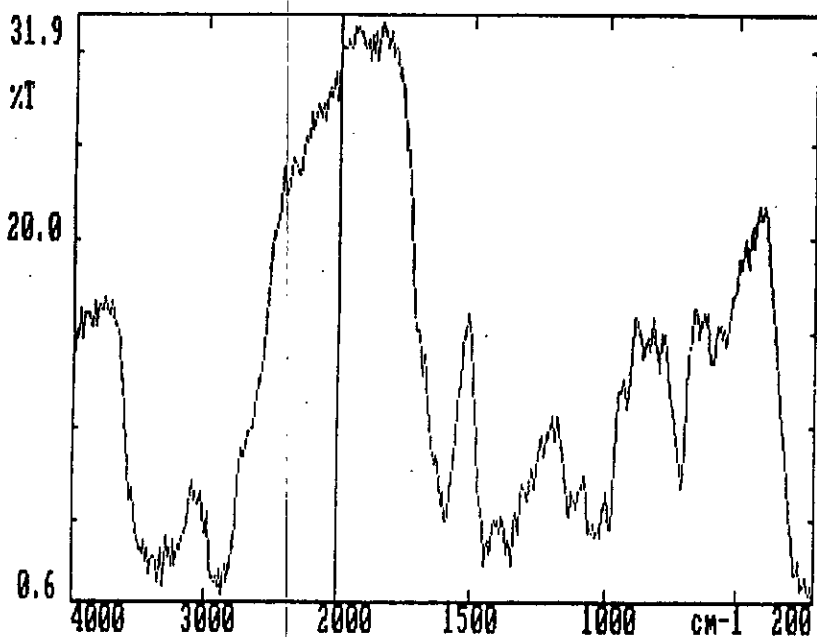
Nous remarquons que le spectre de l'huile usagée est légèrement différent de celui de l'huile neuve. Ceci pourrait être du à l'altération des chaînes hydrocarbonées et à la consommation de certains additifs. L'Infra-Rouge n'est pas un technique discriminatoire.

♦ **Caractérisation par diverses méthodes des produits hydrocarbonés et autres contenus dans l'huile usagée**

La distillation fractionnée atmosphérique et sous vide de cet échantillon d'huile nous a permis de recueillir, au total, 18 fractions. Ces dernières ont été caractérisées par leur indice de réfraction (η_d^{20}), leur densité(d_4^{20}), leur point d'aniline (PA), leur viscosité à 40 et 100°C, leur pouvoir calorifique supérieur (PCS), leur masse molaire (MM) et leur température d'ébullition (T_{eb}).



HN



HU

Figure 61 : Spectres Infra-Rouge de l'huile usagée vidangée à 5000km et de l'huile neuve

Les conditions opératoires de ces deux distillations successives sont respectivement :

Pour la distillation fractionnée atmosphérique :

Volume de la charge en huile usagée.....500ml,

Domaine de température.....62÷320°C,

Pour la distillation sous vide :

Volume de la charge huileuse.....207ml,

Domaine de température sous vide.....114÷290°C,

Domaine de pression centré.....7mbar.

Les tableaux 66, 67 et 68 mettent en relief tous les résultats obtenus.

Tableau 66: Caractéristiques physico-chimiques des fractions issues de la distillation fractionnée atmosphérique de l'huile usagée vidangée à 5000km

N° fraction	Domaine de température (°C)	Volume recueilli (ml)	%V	η_d^{20}	d_4^{20}	PA (°C)	Vis. à 40°C (cSt)	Vis. à 100°C (cSt)	PCS (Cal/g)	T _{cb} (°C)	M.M (g/mole)
1	62-164	16	3.2	1.4630	0.8205	45	1.15	0.12	10304	113	103
2	164-212	20	4.0	1.4647	0.8251	48	1.84	0.65	10738	188	148
3	212-236	18	3.6	1.4672	0.8252	51	2.00	0.94	10762	224	174
4	236-246	24	4.8	1.4700	0.8310	53	2.02	0.97	10675	241	187
5	246-252	34	6.8	1.4750	0.8481	55	4.67	1.64	10777	249	191
6	252-264	26	5.2	1.4755	0.8517	59	7.49	2.22	10875	258	198
7	264-280	45	9.0	1.4765	0.8557	62	10.57	2.78	10898	272	210
8	280-310	28	5.6	1.4778	0.8588	65	14.55	3.44	10917	295	231
9	310-320	82	16.4	1.4780	0.8597	75	13.45	3.35	10934	315	251
10	320+	207	41.4	R	E	S	I	D	U		

Tableau 67 : Conditions d'obtention des différentes fractions recueillies sous vide

N° Fraction	Intervalle de température sous vide	Volume recueilli (ml)	% volumique
1	114-212	20	9.7
2	212-218	20	9.7
3	218-230	20	9.7
4	230-240	20	9.7
5	240-248	20	9.7
6	248-258	20	9.7
7	258-272	20	9.7
8	272-282	20	9.7
9	282-290	35	16.9
10	290+	12 (résidu)	5.7

Tableau 68: Caractéristiques physico-chimiques des fractions issues de la distillation sous vide de l'huile usagée vidangée à 5000km

N° fraction	Température équivalente à pression atmosphérique	η_d^{20}	D_4^{20}	PA (°C)	Vis. à 40°C (cSt)	Vis. à 100°C (cSt)	PCS (Cal/g)	T _{ob} (°C)	LM (g/mole)
1	320-380	1.4813	0.8624	83	7.01	2.35	10903	350	295
2	380-388	1.4884	0.8695	87	7.24	2.72	10947	384	333
3	388-400	1.4915	0.8736	90	10.10	3.98	10972	394	344
4	400-413	1.4968	0.8812	94	16.20	5.24	10997	406.5	358
5	413-422	1.5001	0.8865	95	32.30	8.02	11100	417.5	370
6	422-434	1.5016	0.8897	96	60.40	8.45	11210	428	382
7	434-450	1.5028	0.8976	97	66.60	8.71	11392	442	398
8	450-462	1.5087	0.9058	99	74.50	8.93	11477	456	414
9	462-470	1.5100	0.9101	101	89.01	9.70	11587	466	425
10	470 ⁺		R	E	S	I	D	U	

♦ **Détermination de la tendance chimique des différentes fractions obtenues**

La composition globale des 18 fractions obtenues (tableaux 69, 70, 71, 72, 73 et 74), en chacune des familles d'hydrocarbures, a été déterminée par les méthodes empiriques n.d.PA, n.d.M et RIAZI-DAUBERT (méthode VG) [44].

DISTILLATION ATMOSPHERIQUE FRACTIONNEE

Tableau 69 : Méthode n.d.PA

N° FRACTION	%C _A	%C _N	%C _P
1	26.2	29.0	44.8
2	24.9	28.8	46.3
3	26.5	23.5	50.0
4	26.0	23.0	51.0
5	22.5	28.7	48.8
6	20.1	29.1	50.8
7	18.3	29.5	52.2
8	17.3	28.7	54.0
9	13.9	24.5	61.6

Tableau 70 : Méthode n.d.M

%C _A	%C _N	%C _P	N° FRACTION
35.7	40.0	24.3	1
24.7	23.6	51.7	2
23.7	10.1	66.2	3
22.8	10.6	66.6	4
20.4	28.4	51.2	5
18.7	29.4	51.9	6
16.8	30.7	52.5	7
15.3	36.9	47.8	8
13.8	27.9	58.3	9

Tableau 71 : Méthode RIAZY- DAUBERT (méthode V.G)

N° FRACTION	%X _A	%X _N	%X _P
1	28.3	18.9	52.8
2	25.5	17.1	57.4
3	27.1	10.6	62.3
4	28.1	12.4	59.5
5	22.6	17.5	59.9
6	19.0	17.0	64.0
7	07.2	22.8	70.0
8	06.6	22.3	71.1
9	06.5	22.5	71.0

DISTILLATION SOUS VIDE

Tableau 72 : Méthode n.d.PA

N° FRACTION	%C _A	%C _N	%C _P
1	13.5	17.8	68.7
2	16.3	10.8	72.9
3	16.6	08.0	75.4
4	17.3	04.2	78.8
5	17.9	03.2	78.9
6	17.7	02.8	79.5
7	14.9	07.2	77.9
8	16.5	03.8	79.7
9	15.2	04.5	80.3

Tableau 73 : Méthode n.d.M

%C _A	%C _N	%C _P	N° FRACTION
14.3	23.2	62.5	1
17.5	12.9	69.6	2
18.7	11.3	70.0	3
20.8	09.4	69.8	4
21.7	08.9	69.4	5
21.6	09.4	69.0	6
19.2	16.1	64.7	7
21.6	14.1	64.3	8
21.0	16.4	62.6	9

Tableau 74 : Méthode RIAZY- DAUBERT (méthode V.G)

N° FRACTION	%X _A	%X _N	%X _P
1	11.4	24.1	64.5
2	12.1	25.5	62.4
3	12.1	24.8	63.1
4	12.6	24.4	63.0
5	11.9	23.0	65.1
6	11.2	22.2	66.6
7	11.6	24.7	63.7
8	13.5	25.7	60.8
9	13.9	26.7	59.4

A la lecture de ces différents tableaux, il s'avère que toutes les fractions obtenues ont une tendance paraffinique marquée. Ceci était prévisible du fait de l'augmentation régulière du point d'aniline, augmentation qui caractérise un faible pouvoir solvant caractéristique entre autres des paraffines.

Pour approcher au mieux la composition d'une fraction pétrolière, nous avons fait appel à la technique de chromatographie en phase gazeuse (CPG). Cette dernière a été appliquée aux 09 fractions obtenues après distillation fractionnée atmosphérique de l'huile usagée.

♦ **Analyse par chromatographie en phase gazeuse des fractions issues de la distillation fractionnée atmosphérique de l'huile usagée**

Afin de pouvoir identifier les composés susceptibles de constituer ces fractions, nous avons fait appel à la CPG. Cette dernière a été menée sous les conditions opératoires suivantes :

- chromatographe utilisé : type PERKIN ELMER N° 8410,
- détecteur à ionisation de flamme,
- colonne OV 17 ; longueur :03m et diamètre : 04mm,
- gaz vecteur : Azote ; débit : 30ml/mn,
- débit d'hydrogène : 33ml/mn, .
- débit d'air : 337ml/mn.

Cette chromatographie en phase gazeuse a été menée en isotherme et en programmation de température.

- En isotherme : Les conditions opératoires choisies ont été :
 - température de colonne : 160°C,
 - température de l'injecteur : 180°C,
 - température du détecteur : 350°C,
 - quantité injectée : 0.5 µl.
- En programmation de température : Les conditions opératoires choisies ont été :
 - température de colonne : 60 à 220°C,
 - température de l'injecteur : 200°C,
 - température du détecteur : 350°C,
 - vitesse de chauffe 4°C/mn.

Pour pouvoir faire une identification, nous avons injecté dans les mêmes conditions, des étalons (n-paraffines) du C₅ au C₂₂. A l'aide du temps de rétention (tr) et de la température d'ébullition (T_{eb}), nous pouvons déterminer à quelle famille un produit injecté appartient. Il est à noter que les interprétations qui peuvent en résulter sont purement qualitatives. Les spectres obtenus, pour chacune des fractions recueillies, sont donnés en annexe 3.

Les résultats obtenus par la méthode des indices de KOVATZ sont illustrés par le tableau 75.

g.1.2 Application du procédé de régénération Acide-Terre

Nous pouvons schématiser ce procédé par la succession d'étapes ci-dessous (figure 62)

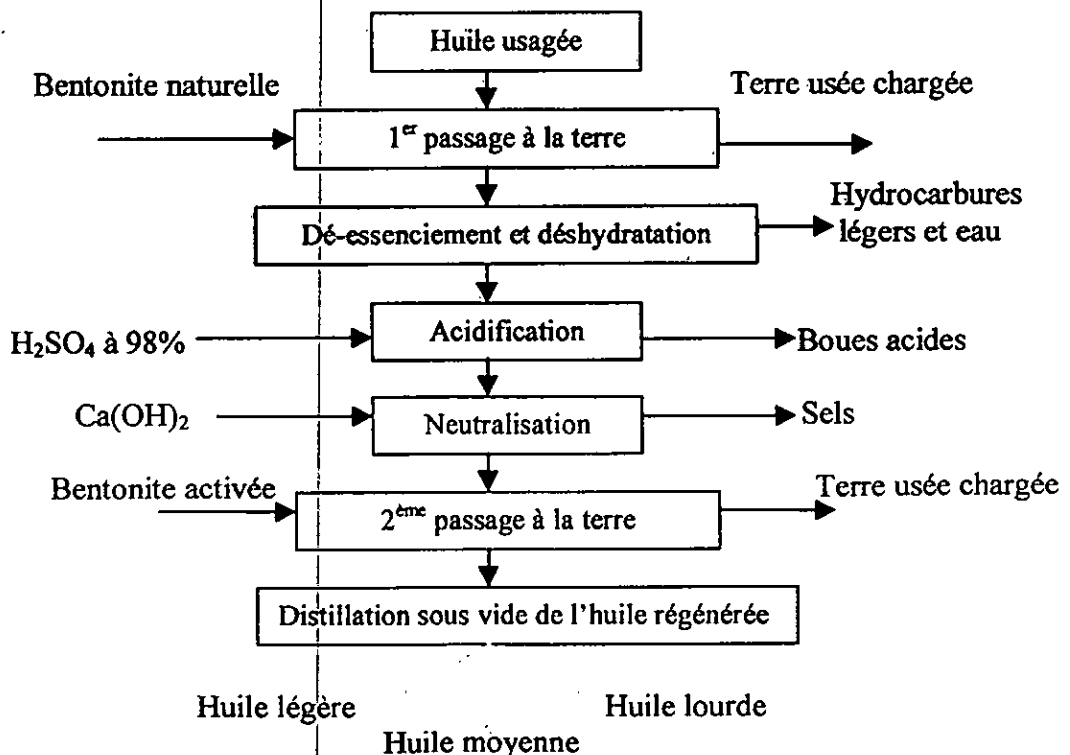


Figure 62 : Schéma du procédé Acide-Terre appliqué

Tableau 75: Identification par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) des 09 fractions obtenues par distillation fractionnée atmosphérique

Fraction N°	Temps de rétention (mn)	Température d'ébullition (°C)	Composés probables
1	03.28	084.0	Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)
	04.28	102.7	Ethyl cyclopentane
2	19.53	208.5	C ₁₁ H ₁₆
3	07.00	138.0	p- Xylène (C ₈ H ₁₀)
	12.10	175.5	m-Cymène C ₁₀ H ₁₄
	13.33	183.0	C ₁₀ H ₁₄
4	09.22	156.7	C ₈ H ₁₈
	12.60	178.5	o-Cymène C ₁₀ H ₁₄
5	01.19	012.0	Cyclobutane
	07.17	138.7	p-Xylène (C ₈ H ₁₀)
	09.64	159.0	C ₈ H ₁₂ isoPropyl benzène
	12.54	177.0	p-Cymène C ₁₀ H ₁₄
	19.11	207.7	C ₁₁ H ₁₆
6	1.51	029.2	Isopropylacétylène (CH ₃) ₂ CHC : CH
	1.75	040.5	CH ₂ :C(CH ₃) ₂ Asym- Diméthylallène
	2.29	058.5	(CH ₃) ₂ CHCH (CH ₃)
	2.68	069.0	CH ₂ :C(CH ₃)C(CH ₃) :CH ₂ Biisopropényl
	4.15	100.5	Méthyl Cyclohexane
	19.46	208.5	C ₁₁ H ₁₆
7	1.51	029.3	Isopropylacétylène
	1.75	040.5	Asym- Diméthylallène
	2.68	069.8	Biisopropényl
	4.17	100.5	Méthyl Cyclohexane
	8.61	152.3	Cumène C ₉ H ₁₂
	18.52	205.5	C ₁₁ H ₁₆
	19.49	208.5	C ₁₁ H ₁₆
8	1.49	029.0	Isopropylacétylène
	2.25	057.0	(CH ₃) ₂ CHCH :CHCH ₃ 4 méthyl-2-pentène
	2.64	069.0	Biisopropényl
	19.31	208.5	C ₁₁ H ₁₆
9	1.51	029.3	Isopropylacétylène
	2.29	058.5	(CH ₃) ₂ CHCH (CH ₃)
	4.15	100.5	Méthyl Cyclohexane
	12.75	178.5	o-Cymène C ₁₀ H ₁₄
	19.40	208.5	C ₁₁ H ₁₆

Certains des hydrocarbures identifiés ne correspondent pas à la composition réelle (la chromatographie en phase gazeuse identifie sur la base de la correspondance des pics avec des probabilités). Il est fort possible que les hydrocarbures paraffiniques soient voilés par des pics d'autres hydrocarbures du fait de conditions opératoires qui ne permettent pas une séparation

optima. Dans tous les cas, les autres méthodes (n.d.PA, n.d.M, Riazzy-Daubert) nous donnent une idée de la tendance de ces fractions.

g.1.2.1 Premier passage à la terre à l'état naturel (1^{ère} étape)

La terre utilisée est toujours celle de M'ZILA. Cette argile a été déshydratée sous une température de 105-110°C et ce, jusqu'à poids constant. Nous l'avons par la suite réduite à une granulométrie de 500 µm. Les conditions de contact huile -bentonite choisies ont été :

- volume d'huile usagée : 1000ml,
- temps de contact huile-bentonite : 2h,
- quantité de bentonite naturelle utilisée : 50g,
- température de contact huile-bentonite : 30°C,
- agitation continue : 300 t/mn.

L'huile, après centrifugation, décantation et filtration, conserve toujours sa couleur noire. Les caractéristiques les plus importantes de l'huile effluente, déterminées selon les normes admises, figurent dans le tableau 76.

Tableau 76 : Caractéristiques principales de l'huile usagée après un premier passage à la terre naturelle

Analyses	Huile Neuve (HN)	Huile Usagée (HU) (5000km)	Huile traitée à la terre (HT1)
d_4^{20}	0.8793	0.8963	0.8963
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	133.50	131.50
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	16.70	15.52
Indice de viscosité	113.9	123.0	116.2
Point éclair (°C)	244	218	214
Point de feu (°C)	282	266	258
Point d'écoulement (°C)	-22	-22	-18
Point d'aniline(°C)	110	93	91
Carbone Conradson (%p)	0.00	3.70	4.3
Teneur en eau (%v)	0.00	0.56	0.46
Teneur en sédiments (%p)	0.00	0.65	0.55
P.C.S (Cal/g)	10785.90	10526.2	10535.5
T.A.N. (mgKOH/g)	2.40	3.25	2.35
T.B.N (mgKOH/g)	5.40	3.29	2.49
Teneur en chlore (ppm)	428	2722	2250
Couleur(%T)	99	9	10

Ce tableau met en évidence une augmentation du carbone Conradson qui pourrait s'expliquer par une détérioration des additifs détergents dispersants dont le rôle est d'éviter l'agglomération de particules solides et par la présence de fines particules de bentonite en suspension dans l'huile. La teneur en eau a diminué du fait du caractère hydrophile de l'argile.

g.1.2.2 Dé-essencierement et déshydratation de l'huile usagée (2^{ème} étape)

Cette phase consiste à éliminer l'eau et les hydrocarbures légers se trouvant dans l'huile usagée. L'élimination de l'eau s'est faite par passage de l'huile usagée sur un desséchant, le chlorure de calcium (CaCl₂) à 15% en masse. Ce contact a duré six heures sous une température de 30°C et sous agitation continue. L'huile filtrée a, par la suite, subi un

chauffage éclair (10mn) sous une température de 150°C. L'huile ainsi traitée (HT2) a été analysée. Le tableau 77, ci-dessous, met en relief les résultats des investigations effectuées.

Tableau 77 : Caractéristiques principales de l'huile usagée après dé-essencement et déshydratation

Analyses	Huile Neuve (HN)	Huile Usagée (5000km) (HU)	Huile traitée à la terre (HT1)	Huile déshydratée et dé-essenciée (HT2)
d_4^{20}	0.8793	0.8963	0.8963	0.8958
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	133.50	131.50	131.3
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	16.70	15.52	14.77
Indice de viscosité	113.9	123.0	116.2	110.7
Point éclair (°C)	244	218	214	212
Point de feu (°C)	282	266	258	256
Point d'écoulement (°C)	-22	-22	-18	-17
Point d'aniline(°C)	110	93	91	90
Carbone Conradson (%p)	0.00	3.70	4.3	4.3
Teneur en eau (%v)	0.00	0.56	0.46	0.20
Teneur en sédiments (%p)	0.00	0.65	0.55	0.52
P.C.S (Cal/g)	10785.90	10526.2	10535.5	10576.80
T.A.N. (mgKOH/g)	2.40	3.25	2.35	2.25
T.B.N (mgKOH/g)	5.40	3.29	2.49	2.45
Teneur en chlore (ppm)	428	2722	2250	2225

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons expliquer la diminution de la densité par l'élimination d'une partie de l'eau contenue dans l'huile, cette dernière passant de 0.46% à 0.20%. Les hydrocarbures légers, éliminés lors de cette étape, semblent être de nature paraffinique car le point d'aniline trouvé est inférieur à celui de l'huile usagée.

g.1.2.3 Traitement acide de l'huile déshydratée et dé-essenciée (3ème étape)

C'est l'une des étapes les plus importantes du procédé de régénération Acide-Terre. Ce traitement conduit à la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés. Nous avons tenté d'optimiser cette étape par l'étude de l'influence de certains paramètres (volume d'acide, température d'expérience, temps de contact, agitation) sur la qualité de l'huile effluente.

> Détermination du volume optimal d'acide sulfurique à 98%

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- volume d'huile déshydratée et dé-essenciée : 100 ml,
- volume d'acide sulfurique à 98% : 5, 10, 15, 20, 25 et 30 ml,
- temps de contact huile-acide : 60mn,
- température de contact huile-acide : 80°C,
- agitation continue : 500 t/mn.

Après 24 heures de décantation, les boues acides se sont formées au fond du récipient et l'huile épurée a pu être récupérée. Un changement de couleur a été constaté. La couleur noire d'origine a viré au marron. Dans ce qui suit, nous jugerons de la qualité de

l'huile traitée sur la base des valeurs des caractéristiques tels que la viscosité, la densité, le carbone Conradson et le point d'écoulement. Cette série de manipulations a donné naissance au tableau 78, ci-dessous.

Tableau 78 : Détermination du volume optimal d'acide sulfurique à 98%

Volume d'acide (ml)	5	10	15	20	25	30	HN	HT2
d_4^{20}	0.8570	0.8600	0.8680	0.8792	0.8790	0.8720	0.8793	0.8958
Viscosité à 40°C (cSt)	89.2	91.6	95.7	130.7	122.5	106.2	153.84	131.3
Viscosité à 100°C (cSt)	8.72	9.12	10.10	14.18	13.15	11.91	17.04	14.77
Carbone Conradson (%p)	0.139	0.140	0.142	0.181	0.178	0.150	0.00	4.3
Point d'écoulement (°C)	-12	-12	-12	-14	-14	-14	-22	-17
Indice de viscosité	55	64	82	106	100	100	113.9	110.7

Les caractéristiques de l'huile traitée avec 20ml d'acide sulfurique à 98% sont celles qui se rapprochent le mieux des caractéristiques de l'huile neuve. Nous pouvons donc déduire que le volume optimal d'acide est de 20ml.

➤ **Détermination de la température optimale de contact huile-acide**

Cette expérience a été menée sous les conditions opératoires suivantes :

- volume d'huile déshydratée et dé-essenciée : 100ml,
- volume d'acide sulfurique à 98% : 20ml,
- temps de contact huile-acide : 60mn,
- température de contact huile-acide : 20, 30, 40, 60, 80 et 100°C,
- agitation continue : 500 t/mn.

Après décantation et séparation des boues acides, nous avons procédé à l'analyse des différents échantillons huileux. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 79.

La comparaison entre les différentes caractéristiques déterminées, nous amène à conclure que la température optimale de contact huile-acide est $T = 60^\circ\text{C}$.

➤ **Détermination du temps optimal de contact huile-acide**

Les conditions opératoires choisies pour cette nouvelle série de manipulations

sont :

- volume d'huile déshydratée et dé-essenciée : 100ml,
- volume d'acide sulfurique à 98% : 20ml,
- temps de contact huile-acide : 10, 20, 30, 40, 60, 80 et 100mn
- température de contact huile-acide : 60°C,
- agitation continue : 500t/mn.

Les boues acides ayant été décantées, l'huile effluente a été, par la suite, analysée. Le tableau 80 regroupe les résultats trouvés.

Tableau 79 : Détermination de la température optimale de contact huile-acide

Température (°C)	20	30	40	60	80	100	HN	HT2
d_4^{20}	0.9230	0.9120	0.8840	0.8890	0.8792	0.9120	0.8793	0.8958
Viscosité à 40°C (cSt)	182.8	177.5	175.1	131.6	130.7	100.2	153.84	131.3
Viscosité à 100°C (cSt)	17.1	17.4	17.9	14.9	14.18	15.2	17.04	14.77
Carbone Conradson (%p)	0.37	0.37	0.36	0.36	0.18	0.48	0.00	4.3
Point d'écoulement (°C)	-14	-14	-12	-16	-14	-16	-22	-17
Indice de viscosité	99	105	109	111	106	135	113.9	110.7

Tableau 80: Détermination du temps optimal de contact huile-acide

Temps de contact (mn)	10	20	30	40	60	80	100	HN	HT2
d_4^{20}	08780	08810	08710	08892	0.8890	0.8800	0.8830	0.8793	0.8958
Viscosité à 40°C (cSt)	131.1	128.8	126.7	132.1	131.6	134.6	122.9	153.84	131.3
Viscosité à 100°C (cSt)	11.50	11.78	11.99	15.6	14.9	14.2	15.1	17.04	14.77
Carbone Conradson (%p)	0.45	0.42	0.34	0.24	0.36	0.41	0.35	0.00	4.3
Point d'écoulement (°C)	-14	-14	-16	-16	-16	-13	-13	-22	-17
Indice de viscosité	66	74	88	116	111	103	119	113.9	110.7

Nous déduisons donc que le temps de contact huile-acide optimal est de 40mn. Toutes ces déductions se font, en fait, sur la base d'un compromis entre les différentes caractéristiques trouvées.

➤ **Détermination de l'agitation optimale**

Sur la base des conditions opératoires, ci-dessous, nous avons abouti au tableau de valeurs 81.

- volume d'huile déshydratée et dé-essenciée : 100ml,
- volume d'acide sulfurique à 98% : 20ml,
- temps de contact huile-acide : 40mn
- température de contact huile-acide : 60°C,
- agitation continue : 100, 300, 500, 700, 900 et 1100 t/mn.

Tableau 81 : Détermination de l'agitation optimale

Agitation (t/mn)	100	300	500	700	900	1100	HN	HT2
d_4^{20}	0.8810	0.8790	0.8892	0.8850	0.8820	0.8770	0.8793	0.8958
Viscosité à 40°C (cSt)	113.1	125.6	132.1	130.2	127.5	129.5	153.84	131.3
Viscosité à 100°C (cSt)	12.1	12.9	15.6	13.7	14.9	15.1	17.04	14.77
Carbone Conradson (%p)	0.41	0.34	0.24	0.39	0.45	0.37	0.00	4.3
Point d'écoulement (°C)	-13	-14	-16	-15	-15	-16	-22	-17
Indice de viscosité	96	95	116	101	114	115	113.9	110.7

D'après les valeurs affichées dans le tableau 81, il s'avère que l'agitation maximale soit de 500 t/mn. Le tableau 82 résume les conditions optimales du traitement acide de l'huile déshydratée et dé-essenciée.

Tableau 82 : Récapitulatif des conditions optimales du traitement acide de l'huile

Optimisation du traitement acide	
Volume d'huile HT2	100ml
Volume d'acide sulfurique à 98%	20ml
Température de contact huile-acide	60°C
Temps de contact huile-acide	40mn
Agitation du mélange huile-acide	500t/mn

L'huile HT2 a, par la suite, subi un traitement acide aux conditions optimales ainsi trouvées. Pour les besoins d'analyse, une partie de l'huile résultante (HT3) a été analysée, l'autre partie, quant à elle, a été neutralisée. La caractérisation de l'huile HT3 est mise en évidence par le tableau 83.

En parcourant le tableau de gauche à droite et, en partant de l'huile usagée, nous constatons une diminution de la densité. Ceci pourrait s'expliquer par une élimination d'eau et des résidus de cracking ; la teneur en eau passe de 0.56% à 0.01% et le carbone Conradson accuse une diminution de 91.4%.

Le point d'écoulement augmente lors du traitement acide, ceci pourrait être du à la mise en évidence de paraffines dont les points de congélation sont élevés. L'évolution de cette caractéristique est corroborée par la valeur du point d'aniline obtenu.

La teneur en chlore a diminué de près de la moitié. D'une manière générale, nous constatons que toutes les propriétés ont été améliorées ce qui confirme l'importance de cette étape dans la régénération des huiles usagées.

Tableau 83 : Caractéristiques principales de l'huile après attaque acide aux conditions optimales

Analyses	HN	HU	HT1	HT2	HT3
d_4^{20}	0.8793	0.8963	0.8963	0.8958	0.8892
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	133.50	131.50	131.3	132.1
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	16.70	15.52	14.77	15.6
Indice de viscosité	113.9	123.0	116.2	110.7	116
Point éclair (°C)	244	218	214	212	238
Point de feu (°C)	282	266	258	256	252
Point d'écoulement (°C)	-22	-22	-18	-17	-16
Point d'aniline (°C)	110	93	91	90	110
Carbone Conradson (%p)	0.00	3.70	4.3	4.3	0.24
Teneur en eau (%v)	0.00	0.56	0.46	0.20	0.01
Teneur en sédiments (%p)	0.00	0.65	0.55	0.52	0.42
P.C.S. (Cal/g)	10785.9	10526.2	10535.5	10576.8	10595.7
T.A.N. (mgKOH/g)	2.40	3.25	2.35	2.25	2.22
T.B.N. (mgKOH/g)	5.40	3.29	2.49	2.45	0.15
Teneur en chlore (ppm)	428	2722	2250	2225	1213

g.1.2.4 Neutralisation de l'huile acidifiée (4^{ème} étape)

Après le traitement acide et après décantation, l'huile contient probablement des acides, en particulier, sulfoniques ainsi que quelques traces d'acide sulfurique restées en suspension dans l'huile. La neutralisation a pour but de les transformer en sels. Les conditions opératoires choisies pour cette neutralisation sont :

- volume d'huile acidifiée à neutraliser : 500ml,
- volume de la solution de chaux (3N) : 200ml,
- température d'expérience : 80°C,
- agitation continue : 300 t/mn.

L'huile neutralisée a subi une centrifugation pour éliminer les sels ainsi que l'eau issue de la neutralisation. Après décantation et filtration, le filtrat recueilli a été chauffé à 150°C pour éliminer l'eau restante (HT4). L'analyse de HT4 donne naissance au tableau 84.

L'augmentation de la teneur en eau, de la teneur en sédiments et du résidu Conradson pourrait être due à la dissolution des sels formés suite à la neutralisation des acides encore présents dans l'huile.

Le point d'aniline a été amélioré ainsi que l'indice de viscosité.

g.1.2.5 Deuxième passage à la terre ou traitement de finition (5^{ème} étape)

Nous avons travaillé avec une bentonite activée chimiquement et thermiquement. Ces activations ont été menées selon les techniques développées en page 104.

- Activation chimique de la bentonite de M'zila : Cette activation s'est faite selon le protocole opératoire suivant :

- granulométrie de la bentonite : 500µm,
- quantité de bentonite : 150g,
- temps de contact bentonite-acide : 6 h,

- température de contact : 98°C
- agitation continue.

Tableau 84 : Caractéristiques principales de l'huile neutralisée

Analyses	HN	HU	HT1	HT2	HT3	HT4
d_4^{20}	0.8793	0.8963	0.8963	0.8958	0.8892	0.8896
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	133.50	131.50	131.3	132.1	131.5
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	16.70	15.52	14.77	15.6	15.5
Indice de viscosité	113.9	123.0	116.2	110.7	116	116
Point éclair (°C)	244	218	214	212	238	224
Point de feu (°C)	282	266	258	256	252	237
Point d'écoulement (°C)	-22	-22	-18	-17	-16	-15
Point d'aniline (°C)	110	93	91	90	110	112
Carbone Conradson (%p)	0.00	3.70	4.3	4.3	0.24	0.28
Teneur en eau (%v)	0.00	0.56	0.46	0.20	0.01	0.15
Teneur en sédiments (%p)	0.00	0.65	0.55	0.52	0.42	0.48
P.C.S. (Cal/g)	10785.9	10526.2	10535.5	10576.8	10595.7	10622.5
T.A.N. (mgKOH/g)	2.40	3.25	2.35	2.25	2.22	0.00
T.B.N. (mgKOH/g)	5.40	3.29	2.49	2.45	0.15	0.00
Teneur en chlore (ppm)	428	2722	2250	2225	1213	1200

Les agents chimiques d'activation de cette argile ont été l'acide chlorhydrique (37%) et l'acide sulfurique (98%) pris respectivement aux concentrations suivantes :

- HCl : 5, 10, 15, 20 et 25%
 H₂SO₄ : 5, 10, 15, 20 et 25%

- Activation thermique de la bentonite de M'ZILA : les températures d'activation de cette argile ont été de 105, 110, 250, 350 et 400°C.

➤ **Détermination des conditions optimales d'activation de la bentonite de M'ZILA**

Les contacts huile-terre activée ont été réalisés sous les conditions opératoires, ci-dessous :

- quantité de terre de chaque type : 20g,
- volume d'huile neutralisée : 200ml,
- température de contact : 80°C,
- temps de contact : 60mn,
- agitation continue : 500t/mn.

Après adsorption, l'huile filtrée a été analysée par le biais de la détermination de la densité (d_4^{20}), de la viscosité à 40 et 100°C, de l'indice de viscosité, du carbone Conradson et du point d'écoulement. Le tableau 85 résume les résultats obtenus.

Tableau 85 : Détermination du meilleur type d'activation de l'argile

Type d'activation	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	Indice de viscosité	Carbone Conradson (%p)		Point d'écoulement (°C)
à 105°C	0.9005	109.5	14.6	124	2.15	2.2	-23
à 110°C	0.8999	120.2	14.9	119	1.79	1.8	-22
à 250°C	0.8925	110.5	15.2	127	1.68	1.7	-22
à 350°C	0.8934	115.8	14.9	122	1.69	1.7	-22
à 400°C	0.8945	118.7	15.7	126	1.71	1.7	-22
avec H ₂ SO ₄ 5%	0.8955	108.4	15.9	133	1.75	1.8	-23
avec H ₂ SO ₄ 10%	0.8965	105.9	15.6	133	1.78	1.8	-23
avec H ₂ SO ₄ 15%	0.8975	120.6	15.8	125	1.79	1.8	-23
avec H ₂ SO ₄ 20%	0.8902	122.4	15.2	120	2.01	2.0	-22
avec H ₂ SO ₄ 25%	0.8915	123.5	14.8	116	2.20	2.2	-22
avec HCl 5%	0.8817	134.5	15.5	114	1.11	1.1	-21
avec HCl 10%	0.9000	128.9	15.1	115	1.95	2.0	-23
avec HCl 15%	0.9011	129.5	15.2	115	1.88	1.9	-22
avec HCl 20%	0.9012	120.4	15.3	122	1.85	1.9	-22
avec HCl 25%	0.9100	127.3	15.2	117	1.75	1.8	-23
HN	0.8793	153.84	17.04	113.9	0.00	0.0	-22
HT4	0.8896	131.5	15.5	116	0.28	0.3	-15

En comparant les caractéristiques de l'huile après adsorption avec celles de l'huile neutralisée (HT4) et de l'huile neuve, nous pouvons déduire que la meilleure activation de l'argile est celle effectuée avec HCl à 5%.

➤ **Détermination de la quantité de terre optimale**

Ayant déterminé le type d'activation de la bentonite le plus adéquat, nous nous sommes attelés à la détermination de la quantité de bentonite activée avec HCl 5% nécessaire à l'obtention d'une huile de bonne qualité. De ce fait, nous avons choisi les masses d'argile suivantes : 5, 8, 10, 15, 20 et 25g. Les autres paramètres pouvant influencer ces adsorptions sont restés, pour le moment, figés aux valeurs ,ci-dessous :

- volume d'huile neutralisée : 200ml,
- température de contact : 80°C,
- temps de contact : 60mn,
- agitation continue : 500 t/mn.

Après filtration de l'huile effluente issue des 06 adsorptions, nous avons procédé à son analyse. Les résultats sont donnés dans le tableau 86.

Compte tenu des résultats affichés dans le tableau 86, l'huile traitée avec 10g de bentonite activée avec HCl à 5% (carbone Conradson le plus bas), est celle dont les caractéristiques se rapprochent le plus de l'huile neuve.

Pour parfaire cette étude, il y a lieu, maintenant d'optimiser les trois autres facteurs (temps de contact, température de contact et agitation) pouvant influencer la qualité

du contact huile -terre.

Tableau 86 : Détermination de la quantité de terre optimale

Quantité de terre (g)	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	Indice de viscosité	Carbone Conradson (%p)	Point d'écoulement (°C)
5	0.8920	130.6	15.2	115	2.08	-22
8	0.8915	130.6	14.8	111	2.01	-23
10	0.8892	132.5	15.7	117	0.92	-21
15	0.8932	130.2	14.8	112	1.75	-22
20	0.8817	134.5	15.5	114	1.11	-21
25	0.8907	127.8	15.3	117	1.95	-23
HN	0.8793	153.84	17.04	113.9	0.00	-22
HT4	0.8896	131.5	15.5	116	0.28	-15

➤ **Détermination du temps de contact optimal**

Nous avons choisi pour ce paramètre des valeurs s'échelonnant comme suit :

- temps de contact huile-terre activée: 10, 20, 30, 40, 60 et 80 mn.

Les autres paramètres s'identifient de la façon suivante :

- volume d'huile neutralisée : 200ml,
- température de contact : 80°C,
- agitation continue : 500t/mn,
- quantité de bentonite activée : 10g.

Les résultats de ces différentes manipulations sont reportés dans le tableau 87.

Tableau 87 : Détermination du temps de contact optimal

Temps de contact (mn)	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	Indice de viscosité	Carbone Conradson (%p)	Point d'écoulement (°C)
10	0.9265	130.2	14.8	112	1.75	-23
20	0.9031	130.4	14.8	111	1.75	-23
30	0.9005	129.1	14.8	112	1.74	-23
40	0.8979	128.5	15.0	114	1.72	-22
60	0.8892	132.5	15.7	117	0.92	-21
80	0.8902	130.1	14.2	106	1.60	-21
HN	0.8793	153.84	17.04	113.9	0.00	-22
HT4	0.8896	131.5	15.5	116	0.28	-15

Il apparaît, clairement, qu'un temps de contact de 60 mn serait le temps le plus approprié pour cette étude cinétique d'adsorption, sur bentonite activée, des impuretés restantes dans l'huile neutralisée.

➤ **Détermination de la température de contact optimale**

Les conditions opératoires choisies pour cette série d'expérience sont :

- Température de contact huile- terre : 30, 40, 50, 60, 80 et 100°C ,
- volume d'huile neutralisée : 200ml,
- agitation continue : 500 t/mn,

- quantité de bentonite activée : 10g,
- temps de contact huile-terre activée : 60mn.

Le tableau 88 résume les valeurs obtenues.

Tableau 88: Détermination de la température de contact optimale

Température de contact (°C)	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	Indice de viscosité	Carbone Conradson (%p)	Point d'écoulement (°C)
30	0.8990	130.1	14.4	108	1.69	-22
40	0.8972	129.9	14.3	107	1.73	-22
50	0.8923	129.8	14.1	105	1.62	-21
60	0.8892	130.8	15.0	113	1.60	-21
80	0.8892	132.5	15.7	117	0.92	-21
100	0.8929	128.7	15.0	114	1.65	-23
HN	0.8793	153.84	17.04	113.9	0.00	-22
HT4	0.8896	131.5	15.5	116	0.28	-15

Par comparaison entre les valeurs des différents essais et celles inhérentes à l'huile neuve et à l'huile neutralisée, nous pouvons dire que la température optimale de contact huile-terre est de 80°C.

➤ **Détermination de l'agitation optimale**

Pour ce dernier paramètre, entrant dans l'étude de l'optimisation de l'étape traitement de finition (avant dernière phase du procédé Acide-Terre), nous avons choisi de situer son impact, sur la qualité du contact huile-terre activée, par les valeurs suivantes :

- agitation continue : 100, 300, 500, 700, 900 et 1100t/mn,
- volume d'huile neutralisée : 200ml,
- quantité de bentonite activée : 10g,
- temps de contact huile-terre activée : 60mn,
- température de contact huile- terre : 80 °C.

Le tableau 89 met en relief les résultats de ces manipulations. L'agitation donnant un meilleur contact entre l'huile et la terre activée avec HCl à 5% semble être $V_{agit.} = 500$ t/mn.

Tableau 89 : Détermination de l'agitation optimale

Agitation optimale (t/mn)	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	Indice de viscosité	Carbone Conradson (%p)	Point d'écoulement (°C)
100	0.8900	130.5	15.0	113	1.65	-22
300	0.8912	130.0	14.2	106	1.69	-22
500	0.8892	132.5	15.7	117	0.92	-21
700	0.8973	130.1	15.0	113	1.65	-21
900	0.8935	128.8	15.0	114	1.52	-21
1100	0.8917	129.9	14.6	110	1.52	-22
HN	0.8793	153.84	17.04	113.9	0.00	-22
HT4	0.8896	131.5	15.5	116	0.28	-15

Le tableau 90, ci-dessous, résume les conditions opératoires optimales du contact terre activée- huile.

Tableau 90: Récapitulatif des conditions optimales du traitement de finition

Optimisation du traitement de finition	
Type d'activation de la bentonite	Chimique : HCl à 5%
Quantité de terre activée	10 g
Volume d'huile neutralisée	200 ml
Température de contact huile-terre activée	80°C
Temps de contact huile-terre activée	60mn
Agitation du mélange huile-terre activée	500t/mn

Les conditions opératoires adéquates, indispensables au bon déroulement de cette avant-dernière étape du procédé de régénération choisi, étant définies, nous avons procédé au traitement de finition de l'huile neutralisée. Après filtration, une partie de l'huile a été analysée, l'autre partie a subi une distillation sous vide. Le tableau 91 met en évidence l'évolution des caractéristiques principales de l'huile SAE 20W50, depuis sa vidange à 5000 km jusqu'à son état d'huile pré-distillée sous vide (HT5).

Tableau 91 : Evolution des caractéristiques principales de l'huile SAE 20W50 après chaque étape du procédé de régénération Acide-Terre

Analyses	HN	HU	HT1	HT2	HT3	HT4	HT5
D ₄ ²⁰	0.8793	0.8963	0.8963	0.8958	0.8892	0.8896	0.8892
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	133.50	131.50	131.3	132.1	131.5	132.5
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	16.70	15.52	14.77	15.6	15.5	15.7
Indice de viscosité	113.9	123.0	116.2	110.7	116	116	117
Point éclair (°C)	244	218	214	212	238	224	235
Point de feu (°C)	282	266	258	256	252	237	264
Point d'écoulement (°C)	-22	-22	-18	-17	-16	-15	-21
Point d'aniline (°C)	110	93	91	90	110	112	109
Carbone Conradson (%p)	0.00	3.70	4.3	4.3	0.24	0.28	0.92
Teneur en eau (%v)	0.00	0.56	0.46	0.20	0.010	0.015	0.00
Teneur en sédiments (%p)	0.00	0.65	0.55	0.52	0.42	0.48	0.22
P.C.S. (Cal/g)	10785.9	10526.2	10535.5	10576.8	10595.7	10622.5	10675.8
T.A.N. (mgKOH/g)	2.40	3.25	2.35	2.25	2.22	0.00	0.00
T.B.N. (mgKOH/g)	5.40	3.29	2.49	2.45	0.15	0.00	0.00
Teneur en chlore (ppm)	428	2722	2250	2225	1213	1200	998

L'huile usagée SAE 20W 50 a, petit à petit, retrouvé des caractéristiques convenables qui font que celle-ci ne peut plus être considérée comme un polluant mais plutôt comme une richesse qui devrait, normalement, être sagement utilisée (valorisation de l'huile HT5).

Pour mettre un peu plus en évidence cette amélioration de la qualité de l'huile, nous avons effectué une analyse des métaux et métalloïdes contenus dans l'huile HT5 (tableau 92). L'appareil utilisé est une torche à plasma, ICP système avec logiciel de traitement des données.

Tableau 92 : Analyse des métaux en trace dans l'huile HT5 (ppm)

Analyses	HN	HU (5000km)	HT4	HT5
Si	0.00	20.00	15.00	8.00
B	0.00	22.00	8.00	0.00
Zn	805.00	1420.00	23.00	3.00
P	594.00	931.00	218.00	10.00
Ca	1500.00	1724.00	78.00	3.00
Mg	4.00	544.00	28.00	5.00
Fe	0.00	168.00	19.00	0.00
Cr	0.00	10.20	5.00	2.00
Mo	0.00	4.00	2.00	0.00
Al	0.00	23.40	17.00	2.00
Cu	0.00	57.20	13.00	1.00
Pb	0.00	210.00	40.00	2.00
Na	6.00	/	2.00	1.00
Sn	0.00	8.30	6.00	2.00

Comme le montrent si bien les tableaux 91 et 92, les deux étapes les plus importantes du procédé de régénération Acide-Terre semblent être l'étape acidification et l'étape traitement à la terre activée. L'utilisation de la bentonite activée avec HCl à 5% a permis l'élimination des métaux lourds et nocifs contenus encore dans l'huile. Ceci nous a incité à la caractérisation de cette argile sous cette forme et ce, par le biais d'une analyse thermique, d'une analyse par spectroscopie Infra-Rouge, de la détermination de sa composition chimique et de sa nouvelle surface spécifique.

➤ **Etude de la bentonite activée avec HCl à 5%**

- **Composition chimique**

La composition de l'échantillon M traité à l'acide chlorhydrique à la concentration de 5% en masse, a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. Les éléments décelés et dosés sont Si, Al, Fe, Na, Mg, Ti, et K. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 93.

L'examen simultané des résultats de la composition chimique, de l'argile naturelle et de l'argile activée, montre que le traitement de la bentonite par attaque à l'acide chlorhydrique entraîne :

- une augmentation de la teneur en SiO₂,
- une diminution de l'aluminium, du fer, du sodium, du magnésium, du potassium et une disparition totale des composés de calcium et de manganèse.

Tableau 93 : Composition chimique de l'échantillon M activé

COMPOSITION CHIMIQUE (%)		
Nature de l'échantillon M	Etat naturel	Etat activé (HCl à 5%)
SiO ₂	66.00	80.00
Al ₂ O ₃	14.20	07.56
Fe ₂ O ₃	02.42	01.22
CaO	03.86	00.00
MgO	03.00	01.00
TiO ₂	00.34	00.40
MnO	00.03	00.00
Na ₂ O	01.42	00.40
K ₂ O	01.30	00.69
PAF	07.01	08.95

L'augmentation du pourcentage de silice est due à la disparition relative des autres composés de l'argile considérée.

La diminution du pourcentage en Fe₂O₃ peut s'expliquer par l'élimination des formes carbonates et hydroxydes de fer lors de l'interaction sorbant-acide.

Le magnésium sous forme MgO diminue mais ne disparaît pas. Cela peut être du à la présence dans l'argile, en plus des carbonates de magnésium, d'autres formes de composés que l'acide peut difficilement éliminer, à la concentration utilisée.

Les transformations chimiques menant à l'obtention d'une bentonite-H⁺ comporterait deux stades [84] :

- au cours du premier stade, l'action de l'acide conduit à la substitution des cations alcalins et alcalino-terreux par H⁺. On peut aboutir à la formation d'un alumino-silicate avec un même rapport Si/Al,
- au cours du deuxième stade, l'acide agit sur la bentonite-H⁺ formée. Cette action entraîne l'extraction de Al⁺⁺⁺. On tenterait d'expliquer comme cela, la diminution du taux de Al₂O₃ dans l'échantillon M activé.

Nous remarquons aussi que la perte à feu, dans l'argile activée, augmente. Un tel résultat était prévisible car l'activation acide provoque une augmentation de la surface spécifique ce qui entraîne une plus grande adsorption d'eau.

- Surface spécifique

La détermination de la surface spécifique de l'échantillon d'argile activée s'est faite par la méthode B.E.T. La surface spécifique trouvée est :

Surface spécifique (m ² /g).....31 (bentonite naturelle).....123 (bentonite activée)

Ce développement considérable de la surface spécifique de la bentonite activée s'explique aisément, si nous tenons compte, du départ d'une partie de l'eau de mouillage, de la destruction des carbonates, de l'élimination de certains hydroxydes (Fe(OH)₃, Fe(OH)₂...) et aussi de la destruction partielle, à cette concentration d'acide, d'une partie de la structure cristalline de la Montmorillonite.

- **Analyse thermique**

Nous avons effectué l'analyse thermique de 0.50g de bentonite M activée à l'acide chlorhydrique à 5%. Comme pour l'échantillon naturel M (page 90), nous avons travaillé à une température allant de 20 à 1100°C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute.

La comparaison du thermogramme obtenu (figure 63) avec celui relatif à la bentonite naturelle (figure 32), nous permet de faire quelques constatations :

- les pics caractéristiques des minéraux argileux que nous avons identifiés sur le thermogramme de la bentonite naturelle apparaissent également sur les courbes thermiques du même échantillon traité à l'acide chlorhydrique. Toutefois, sur le thermogramme de l'argile activée par HCl 5% (figure 63), nous notons la disparition du premier pic qui se situe entre 20 et 350°C. L'atténuation voire la disparition du pic caractéristique de l'eau hygroscopique et interfoliaire serait le résultat, comme le mentionnent certains auteurs [84], à la faible affinité pour l'eau des ions hydrogène.

- sur le thermogramme de cette argile activée, nous notons un faible déplacement des pics vers les basses températures,

- pour les réactions endothermiques de la perte d'eau de constitution, la diminution de l'intensité du pic serait due à la déshydroxylation de la bentonite par suite de son activation par attaque acide.

- **Analyse par spectroscopie Infra-Rouge**

De nombreux chercheurs [84, 85], en traitant du phénomène d'activation acide, ont démontré son effet sur la structure cristalline des sorbants. Nous avons, pour notre part, voulu mettre en évidence les différentes modifications qui peuvent avoir lieu.

Pour ce faire, nous allons comparer le spectre Infra-Rouge de la bentonite M traitée à l'acide chlorhydrique à 5% (figure 64) avec celui relatif à l'échantillon M naturel (figure 33) :

- l'activation acide conduit à un changement au niveau de la bande 600-800cm⁻¹. Cet effet serait le résultat de l'augmentation de la teneur en silice [110],

- en outre, dans le spectre de l'échantillon M activé, nous constatons la disparition du pic 1400 cm⁻¹ alors que le pic 1600 cm⁻¹ correspondant aux harmoniques des groupements OH de constitution du squelette silicaté existe toujours,

Madirov [84] attribue toutes ces modifications à la rupture des liaisons Si-O-Al^{VI}. L'action de l'acide se traduit, d'autre part, par un changement de la bande d'absorption s'étalant dans le domaine 3200-3600 cm⁻¹ et correspondant aux vibrations de valence des groupements hydroxyles de constitution.

Tarasevich et Ovcharenko [87] attribuent ce changement à la dissolution partielle des cations en position octaédrique et à la formation de silice amorphe.

Toutes ces transformations, observées sur le spectre Infra-Rouge de la figure 64, mettent en évidence, une nouvelle fois, le changement de la nature de la structure cristalline de la bentonite M par suite de son traitement à l'acide chlorhydrique.

De l'ensemble des résultats obtenus, il semble que l'activation acide s'accomplit non seulement à travers la substitution des cations échangeables, mais aussi à travers l'élimination des cations en site octaédrique (Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺...). L'action des acides se traduit par une augmentation de la surface spécifique, phénomène que l'on peut attribuer au développement de la porosité par suite du départ d'eau de mouillage, de carbonates, d'hydroxydes de fer...

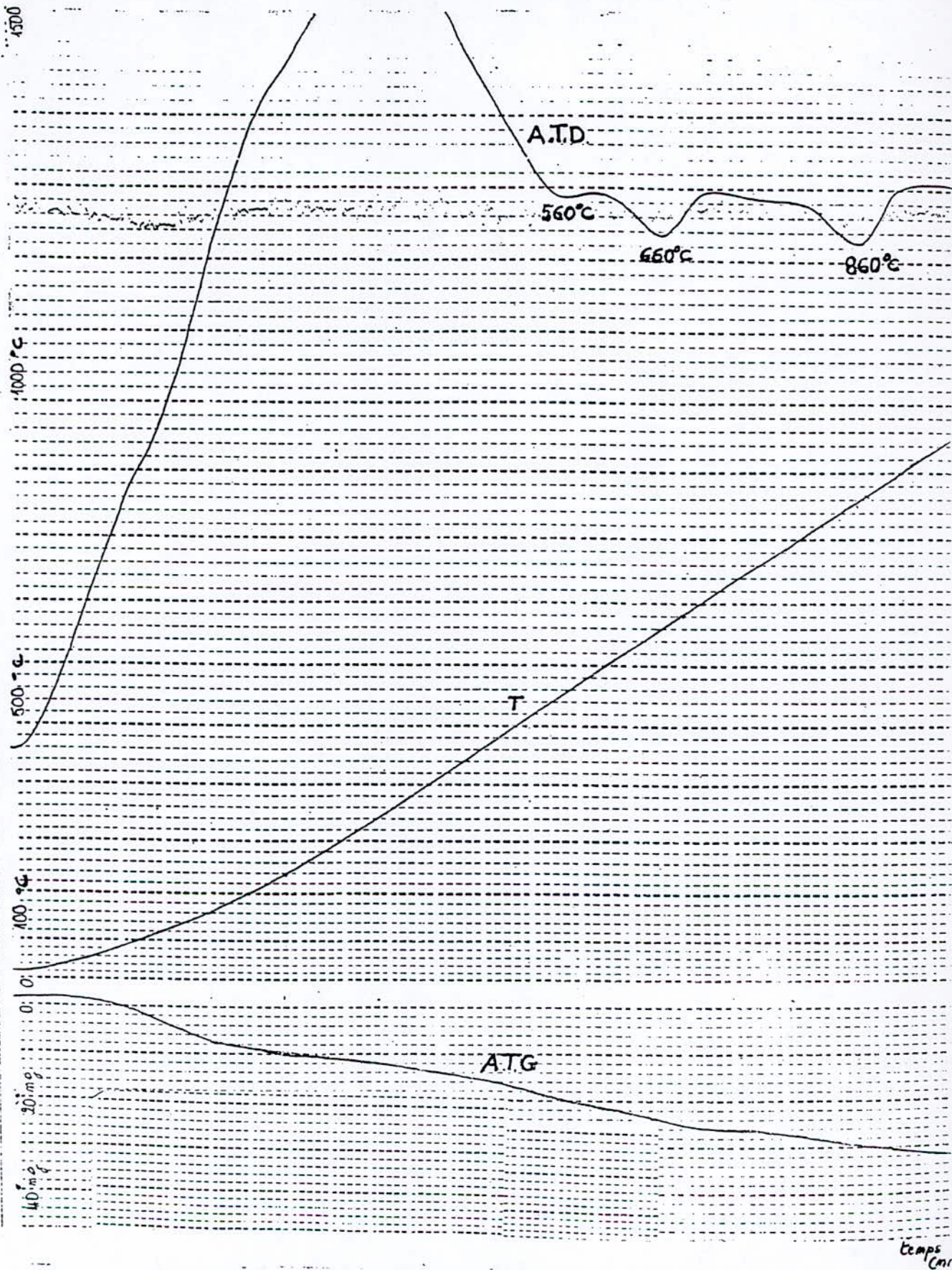


Figure 63 : Analyse thermique de l'échantillon M activé avec HCl à 5%.

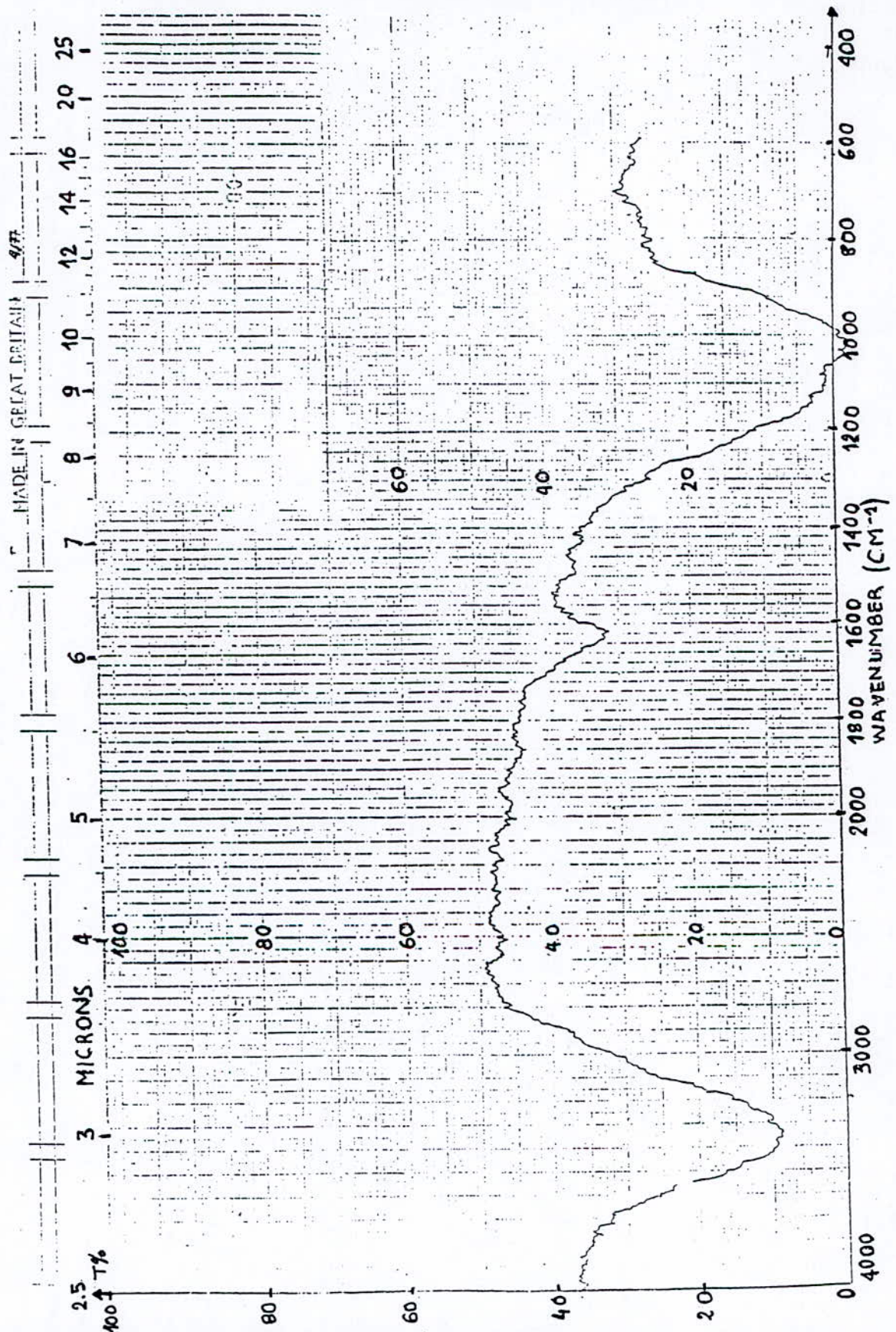


Figure 64 : Spectre d'absorption Infra-Rouge de l'échantillon M activé avec HCl à 5%

g.1.2.6 Distillation sous vide de l'huile régénérée (HT5) (6^{ème} étape)

Nous avons procédé à la distillation sous vide de l'huile régénérée HT5 afin de la séparer en différentes fractions que nous tenterons d'identifier à des coupes pétrolières.

Les conditions opératoires de cette distillation sont :

- volume de la charge en huile régénérée : 200ml,
- domaine de température 58÷276°C,
- domaine de pression centré : 7mbar.

A la fin de l'expérience, dix fractions ont été recueillies. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 94.

Tableau 94 : listing des fractions issues de la distillation sous vide de HT5

N° Fraction	Intervalle de température sous vide (°C)	Volume recueilli (ml)	%volumique	Température équivalente à pression atmosphérique (°C)
1	58-195	20	10	190-360
2	195-212	20	10	360-380
3	212-222	20	10	380-392
4	222-232	20	10	392-403
5	232-242	20	10	403-415
6	242-250	20	10	415-425
7	250-260	20	10	425-436
8	260-270	20	10	436-448
9	270-276	20	10	448-454
10	276 ⁺	20 (résidu)	10	454 ⁺

Le tableau 95 regroupe les analyses effectuées sur ces fractions. Elle serviront à la détermination de la tendance chimique de celles-ci.

Tableau 95: Caractéristiques physico-chimiques des fractions issues de la distillation sous vide de l'huile régénérée

N° fraction	η_d^{20}	d_4^{20}	PA (°C)	Vis. à 40°C (cSt)	Vis. à 100°C (cSt)	PCS (Cal/g)	T _{ch} (°C)	MM (g/mole)
1	1.4536	0.8101	41	6.8	1.2	10858	275	227
2	1.4562	0.8151	44	7.0	1.2	10785	370	330
3	1.4664	0.8298	47	9.5	3.7	10274	386	346
4	1.4700	0.8340	51	15.3	5.1	10262	397.5	360
5	1.4710	0.8416	53	30.1	7.2	10345	409	372
6	1.4762	0.8475	56	57.6	7.3	10445	420	385
7	1.4793	0.8524	61	63.4	8.6	10592	430.5	398
8	1.4825	0.8585	65	72.1	8.9	10589	442	411
9	1.4864	0.8656	76	81.2	9.3	10560	451	421
10	R E S I D U							

L'examen des résultats obtenus (tableau 95) met en évidence :

- une augmentation pas très significative de la densité en fonction de la température,

- une même progression pour les deux viscosités (viscosité à 40°C et viscosité à 100°C) ; ces viscosités devenant de plus en plus importantes et ce, au fur et à mesure que les fractions s'alourdissent,
- une constance dans la valeur du pouvoir calorifique,
- une augmentation du point d'aniline, signe d'une diminution progressive de la teneur en carbone aromatique au profit d'une tendance paraffinique ou naphténo-paraffinique.

La composition globale des 09 fractions obtenues (tableaux 96, 97 et 98), en chacune des familles d'hydrocarbures, a été déterminée par les méthodes empiriques n.d.PA, n.d.M et RIAZI-DAUBERT (méthode VG) [44].

Tableau 96 : Méthode n.d.PA

N° FRACTION	%C _A	%C _N	%C _P
1	22.5	36.9	40.6
2	21.9	35.6	42.5
3	24.7	30.5	44.8
4	25.2	26.5	48.3
5	22.1	30.4	47.5
6	23.7	25.8	49.5
7	23.1	22.7	54.2
8	22.3	21.0	56.7
9	19.5	15.7	64.8

Tableau 97 : Méthode n.d.M

%C _A	%C _N	%C _P	N° FRACTION
07.5	12.1	80.4	1
03.5	04.5	92.0	2
10.3	01.1	88.6	3
12.1	00.4	87.5	4
09.4	10.9	79.7	5
12.3	05.7	82.0	6
13.2	06.0	80.8	7
13.8	08.2	78.0	8
14.7	08.0	77.3	9

Tableau 98 : Méthode RIAZY- DAUBERT (méthode V.G)

N° FRACTION	%X _A	%X _N	%X _P
1	00.7	15.1	84.2
2	01.4	15.9	82.7
3	03.3	16.3	80.4
4	02.7	14.6	82.7
5	01.3	14.7	84.0
6	01.3	13.1	85.6
7	02.3	13.8	83.9
8	03.0	14.7	82.3
9	04.2	15.9	79.9

Les trois méthodes utilisées, mettent en évidence une prédominance de la tendance paraffinique des fractions recueillies.

L'identification des fractions issues de la distillation sous vide de l'huile régénérée s'est faite par comparaison de leurs plus importantes caractéristiques (densité, viscosité, pouvoir calorifique) avec celles du gasoil et des huiles de base que nous rencontrons dans l'industrie de fabrication des huiles lubrifiantes finies. Le tableau 99 regroupe ces caractéristiques.

Tableau 99 : Caractéristiques principales de certaines huiles de base et du Gasoil

Caractéristiques	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	PCS (Cal/g)
Gasoil	0.810-0.890	03.11	01.24	10876
Huile de base SAE 10	0.823-0.835	08.50	02.90	10284
Huile de base SAE 20	0.833-0.840	12.50	04.80	10220
Huile de base SAE 30	0.845-0.850	45.70	09.50	10245
Huile de base SAE 40	0.847-0.856	60.10	07.10	10510
Huile de base SAE 50	0.851-0.860	66.40	10.80	10580
Huile de base SAE 90	0.855-0.867	73.20	09.00	10605
Huile de base SAE 140	0.862-0.876	92.10	12.30	10672

En comparant les valeurs des tableaux 95 et 99, nous arrivons aux conclusions suivantes :

- les fractions 1 et 2 peuvent être assimilées à un gasoil,
- la fraction 3 peut être assimilée à une huile de base SAE 10,
- la fraction 4 peut être assimilée à une huile de base SAE 20,
- la fraction 5 se rapproche le plus de l'huile de base SAE 30,
- la fraction 6 peut être confondue avec une huile de base SAE 40,
- la fraction 7, quant à elle se rapproche de l'huile de base SAE 50,
- les deux autres fractions restantes, la 8 et la 9, tendent toutes deux, respectivement, vers les huiles de base SAE 90 et SAE 140,
- le résidu est du goudron ; il peut servir de charge à un cracking thermique ou catalytique. Pour ce type de rejet, nous pouvons entrevoir, aussi, une application à la voie bitume.

Après avoir optimisé chacune des étapes constituant le procédé Acide-Terre et après avoir situé l'importance des phases «acidification» et «traitement de finition» dans l'élimination de toutes ces familles d'impuretés contenues dans l'huile du fait de la dégradation des additifs, de l'oxydation de l'huile et de la pollution par un certain nombre de contaminants internes ou externes au moteur, nous pouvons donner un bilan de matière approximatif relatif à ce type de procédé de régénération (figure 65).

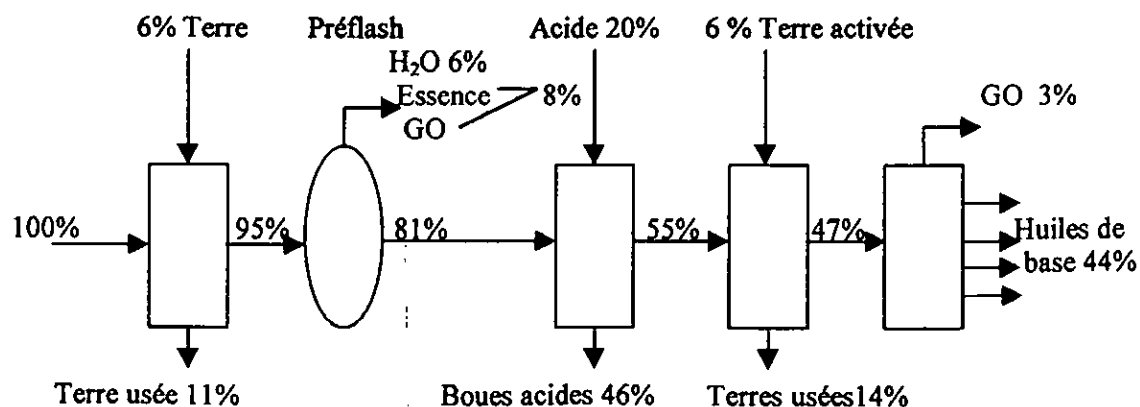


Figure 65 : Bilan de matière approximatif relatif au schéma de régénération par le procédé Acide-Terre [112]

Les propriétés de point d'écoulement et d'indice de viscosité (caractère multigrade de l'huile) étant conservées et compte tenu que la collecte a été sélective vis à vis de cette catégorie d'huile, nous pouvons dire que le traitement Acide-Terre est alors applicable de manière quasi universelle (huile usagée vidangée à 1000, 3000 et 7000 km [113, 114, 115, 116]).

g.1.2.7 Valorisation de l'huile régénérée SAE 20W50

La valorisation de l'huile régénérée a consisté en des mélanges à du gasoil et à de l'huile neuve de même catégorie. L'objectif est de déterminer la proportion d'huile régénérée (V= 10, 20, 40, 50, 60, 80 ml) qui ne perturbe pas de façon notable les propriétés du gasoil (V=100ml) et de l'huile neuve (V=100ml). Les tableaux 100 et 101 regroupent les résultats obtenus.

Tableau 100 : Evolution des caractéristiques principales du mélange Gasoil-Huile régénérée

Caractéristiques	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	PCS(cal/g)
Gasoil	0.810-0.890	3.11	1.24	10876.0
Huile régénérée	0.8892	132.5	15.7	10675.8
100+10	0.8231	5.18	1.41	10835.0
100+20	0.8522	20.33	2.98	10811.0
100+40	0.8675	75.37	9.12	10795.4
100+50	0.8800	122.72	10.77	10701.5
100+60	0.8812	135.20	13.33	10699.2
100+80	0.8875	139.63	16.98	10655.1

Tableau 101 : Evolution des caractéristiques principales du mélange Huile neuve-Huile régénérée

Caractéristiques	d_4^{20}	Viscosité à 40°C (cSt)	Viscosité à 100°C (cSt)	PCS(cal/g)
Huile Neuve	0.8793	153.84	17.04	10785.9
Huile régénérée	0.8892	132.50	15.70	10675.8
100+10	0.8801	137.90	20.01	10798.2
100+20	0.8805	138.70	19.17	10777.6
100+40	0.8809	139.10	18.78	10753.4
100+50	0.8842	130.20	16.15	10681.1
100+60	0.8879	131.40	15.80	10670.7
100+80	0.8890	132.80	16.20	10668.2

Ces incorporations effectuées selon un dosage «homéopathique», permettent, au départ, aux mélanges gasoil-huile régénérée et huile neuve-huile régénérée de présenter des caractéristiques proches des spécifications admises pour le gasoil et l'huile neuve. Vers la fin des essais, le gasoil et l'huile neuve commencent à perdre leurs propriétés d'origine. Ils acquièrent, alors, de nouvelles propriétés qui sont celles de l'huile régénérée.

En conclusion, nous pouvons dire que l'huile régénérée ne perturbe pas trop les caractéristiques du gasoil et de l'huile neuve à raison respectivement de 10 et 40%.

Il est à noter que des ajouts d'huile usagée à ces mêmes éléments ont été initialement effectués. Nous pensions ainsi pouvoir résoudre le problème de pollution créée par ces rejets mais nous nous sommes vite rendus à l'évidence que de telles incorporations (à peine 2%) ne diminuaient en rien le caractère dangereux et nocif des huiles usagées non traitées. Il s'agissait là, en fait, d'un simple camouflage par dilution. Les métaux lourds étaient toujours là.

g.2 Conclusion

Compte tenu de tous les résultats obtenus, nous pouvons dire que le procédé discontinu de régénération Acide-Terre donne un rendement médiocre (44%) en huile de base. Ce raffinage nécessite une quantité d'acide sulfurique égale à 20% de la charge brute initiale. Ce taux d'acide élevé suscite la formation de boues acides extrêmement polluantes (près de 46%). L'enfouissement de ces déchets comportera certainement des risques pour les nappes d'eau souterraines et leur incinération provoquera localement une forte accumulation d'anhydride sulfureux dans l'atmosphère. Cette quantité de rejet nocif va donc entraîner un coût d'élimination élevé. Très soucieux de la préservation de notre environnement, nous nous sommes alors penchés sur la mise au point d'une technique de régénération peu ou non polluante pouvant remplacer ce traitement à l'acide sulfurique et à la terre, à savoir la percolation. Notre souhait serait de réduire voire de supprimer l'emploi de cet acide. De ce fait, nous avons étudié la possibilité d'utiliser la même terre comme argile purifiante. L'huile effluente serait alors utilisée, non pas, comme base de lubrifiant mais plutôt comme combustible.

g.3 Régénération par percolation à travers un lit fixe de bentonite

Dans le traitement des huiles par percolation, la terre décolorante est disposée à l'état de granulés en lit fixe dans un ou plusieurs grands filtres cylindriques. L'huile à traiter traverse le lit épais ayant une bonne résistance mécanique et une granulométrie convenable afin d'éviter la formation de canaux à une température aussi basse (18-20°C) que le permet la perte de charge (viscosité, etc...).

g.3.1 Description et application de l'équipement

Les tests de traitement sur colonne analytique de différents diamètres consistent à percoler l'huile usagée SAE 20W50 vidangée à 1000km à travers des lits fixes de bentonite naturelle et activée et de recueillir l'effluent huileux sous forme de fractions successives.

Le choix de l'huile vidangée à 1000km nous a été dicté par l'étude portant sur l'influence de l'espacement des vidanges sur les caractéristiques physico-chimiques de l'huile en service de même catégorie. Il s'avère, comme nous l'ont montré les tableaux 62 et 63, que la détérioration du lubrifiant s'amorce à ce kilométrage (Carbone Conradson = 2.14%p ; viscosité à 100°C = 12cSt, teneur en eau = 0.20%V, teneur en plomb = 110 ppm, etc...). Par une analyse par spectroscopie Infra-Rouge de cette huile usagée [117], nous avons pu déceler un début de dégradation des additifs et une certaine modification des chaînes hydrocarbonées.

Pour des raisons de commodité, les lits sont surmontés d'une hauteur d'huile de 10cm. L'alimentation se fait de façon séquentielle, le but étant de maintenir, à chaque fois, une hauteur d'huile surnageante de 10cm pour tous les essais effectués. L'écoulement de l'huile se fait par gravité. Dans le cas des grandes colonnes, nous avons provoqué une pluie d'huile à l'aide d'un entonnoir bûchner renversé afin que toute la surface libre du lit soit imprégnée.

Avant la percolation, par flash à $T = 150^{\circ}\text{C}$, pendant un temps de 10mn, nous avons déshydraté l'huile et nous l'avons débarrassée des hydrocarbures légers. Pour éviter les passages préférentiels, la bentonite M a été soigneusement tassée par couches successives au moyen d'un vibreur. Cette argile a été utilisée sous une fraction granulométrique de $450\mu\text{m}$ -1mm. Le diamètre moyen des grains d'argile (dg) a été évalué à $691\mu\text{m}$. Le tableau 102 rend compte du rapport de la fraction retenue à la masse totale de la charge.

Tableau 102 : Valeurs du rapport de la fraction retenue à la masse totale de la charge

Classe (μm)	Masse (g)	Diamètre moyen (μm)	X_i^*
]1000, 800]	43.4	900	0.410
]800, 630]	28.5	715	0.270
]630, 500]	18.7	565	0.174
]500, 450]	15.5	475	0.145

X_i^* : masse de la fraction retenue sur la masse totale de la charge

Après élimination des fines particules (classe $<450\mu\text{m}$) dont la masse a été évaluée à 33g, la masse de l'échantillon restant est estimée à 107g (la masse initiale de la charge totale étant de 140g). Le diamètre moyen est défini comme suit :

$$d_m = \frac{\sum X_i}{\sum X_i/d_i}$$

Le choix de cette granulométrie nous a été dicté par les essais effectués avec de la bentonite prise sous différentes granulométries. Pour des fractions inférieures à $450\mu\text{m}$, nous avons constaté un phénomène de colmatage induisant des pertes de charge importantes (temps de percolation trop longs, ...).

g.3.2 Influence de l'activation de la bentonite sur la percolation [118]

Connaissant les déficits dans les différentes propriétés de l'huile usagée vidangée à 1000km, nous avons procédé à des expériences de régénération. Les tests de percolation, cités ci-après, ont été menés dans les conditions suivantes :

- Test de percolation avec la bentonite naturelle ($H_p T_0$),
- Test de percolation avec la bentonite activée thermiquement sous $T=220^{\circ}\text{C}$ ($H_p T_1$),

Ces tests ont été effectués dans deux colonnes de diamètre identique $d_c = 2.4\text{cm}$ remplies respectivement de bentonite naturelle et de bentonite activée. Cette argile a été préalablement déshydratée jusqu'à poids constant sous une température de 105 - 110°C . Les fractions d'huile traitée sont recueillies en fonction du temps de percolation. Le tableau 103, ci-après, résume les conditions opératoires de ces deux essais de percolation.

Tableau 103 : Conditions opératoires des deux premiers essais de percolation ($d_c = 2.4\text{cm}$)

Type de traitement	Section droite du lit (cm^2): S_d	Porosité moyenne des lits: ϵ_m	Hauteur de lit (cm)	Masse d'argile (g)	Débit moyen Q_m (ml/h)	Vitesse de circulation moyenne U_s (cm/h)	Densité apparente du lit	Volume d'huile devant percoler (ml)
H _p T0	4.52	0.347	9.5	50	15.84	10.01	1.164	150
H _p T1	4.52	0.347	9.5	50	8.36	5.33	1.164	150

La température d'expérience a été fixée à 20°C [43]. Dans l'étude des lits fixes, on utilise une grandeur liée à la taille et à la forme des particules, ainsi qu'à la manière dont elles sont disposées. On fait appel, alors, à la porosité ϵ . Cette dernière est le rapport du volume non occupé par la phase solide au volume total ou volume apparent du milieu poreux.

$$\epsilon = \frac{(V_a - V_{ps})}{V_a}$$

avec :

- V_a : le volume apparent (cm^3),
- V_{ps} : le volume des particules solides (cm^3).

La détermination expérimentale passe par deux étapes (nous noterons que nous négligeons la porosité effective des particules d'argile devant la porosité intergranulaire) (annexe 4) :

- mesure de la hauteur d'huile au dessus du lit et estimation par la même de la quantité d'huile qui percole,
- mesure de la profondeur du lit imprégné par l'huile.

$$\epsilon = \frac{V_{HP}}{V_{LI}}$$

- avec V_{HP} : volume d'huile qui percole (ml),
- V_{LI} : volume du lit imprégné (cm^3).

Pour le traitement des données expérimentales, nous nous sommes inspirés de la méthode de la zone de transfert de matière [43]. Les différents paramètres caractérisant le système ainsi choisi sont le débit moyen d'huile Q_m (ml/h), la vitesse de circulation superficielle moyenne U_s (cm/h) de l'huile usagée et la capacité de filtration F du lit, définis respectivement, par les équations suivantes :

$$Q_m = \frac{\int_{t_0}^{t_s} (v_{ef} / t_r) \delta t}{t_s - t_0}$$

avec :

- Q_m : débit moyen d'huile (ml/hr),
- t_0 : temps d'apparition de l'effluent (hr),
- t_p : temps de percolation à partir de l'entrée de la colonne (hr),
- t_s : temps de saturation du lit de bentonite (hr),
- V_{ef} : volume de l'effluent huileux (ml).

L'évaluation des débits moyens d'huile (Q_m) est réalisée par le calcul de l'aire sous les courbes de débits instantanés en fonction du temps de percolation.

$$U_s = \frac{Q_m}{S_d \cdot \epsilon_m}$$

avec :

- U_s : vitesse de circulation superficielle moyenne de l'huile (cm/hr),
- ϵ_m : porosité moyenne du lit,
- Q_m : débit moyen d'huile (ml /hr),
- S_d : section droite du lit (cm²).

$$F = \frac{M}{M_m} = \frac{\int_{V_R}^{V_{SG}} (1 - C/C_{HU}) \delta V}{V_{SG} - V_R}$$

avec :

- F : capacité de filtration du lit,
- C_{HU} : concentration initiale en matières charbonneuses de l'huile usagée (g/ml),
- C : concentration instantanée en matières charbonneuses de l'effluent huileux (g/ml),
- M : masse d'impuretés retenues réellement par le lit (g),
- M_m : masse maximale d'impuretés à retenir (g),
- V_R : volume de percée correspondant à une certaine concentration de l'effluent huileux (ml),
- V_{SG} : volume de saturation (le plus grand d'une série d'expérience) correspondant à une concentration égale à 95% de la concentration initiale en matières charbonneuses de l'influent huileux (ml).

La connaissance de l'évolution du carbone Conradson (essai normalisé ASTM D189) en fonction du temps de percolation ou du volume d'effluent huileux, nous permet, dans une première approximation, de déterminer les valeurs de la capacité de filtration (F).

La capacité de filtration mesure le rendement d'élimination de la bentonite.

Si l'analyse d'un effluent par petites fractions successives procure une description précise de son évolution, les propriétés du cumul sont d'un intérêt pratique plus immédiat. Celles des différentes fractions d'huile recueillies ont été déterminées par calcul. En outre, pour mieux asseoir nos résultats expérimentaux, nous avons fait appel à la transmission T. Il ne faut pas oublier qu'il existe certainement une relation étroite entre la transmission T et la teneur en matières charbonneuses. Cette dernière étant additive, nous admettrons, en première approximation, que le logarithme de la transmission l'est aussi. Toutes ces suppositions sont

faites pour pouvoir accéder aux caractéristiques du cumul sans expérimentation. Le volume de saturation (V_s) a été déterminé graphiquement par le biais de courbes de type $C_{CU}/C_{HU} = f(V_{ef.})$ ou $T_{CU}/T_{HU} = f(V_{ef.})$.

Nous avons défini la concentration instantanée en matières charbonneuses « C » de l'huile, de manière générale, comme suit :

$$C = C_c \cdot 10^{-2} \times \rho$$

avec C_c : carbone Conradson de l'huile (%p),

ρ : masse volumique de l'huile (g/ml).

Pour l'huile usagée vidangée à 1000 km, $C_{HU} = 1.90 \cdot 10^{-2}$ g/ml.

L'analyse physico-chimique des fractions d'huile effluente a donné les résultats présentés dans les tableaux 104 et 105 et schématisés par les figures 66, 67, 68 et 69.

Tableau 104 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite naturelle
($d_c = 2.4\text{cm}$) : HpT0

$V_{ef.}$ (ml)	$V_{fr.}$ (ml)	t_p (h)	$T_{fr.}$ (%)	$\text{Ln}T_{fr.}$	$\text{Ln}T_{CU}$	T_{CU} (%)	$C_{c.fr.}$ (%p)	$\rho_{fr.}$ (g/cm ³)	$C_{fr.} \cdot 10^2$ (g/cm ³)	$C_{CU} \cdot 10^2$ (g/cm ³)	C_{CU}/C_{HU}	T_{CU}/T_{HU}
15	15	1	30	-1.20	-1.20	30	1.60	0.8873	1.42	1.42	0.75	1.50
30	15	2	25	-1.39	-1.29	27	1.73	0.8876	1.54	1.48	0.78	1.35
45	15	4	24	-1.43	-1.34	26	1.77	0.8886	1.57	1.51	0.79	1.30
60	15	6	17	-1.77	-1.45	24	1.83	0.8896	1.63	1.54	0.81	1.20
75	15	7	15	-1.89	-1.54	21	1.92	0.8898	1.71	1.57	0.83	1.05
259	184	7.8	20	-1.61	-1.59	20	2.14	0.8901	1.90	1.81	0.95	1.00

$V_{ef.}$: volume de l'effluent, $V_{fr.}$: volume de la fraction, t_p : temps de percolation, $T_{fr.}$: pourcentage de transmission de la fraction, T_{CU} : pourcentage de transmission du cumul des fraction, $C_{c.fr.}$: carbone Conradson de la fraction, $\rho_{fr.}$: masse volumique de la fraction, $C_{fr.}$: concentration en matières charbonneuses de la fraction, C_{CU} : concentration en matières charbonneuses du cumul des fractions, C_{HU} : concentration en matières charbonneuses de l'huile usagée

Tableau 105 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée
thermiquement ($d_c = 2.4\text{cm}$) : HpT1

$V_{ef.}$ (ml)	$V_{fr.}$ (ml)	t_p (h)	$T_{fr.}$ (%)	$\text{Ln}T_{fr.}$	$\text{Ln}T_{CU}$	T_{CU} (%)	$C_{c.fr.}$ (%p)	$\rho_{fr.}$ (g/cm ³)	$C_{fr.} \cdot 10^2$ (g/cm ³)	$C_{CU} \cdot 10^2$ (g/cm ³)	C_{CU}/C_{HU}	T_{CU}/T_{HU}
15	15	2	32	-1.14	-1.14	32	1.42	0.8847	1.26	1.26	0.66	1.60
30	15	3	27	-1.31	-1.24	29	1.45	0.8857	1.28	1.27	0.67	1.45
45	15	5	24	-1.43	-1.31	27	1.53	0.8880	1.36	1.30	0.68	1.35
60	15	9	21	-1.56	-1.34	26	1.84	0.8885	1.63	1.38	0.73	1.30
75	15	15	17	-1.77	-1.43	24	2.14	0.8900	1.90	1.49	0.78	1.20
326	251	28	20	-1.61	-1.56	20	2.14	0.8901	1.90	1.81	0.95	1.00

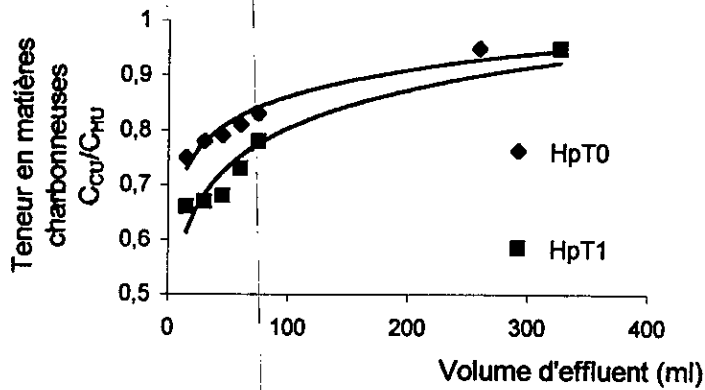


Figure 66: Variation de la teneur relative en matières carbonneuses C_{CU}/C_{HU} en fonction du volume d'effluent.

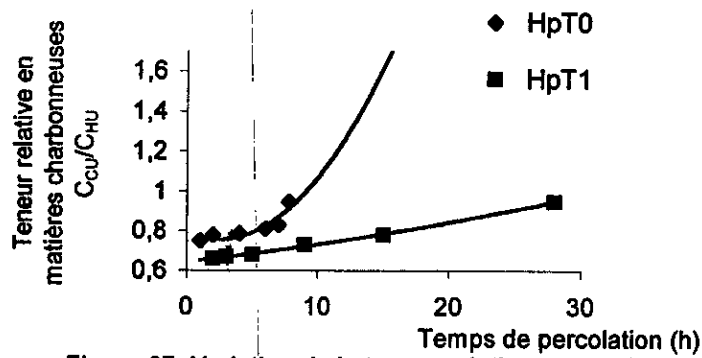


Figure 67: Variation de la teneur relative en matières carbonneuses C_{CU}/C_{HU} en fonction du temps de percolation

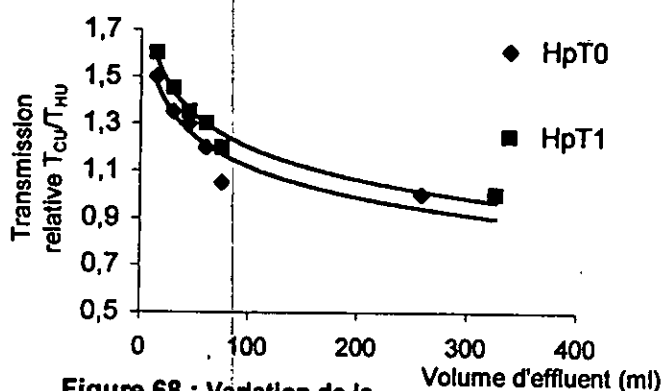


Figure 68 : Variation de la transmission relative T_{CU}/T_{HU} en fonction du volume d'effluent

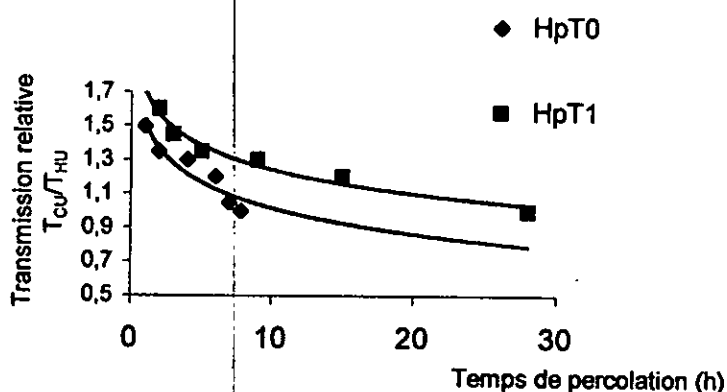


Figure 69: Variation de la transmission relative T_{CU}/T_{HU} en fonction du temps de percolation

Il ressort de l'examen de tous ces résultats, qu'à toutes choses égales (diamètre de colonne, hauteur de lit de bentonite, température d'expérience, niveau d'huile au-dessus des lits de bentonite, etc...), à temps de percolation constant, la bentonite activée thermiquement donne de meilleurs résultats. La teneur en matières carbonneuses restante dans l'huile est plus faible.

Cependant, il est nécessaire de travailler dans les faibles temps pendant lesquels les performances de HpT1 sont supérieures à celle de HpT0. A des temps plus élevés, supérieurs à 20 heures, les performances des deux bentonites se rejoignent. Pour profiter du pouvoir de sorption de la bentonite (teneur en SiO_2 et surface spécifique élevées dans ce cas précis d'activation [tableau 106]), nous préconisons, pour le moment, l'emploi de la bentonite activée thermiquement sous $T = 220^\circ C$.

Tableau 106 : Surface spécifique et composition chimique de la bentonite activée sous T = 220°C

Surface spécifique (m ² /g)	92.00
Composition chimique (%)	
SiO ₂	67.59
Al ₂ O ₃	12.27
Fe ₂ O ₃	2.00
CaO	1.30
MgO	3.01
TiO ₂	0.42
MnO	00.00
Na ₂ O	1.20
K ₂ O	0.75
PAF	8.70

g.3.3 Optimisation de la hauteur du lit de bentonite [119]

A ce stade de manipulation, nous avons tenté de voir l'influence de la hauteur du lit de terre sur les caractéristiques principales de l'huile.

Pour ce faire, nous avons choisi de travailler sur des colonnes de diamètres 1.8, 1.2 et 0.9 cm (la colonne de 2.4 cm ayant donné les résultats présentés dans le tableau 105). De cette série d'expériences exactement menées dans les mêmes conditions que les deux précédentes ($M_{bentonite} = 50g$, volume d'huile à percoler 150ml, $T_{expérience} = 20°C$, hauteur d'huile surnageante égale à 10cm), nous avons obtenu respectivement les résultats regroupés dans les tableaux 107, 108 et 109.

Sur la base de tous ces résultats, nous constatons une importante amélioration des propriétés physico-chimiques de l'huile usagée, notamment pour les premières fractions de chaque série d'expériences. L'augmentation de la hauteur de lit favorise la rétention d'une plus grande quantité de contaminants par la bentonite. Le meilleur résultat est obtenu avec une hauteur de lit de 100cm (C_{Cu} la plus faible). Cependant, les temps de percolation y correspondant sont les plus longs et ce, comparativement aux résultats obtenus pour une hauteur de lit de 40cm. En effet, pour des valeurs de concentration en matières charbonneuses pas très éloignées, nous comptabilisons près du double des temps de percolation enregistrés pour la colonne de diamètre 1.2cm et de hauteur de lit égale à 40cm. Compte tenu de cette constatation, nous pouvons dire que la hauteur optimale du lit de bentonite activée est de 40cm.

Tableau 107: Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement ($d_c = 1.8cm$) : HpT2 ; $H_{lit} = 21cm$

V_{ef} (ml)	V_{fr} (ml)	t_p (h)	T_{fr} (%)	$Ln T_{fr}$	$Ln T_{Cu}$	T_{Cu} (%)	$C_{C.fr}$ (%p)	ρ_{fr} (g/cm ³)	$C_{fr} \cdot 10^2$ (g/cm ³)	$C_{Cu} \cdot 10^2$ (g/cm ³)	C_{Cu}/C_{Hu}	T_{Cu}/T_{Hu}
15	15	4	33	-1.11	-1.11	33	1.39	0.8839	1.23	1.23	0.65	1.65
30	15	7	28	-1.27	-1.19	30	1.44	0.8849	1.27	1.25	0.66	1.50
45	15	25	25	-1.39	-1.26	28	1.65	0.8857	1.46	1.32	0.69	1.40
60	15	47	23	-1.47	-1.31	27	1.74	0.8863	1.54	1.38	0.72	1.35
75	15	70	20	-1.61	-1.39	25	1.96	0.8876	1.74	1.45	0.76	1.25
355	280	-	20	-1.61	-1.56	21	2.14	0.8901	1.90	1.81	0.95	1.05

Tableau 108 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement (dc = 1.2cm) : HpT3 ; H_{lit} = 40cm

V _{ef} (ml)	V _{fr} (ml)	t _p (h)	T _{fr} (%)	LnT _{fr}	Ln T _{cu}	T _{cu} (%)	C _{c.fr} (%p)	ρ _{fr} (g/cm ³)	C _{fr} .10 ² (g/cm ³)	C _{cu} .10 ² (g/cm ³)	C _{cu} /C _{HU}	T _{cu} /T _{HU}
15	15	48	34	-1.08	-1.08	34	0.82	0.8829	0.72	0.72	0.38	1.70
30	15	70	29	-1.24	-1.16	31	0.97	0.8844	0.86	0.79	0.42	1.55
45	15	94	26	-1.35	-1.22	29	1.59	0.8851	1.41	1.00	0.53	1.45
60	15	120	25	-1.39	-1.27	28	1.98	0.8868	1.76	1.19	0.63	1.40
75	15	146	20	-1.61	-1.34	26	2.11	0.8873	1.87	1.33	0.70	1.30
456	381	-	20	-1.61	-1.57	21	2.14	0.8901	1.90	1.81	0.95	1.05

Tableau 109 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement (dc = 0.9cm) : HpT4 ; H_{lit} = 100cm

V _{ef} (ml)	V _{fr} (ml)	t _p (h)	T _{fr} (%)	LnT _{fr}	Ln T _{cu}	T _{cu} (%)	C _{c.fr} (%p)	ρ _{fr} (g/cm ³)	C _{fr} .10 ² (g/cm ³)	C _{cu} .10 ² (g/cm ³)	C _{cu} /C _{HU}	T _{cu} /T _{HU}
15	15	96	49	-0.71	-0.71	49	0.77	0.8820	0.68	0.68	0.36	2.45
30	15	144	44	-0.82	-0.77	46	0.97	0.8840	0.86	0.77	0.41	2.3
45	15	176	41	-0.89	-0.81	45	1.59	0.8852	1.41	0.98	0.52	2.25
60	15	216	35	-1.05	-0.87	42	1.78	0.8865	1.58	1.13	0.59	2.10
75	15	264	22	-1.51	-0.99	37	1.94	0.8872	1.72	1.25	0.66	1.85
405	335	-	20	-1.61	-1.51	22	2.14	0.8901	1.90	1.81	0.95	1.10

Sur la base de tous ces résultats d'analyse des différentes fractions d'huile obtenues, nous avons pu déterminer les valeurs de la capacité de filtration « F », pour un volume de percée de 3 ml, pour chaque expérience (tableau 110).

Tableau 110 : Variation de la capacité de filtration « F » en fonction de la hauteur du lit

Type de traitement	Diamètre de colonne (dc) (cm)	Hauteur de lit (cm)	Porosité moyenne du lit ε _m	Débit moyen Q _m (ml/h)	Vitesse de circulation moyenne U _s (cm/h)	Capacité de filtration « F »
HpT1	2.4	9.5	0.347	8.36	5.33	0.140
HpT2	1.8	21	0.327	1.00	1.20	0.156
HpT3	1.2	40	0.304	0.79	2.30	0.272
HpT4	0.9	100	0.289	0.69	3.75	0.324

Nous avons calculé la hauteur de la zone de transfert de matière qui est considérée comme une vitesse d'adsorption. Plus faible est cette hauteur et plus rapide est la vitesse d'échange. Elle est donnée par la relation :

$$H_z = \frac{H_T (t_s - t_p)}{t_p + F(t_s - t_p)}$$

avec : H_T , la hauteur du lit (cm),
 F , la capacité fractionnaire,
 t_s , le temps de saturation (h),
 t_p , le temps de percée (h).

Les valeurs de H_z sont regroupées dans le tableau 111.

Tableau 111: Variation de la hauteur de la ZTM en fonction du lit

Diamètre de colonne (cm)	2.4	1.8	1.2	0.9
Hauteur de lit (cm)	9.5	21	40	100
Hauteur de la ZTM (cm)	22.35	30.04	39.14	97.76

La hauteur de la ZTM est un paramètre important dans la dynamique d'adsorption. Les résultats, obtenus, montrent que ce paramètre augmente avec la hauteur du lit. En augmentant cette variable, on augmente le temps de séjour des molécules dans la colonne. Si cette hauteur est supérieure à la hauteur du lit, ce dernier est alors inadapté à l'emploi pour lequel il est destiné.

g.3.4 Optimisation de la température d'expérience

Les propriétés rhéologiques des huiles lubrifiantes, notamment la viscosité, dépendent étroitement de la température. De ce fait, nous avons essayé par une série de manipulations, de déterminer la température optimale de contact huile-terre activée [120]. En partant de conditions opératoires optimales précédentes (diamètre de colonne : 1.2cm, quantité de bentonite activée thermiquement : 50g, hauteur de lit : 40cm, quantité d'huile percolée : 150ml), nous avons choisi de travailler à deux autres températures $T = 40^\circ\text{C}$ et $T = 60^\circ\text{C}$.

En comparant les résultats de la concentration en matières charbonneuses de la première fraction, par exemple, de chaque expérience, nous avons remarqué que cette concentration est la plus basse pour l'huile percolant sous une température $T = 20^\circ\text{C}$. A cette température, la viscosité de l'huile étant la plus grande, le contact huile-terre est alors de meilleure qualité.

g.3.5 Optimisation de la vitesse de circulation moyenne [121]

Afin d'optimiser la vitesse de circulation de l'huile usagée dans un lit de bentonite activée thermiquement, nous avons effectué des essais de percolation de l'huile usagée dans trois colonnes de différents diamètres contenant des quantités variables de cette argile. Tous les lits ont une hauteur de 40cm et sont surmontés d'une hauteur d'huile de 10cm. La température d'expérience est toujours de 20°C .

Le tableau 112 reprend les caractéristiques physiques des lits constitués.

Tableau 112 : Caractéristiques physiques des différents lits de bentonite

Diamètre de colonne d_c (cm)	7	4.2	2.4
Masse de bentonite (g)	1526	547	210
Densité apparente	0.991	0.989	1.161
Porosité moyenne ϵ_m	0.441	0.371	0.318
Temps d'apparition de la 1 ^{ère} goutte d'effluent huileux (h)	39	64	163

Les analyses effectuées sur les fractions recueillies pour chaque expérience sont mises en évidence, respectivement, par les tableaux 113, 114 et 115.

Tableau 113 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement ($d_c = 7\text{cm}$) : HpT5 ; $H_{lit} = 40\text{cm}$, $M_{bentonite} = 1526\text{g}$.

$V_{ef.}$ (ml)	$V_{fr.}$ (ml)	t_p (h)	$T_{fr.}$ (%)	T_{cu} (%)	$C_{c.fr}$ (%p)	$\rho_{fr.}$ (g/cm^3)	$C_{fr.} \cdot 10^2$ (g/cm^3)	$C_{cu.} \cdot 10^2$ (g/cm^3)	C_{cu}/C_{HU}	T_{cu}/T_{HU}
15	15	39.8	37	37.0	0.50	0.8782	0.44	0.44	0.23	1.85
19	04	40.0	35	36.5	0.57	0.8803	0.50	0.45	0.24	1.83
23	04	40.3	34	36.0	0.69	0.8805	0.61	0.48	0.25	1.8
26	03	40.6	32	35.5	0.80	0.8810	0.70	0.51	0.27	1.78
29	03	41.0	31	35.0	1.01	0.8812	0.89	0.55	0.29	1.75
33	04	41.6	30.5	34.5	1.01	0.8813	0.89	0.59	0.31	1.73
37	04	42.0	30	34.0	1.06	0.8815	0.93	0.63	0.33	1.70
44	07	42.9	29	33.0	1.24	0.8820	1.09	0.70	0.37	1.65
51	07	43.7	27	32.0	1.35	0.8824	1.19	0.77	0.40	1.60
59	08	44.5	25	31.0	1.45	0.8827	1.28	0.84	0.44	1.55
65	06	45.3	23	30.0	1.55	0.8832	1.37	0.89	0.47	1.50
72	07	47.1	22	29.0	1.65	0.8835	1.46	0.95	0.50	1.45
227	155	102	20	22.0	1.72	0.8836	1.52	1.33	0.67	1.10
1174	947	135	20	20.0	2.14	0.8901	1.90	1.80	0.95	1.00

Tableau 114 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement ($d_c = 4.2\text{cm}$) : HpT6 ; $H_{lit} = 40\text{cm}$, $M_{bentonite} = 547\text{g}$.

$V_{ef.}$ (ml)	$V_{fr.}$ (ml)	t_p (h)	$T_{fr.}$ (%)	T_{cu} (%)	$C_{c.fr}$ (%p)	$\rho_{fr.}$ (g/cm^3)	$C_{fr.} \cdot 10^2$ (g/cm^3)	$C_{cu.} \cdot 10^2$ (g/cm^3)	C_{cu}/C_{HU}	T_{cu}/T_{HU}
4	4	67.7	37.0	37.0	0.40	0.8878	0.36	0.36	0.19	1.85
36	32	83.7	33.5	36.5	0.64	0.8789	0.56	0.54	0.28	1.70
41	5	85.5	30.0	36.0	0.70	0.8794	0.62	0.55	0.29	1.51
48	7	89.1	29.0	35.5	0.75	0.8796	0.66	0.57	0.30	1.50
53	5	91.7	28.0	35.0	0.78	0.8799	0.69	0.58	0.31	1.49
85	32	108	25.0	34.5	0.98	0.8808	0.86	0.68	0.36	1.40
150	65	160.5	21.0	34.0	1.35	0.8820	1.19	0.90	0.47	1.25
170	20	177.5	20.5	33.0	1.5	0.8834	1.33	0.95	0.50	1.23
295	125	259.4	20.2	32.0	1.80	0.8837	1.59	1.22	0.64	1.14
1773	1478	485	20.0	31.0	2.14	0.8901	1.90	1.80	0.94	1.00

Tableau 115 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée thermiquement ($d_c = 2.4\text{cm}$) : HpT7 ; $H_{lit} = 40\text{cm}$, $M_{bentonite} = 210\text{g}$.

V_{ef} (ml)	V_{fr} (ml)	T_p (h)	T_{fr} (%)	T_{cu} (%)	$C_{c.fr}$ (%p)	ρ_{fr} (g/cm^3)	$C_{fr} \cdot 10^2$ (g/cm^3)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (g/cm^3)	C_{cu}/C_{HU}	T_{cu}/T_{HU}
5	5	185.8	37	37.0	0.35	0.8879	0.31	0.31	0.16	1.85
11	6	213.5	36	36.5	0.48	0.8783	0.42	0.37	0.19	1.83
19	8	252.5	33	35.0	0.96	0.8796	0.84	0.57	0.30	1.75
34	15	311.5	27	32.0	1.18	0.8810	1.04	0.78	0.41	1.60
64	30	463.0	22	27.3	1.70	0.8837	1.50	1.11	0.58	1.37
666	602	2600.9	20	20.0	2.14	0.8901	1.90	1.80	0.95	1.00

Les résultats de tous les calculs effectués sur ces trois colonnes aboutissent au tableau 116, ci-dessous :

Tableau 116 : Résultats finaux de calcul de la capacité de filtration

Diamètre de colonne d_c (cm)	Débit moyen Q_m (ml/h)	Vitesse de circulation moyenne U_s (cm/h)	Volume de saturation V_s (ml)	Capacité de filtration « F »	Quantité d'huile traitée par unité de masse (ml/g)
7	24.2	1.43	1174	0.800	0.77
4.2	2.95	0.57	1773	0.888	3.24
2.4	0.36	0.25	666	0.471	3.17

Il apparaît clairement que l'huile circulant à une vitesse moyenne de 0.57cm/h présente les caractéristiques optimales de percolation.

g.4 Conclusion

L'huile usagée étant un mélange complexe et les facteurs affectant la cinétique de purification difficiles à déterminer, nous pouvons dire que les deux phénomènes de filtration et d'adsorption peuvent avoir lieu. Nous ne disposons d'aucune preuve de type de liaison adsorbant (impuretés)- adsorbant (bentonite). En ce qui concerne les impuretés (adsorbant), elles peuvent être déposées dans des régions privilégiées de la surface ou entre les feuillets de bentonite qui, sous l'action de l'activation thermique, ont été restructurés. Nous n'avons pas voulu changer totalement la structure de la bentonite en travaillant à des températures supérieures à 220°C, car à cette température, l'eau de constitution commence à diminuer. En fait, le mécanisme de rétention des impuretés doit être plus complexe que cela (adsorption ou filtration). Il est possible que les deux phénomènes aient lieu concomitamment et le rapport de force variera en fonction de la nature déposée ou retenue. Compte tenu de cela, nous supposons la prédominance, à ce stade de la manipulation, de la filtration sur l'adsorption ($\text{SiO}_2 = 67.59\%$).

Il est à noter que nous avons aussi pensé à valoriser, en tant que combustible, l'huile régénérée sous conditions optimales. Pour ce faire, nous avons considéré quatre mélanges de fuels contenant respectivement 5, 10, 15 et 20 % d'huile régénérée. Certes, cette forme de valorisation ne représente pas un intérêt économique certain, mais, elle pourrait constituer une alternative intéressante dans une conjoncture d'exportation défavorable pour l'huile usagée (absence de marché, surstockage, etc...). Les résultats obtenus ont montré qu'une incorporation à

raison de 20% en huile régénérée ne décline aucunement des fuels TBTS (les caractéristiques de ces derniers sont données en annexe 5).

g.5 Caractérisation des espèces retenues par la bentonite activée thermiquement [122]

Afin de débarrasser la bentonite des produits résiduels qui l'imprègnent, nous avons pris un échantillon de bentonite saturée provenant des tests de percolation HpT1 et HpT3. Nous avons traité ces échantillons avec de l'heptane froid sous agitation continue jusqu'à éclaircissement total de ce dernier. Les échantillons d'argile sont ensuite séchés sous une température de 110°C jusqu'à poids constant. Les masses des prises d'essai avant et après ce traitement ainsi que les volumes d'heptane nécessaires sont donnés dans le tableau 117.

Tableau 117 : Conditions opératoires du traitement à l'heptane à froid

Diamètre de colonne (cm)	2.4	1.2
Masse initiale de bentonite saturée : M_i (g)	9.84	10.83
Masse finale de bentonite purifiée : M_f (g)	8.08	8.61
$M_i - M_f$	1.76	2.22
Volume d'heptane (ml)	42	65

Nous constatons que la plus grande quantité de produits d'imprégnation se trouve dans l'échantillon de bentonite retiré de la colonne de diamètre $d_c = 1.2\text{cm}$ (hauteur de lit égale à 40cm). Ceci confirme les résultats trouvés précédemment.

Pour évaluer l'influence de la température sur le phénomène de désorption, nous avons réitéré la manipulation, mais en utilisant, cette fois-ci de l'heptane en ébullition. Dans le but d'estimer qualitativement les substances adsorbées par la bentonite, l'heptane recueilli (chromatogramme donné en annexe 6) lors de ce dernier test a été analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de masse (CG/MS). Cette analyse a été effectuée sous les conditions opératoires suivantes :

- type d'appareil : Hewlett Packard D5890,
- colonne HP de 25m de longueur et de diamètre intérieur de 0.20mm,
- gaz vecteur He, pression 30psi,
- détecteur : MSD HP5971,
- température de la colonne : 220°C,
- température de l'injecteur : 250°C,
- température du détecteur : 280°C,
- volume du mélange injecté : 0.1 μ l.

L'identification qualitative des produits de désorption, par la méthode des indices de Kovatz, aboutit au tableau 118 , ci-après.

Tableau 118 : Identification des produits adsorbés par la bentonite

Composés Identifiés
$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$(\alpha)\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CHO}$
$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OH}$
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$m\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$
$n\text{-C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$
$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$
$m\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
$(\alpha)(1,2)\text{ClC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{CO}$
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}(\text{N}))\text{C}_6\text{H}_5$
C_8H_{18}

Nous constatons que la bentonite a adsorbé différents types d'hydrocarbures : des hydrocarbures oxydés, azotés, des alcools et des acides. Ces produits résultent probablement du craquage des longues chaînes hydrocarbonées et de la dégradation des additifs antioxydants, des additifs détergents, etc...

h. Conception et réalisation de l'appareil semi-pilote de régénération

Il s'agit de concevoir et de réaliser un appareil semi-pilote qui soit en mesure de répondre à un certain nombre de conditions, à savoir :

- assurer la régénération des huiles usagées à différentes températures avec possibilité de variation de la quantité de terre décolorante utilisée,
- accéder au montage et au démontage pour le changement de la terre usée et le nettoyage de l'appareil.

Nous avons opté pour la réalisation d'une colonne à plateaux possédant trois ouvertures qui permettent d'introduire des thermocouples afin de mesurer la température en haut, au milieu et en bas de colonne.

Dans un souci de variation du nombre de plateaux à utiliser, nous avons conçu un système qui nous permet, d'une part, de maintenir les plateaux dans une position horizontale et d'autre part, de varier la distance entre les plateaux. L'ensemble est constitué d'une tige filetée aux deux extrémités qui sert d'axe central. Sur cette tige, sont montés les plateaux et plusieurs petits cylindres de mêmes dimensions, ces derniers servant de supports pour les plateaux et de moyen de régulation de la distance entre ces plateaux.

Etant donné que le diamètre des plateaux est inférieur à celui de la colonne, le jeu engendré induira un chemin préférentiel d'écoulement de l'huile. Pour minimiser toute fuite au niveau des parois, chaque plateau est entouré de joints d'étanchéité en caoutchouc découpés selon les dimensions requises.

En bas de colonne, nous avons placé un cône qui dirige l'huile percolée vers un ballon de recette. L'huile usagée est stockée dans un double réservoir connecté à la colonne par un tuyau.

h.1 Les composants de l'appareil

L'appareil est une colonne pouvant supporter jusqu'à une vingtaine de plateaux perforés. La charge de bentonite peut aller jusqu'à 2 kg. Dans le détail, l'appareil est constitué des accessoires suivants :

h.1.1 L'axe central

C'est une tige filetée aux deux extrémités. Deux écrous permettent de serrer les plateaux et de les maintenir en position horizontale. La figure 70 représente le schéma technique de cette tige. Pour réaliser cet axe central, nous avons du :

- découper une tige de 16mm de diamètre,
- ajuster ses extrémités sur tour,
- réduire le diamètre des extrémités à 14mm, diamètre standard des écrous disponibles,
- procéder au filetage manuel.

h.1.2 Les plateaux perforés

Ce sont des disques en cuivre découpés à partir d'une tôle de 2mm d'épaisseur. La figure 71 schématise le plateau perforé.

La détermination du diamètre des perforations a été faite après une série d'essais de percolation d'huile sur bentonite en utilisant des trous de différents diamètres. Le calibre adéquat fût de 2mm. Par ailleurs, et du fait de la faible granulométrie de la bentonite utilisée, ces perforations permettaient aussi à la bentonite de passer en même temps que l'huile. Pour palier ce problème, nous avons pensé recouvrir chacun des vingt plateaux par une mince couche de coton à même de maintenir en place la bentonite et de permettre à l'huile de passer.

L'usinage de ces plateaux s'est fait par :

- le tracé des cercles sur la grande tôle,
- le découpage des disques à l'aide d'une grignoteuse,
- le perçage du trou central dans lequel entre l'axe et des petits trous après traçage.

h.1.3 Le tube cylindrique

La colonne est un tube cylindrique en PVC de 4 mm d'épaisseur. Ce tube a été percé à trois niveaux et ce, pour faciliter les prises de température. Des bouchons en liège ont permis de maintenir les thermocouples en place et d'assurer l'étanchéité au niveau de ces ouvertures.

h.1.4 Les supports

La séparation des plateaux est assurée par de petits cylindres ayant la même dimension que l'axe central. L'usinage de ces pièces a porté sur :

- le découpage d'un tube ayant le même diamètre que l'axe central en de petits cylindres,
- l'ajustement de leurs longueurs sur tour,
- la rectification de la surface latérale sur rectifieuse.

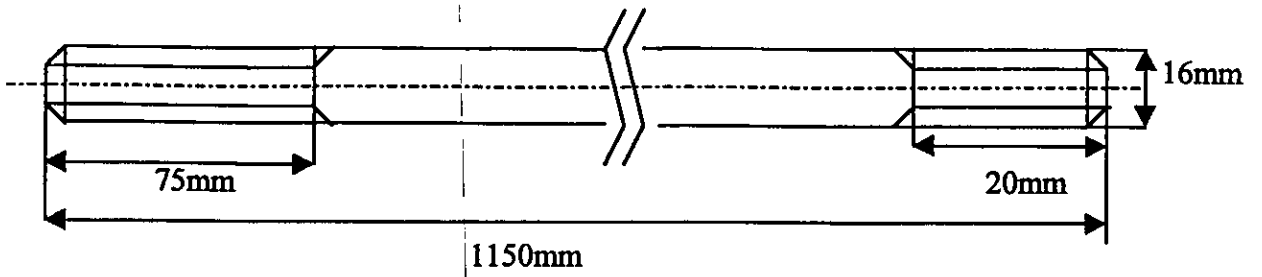


Figure 70 : Axe central

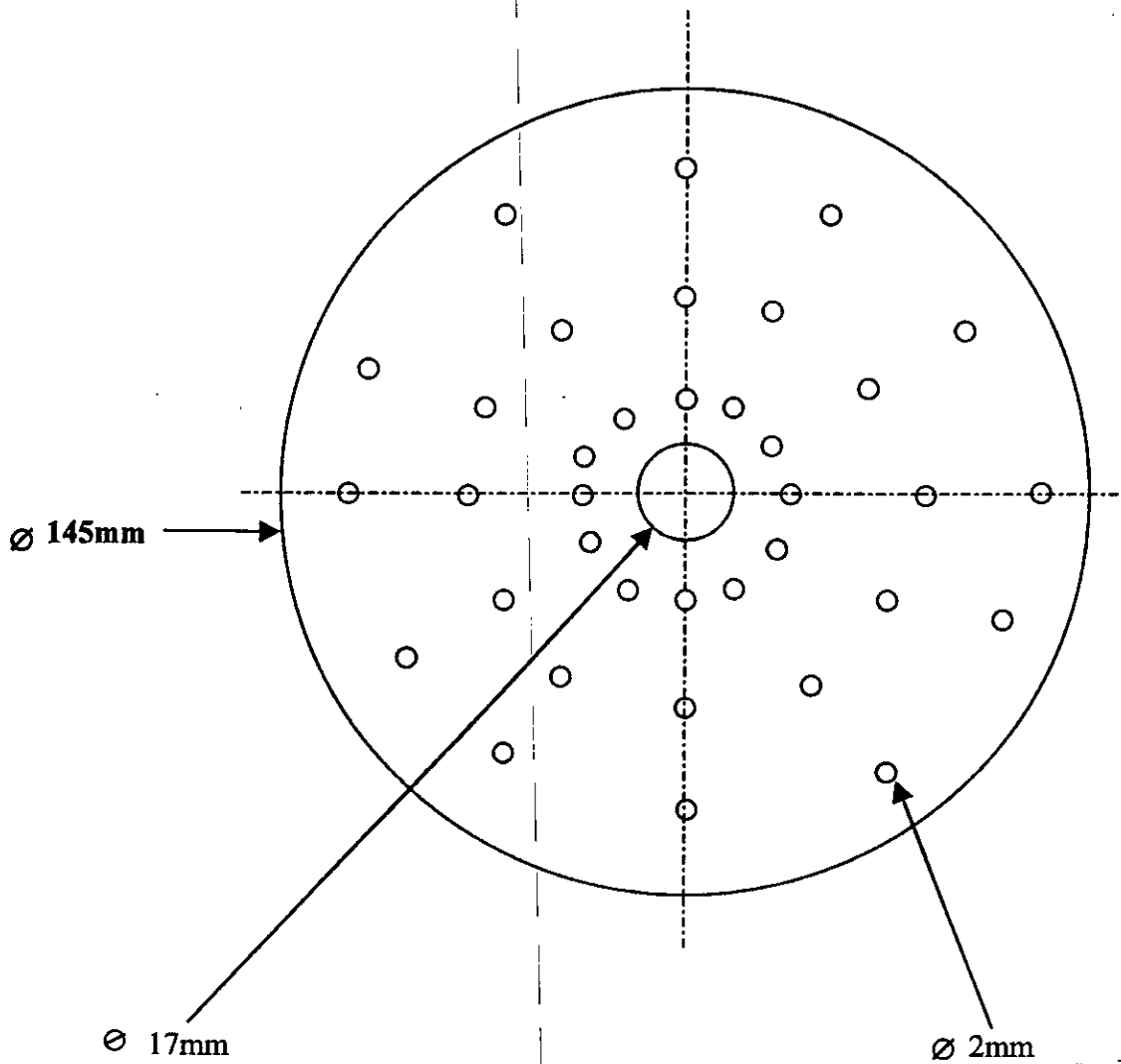


Figure 71 : Plateau perforé

h.2 Montage et assemblage

Une fois tous ces composants usinés, l'assemblage se fait alors comme suit :

- on fixe le premier écrou sur la tige,
- on introduit par intermittence, un plateau et un cylindre,
- on met le deuxième écrou et on serre l'ensemble
- on introduit la tige et tout ce qu'elle supporte dans la colonne munie de l'entonnoir,
- on fixe le tout sur le bâti en fer.

Un schéma d'assemblage est donné en figure 72 et en annexe 7.

i. Essai de régénération de l'huile usagée sur la colonne semi-pilote

Cet essai a porté sur la percolation d'un mélange d'huiles usagées issues de vidanges effectuées à différents kilométrages. L'analyse physico-chimique de ce mélange d'huile a donné les résultats figurant dans le tableau 119.

Tableau 119 : Caractéristiques principales d'un mélange d'huiles usagées

Caractéristiques	Huile neuve SAE 20W50	Mélange d'huiles usagées
Densité d_4^{20}	0.8793	0.8980
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	150.50
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	18.4
Indice de viscosité	113.9	123.5
Point d'aniline (°C)	110	90
Point d'écoulement (°C)	-22	-21
Résidu Conradson (%p)	0.00	4.00
Teneur en eau (%V)	0.00	0.67
T.A.N (mgKOH/g)	2.40	5.00
T.B.N (mgKOH/g)	5.40	4.30
Couleur (%T)	98	6

i.1 Essai à vide

Afin de nous rendre compte de la perte de charge occasionnée par les plateaux, c'est à dire le temps que met l'huile pour traverser la totalité des plateaux, nous avons fait un premier essai à vide.

Il consiste à injecter, en haut de colonne, un volume d'huile bien déterminé et à mesurer le temps au bout duquel apparaissent les premières gouttes de l'effluent huileux. Ce temps a été évalué à 09 minutes. Nous constatons donc, que la géométrie de l'appareillage (diamètre des trous, hauteur de la colonne, etc...) n'est pas une étape limitante dans la percolation puisque l'huile passe assez rapidement au travers des plateaux.

i.2 Test de percolation effectué avec un seul plateau

i.2.1 Premier essai

Pour définir l'efficacité de chacun des plateaux perforés, il nous a paru intéressant de faire un premier essai en utilisant un seul plateau chargé sur les 20 plateaux constituant la colonne de percolation. La charge de bentonite, activée thermiquement, a été fixée à 50g. Le plateau choisi

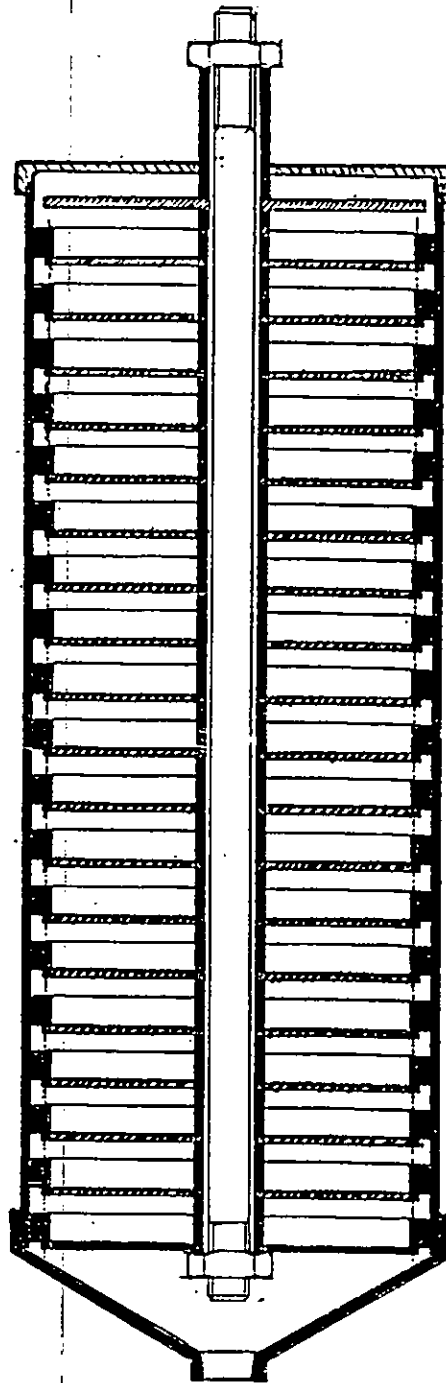


Figure 72 : Schéma d'assemblage de la colonne de percolation

est situé en bout de colonne. La charge huileuse, préalablement déshydratée, traverse les 19 plateaux, restés vides, avant d'arriver au contact de la bentonite. La percolation, sous une température de 23°C, d'un volume de 300 ml d'huile, a permis la récupération des premières gouttes au bout d'un temps de 13mn.

L'analyse de l'huile effluente, n'a pas révélé d'amélioration conséquente dans les caractéristiques principales de l'huile. En effet, le pourcentage de transmission est resté figé à la même valeur et le résidu conradson a légèrement diminué ; il est passé de 4 à 3.82 (%p). On pourrait expliquer de tels résultats par la faible épaisseur du lit de bentonite et par la même, par un temps de contact huile-bentonite assez court (04mn).

i.2.2 Deuxième essai

Nous avons réitéré l'essai précédent en prenant, cette fois-ci, une charge de bentonite de 100g. Toujours, sur la base de la détermination de la couleur et du résidu conradson, nous avons constaté une légère amélioration, à peine perceptible et ce, par rapport au premier essai, dans les performances du mélange d'huiles usagées.

i.3 Test de percolation avec tous les plateaux

Ce test de percolation a été réalisé selon les conditions opératoires ci-dessous :

- nombre de plateaux chargés :18,
- charge de bentonite par plateau : 50g,
- nature du support de la bentonite sur chaque plateau : coton,
- température d'expérience : 23°C
- volume de la charge huileuse déshydratée et dé-essenciée : 3l

L'huile recueillie présente les caractéristiques physico-chimiques mises en évidence par le tableau 120.

Tableau 120 : Caractéristiques principales de l'huile régénérée

Caractéristiques	Huile neuve SAE 20W50	Mélange d'huiles usagées	Huile régénérée
Densité d_4^{20}	0.8793	0.8980	0.8890
Viscosité à 40°C (cSt)	153.84	100.50	99.20
Viscosité à 100°C (cSt)	17.04	15.4	14.20
Indice de viscosité	113.9	135.5	129.6
Point d'aniline (°C)	110	90	98
Point d'écoulement (°C)	-22	-21	-22
Résidu Conradson (%p)	0.00	4.00	2.19
Teneur en eau (%V)	0.00	0.67	0.45
T.A.N (mgKOH/g)	2.40	5.00	3.50
T.B.N (mgKOH/g)	5.40	4.30	2.60
Couleur (%T)	98	6	30

A l'examen des valeurs obtenues, nous pouvons dire que la totalité des caractéristiques a été améliorée. Ces expériences incitent donc à la poursuite de la recherche dans ce sens, afin d'aboutir à l'optimisation du fonctionnement de cette colonne. Ces essais, à l'échelle semi-pilote, ne sont donc pas une fin en soi. L'optimisation de cette colonne doit se faire après une étude

minutieuse de tous les paramètres liés aussi bien au procédé qu'aux particularités de l'adsorbant (granulométrie, uniformité des lits, réactivation de l'adsorbant, etc...) et de l'huile usagée (traitement préalable de la charge huileuse). Une étude technico-économique intégrant, à la fois, le prix d'achat de ces huiles usagées, les frais d'élimination des produits résiduels et les utilités (assurance, maintenance, main d'œuvre, etc...) doit être envisagée et ce, pour avoir une idée sur la faisabilité économique de ce type de régénération. Cette recherche se poursuit. L'objectif que nous nous sommes fixé, est la conception et la réalisation d'un appareil de purification pouvant être utilisé dans des stations service qui procèdent à des vidanges régulières, la charge de bentonite étant changée après chaque saturation. La dépollution de cette argile, si elle devait s'avérer nécessaire, ne pourrait se faire que par combustion. Cette installation devra être conçue de façon telle qu'un personnel non qualifié puisse l'utiliser.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur la caractérisation et la régénération d'une part, de l'huile lubrifiante moteur SAE 20W50 et d'autre part, de l'huile minérale isolante « Borak 22 ».

Le but ultime de cette recherche est l'obtention d'huiles douées de propriétés principales permettant une réutilisation en tant que combustible par adjonction à du fuel (cas de l'huile moteur) et en tant qu'huile de base pour diélectrique (cas de l'huile isolante).

Pour juger de l'ampleur et de la nature de la dégradation de l'huile en service, et ce, par comparaison avec les huiles neuves correspondantes, nous nous sommes attachés à la détermination, par le biais d'essais normalisés, des caractéristiques principales des échantillons huileux en notre possession. Pour affiner cette caractérisation, nous avons fait appel à des méthodes spectrales d'analyse : l'infra-rouge et l'absorption atomique. La première technique citée a montré une dégradation des additifs entrant dans la composition intime des huiles concernées. Dans l'huile moteur, nous avons remarqué une présence non négligeable de métaux d'usure et d'additivation, signe précurseur de la détérioration des additifs et de l'enveloppe dans laquelle circule ce lubrifiant.

Dans l'impossibilité de connaître individuellement les constituants de nos mélanges complexes, nous nous sommes contentés de connaître la composition globale, en chacune des familles d'hydrocarbures, par l'application de corrélations mathématiques empiriques à chacune des fractions obtenues par distillation fractionnée et sous vide des huiles à l'état neuf et usagé. La tendance paraffinique a été, de ce fait, mise en évidence.

La cinétique de détérioration de l'huile lubrifiante moteur en fonction de l'espacement des vidanges a permis de cerner le kilométrage où l'huile ne répond plus exactement aux nombreux rôles qui lui sont assignés. Nous avons constaté qu'à partir de 1000km, l'huile perd en viscosité, paramètre très significatif de son pouvoir de lubrification.

Dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de ces échantillons, nous nous sommes, par la suite, intéressés aux aspects technologiques des procédés de régénération en l'occurrence le procédé Acide-Terre et la percolation à travers un lit fixe de bentonite algérienne prise sous deux états différents, non activé et activé (ce dernier procédé a été appliqué aux huiles moteurs uniquement). Concernant ces deux modes de purification, nous avons effectué une approche des conditions optimales de fonctionnement d'une installation à l'échelle laboratoire, en prenant en considération des paramètres liés aussi bien au procédé qu'aux particularités de l'adsorbant et de l'huile usagée.

L'adsorbant, que nous avons utilisé, est une bentonite algérienne provenant du gisement de M'ZILA à MOSTAGANEM. Les réserves de ce dernier, pour une exploitation de 10m de profondeur, sont évaluées à près de 2230milliers de tonnes. Cette argile étant une composante incontournable au bon fonctionnement des deux procédés choisis, nous avons, alors, tenté de situer son comportement physique, chimique et structural. La caractérisation de cette argile permet d'affirmer que ce matériau est constitué en plus grande partie de Montmorillonite. C'est donc bien une bentonite.

La détermination des cations échangeables montre que les éléments échangeables prépondérants sont le calcium et le sodium. La valeur élevée de la capacité d'échange total de la bentonite (114.10 meq/100g de produit) est l'indice d'une structure lacunaire qui est vraisemblablement responsable de sa propriété sorptionnelle. La surface spécifique étant par définition liée à la structure du composé, la valeur trouvée par la méthode du BET ($S = 31 \text{ m}^2/\text{g}$) peut être attribuée à la structure feuilletée de ce sorbant, à sa porosité ainsi qu'aux dimensions des particules argileuses (la fraction inférieure à 10^{-3}mm est de 48.88%).

La masse volumique trouvée ($\rho = 1.90\text{g/cm}^3$) est relativement faible et ce, par rapport à celles d'autres bentonites. Ceci est dû à une concentration élevée en carbonates.

Dans la partie relative à l'activation acide, nous avons pu, grâce à un ensemble de méthodes (analyse chimique, analyse thermique, spectroscopie Infra-Rouge, BET) mettre en évidence l'effet de l'action de l'acide chlorhydrique sur la composition chimique et sur la structure cristalline de la bentonite. Le traitement acide se manifeste par une dissolution partielle des oxydes des métaux alcalins et alcalino-terreux, du fer et de l'aluminium. La silice, par contre, n'est pas du tout dissoute par les acides. La perte à feu augmente après traitement acide. Ce résultat était prévisible car l'activation acide de la bentonite provoque une augmentation de la surface spécifique ce qui entraîne une plus grande adsorption d'eau. Le thermogramme de l'échantillon argileux, traité à l'acide, montre que ce dernier ne détruit pas complètement les minéraux argileux qui constituent cette bentonite. Les modifications, que nous avons relevées sur le spectre infra-rouge de ce sorbant, témoignent du changement de la nature de la surface du sorbant, avec apparition de nouveaux cations ainsi que de nouveaux sites d'échange.

L'activation acide de cette argile entraîne une augmentation de la surface spécifique ($S \cong 123 \text{ m}^2/\text{g}$). Le développement remarquable de ce paramètre est dû au départ d'une partie de l'eau de mouillage, de la destruction des carbonates, de l'élimination de certains hydroxydes... L'activation acide s'accomplit non seulement à travers la substitution des cations échangeables par les cations H^+ et l'apparition de nouveaux sites mais aussi par l'élimination de cations en position octaédrique donc à travers une destruction d'une partie de la structure de ce sorbant.

Le travail s'est poursuivi par l'optimisation, de chacune des étapes constituant le procédé Acide-Terre appliqué aux deux types d'huile (moteur et isolante), sur la base de la détermination des caractéristiques principales de l'huile effluente. Au fur et à mesure du déroulement du processus de régénération, nous avons constaté une nette amélioration de la qualité de l'huile, cette dernière se rapprochant petit à petit de l'huile neuve.

Dans le cas de l'huile moteur, l'huile régénérée a subi une distillation sous vide. Cette dernière a permis sa séparation en différentes fractions que nous avons, par la suite, essayées d'identifier à des coupes pétrolières de type gasoil et huile de base de numéro SAE différent.

La valorisation de l'huile régénérée moteur a consisté en des mélanges à du gasoil et à de l'huile neuve de même catégorie. L'objectif est de déterminer la proportion d'huile régénérée qui ne perturbe pas de façon notable les propriétés du gasoil et de l'huile neuve. Ces ajouts peuvent se faire à raison respectivement de 10 et 40%.

Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons dire que le procédé discontinu de régénération Acide-Terre appliqué à l'huile moteur donne un rendement médiocre (près de 40%) en huile régénérée. Ce raffinage nécessite globalement une quantité d'acide sulfurique égale à 20% de la charge initiale. Ce taux d'acide élevé suscite la formation de boues acides extrêmement polluantes (près de 46%) dont le coût d'élimination peut s'avérer élevé. En ce qui concerne l'huile minérale isolante, la régénération par ce procédé n'a nécessité que 8% en acide sulfurique et 5% en terre activée. Un tel résultat était prévisible vu que cette huile n'a pas accusé le même degré de détérioration que l'huile moteur.

Très soucieux de la préservation de notre environnement, nous nous sommes, alors, penchés sur la mise au point d'une technique de régénération peu ou non polluante pouvant remplacer ce traitement à l'acide sulfurique et à la terre, à savoir la percolation à travers un lit fixe de bentonite, la même que celle employée dans l'autre procédé.

Les tests de traitement sur colonne analytique, de différents diamètres, ont consisté en la percolation d'une huile usagée moteur, vidangée à 1000km, à travers des lits fixes de bentonite prise sous trois états différents, naturel, activé thermiquement et activé chimiquement. La caractérisation physico-chimique des effluents huileux recueillis par fractions ainsi que la détermination de la hauteur de la zone de transfert de matière et de la capacité de filtration des lits ont montré que la purification est meilleure pour une hauteur de lit égale à 100cm. Cependant, le temps de percolation élevé, enregistré, nous a incité à opter pour une hauteur de lit de 40cm.

La percolation, à travers un lit fixe d'argile activée avec HCl à 5%, a permis l'obtention d'une huile un peu plus performante que celle obtenue avec la bentonite activée thermiquement. Mais compte tenu de ces résultats et surtout de la difficulté rencontrée, en laboratoire, lors de l'activation acide de cette argile, nous avons choisi de continuer ces travaux avec de l'argile activée sous une température $T = 220^{\circ}\text{C}$.

La granulométrie de l'argile $450\mu\text{m}-1\text{mm}$ nous a été dictée par les essais effectués avec de la bentonite prise sous différentes granulométries. Pour des fractions inférieures à $450\mu\text{m}$, un phénomène de colmatage est apparu induisant, de ce fait, des pertes de charges importantes.

La température optimale de percolation a été définie par une série d'expériences effectuées sous $T = 20, 40$ et 60°C . La concentration en matières charbonneuses la plus basse correspond à une température $T = 20^{\circ}\text{C}$.

À faibles vitesses interstitielles de l'ordre de 0.6 cm/h , nous obtenons une huile de bonne qualité et en grande quantité. Il est impératif que les colonnes soient remplies de façon graduelle et ce, pour obtenir des lits uniformes ; la vibration des lits, à elle seule, n'est pas suffisante.

La valorisation, en tant que combustible, de l'huile régénérée sous conditions optimales de percolation (masse de bentonite égale à 50g, activation thermique, hauteur de lit de 40cm, remplissage graduel des colonnes, température d'expérience de 20°C , vitesse de circulation interstitielle égale à 0.57cm/h) s'est fait par adjonction à du fuel à raison de 20%.

L'autre manière de valoriser cette huile lubrifiante usagée consiste en la production d'essences par cracking thermique sous une température de 500°C .

La caractérisation des espèces retenues par la bentonite activée thermiquement a pu être réalisée par l'emploi d'heptane à chaud. L'analyse par CG/MS de l'heptane recueilli a montré que la bentonite a adsorbé des hydrocarbures oxydés, azotés, des alcools et des acides.

Un essai de percolation de l'huile usagée moteur sur la bentonite ainsi régénérée a démontré l'impact certain du pouvoir sorptionnel de cette argile sur la qualité de l'huile effluente.

Toute cette étude, que nous avons menée sur des lits de bentonite (uniformité, porosité, nature de la terre...) et sur la charge huileuse, a permis le dimensionnement d'un appareil semi-pilote de régénération. Ce dernier consiste en une colonne de 20 plateaux de près de 15cm de diamètre pouvant supporter près de 2 kg de bentonite. Plusieurs expériences ont été menées. Elles ont abouti à une amélioration certaine de la qualité de l'huile. Cependant, des modifications doivent être apportées pour optimiser le fonctionnement de cette colonne.

Convaincus de la nécessité vitale de préserver l'environnement, de réduire la facture pétrolière de notre pays par une gestion rationnelle de l'énergie, nous devons faire en sorte de ne pas jeter, ni brûler l'huile usagée en état. Chacun de nous s'accorde à reconnaître l'obligation de collecter les huiles usagées responsables d'une évidente pollution. Cela

implique que les huiles collectées doivent être ré-injectées dans les circuits économiques. Les manières dont ces huiles peuvent être réutilisées, c'est à dire le reraffinage ou la combustion, dépendent, elles, de la politique qu'entend suivre notre pays. Cette recherche que nous avons menée et qui n'est pas une fin en soi, constitue certainement une contribution au vaste programme de traitement des déchets que de nombreux pays ont ratifié dont l'Algérie (conférence de RIO, 1992).

Tout schéma comprenant une déshydratation avec élimination des produits volatils, une purification physique et un raffinage chimique doit conduire à la production d'huiles de base de bonne qualité. En outre, dans le domaine des huiles usagées, chaque étape doit présenter une certaine flexibilité pour tenir compte des fluctuations de qualités de charges et pour rendre possibles les ajustements permettant d'atteindre les spécifications voulues.

Les résultats obtenus ont montré que le procédé conventionnel à l'acide est désuet. La régénération des huiles usagées par percolation est une technique fiable, peu polluante. L'huile effluente peut être alors utilisée comme combustible. En fait, il faut le dire, notre objectif est d'aboutir à un appareil de purification pouvant être utilisé dans des stations services qui procèdent à des vidanges régulières, la charge de bentonite étant changée après saturation. La dépollution de cette argile, si elle devait s'avérer nécessaire, ne pourrait se faire, alors, que par combustion.

ANNEXES

ANNEXE 1

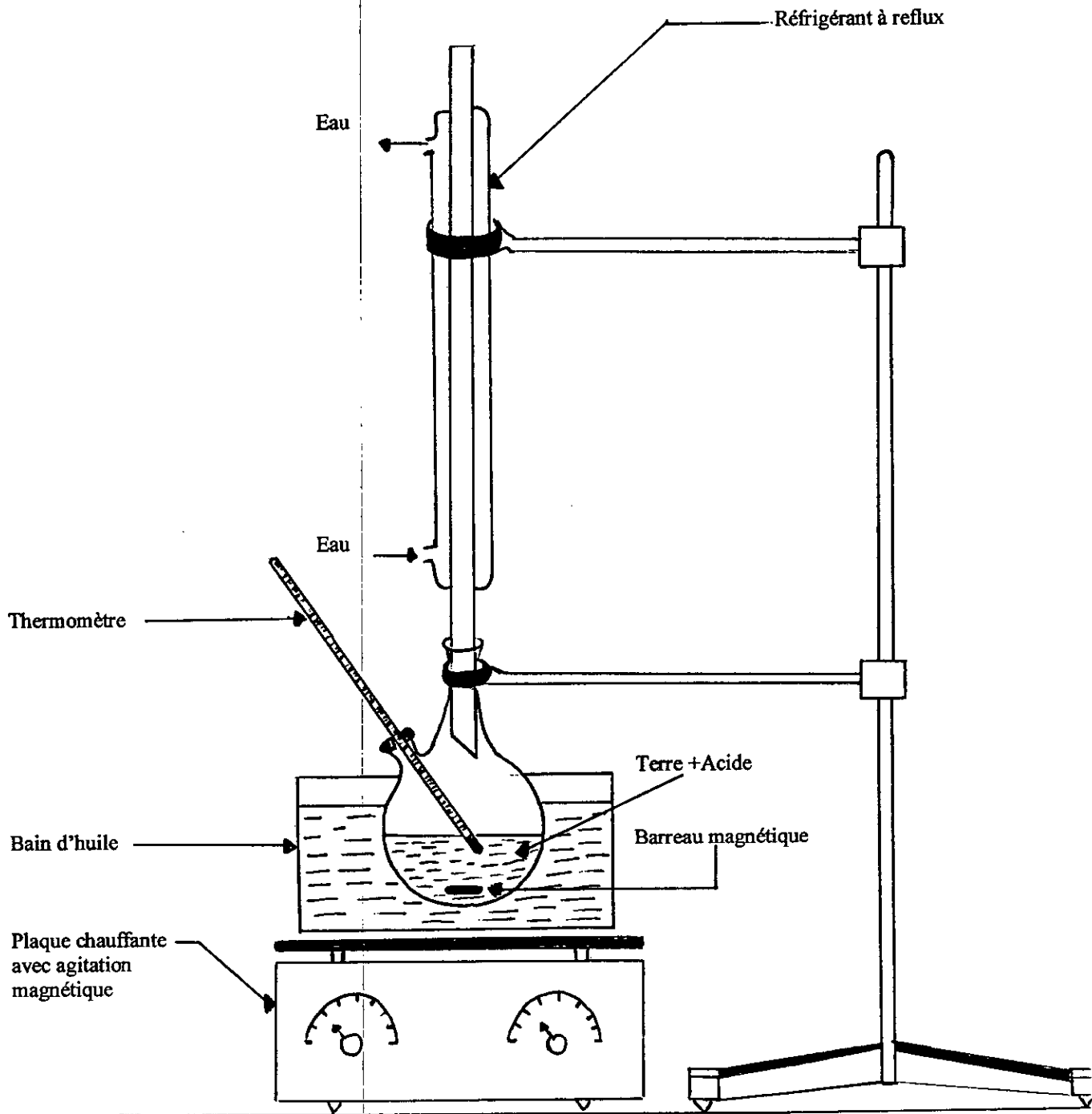


Figure 40 : Appareil d'activation acide de la bentonite

ANNEXE 2

Les huiles vidangées entre 50 et 1000 km proviennent d'un véhicule de type RENAULT EXPRESS. L'année de mise en service de celui-ci est 1990

Le moteur, disposé à l'avant, comprend 4 cylindres, à arbres à cames. Les caractéristiques techniques données par le constructeur sont ;

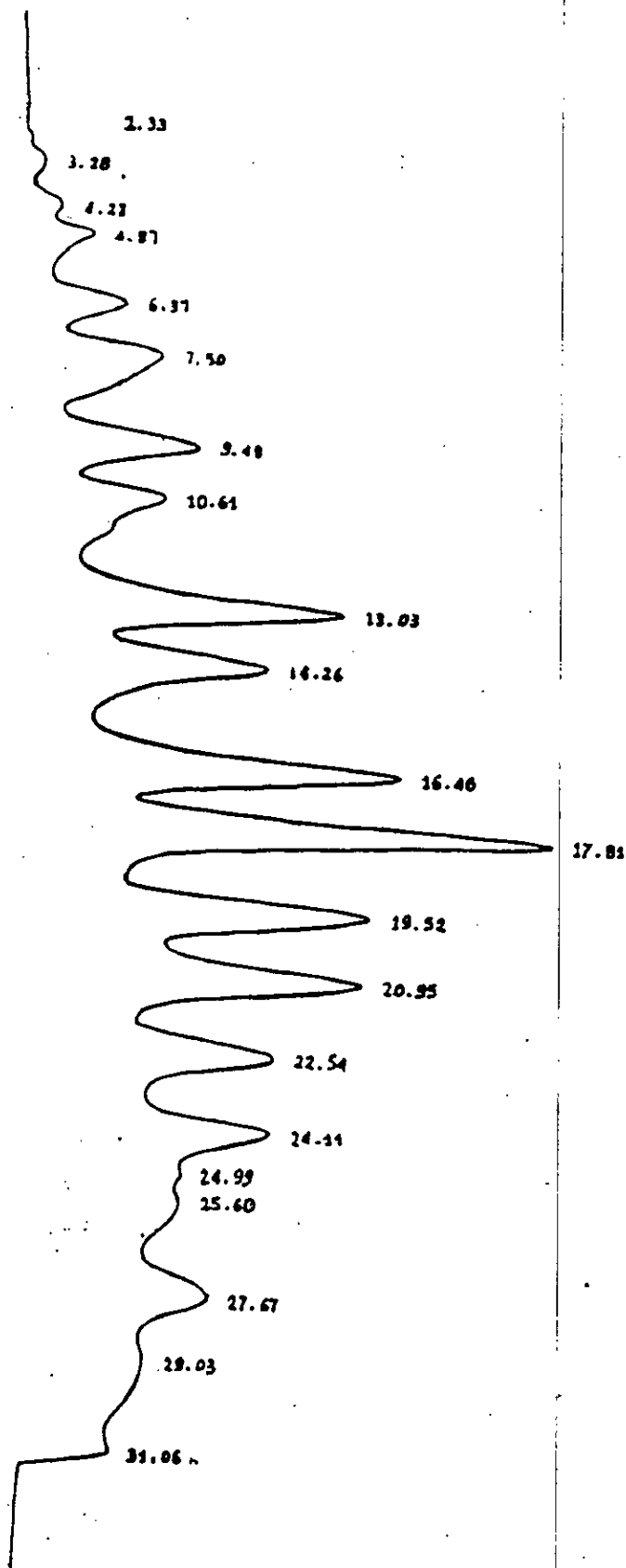
- Alesage Course (mm) : 70×72 ,
- Cylindrée (cm³) : 1108,
- Puissance fiscale : 7CV,
- Taux de compression : 8.8:1
- Régime de ralenti (tr/mn) : 700 ± 50 ,
- Carburateur : Solex 32B

Les huiles vidangées entre 1100 et 7000km proviennent, quant à elles, d'un véhicule type RENAULT (R4) ; l'année de mise en service est 1984.

Le moteur, disposé à l'avant, comprend 4 cylindres, à arbres à cames. Les caractéristiques techniques données par le constructeur sont ;

- Alesage Course (mm) : 58×80 ,
- Cylindrée (cm³) : 845,
- Puissance fiscale : 4CV
- Taux de compression : 8 :1,
- Régime de ralenti (tr/mn) : 700 ± 25 ,
- Carburateur : Zénith 32 IF 7

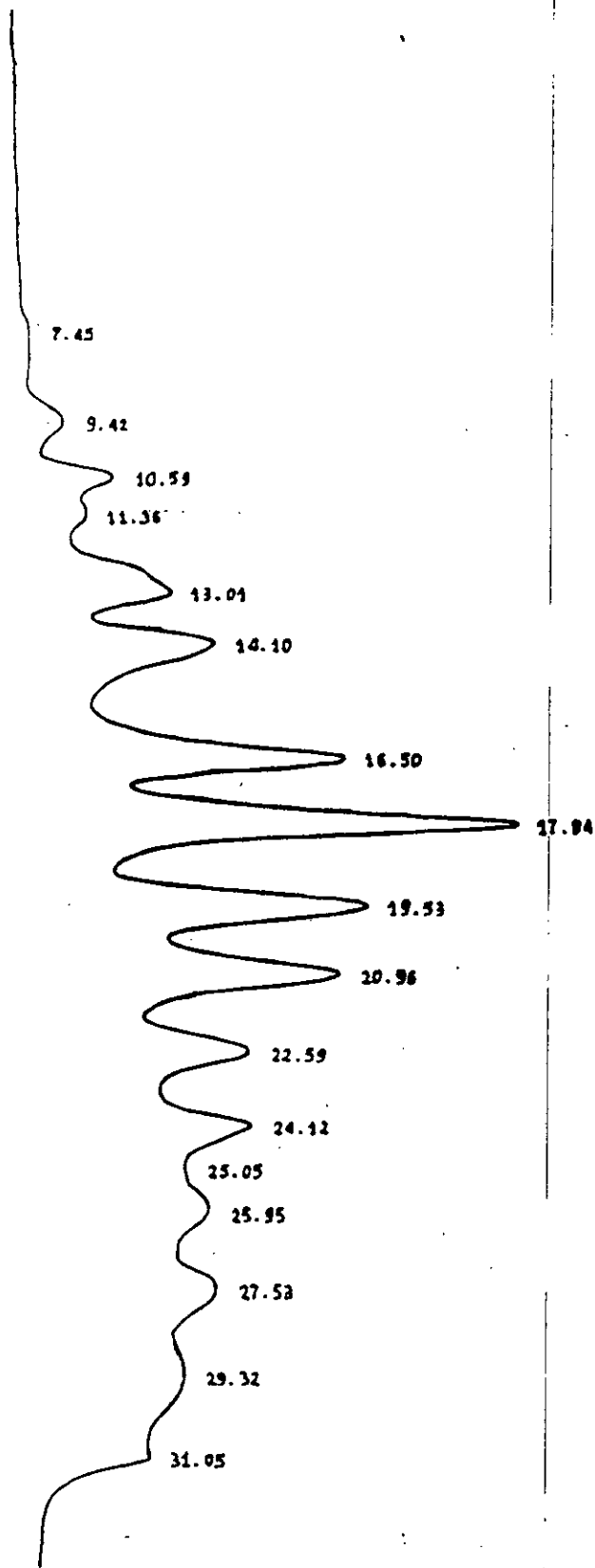
FRACTION N° 1



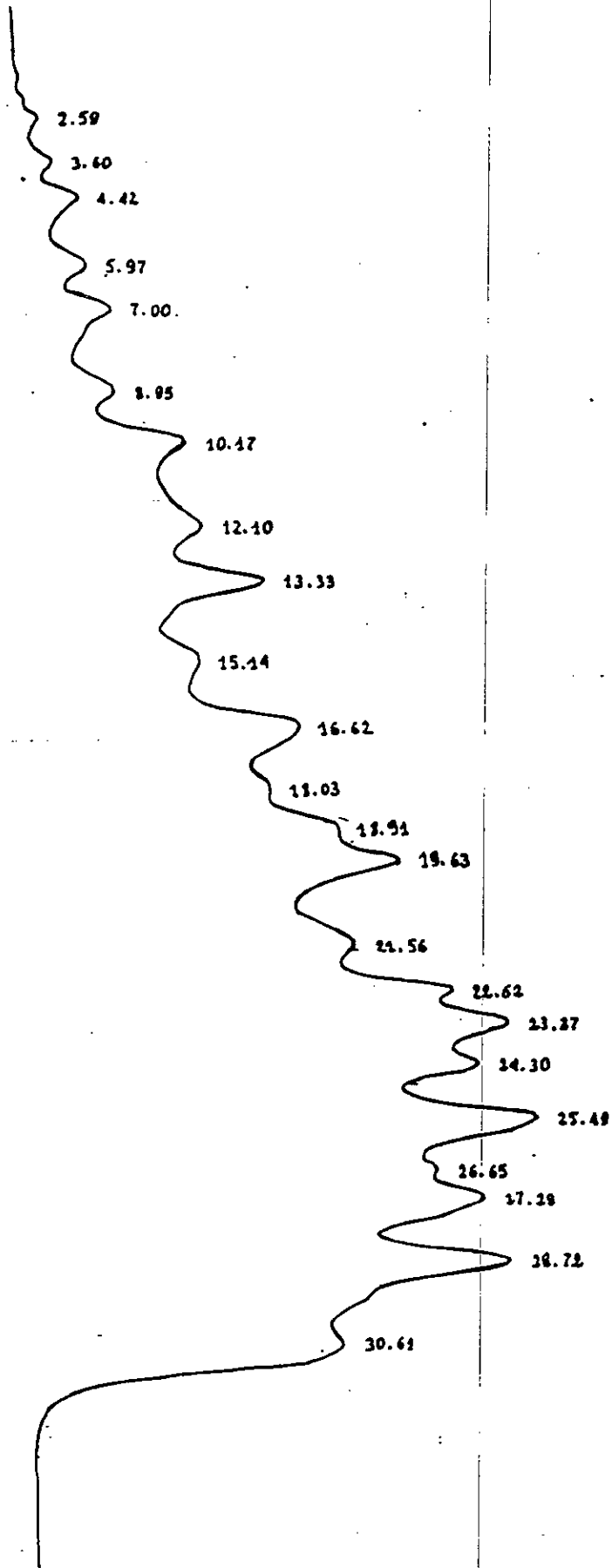
SPECTRES OBTENUS

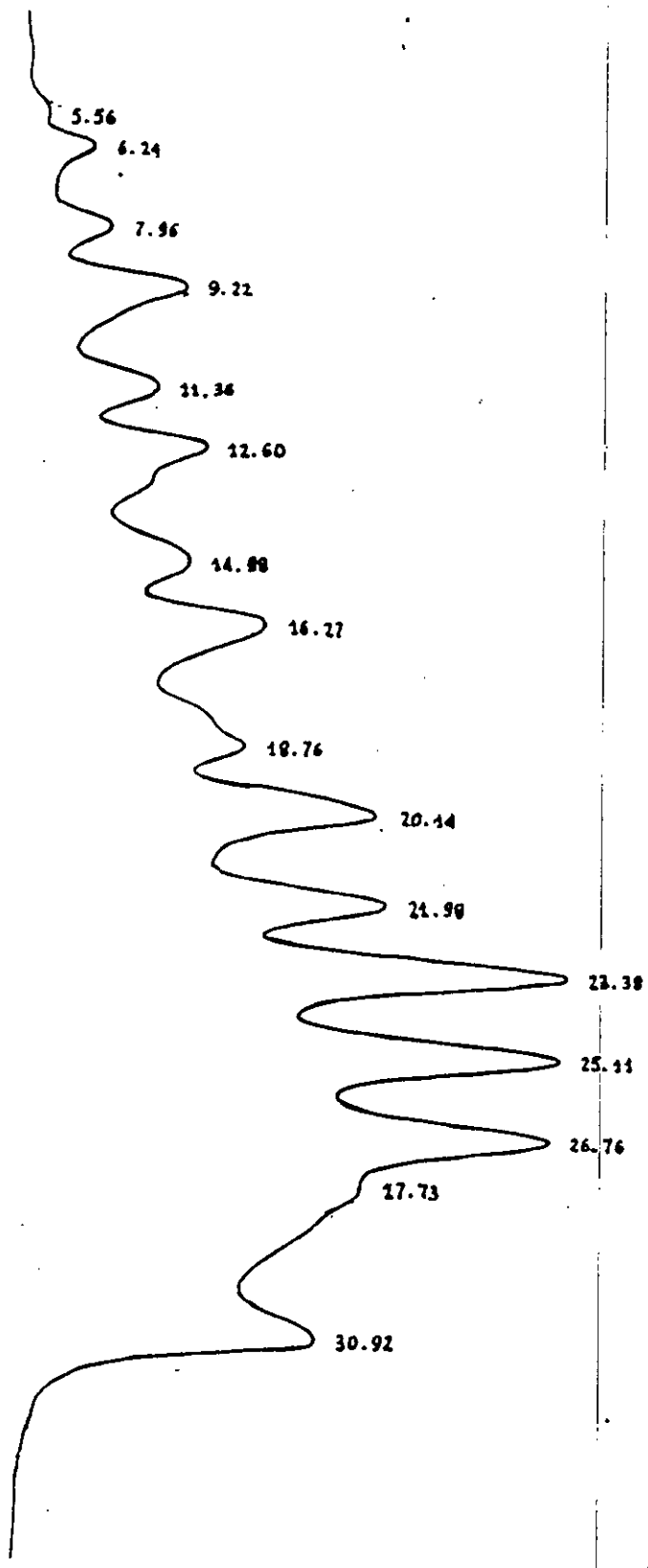
Chromatographie en phase gazeuse des 09 fractions obtenues par distillation fractionnée atmosphérique de l'huile usagée vidangée à 5000 km.

ANNEXE 3

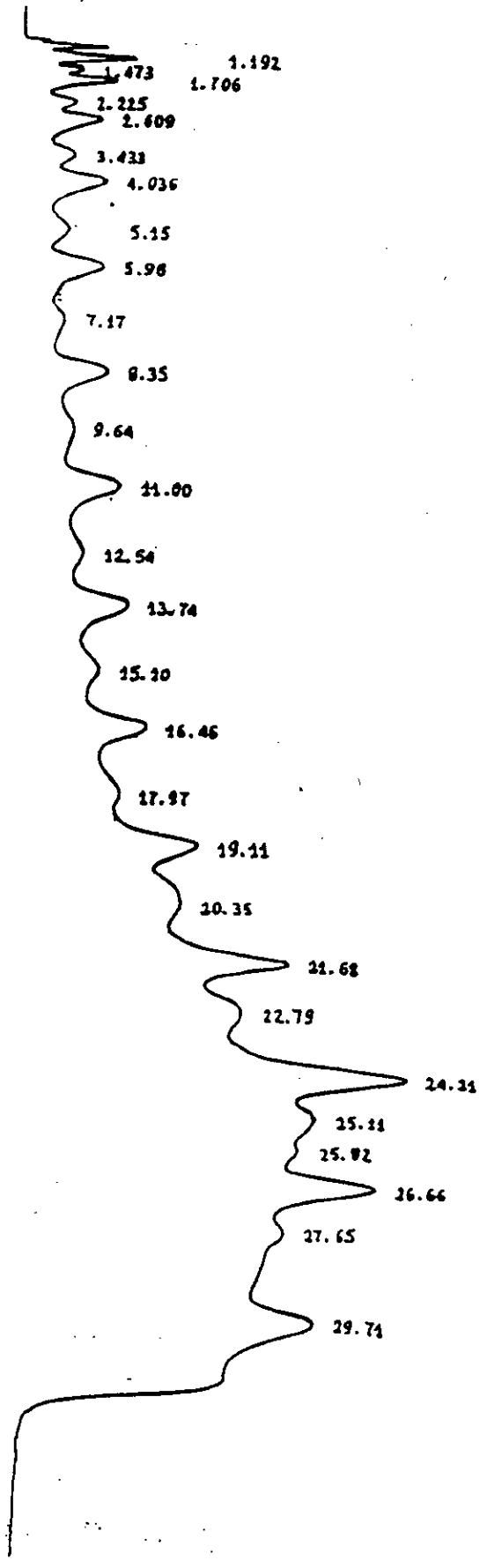


FRACTION N°2

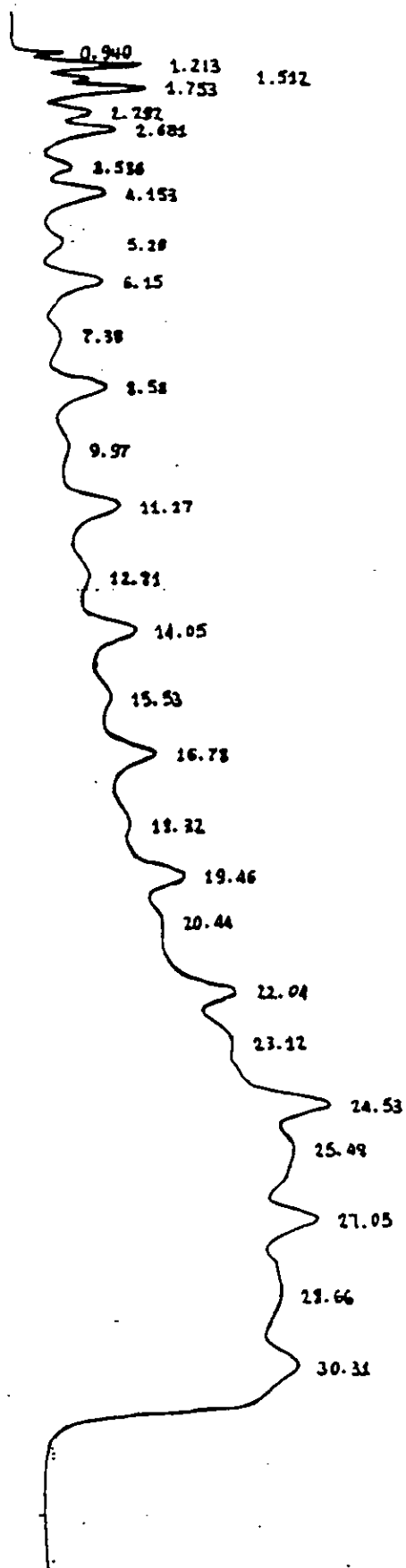




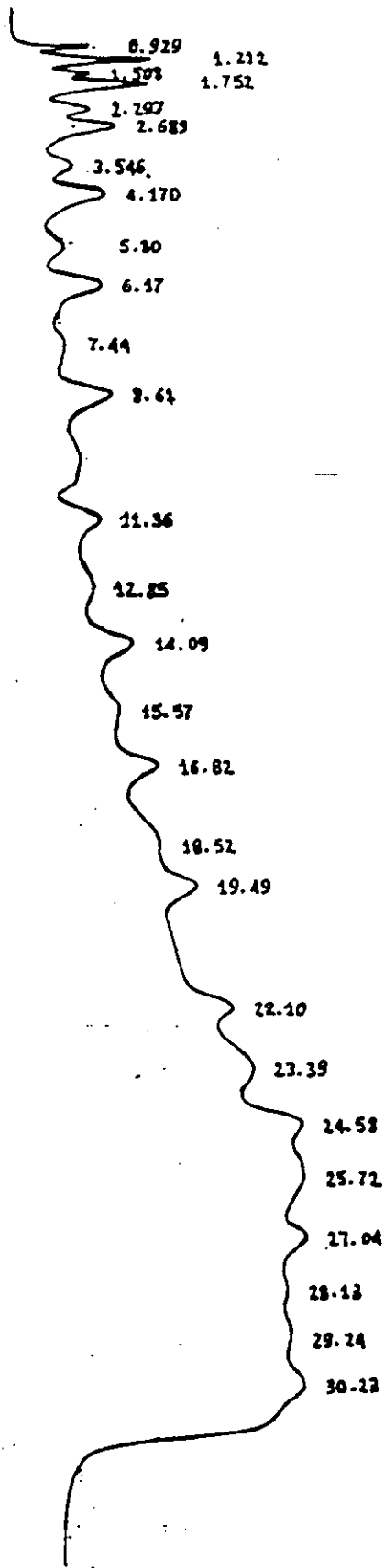
FRACTION N^o4



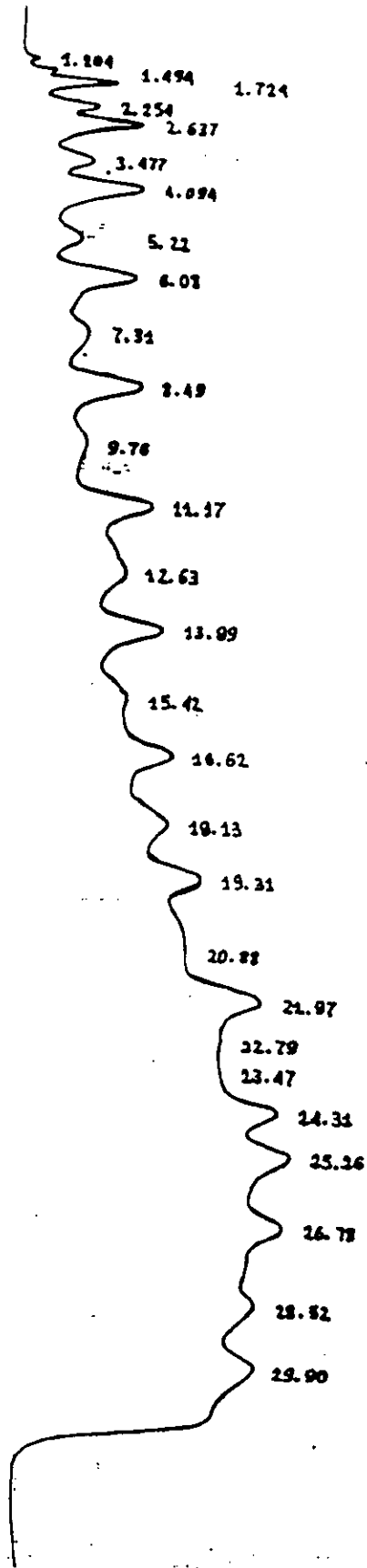
FRACTION . No 5



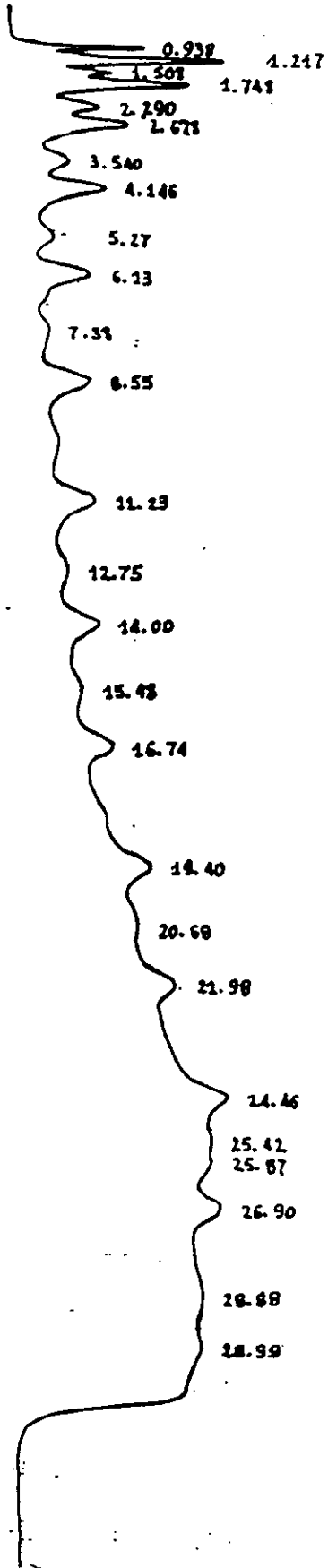
FRACTION N° 6



FRACTION No 7



FRACTION N° 8



FRACTION N° 9

ANNEXE 4

Exemple d'évolution de la porosité en fonction de la profondeur de lit

Cas de la colonne de diamètre $d_c = 2.4$ cm

Profondeur de lit (cm)	Porosité (ϵ)
6.5	0.34
9.5	0.33
10.3	0.33
11.7	0.34
11.9	0.37
15.2	0.34
15.6	0.35
16.0	0.38
25.5	0.33
26.3	0.36
27.7	0.34
40.0	0.35

$$\epsilon_m = \frac{\sum \epsilon}{n} = 0.347$$

ANNEXE 5

Spécifications contractuelles des fuels lourds d'exportation (SONATRACH)

1) Fuel Oil lourd TBTS

Densité d_4^{20}	0.900 – 0.930	ASTM D 1298
Teneur en soufre (%p)	0.30	ASTM D 1551-129
Point d'écoulement (°C)	15	ASTM D-97
Point d'éclair (PM) (°C)	69 minimum	ASTM D-93
Viscosité à 100°F (cSt)	32 minimum	ASTM D-445

2) BUNKER Fuel Oil

Teneur en soufre (%p)	3.5	ASTM D-129
Teneur en eau (%v)	0.5	ASTM D-95
Teneur en sédiments (%p)	0.2	ASTM D-473
Point d'éclair (PM) (°C)	70	ASTM D-93
Viscosité à 50°C (cSt)	110 à 380	ASTM D-445
Distillation		
Moins de 65% vol	à 250°C	ASTM D-86
Moins de 85% vol	à 350°C	
Densité d_4^{15}	0.9	ASTM D-1298

3) Fuel de craquage

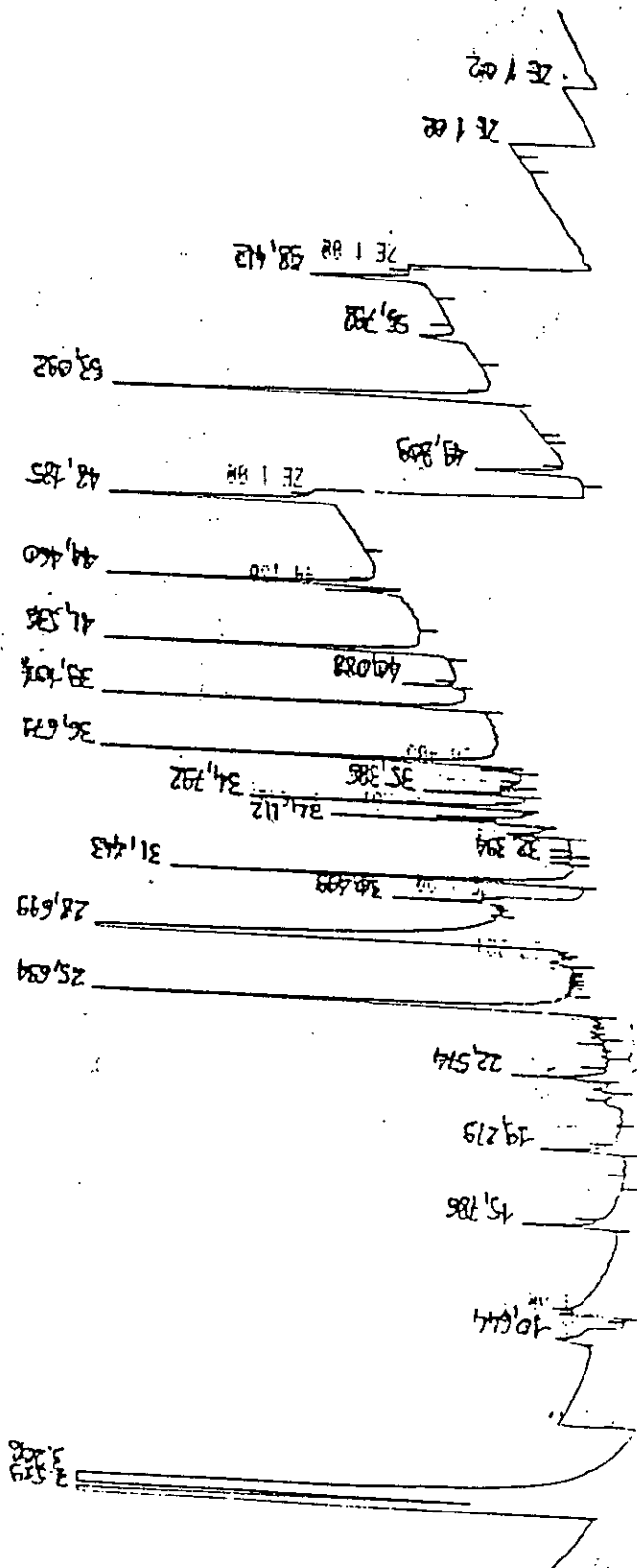
Le traitement de conversion dépend essentiellement de la qualité du brut réduit. Actuellement, on distingue quatre catégories de qualité de charge de conversion selon les teneurs en métaux et en carbone résiduel.

Classe	Métaux (ppm)	Carbone résiduel	Observations
1	10	5	Qualité supérieure
2	10-30	5-10	Rendement plus faible
3	30-150	10-20	Prétraitement nécessaire
4	150	20	Pas de conversion catalytique

Le brut réduit produit à partir du brut algérien est classé comme charge de cracking de qualité supérieure car il a une teneur en métaux (Ni + Va) de 3.3 ppm et un carbone Conradson égal à 2.8. De plus, sa faible teneur en soufre (0.3 % poids) accroît sa valeur commerciale.

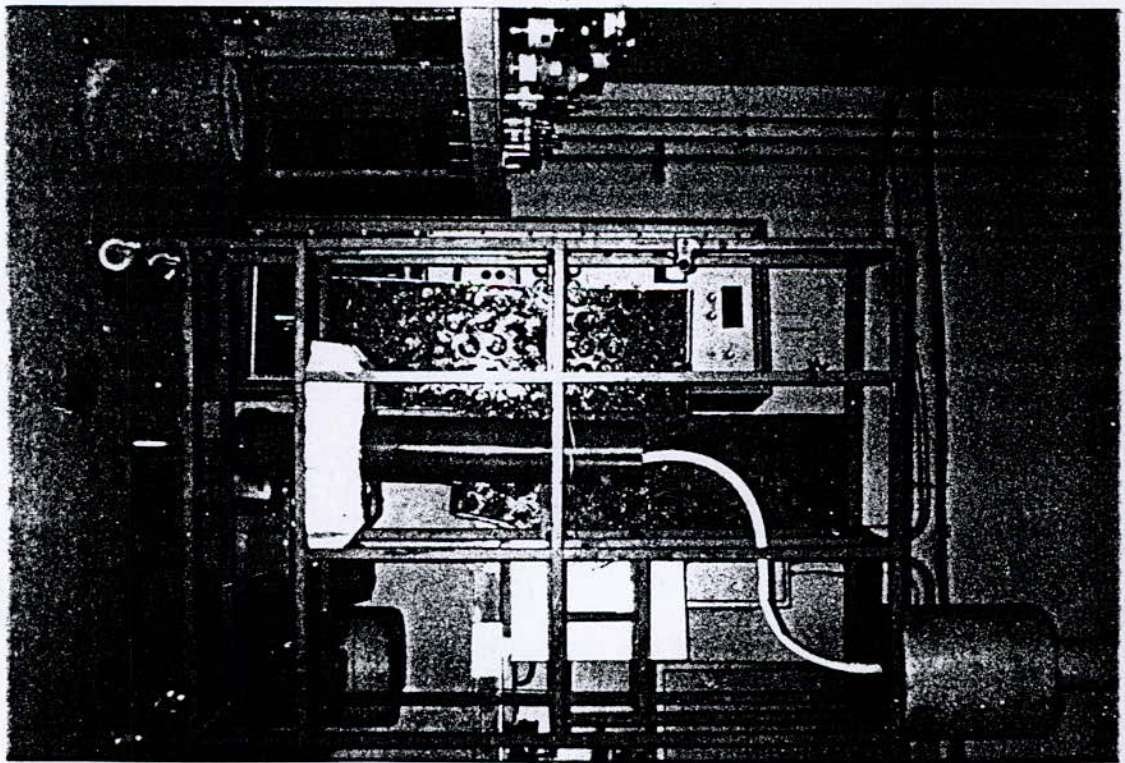
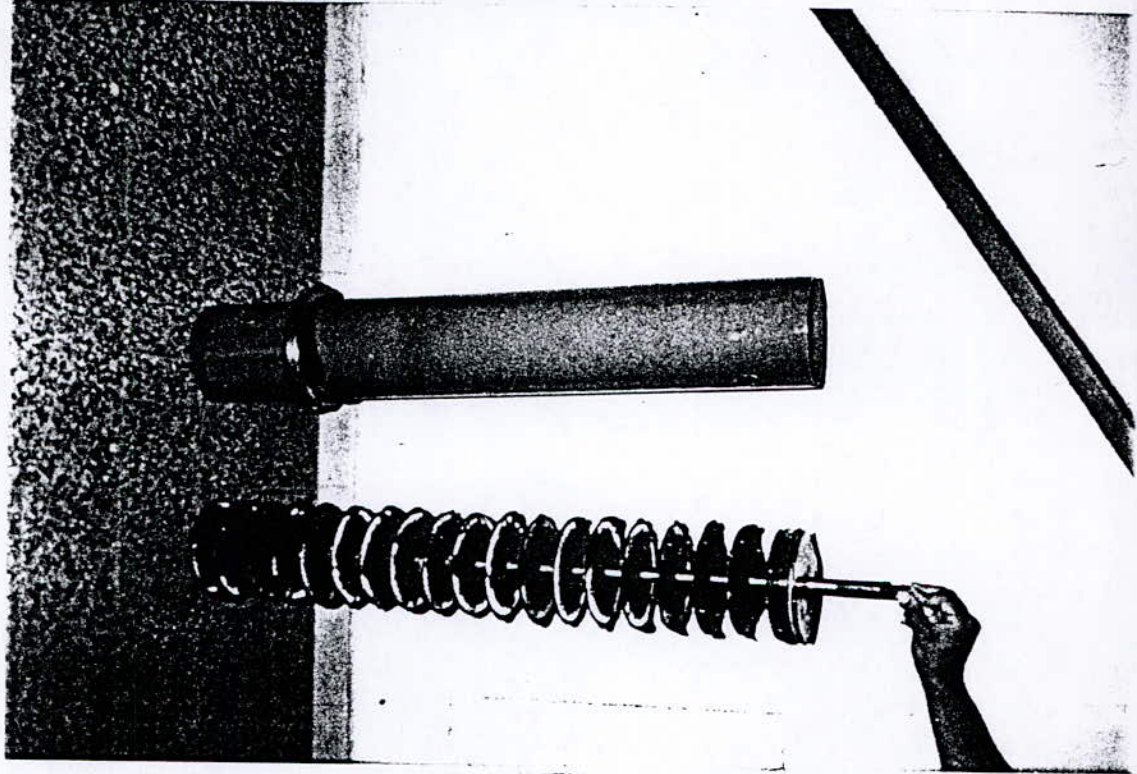
ANNEXE 6

Chromatogramme de l'heptane en ébullition utilisé pour le traitement de la bentonite



ANNEXE 7

Vue d'ensemble de la colonne de percolation



BIBLIOGRAPHIE

- [1] **CAMPINNE, M.**, « Tribologie et lubrification », Les états généraux de la lubrification, Symposium d'information scientifique, technique et technologique, Tome I, Université Catholique de Louvain-La-Neuve, Bruxelles, Novembre 1993.
- [2] **GROFF, J.L.E.**, « ABC de graissage », Edition Technip, Paris 1968.
- [3] **RICHARD, J., ROUX, F.**, « Les lubrifiants », Technique de l'ingénieur, B 590, 1986.
- [4] **SCHILLING, A.**, « Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs », Tome I et II, Edition Technip, Paris 1976.
- [5] **AYEL, J., BORN, M.**, « Principes directeurs de la conception des lubrifiants liquides », Les états généraux de la lubrification, Symposium d'information scientifique, technique et technologique, Tome I, Université Catholique de Louvain-La-Neuve, Bruxelles, Novembre 1993.
- [6] **BRIANT, J.**, « Propriétés rhéologiques des lubrifiants », Edition Technip, Paris 1981.
- [7] **GAUTHIER, C., GAUTHIER, Th., HIPEAUX, J.C., THELBAULT, M.**, « L'huile moteur, un produit technique », Pétrole et Techniques N°362, Mars 1991.
- [8] **PROSKOURIAKOV, V., DRABKINE, A.**, « La chimie du pétrole et du gaz », Edition Mir, Moscou, 1983.
- [9] **Centre professionnel des lubrifiants**, Rueil-Malmaison, France Statistiques, 1990-1991.
- [10] **Comité professionnel du pétrole**, Rueil-Malmaison, France Pétrole et Energies 1992, Février 1993.
- [11] **BORN, M.(IFP), FORTIN, Y.(Total France), HERMAN, Th., MORET, M.(Schell France), PULVIN, P.(Mobil France), TREIL, A.(BP France)**, « Quelles huiles de base pour les lubrifiants du futur », Pétrole Informations N° 1689, p.8, Octobre 1992.
- [12] **Additives for lubricants 1988-1998**, OCD Ozimec Data Corporation, Vol.1.
- [13] **FAID, M.K.**, « Contribution à l'étude de l'extraction par solvant des aromatiques en vue de l'obtention d'huiles lubrifiantes avec essai de représentation du phénomène expérimental », Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Pierre et Marie CURIE, Paris VI, 17 Janvier 1980.
- [14] **NORMAND, X.**, « Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole », Tome II, Edition Technip, 1978.
- [15] **VAN NES, K., VAN WESTEN, HA.**, « Aspects of the constitution of mineral oils », Elsevier Publ. Comp. Inc., 1951.
- [16] **BOURDONCLE, B., PARC, G.**, Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. XXIV, N°7-8, Juillet-Août 1969.
- [17] **BENSALEM, O., MEHNI, O.**, « Etude de l'incorporation de l'huile usagée au fuel lourd », CERHYD, Mars 1987.
- [18] **RABINOWICZ, E.**, presented to American Society of Lubricating Engineers, Bearing Workshop, 1981.
- [19] **DENISON, G.H., KAVANAGH, F.W.**, « Recent trends in automotive lubricating oil research. Proceedings of the 4th World Petroleum Congress », Section Vic, Paper 1, 75-104, Rome 1955.
- [20] **FENSKE, M.R., STEVENSON, C.E., LAWSON, N.D., HERBOLSHEIMER, G., KOCH, E.F.**, « Oxidation of lubricating oils. Factors controlling oxidation stability », Industrial and Engineering Chemistry, 33, 516-524, 1941.
- [21] **VON FUCHS, G.H., DIAMOND, H.**, « Oxidation characteristics of lubricating oils. Relation between stability and chemical composition », Industrial and Engineering Chemistry, 34, 927-937, 1942.

- [22] LARSEN, R.G., ARMPFIELD, F.A., « Catalysis in the oxidation of lubricating oils », *Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 581-588, 1943.
- [23] SULPICE, P., « Pollutions des fluides hydrauliques et de lubrification. Causes, effets et remèdes », *Les états généraux de la lubrification*, Symposium d'information scientifique, technique et technologique, Tome II, Université Catholique de Louvain-La-Neuve, Bruxelles, Novembre 1993.
- [24] MURPHY, W.R., PORK, C.J. and ROWE, C.N., « Effect of lubricant additive on water accelerated fatigue », *ASLE Transaction Lubrification Engineering*, Vol. 21-n, 1 p. 63-70, 1978.
- [25] FELSEN, I.M., MAC AUAID, R.W. and MARZANI, J.A., « Effect of seawater on the fatigue life and failure distribution of flood lubricated angular contact ball bearings », *ASLE Transaction Lubrification Engineering*, Vol. 15-n, 1 p. 8-17, 1972.
- [26] FAINMAN, M.S., « Halogenated solvents and corrosion in dynamic systems », *ASLE Transaction Lubrification Engineering*, Vol. 30-n, 11 p. 555-557, 1974.
- [27] BALDWIN, B.A., « Chemical Characterization of wear surfaces using X-Ray photoelectron Spectroscopy », *Journal of the American Society of Lubrication engineers*, Vol. 32-n, 3 p. 125-130, 1976.
- [28] Pall Hydraulique Elements Pallsorb Series 8300, 9600, 7500 PIHF-PS.
- [29] LIPP, L.C., « Halogenated solvent induced corrosion in hydraulic systems », *Journal of Lubrification Engineering*, Vol. 35, November 2, 1979.
- [30] SNYDER, J.R., MORRIS, G.J., SCHEWDER, L.J., CAMPBELL, W.B., « Investigation of Air Force MIL-H-5606 Hydraulic system malfunctions induced by chlorinated solvents contamination », *Journal of Lubrification Engineering*, Vol. 37, N°8, 457-461, August 1981.
- [31] DAHMANI, M., BOUGHEDDA, A., « Distribution des lubrifiants », *Sonatrach*, Juin 1990.
- [32] GRAZIANO, D.J., DANIELS, E.J., « Assessment of opportunities to increase recovery and recycling rates of waste oil », Energy System division Argonne National Laboratory, operated by University of Chicago, US Department of Energy, August 1995.
- [33] Agence Nationale pour la Récupération et l'Élimination des Déchets, Loi du 15 Juillet 1975 et Décret du 25 Mai 1976, France.
- [34] PIETRASANTA, M.Y., « Amélioration de la filière d'élimination des huiles usagées », Rapport du Président de l'Institut Français de l'Environnement au Ministère de l'Environnement, Décembre 1992.
- [35] AUDIBERT, F., DEFIVES, D., AVRILLON, R., MINISCLOUX, D., « Reclaiming of spent lubricating oils by ultrafiltration », Third International Conference on Waste oil recovery and reuse, Houston, Oct. 16-18, 1978.
- [36] Proceedings « Regional workshop on re-refining waste oil technology », Organisation UNIDO, le Caire 25-28 Janvier 1993.
- [37] Waste oil, Reclaiming Technology, Mueller Associates, Inc. Noyes Data Corporation.
- [38] Proceedings, 6 th International Conference on Used oil Recovery and Reuse, San Francisco, May 28-31, 1991.
- [39] VUARCHEX, P.J., « Huiles et liquides isolants », *Technique de l'Ingénieur*, D230,D231,D232, 1989.
- [40] NYNAS, NAPHTENICS AB, « Guide des huiles isolantes », 1990.
- [41] WEISS, H., SALOMON, T., « Les liquides et les huiles isolantes », *Technique de l'Ingénieur*, D230, D232, 1986.
- [42] LEBID, M., « Propriétés physiques et diélectriques des huiles minérales isolantes », Laboratoire du Hamma, SONEGAS, Alger, 1990.

- [43] WHUITIER, P., « Le pétrole, Raffinage et Génie chimique », IFP, Collection Colloques et Séminaires, Association Française des Techniciens du Pétrole et Société des Ingénieurs de l'automobile, Edition Technip, Paris, 1971.
- [44] CHITOUR, C.E., « Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, Office des Publications Universitaires, Alger, 1999.
- [45] CHITOUR, C.E., « Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières », Tome 2, Office des Publications Universitaires, Alger, 1983.
- [46] DELION, R., « Généralités sur les essais normalisés des produits pétroliers », Ed. Technip, Paris, 1964.
- [47] « Evaluation de l'état des isolations par analyse de l'huile », Revue RGE, Vol.8, 1990.
- [48] NFC 27-222, « Maintenance et surveillance des huiles isolantes en service », juillet 1974.
- [49] VEPREK-SISKA, J., Oxid. Commun., 8(3-4), 301-307, 1985.
- [50] EMANUEL, N.M., DENISOV, E.T. and MAIZUS, Z.K., « Liquid phase oxidation of hydrocarbons », Plenum, New York, 1967.
- [51] SHELDON, R.A. and KOCHI, I.K., « Oxidation and combustion reviews », 5(2), Tipper, C.F.H. (ed.), 135-242, 1973.
- [52] MILL, T. and MONTORSI, G., Int.J.Chem. Kinet., 5, 119, 1973.
- [53] INGOLD, J.A., « The chemistry of functional groups : peroxydes », Patei, S. (ed.), Wiley and Sons Ltd., 1983.
- [54] VERLINDEN, A., « Le contrôle des lubrifiants en service », Les états généraux de la lubrification, Symposium d'information scientifique, technique et technologique, Tome I, Louvain-La-Neuve, Bruxelles, Novembre 1993.
- [55] DAHIM, M., NOURI, H., « Contribution à l'étude des huiles minérales isolantes usagées en vue de leur régénération », Projet de fin d'études, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Janvier 1988.
- [56] LABBACI, A., « Contribution à l'étude et à la régénération des huiles minérales isolantes », Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Décembre 1991.
- [57] OUD-AMER, N., OUHACHI, A., « Contribution à l'étude et à la régénération des huiles minérales isolantes », Projet de fin d'études, Institut de Chimie Industrielle, département de Génie de l'Environnement, USTHB, Alger, 1995.
- [58] AFNOR, « Méthodes d'essais des produits pétroliers », Bureau des standards, Paris, 1974.
- [59] CHITOUR, C.E., « Détermination de la composition des mélanges complexes et des fractions pétrolières », Cours de Post-Graduation Spécialisée en raffinage et pétrochimie (CRD/SH, Naftal, Naftec), Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1999-2000.
- [60] VAN NEST, K. et Van WESTEN, H.A., « Aspects of the constitution of mineral oils », Elsevier Publishing, Co., Inc., New York, 1954.
- [61] API, American Petroleum Institute, « Technical Data Book », Procedure 2B 11 3rd Edition, 1980.
- [62] RIAZI, M.R., « Prediction of thermophysical properties of petroleum fractions », Ph.D. Thesis, Dept of Chem. Eng., the Pennsylvania State University, PA, 1979.
- [63] KESLER, M.G. et LEE, B.I., « A generalized thermodynamic correlation based on three parameter corresponding states », Alchej, Vol. 21, N°3, p510, 1975.
- [64] DERIBERE, M., ESME, A., « La bentonite », Dunod, 2^{ème} Edition, 1943.
- [65] DAVIS, C.W., VACHER, H.C., Technical Paper, N°438, US Bureau Minis., Washington, 1928.
- [66] FRYLANDER, J.H., Rev. Prod. Chim. Et Act. Sc., 32, 325, 1929.

- [67] BOUTARIC, A., et FABRYS, S., Bull. Soc. Chim. Biol., 27, 621, 1945.
- [68] MOHELLEBI, F., « Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange des cations Cu^{++} et Zn^{++} », Thèse de Magister, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Janvier 1983.
- [69] CHARLOT, G., « Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative », Masson, Paris 1966.
- [70] GESSNER, H., « l'analyse mécanique », trad. Fr., 290 p., Paris, 1936.
- [71] CHAUSSIDON, A., « Etude de l'environnement ionique et des propriétés électrochimiques de surface de particules d'argile en suspension », Thèse, Paris, 1961.
- [72] PELLOUX, P., « Méthodes de détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange dans les sols », Bulkorstom, Paris, 1971.
- [73] CLARK, G.L., GRIM, R.E. and BRADLEY, N.F. « Notes on the identification of minerals in clays by X-Ray diffraction », Zeit, Kristal., 36, p.322, 1937.
- [74] RIVIERE, A. et MUNIER, P. « Contribution à l'étude des argiles utilisées en céramique », Inst. de Cer. Fr., Fasc. II., 121p., 1948.
- [75] CAILLERE, S. et HENIN, S., « Minéralogie des argiles », Ed. Masson, 355p., Paris 1963.
- [76] MACKENZIE, R. « Differential thermal analysis of clay minerals », Min., Soc., Londres, 1957.
- [77] GRIM, R., BRADLEY, W., J. Amer., Cer. Soc., 23, pp.242-248, 1940.
- [78] LAUNER, P.J., Am. Min., 37, pp. 764 - 784, 1952.
- [79] WOLF, R.G., Am. Min., 50, 1, pp. 240-244, 1965.
- [80] OTNUMA, K., HAYASHI, H., Am. Min., 50, Sept., pp.1213-1227, 1965.
- [81] FARMER, V., RUSSEL, J., Spectrochemica, Acta, 20, pp. 1149-1173, 1964.
- [82] STUBICAN, V.S., ROY, R., Am. Min. , 46, 1, pp. 32-51, 1961.
- [83] DEMARCQ, J.F., « Raffinage des huiles minérales par l'acide », Revue de l'IFP, Edition Technip, Mai 1958.
- [84] MADIROV, N.K., « Bases théoriques de l'activation et mécanisme de l'action des sorbants naturels dans le processus de décoloration des huiles végétales », 339 p., moscou, 1973.
- [85] MAKKI, M.B., FLICOTEAUX, X.C., « Activation des argiles », Bul. de la Soc. Chim. de Fr., 1-2, 15-22, 1976.
- [86] GLAEZER, R., « Effet du traitement acide sur la capacité d'échange de base des Montmorillonites », C.R. Ac. Sc., 222, 1946.
- [87] TARASEVICH, Y.I., OVCHARENKO, F.D., « Adsorption sur les minéraux argileux », 329p., Kiev, 1975.
- [88] KOMAROV, V.C. et Coll., D.A.N., S.S.S.R., 139, N°, 1961.
- [89] KOMAROV, V.C., SKOURKO, O.F., Vetsi. Academic, S.S.S.R, N°, Serie Chemistry, Naouk, Bielorussie, 1974.
- [90] OVCHARENKO, F.D., « Propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argileux », A.N., U.S.S.R., Kiev, 1961.
- [91] ALEKPEROVA, S.A. et Coll., « Activation acide des sorbants naturels », Journal, Chim. Azerb., 3, 79-82, 1977.
- [92] HENDRICKS, S.B., « Lattice structure of clay minerals and some properties of clays », J. Geol., 50, 276-296, 1942.
- [93] HOFMANN, U., ENDELL, K. and WILM, D., « Cristalstruktur und quelling von Montmorillonit », Z. Krist., 86, 340-348, 1933.
- [94] KELLEY, W.P., « Cation exchange in soils », Reinhold publishing corporation, New York, 1948.
- [95] Brevet, U.S.S.R., N° 499887, 23-03-76.

- [96] ZOULFOUGAROV, Z.G. et Coll., D.A.N., Azerb.S.S.R., N°9, 1970.
- [97] SEDLETSKY, I.D. and YUSSUPOVA, S.M., « Variation in parameters of Montmorillonite as affected by petroleum », Compt. Rend. Acad. Sci. U.R.S.S., 46, pp.30-47, 1943.
- [98] MILNE, I.H. and EARLY, J.W., « Effect of source and environnement on clay minerals », Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists, 42, 328-338, 1958.
- [99] GUENDOUDI, T., « Contribution à l'étude de la régénération des huiles usagées moteurs », Thèse de Magister, Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, Décembre 1991.
- [100] PINTA, M., « Recherche et dosage des éléments en trace, Spectrométrie d'absorption », Edition Dunod, Paris, 1962.
- [101] VAN DIEVOET, F., « Analyse et contrôle des lubrifiants- Méthode et appareillage », Les états généraux de la lubrification, Symposium d'information scientifique, technique et technologique, Tome II, Université Catholique de Louvain-La-Neuve, Bruxelles, Novembre 1993.
- [102] BUZON, J., ROUSSEL, J.C., « Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge », P2855, 8 février 1979.
- [103] WAUQUIER, J.P., « Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication », Le raffinage du pétrole, Publications de l'Institut Français du Pétrole, Editions Technip, Paris, 1994.
- [104] MOHELLEBI, F., CHITOUR, C.E., « Influence de l'espacement des vidanges sur l'évolution des caractéristiques physico-chimiques de l'huile lubrifiante moteur SAE 20W50 », 1^{er} Congrès de la Société Algérienne de Chimie (S.A.C.), Oran, 13-16 Mai 1991.
- [105] MOHELLEBI, F., SELMI, E., AOUJIT, E., CHITOUR, C.E., « Etude de la cinétique de détérioration de l'huile lubrifiante moteur SAE 20W50 », 2^{ème} Congrès de la Société Algérienne de Chimie (S.A.C.), Zéralda, 16-18 Avril 1993.
- [106] MOHELLEBI, F., AMEUR, C., FRAIHAT, H.N., CHITOUR, C.E. « Approfondissement de la cinétique de détérioration de l'huile lubrifiante moteur SAE 20W50 », 1^{ère} Conférence Maghrébine du Génie des Procédés, Marrakech, 4-6 Mai 1994.
- [107] Société des Lubrifiants, ELF AQUITAINE, « Séminaire Lub-Marine », Alger, 28-29 Mai 1988.
- [108] « Méthodes rapides d'analyse des huiles usagées », Collection Colloques et Séminaires, IFP, Association Française des Techniciens du Pétrole et Société des Ingénieurs de l'Automobile, Edition Technip, Paris, 1971.
- [109] BARTH, V.C., « Direct-reading spectrographic evaluation of used railroad oils », Second Pacific Area National Meeting, Symposium on railroad materials, Lubricating oils, A.S.T.M. Spécial Technical Publication, N°214.
- [110] AVRAM, M., « Spectroscopie Infra-Rouge », Edition Dunod, 1970.
- [111] MADIROV, N.K., MADIROVA, G.A., « Spectres d'absorption Infra-Rouge des sorbants naturels », journal, Fiz.-Khim., T.41, 11, 2928, 1967.
- [112] MOHELLEBI, F., GUENDOUDI, T. CHITOUR, C.E. « Contribution à l'étude et à la régénération des huiles usagées moteurs », Journal of Technology, Série B.C.D., Vol.9, Ecole Nationale Polytechnique, 1993.
- [113] GHEZALI, B., LABBACI, A., « Contribution à l'étude des huiles usagées en vue de leur régénération », Projet de fin d'études, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 1987.
- [114] AIT OUARAB, M., « Caractérisation et régénération des huiles moteurs SAE 20W50 », Projet de fin d'études, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 1989.

- [115] SELMI, E., AOUJIT, O., « Evaluation de la détérioration de l'huile moteur 20W50 dans les premiers 1500 kilomètres et régénération », Projet de fin d'études, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 1992.
- [116] AMEUR, C., FRAIHAT, H.N., « Etude de la cinétique de détérioration de l'huile moteur 20W50 durant les premiers 1500 kilomètres et régénération », Projet de fin d'études, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 1993.
- [117] MOHELLEBI, F., KABBES, N., BENZAGHOU, A., CHITOUR, C.E. « Caractérisation du couple bentonite-huile lubrifiante moteur SAE 20W50, étude de la dynamique d'adsorption », 5^{èmes} Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux, JMSM'96, Hammamet, 8-10 Nov. 1996.
- [118] MOHELLEBI, F., HARBI, N., HADJOU DJ, R., BOUCHEKHOU, A., CHITOUR, C.E. « Etude de la purification d'huiles usagées de type « moteur » au moyen d'une argile montmorillonitique », Oil and Gas Science and Technology, Revue de l'I.F.P, Vol.54, N°3, p. 403-418, Edition Technip, 1999.
- [119] MOHELLEBI, F., HARBI, N., HADJOU DJ, R., BOUCHEKHOU, A., CHITOUR, C.E. « A study of the Purification of used engine Oils with a Montmorillonitic clay », Lubrication Science, Vol. 13, N°1, November 2000.
- [120] ABDESSEMED, D., DOUNNIT, S., « Etude de la régénération des huiles usagées moteurs. Contribution à la conception et à la réalisation d'un appareil semi-pilote de régénération des huiles usagées », Projet de fin d'études, Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 1995.
- [121] MOHELLEBI, F., HARBI, N., HADJOU DJ, R., CHITOUR, C.E., « Contribution à la réduction de la pollution et à la régénération des huiles usagées moteurs comme huiles lubrifiantes ou fuel », 17^{ème} Congrès du Conseil Mondial de l'énergie, Houston, 18 septembre 1998.
- [122] MOHELLEBI, F., HARBI, N., HADJOU DJ, R., CHITOUR, C.E., « Etude de la purification complémentaire de l'huile usagée moteur par percolation sur une argile bentonitique. Essai de récupération de la bentonite chargée », COMAGEP'3', 3^{ème} Conférence Maghrébine de Génie des Procédés, Tamanrasset, 10-13 Mai 1998.