

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

MEMOIRE de MAGISTER
Pour l'obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique

Présenté par : Mr MADANI ABDELKADER
Ingénieur d'Etat en Génie Chimique, USTHB

Thème

**Contribution à la caractérisation et à la régénération
d'huiles usagées moteur par percolation**

Soutenu le...../...../..... devant le jury suivant :

Président	T.AHMED-ZAID	Professeur	ENP
Rapporteurs	F.MOHELLEBI (Dir.)	Maitre de Conférences	ENP
	C.E. CHITOUR (Co-Dir.)	Professeur	ENP
Examinatrices	F.SOUAHI	Maitre de Conférences	ENP
	F.MEZIANI	Chargée de Cours	ENP
	A.MEFTI	Chargée de Cours	ENP

Année universitaire 2007-2008

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au sein du Laboratoire Valorisation des Energies Fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Docteur F.MOHELLEBI, Maitre de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir bien voulu me confier ce sujet de recherche. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude pour son aide constante, ses critiques objectives et ses conseils scientifiques avertis qu'elle m'a toujours prodigués tout au long de cette étude.

Je remercie le Professeur C.E.CHITOUR de l'Ecole Nationale Polytechnique pour ses orientations qui m'ont beaucoup aidé dans mon travail, ainsi que pour sa vision scientifique des problèmes rencontrés lors de cette recherche.

Mes remerciements vont, également, au Professeur T. AHMED-ZAID de l'Ecole Nationale Polytechnique pour ses conseils, son soutien moral et pour avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à exprimer ma vive reconnaissance au Docteur F.SOUAHI, Maitre de Conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique, au Docteur A.MEFTI Chargée de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique et à Mme F.MEZIANI, Chargée de Cours à l'Ecole Nationale Polytechnique pour l'honneur qu'elles me font de juger ce travail.

Que tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de cette étude en particulier les responsables de laboratoires hors Polytechnique puissent trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Dédicaces

Je dédié ce travail aux deux êtres à qui je dois un grand respect et plein d'amour.

❖ *A mon père qui n'a lésiné sur aucun effort pour me soutenir tout au long de mes études.*

❖ *A ma mère par ses conseils, son amour et surtout ses encouragements et ses sacrifices, je lui serai redevable toute ma vie.*

❖ *A mes frères et mes sœurs.*

❖ *A ma femme qui m'a beaucoup aidé et sacrifié pour que je puisse soutenir de travail.*

Abdelkader

Contribution à la caractérisation et à la régénération par percolation d'huiles usagées moteur

المخلص

إن الاهتمام العالمي بالبيئة، و هذا انطلاقا من مؤ ثمر ريو في 1992، حث الكثير من الدول علي وضع سياسة لمعالجة النفايات. الزيوت المستعملة تمثل نسبة معتبرة من المواد المسترجعة. لماذا و كيف نستطيع استرجاعها؟ انطلاقا من هذه النظرة بدأنا في هذه الدراسة. لقد أردنا المساهمة في أول الأمر في معرفة المكونات الكيميائية و الفيزيوكيميائية للزيوت، و تغيراتها مع درجات الحرارة العالية، ثم اهتمنا بطريقة الاسترجاع، و ذلك بسيلان الزيوت عبر أسرة ثابتة للبتونيت الجزائرية. و بخصوص طريقة التنقية هذه، بحثنا عن عوامل قياسية للتجربة، على مستوى المخبر و هذا بأخذ الاعتبار للعوامل التي تتعلق بالطريقة و خصائص البنتونيت و الزيت المستعملة. هذه الدراسة مكنتنا من تركيب آلة تجريبية للاسترجاع.

مفتاح الكلمات

إلاسترجاع، تركيب، سيلان، التنقية، البنتونيت، الزيت المستعملة.

Résumé

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. Les huiles usagées constituent une catégorie importante de matériaux récupérables. Pourquoi et comment les récupérer davantage ? C'est dans cette optique que nous avons entrepris cette étude. 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 l'huile, nous nous sommes intéressés au procédé de régénération par percolation à travers des lits fixes de bentonite algérienne activée. Concernant ce mode de purification, nous avons tenté une approche des conditions optimales de fonctionnement d'installations à l'échelle laboratoire en prenant en considération les paramètres liés aussi bien au procédé qu'aux particularités de l'adsorbant et de l'huile usagée.

Cette étude a permis la conception d'un appareil semi-pilote de régénération.

Mots clés

Régénération, conception, percolation, purification, bentonite, huile usagée.

Abstract

The world awakening in the field of the ecology, illustrated by the conference of RIO, in 1992, encouraged many countries to set up a policy of processing waste.

Worn oils constitute a significant category of recoverable materials. Why and how to recover them more? It is accordingly that we undertook this study.

We wanted to contribute, initially, with the knowledge of new and worn oils while evolving moving in particular their chemical compositions, their physicochemical properties and their behaviours at the high temperatures. Then, on the assumption of a possible economic evaluation of oil, we were interested in the process of regeneration by percolation through fixed beds of activated Algerian bentonite. Concerning this mode of purification, we tried an approach of the optimum conditions for operation of installations on the scale laboratory by taking into account the parameters related as well to the process as with the characteristics of the adsorbent and worn oil.

This study allowed the conception of an apparatus semi-pilot of regeneration.

Keywords:

Regeneration, conception, percolation, purification, bentonite, worn oil.

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,
CCMC	Comité des Constructeurs d'automobile du Marché commun,
CEC	Conseil Européen de Coordination pour le développement des essais de Performance des lubrifiants et des combustibles pour moteurs,
CG/MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à une spectrométrie de Masse
DTG	Dérivé de L'ATG par rapport au temps,
EDTA	EthylènediamineTétraacétique,
IFP	Institut Français du Pétrole,
ILSAC	International Lubricant Standardization and Approval Committee,
PA	Point d'Aniline,
PAO	PolyAlphaOléfine,
PPM	Partie par million,
SAE	Society of Automotive Engineers,
SSU	Saybolt Seconds Universal,
TAN	Total Acid Number,
TBN	Total Base Number,
VGC	Viscosity Gravity Constant,
VI	Viscosity Index,

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Problématique de la lubrification	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition et rôle d'un lubrifiant.....	3
I.3 Classification schématique des lubrifiants.....	3
I.3.1 Les lubrifiants liquides.....	3
a. Les huiles minérales.....	3
b. Les huiles de synthèse.....	4
I.3.2 Les lubrifiants solides.....	4
I.3.3 Les lubrifiants plastiques.....	4
Chapitre II : Conception et formation des lubrifiants liquides destinés à l'automobile	
II.1 Constitution d'un lubrifiant d'automobile et formulation.....	5
II.1.1 Les huiles de base.....	5
a. Les bases minérales conventionnelles.....	5
b. Les huiles minérales non conventionnelles	6
b.1 Les bases hydrosolubles.....	6
b.2 Les bases hydrocraquées.....	7
b.3 Les bases hydro-isomérisées.....	8
c. Les bases minérales provenant de la régénération.....	9
d. Les bases de synthèse.....	9
d.1 Les polyphosphorés hydrogénés :PAO.....	9
d.2 Les esters organiques.....	10
II.1.2 Les additifs et formulation.....	10
a. Les additifs antioxydants.....	10
b. Les additifs détergents.....	10
c. Les additifs dispersants.....	11
d. Les additifs anti usure.....	11
e. Les additifs antirouille.....	11
f. Les additifs anticorrosifs.....	11
g. les autres additifs.....	11
Chapitre III Classifications et spécifications	
III.1 Introduction.....	12
III.2 Les huiles moteurs.....	12
III.2.1 Les classifications de viscosité SAE.....	12
III.2.2 Classification de service API.....	13
III.2.3 Classification ILSAC.....	13
III.2.4 Spécifications européennes CCMC/ACEA.....	13
III.2.5 Spécifications militaires.....	11
Chapitre IV : L'analyse des huiles en service	
IV.1 L'analyse de l'huile en service.....	14
IV.2 Contamination de l'huile en service.....	14
a. La pollution solide	14
b. La pollution gazeuse.....	14

c. La pollution liquide.....	15
c.1 La pollution par l'eau.....	15
c.2 Modes d'usure principaux créés par l'eau.....	15
d. Pollution par les solvants chlorés.....	16
e. pollution par les liquides vagabonds.....	16

Chapitre V : Collecte des lubrifiants usagés

V.1 Quelques chiffres.....	17
V.2 La position des pouvoirs publics en Europe.....	17
V.3 La pratique de la collecte en Algérie.....	18
V.3.1 Données de base.....	18
V.3.2 Expérience de Naftal.....	19
a. Historique.....	19
b. Dispositions réglementaires.....	19
c. prise en charge des huiles usagées.....	19

Chapitre VI : La régénération des huiles usagées

VI.1 Introduction.....	21
VI.2 Pourquoi les huiles usagées sont elles dangereuses pour l'homme et l'environnement ?.....	21
VI.3 Pourquoi analyser l'huile en service ?.....	21
VI.4 Valorisation des huiles usagées.....	22
VI.4.1 Le brûlage simple.....	22
VI.4.2 Le brûlage des huiles usagées en mélange avec du fuel lourd.....	22
VI.4.3 Brûlage des huiles usagées sans pollution de l'air.....	22
VI.5 Les procédés de régénération	
VI.5.1 La collecte.....	23
VI.5.2 La régénération	23
a. Première étape.....	23
b. Deuxième étape.....	23
b.1 La distillation sous vide.....	23
b.2 La clarification au solvant(propane ou butane).....	23
b.3 L'ultrafiltration.....	23
b.4 La floculation.....	23
c. Troisième étape	24
VI.5.2.1 Quelques procédés de régénération	
a. Le procédé meinken à l'acide et à la terre	24
b. Le procédé Revivoil.....	26
e. Le procédé Zimmark.....	27

Chapitre VII : Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et régénération

Préambule.....	30
VII.1 Introduction.....	31
VII.2 Nature et origine des l'échantillons.....	31
VII.3 Caractéristiques physico-chimiques de l'huile moteur SAE 20W50.....	31
VII.3.1 L'huile neuve SAE 20W50.....	31
a. Caractéristiques physico-chimiques principales.....	31
b. Détermination de la teneur en métaux	32
c. Evolution de la viscosité de l'huile neuve avec la température.....	33
d. Détermination de la tendance chimique de l'huile neuve par calcul.....	34

d. La méthode Riazi-Daubert(Méthode VG).....	34
VII.3.2 L'huile moteur usagée SAE 20W50.....	35
a. Caractérisation.....	35
a.1 Caractéristiques physico-chimiques	36
a.2 Variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température.....	36
a.3 Caractérisation par calcul des produits hydrocarbures et autres contenue dans l'huile usagée	
a.3.1 La méthode Riazi-Daubert.....	38
a.4 Détermination de la teneur en métaux en traces dans l'huile usagée.....	38

VII.4 Régénération de l'huile lubrifiante usagée SAE 20W50

a. Introduction.....	39
b. Les argiles montmorillonitiques.....	39
b.1 Généralités sur la bentonite.....	39
b.2 forme naturelle.....	39
b.3 Structure de montmorillonite.....	39
b.4 Application de la bentonite.....	41
b.5 Nature et origine de l'échantillon argile étudié.....	41
b.6 Etude physico-chimique de l'échantillon d'argile.....	41
b.6.1 La granulométrie	41
b.6.2 La masse volumique.....	43
b.6.3 L'acidité.....	44
b.6.4 Détermination des cations échangeables et de la capacité d'échange total.....	45
b.7 Etude chimique et structural de l'argile.....	47
b.7.1 L'analyse chimique.....	47
b.7.2 Etude par analyse thermique.....	49
b.7.3 Analyse par spectroscopie Infra-rouge.....	51
b.8 L'activation thermique.....	52
b.8.1 Activation de l'échantillon argileux en laboratoire	54
c. Etude expérimentale en lit fixe de l'épuration de l'huile par la bentonite.....	55
c.1 tests préliminaires de décoloration.....	55
c.1.1.Procédure expérimentale.....	55
c.2 Etude des paramètres opératoires :Expériences à différentes hauteurs de lit et différentes vitesses d'huile.....	57
c.2.1Etude des paramètres opératoires.....	57
d.Tentative de réactivation de la bentonite.....	72
e. Conclusion.....	72

Chapitres VIII : Conception d'un appareil semi-pilote de régénération

VIII.1 Introduction.....	73
VIII.2. Les composants de l'installation.....	73
VIII.2.1. L'axe central.....	73
VIII.2.2 Les plateaux perforés.....	73
VIII.2.3 Le tube cylindrique.....	73
VIII.2.4. Les supports.....	74
VIII.3. Réalisation.....	74

Conclusion générale.....	76
---------------------------------	-----------

INTRODUCTION GENERALE

La défense de l'environnement arrive à nous comme une lame de fond. Nos actions seront désormais déterminantes pour le moyen et le long terme.

A l'heure actuelle, il est impératif de concevoir des produits qui concilient innocuité vis-à-vis de l'environnement mais aussi performance dans leur propre domaine. C'est un défi technologique que tout chercheur digne de ce nom devra relever.

Les huiles lubrifiantes usagées, entrant dans le cadre de notre travail, représentent des matériaux que l'on se doit absolument de récupérer pour protéger l'environnement dans lequel nous vivons mais aussi parce qu'elles sont sources d'entrée de devises sans oublier le fait que par leur récupération, notre pays peut résister à une diminution des ressources en huiles de graissage donc avoir une autonomie partielle dans ce domaine.

Les procédés de régénération sont nombreux. Ils se différencient les uns des autres par la nature des moyens déployés pour l'élimination des différentes sortes de contaminants présentes dans l'huile en service. Il est important, cependant, de souligner que la collecte est la première étape mais aussi une étape cruciale du procédé de régénération choisi.

Dans l'étude que nous avons effectuée, nous nous proposons de contribuer :

- à la connaissance de l'huile neuve moteur SAE20W50,
- à la connaissance de l'huile usagée de même catégorie vidangée à 1000 km,

et ce, par l'évaluation de :

- leurs propriétés physico-chimiques par un certain nombre d'essais normalisés,
- leurs compositions chimiques par l'utilisation de corrélations mathématiques,
- leurs tenues aux hautes de températures,
- leurs teneurs en métaux en trace.

Ensuite, dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de cette huile, nous nous sommes intéressés au procédé de régénération par percolation sur argile montmorillonitique activée. Cet adsorbant choisi qu'est la bentonite algérienne a été au préalable analysée par un certain nombre de techniques et ce, pour pouvoir mieux la situer parmi la famille des adsorbants minéraux.

Cette partie ayant été faite, nous nous sommes alors attelés à l'étude de la percolation sur lit fixe de cette argile en faisant varier deux paramètres opératoires que sont la hauteur de lit d'argile et la vitesse de circulation de l'huile. Dans chacun des cas étudiés, un grand nombre d'analyse a été effectué pour caractériser au mieux les effluents huileux obtenus sous

forme de fractions. De ce fait, des caractéristiques de type couleur, indice d'acide, résidu conradson et métaux d'usure et d'additivations ont été déterminées pour les nombreuses fractions obtenues.

Le but ultime de cette recherche, en cours depuis plusieurs années au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de Génie Chimique, étant la réalisation d'un semi-pilote de régénération des huiles lubrifiantes usagées, nous proposons alors dans ce travail un schéma de conception d'un semi-pilote de purification utilisant le principe de percolation sur terre activée. Il est à noter que la colonne à double paroi proposée dans le schéma de conception est déjà construite et se trouve actuellement au laboratoire.

Chapitre I

Problématique de la lubrification

I.1. Introduction

Historiquement, l'usage des lubrifiants, sous forme de graisses animales, d'huiles végétales, d'argiles mouillées, etc...remonte à la plus haute antiquité. 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:

- Sur les caractéristiques des huiles dites de base,
- Sur les performances des additifs élémentaires,
- Sur les moyens d'évaluation et de contrôle physico-chimiques et mécaniques des performances lubrifiantes du produit préparé [1].

I.2. Définition et rôle d'un lubrifiant [2]

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.

Le lubrifiant permet de :

- Réduire les frottements dans les machines et par conséquent d'économiser l'énergie,
- d'évacuer les calories venant des parties chaudes du moteur s'il circule et s'il peut céder sa chaleur au niveau 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,
- Garder propres les surfaces et les circuits en neutralisant ou en évacuant les produits indésirables : suies de combustion, poussière, etc... du fait
 - ✓ d'une activité dispersante ou solubilisante,
 - ✓ d'une activité détergente,
- mettre en route l'organe à lubrifier à toutes températures,

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

I.3. Classification schématique des lubrifiants

Les premières huiles utilisées par l'homme provenaient des animaux ou des végétaux (huile de poisson, de foie de morue, d'olive, de maïs, ...). Ces huiles sont utilisées en pharmacie et dans l'alimentation. Dans la pratique industrielle courante, on est amené à utiliser trois types de lubrifiants : des liquides, des corps plastiques et des solides [3].

I.3.1. Les lubrifiants liquides

a. Les huiles minérales

Elles sont obtenues par raffinage du pétrole brut. Elles subissent des opérations de raffinage plus ou moins poussées qui les débarrassent des corps instables qu'elles contiennent. On leur rajoute fréquemment des additifs qui renforcent certaines de leurs propriétés ou leur confèrent de nouvelles. Elles sont utilisables dans une plage de température très étendue de -40°C à $+140^{\circ}\text{C}$. Leurs bonnes propriétés générales et leur prix relativement bas font de ces lubrifiants les produits les plus employés dans la pratique.

b. Les huiles de synthèse

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°C. Leur résistance à l'oxydation est meilleure que celle des huiles minérales mais elles présentent l'inconvénient d'être beaucoup plus chères que celles-ci.

Nous pouvons citer encore parmi les autres types de lubrifiants liquides :

- Les huiles (huiles de ricin par exemple) parfois utilisées dans les réducteurs à vis,
- Les émulsions : eau/huile et les solutions : eau, alcools, sels, etc...employées dans le travail des métaux par exemple.

I.3.2. Les lubrifiants solides

Ils ne présentent une action lubrifiante que s'ils sont incorporés à un milieu porteur, par exemple, de l'huile. Ils doivent avoir :

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

Nous pouvons citer le graphite, le bisulfure de molybdène (MoS_2). Ces lubrifiants sont très utilisés quand les charges sont très élevées et les vitesses de déplacement très faibles.

I.3.3. Les lubrifiants plastiques

Ces lubrifiants sont constitués de corps gras d'origine animale ou végétale, de corps gras saponifiés, de gels divers. Parmi ces lubrifiants, on peut citer le savon, les bitumes, les vaselines. Ils sont utilisés respectivement pour le graissage des roulements, pour le garnissage de la denture des engrenages et pour l'imprégnation des câbles afin de les protéger contre la corrosion.

Chapitre II

**Conception et formulation
des lubrifiants liquides
destinés à l'automobile**

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

La conception des huiles pour automobiles représente le cas le plus difficile à traiter en raison :

- de l'identification des besoins,
- de l'établissement du cahier des charges qui comprend un certain nombre d'impératifs tels que la sélection des huiles de base, et des additifs, la formulation, les spécifications et classifications relatives à toutes les propriétés physiques et chimiques que doit posséder le lubrifiant visé.

Un lubrifiant pour automobiles se compose principalement d'une huile dite de base [ou d'un mélange d'huiles de base] à laquelle 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 » peut être constituée de plus de trois huiles de base différentes auxquelles on ajoute près de quinze additifs divers [4].

II.1.1. Les huiles de base [5, 6,7]

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,
- 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,
- d'huiles de base de synthèse provenant de la chimie.

a. Les bases minérales conventionnelles

La gamme de viscosité recherchée pour lubrifier les moteurs implique de prélever sur le pétrole brut qui alimente la raffinerie une fraction se situant entre le gazole et la fraction résiduaire, l'huile ne devant être ni trop volatile, ni trop visqueuse. En pratique, la fraction huile est obtenue et séparée en coupes au niveau de la colonne de distillation sous vide qui est alimentée par le résidu de la colonne atmosphérique, appelé aussi topping dans le langage anglo-saxon. L'huile présente dans la fraction résiduaire est obtenue par un désasphaltage au propane pour donner le bright stock, qui correspond à la fraction d'huile la plus visqueuse récupérable. Les distillats sous vide et le bright stock ainsi obtenus ne peuvent se convertir en l'état et doivent subir les traitements suivants à savoir:

- L'extraction partielle des structures aromatiques par un solvant (phénol, furfurole ou 2-méthylpyrrolidone), pour diminuer la variation de la viscosité de l'huile avec la température. Ce traitement permet d'augmenter l'indice de viscosité de l'huile au niveau 95-105 partant de valeurs pouvant être inférieures à 50,
- L'élimination des structures paraffiniques à longues chaînes responsables de points d'écoulement trop élevés soit par déparaffinage soit par craquage catalytique.

Les caractéristiques viscosimétriques et de point d'écoulement étant acquises, un traitement de finition est généralement appliqué mettant en œuvre une hydrogénation catalytique douce [figure N°1].

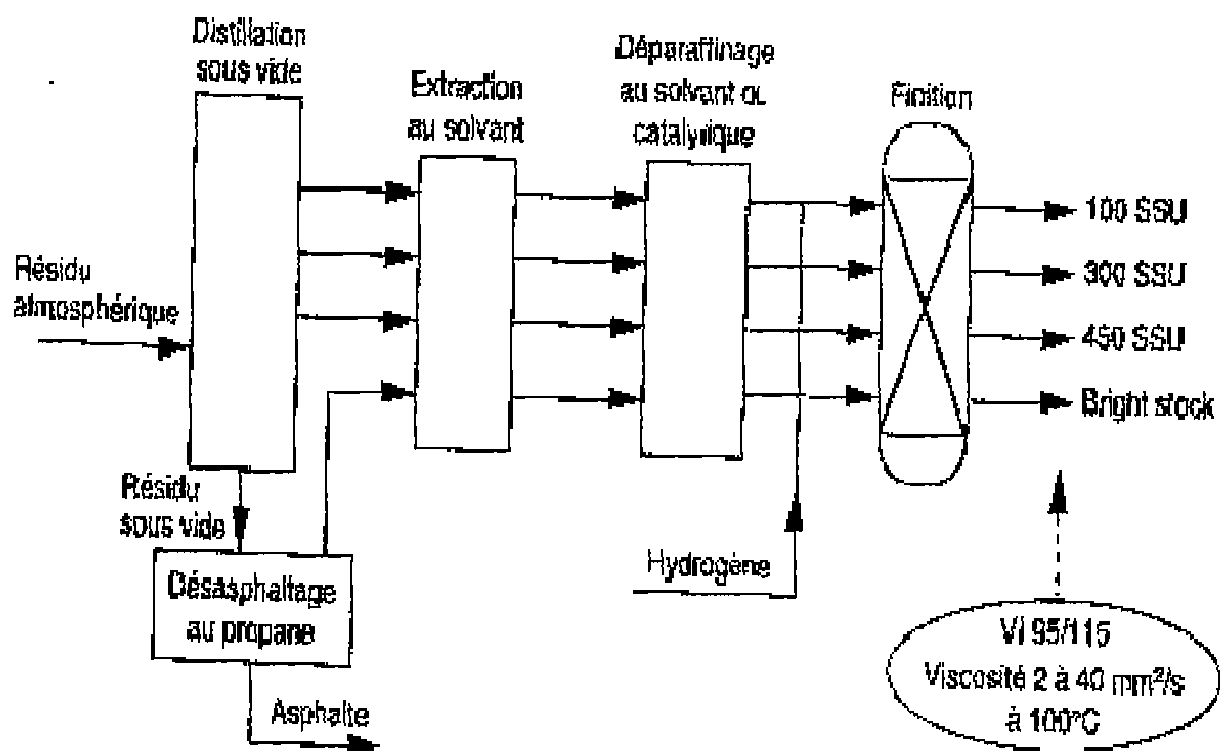


Figure 1 : Schéma de fabrication des huiles minérales de base conventionnelles [8]

b. Les bases minérales non conventionnelles

b.1 Les bases hydrorafinées

Elles sont obtenues à partir d'un procédé qui consiste à craquer sous forte pression d'hydrogène certaines molécules indésirables du résidu et des coupes de distillation sous vide du pétrole brut.

Ces bases ont un indice de viscosité de l'ordre de 95 – 105 comme c'est le cas pour les bases minérales classiques. Cependant, elles s'en différencient par une proportion plus faible en composés aromatiques et par une teneur en soufre et en azote sensiblement réduite.

Ces composés indésirables ont été éliminés en grande partie sous forme de H_2S et NH_3 . Le procédé original de raffinage est donné en figure N°2.

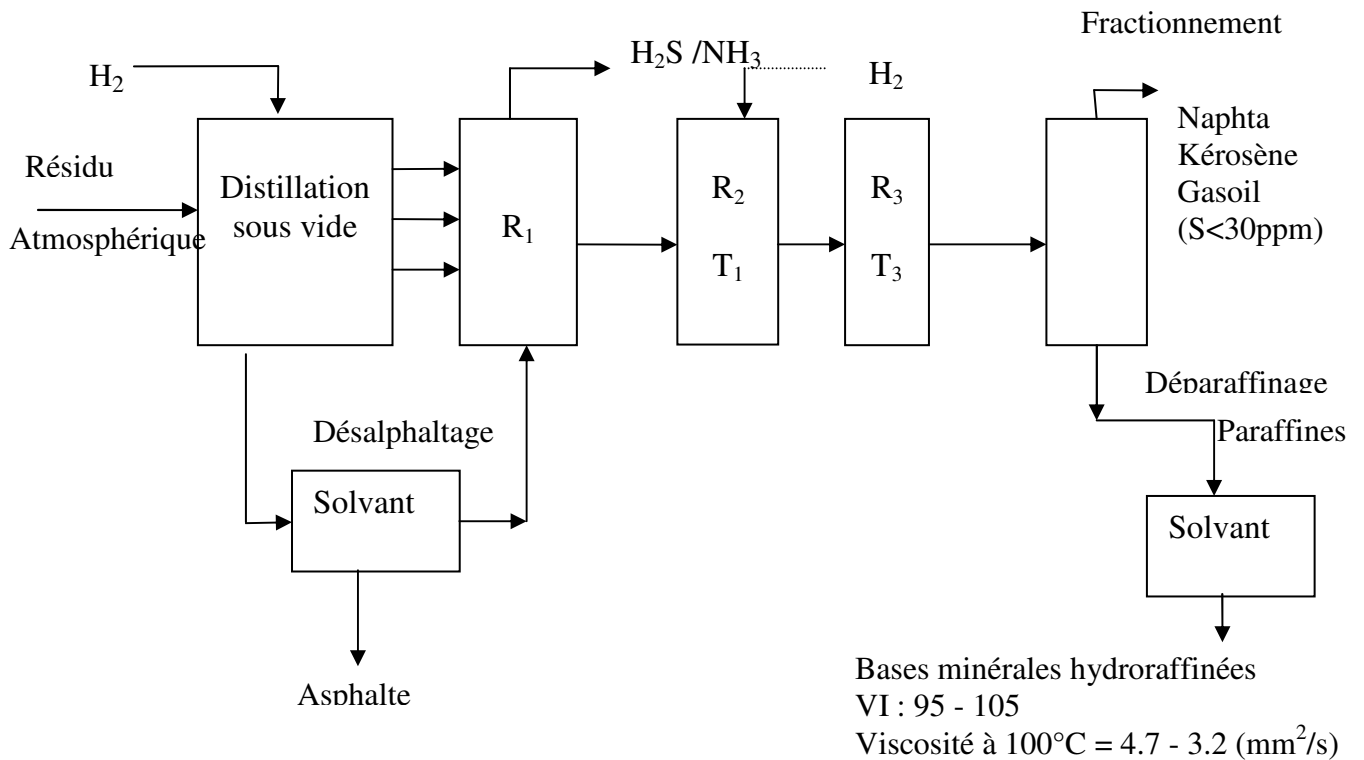


Figure 2 : Procédé de fabrication des bases minérales par hydrosulfuration (Schéma simplifié du procédé SHELL- petit couronne 270.000t/an) [9]

b.2. Les bases hydrocraquées

Elles sont obtenues par craquage sous vide très sévère à l'hydrogène de distillats sous vide issus de pétrole brut. Ces huiles contiennent des composés isoparaffiniques en teneur plus élevée que les huiles précédentes (l'indice de viscosité est de 125 – 130). Elles sont utilisées pour la préparation de lubrifiants peu volatils et plus fluides à basse température. Ces huiles contiennent moins d'impuretés que les précédentes. Le procédé d'obtention de ce type d'huile est schématisé par la figure N°3.

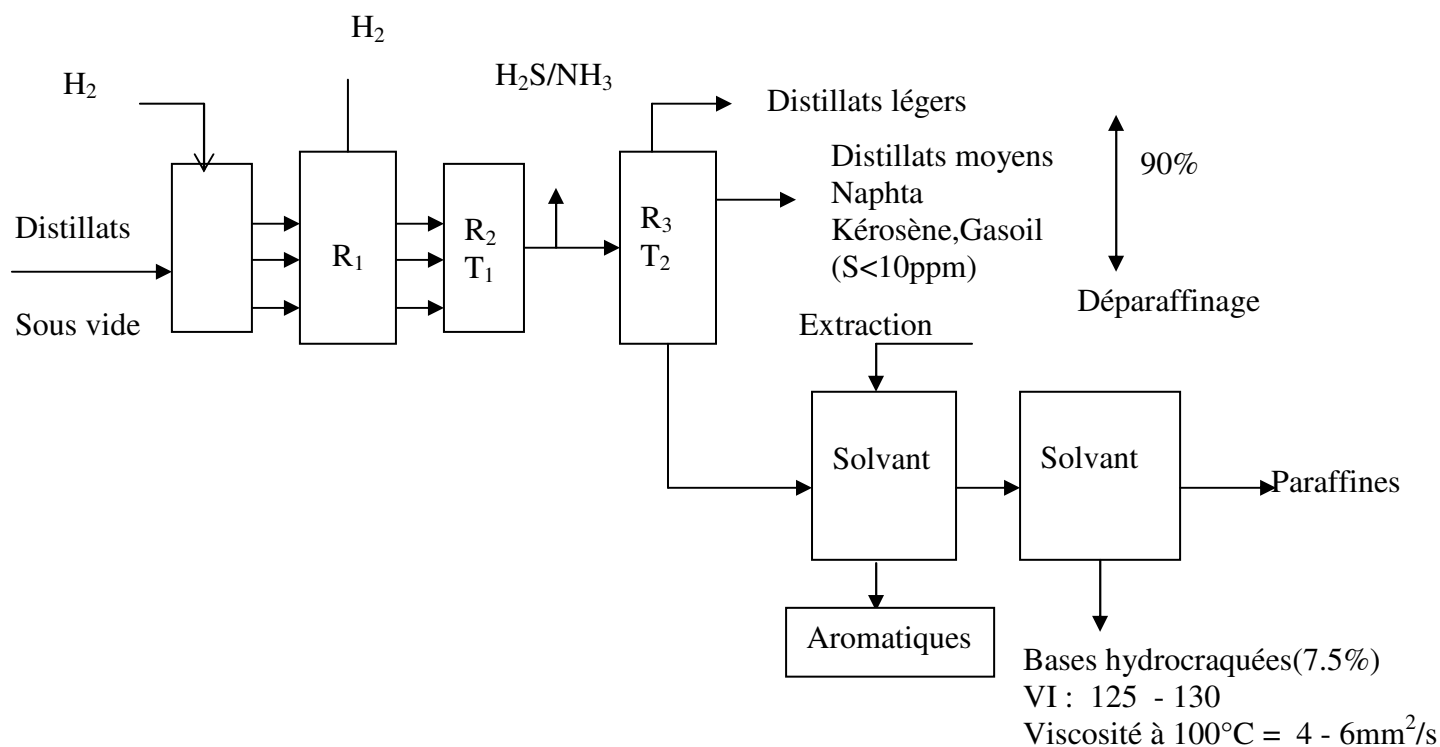


Figure 3 : Procédé de fabrication des bases minérales hydrocraquées (Schéma simplifié du procédé BP Lavera)[9]

b.3 Les bases hydro-isomérisées

Le procédé de fabrication des bases hydro-isomérisées donné en figure N°4 met en évidence l'utilisation de l'hydrogène dans le traitement de la charge qui est une paraffine. Le traitement sévère à l'hydrogène conduit à un craquage et à un réarrangement des molécules de paraffine en molécules essentiellement isoparaffiniques. Les indices de viscosité obtenus sont alors très élevés (140 - 150) . Les impuretés aromatiques et soufrées dans ce type d'huile sont en teneurs très faibles. Elles sont utilisées pour la préparation d'huiles lubrifiantes de haut de gamme très fluides à basse température (huile 5W50, 10W40...) (figure N°4).

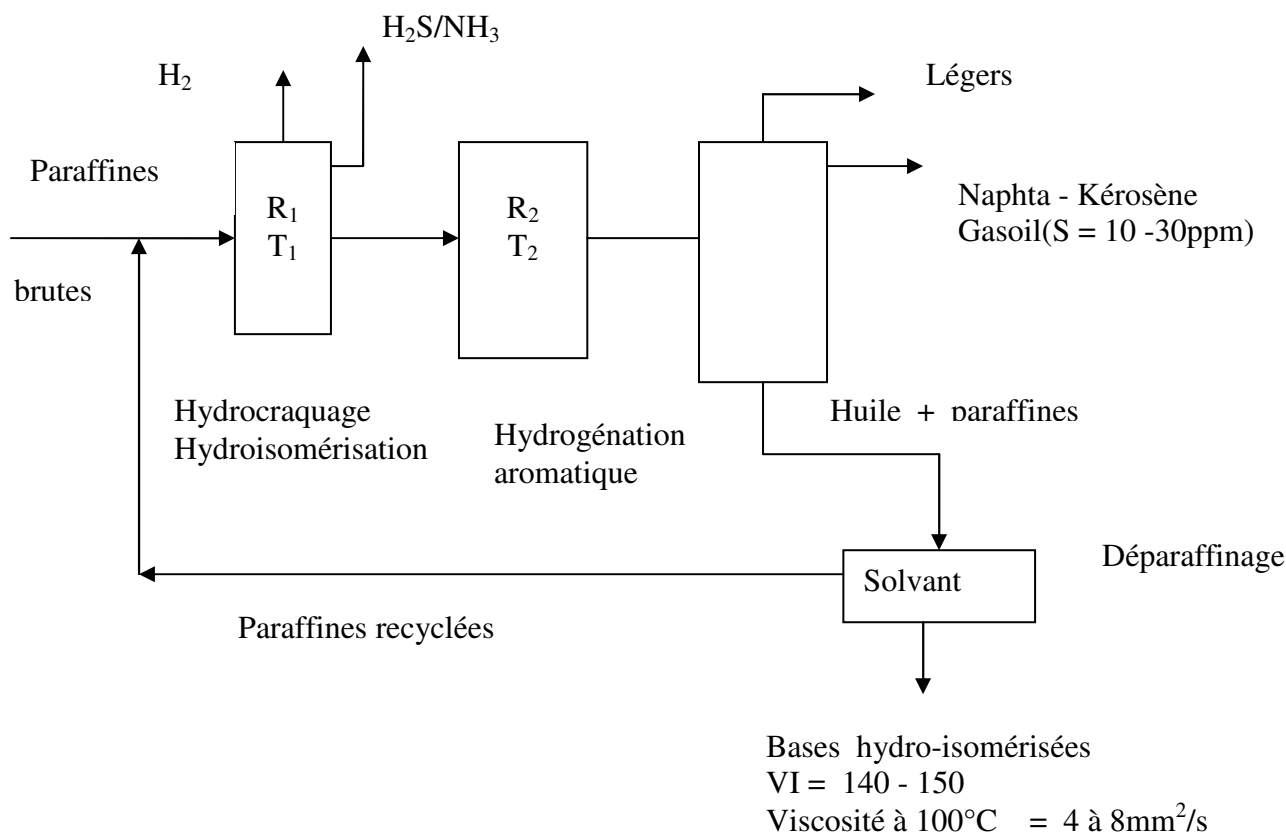


Figure 4 : Procédé de fabrication des bases minérales hydro-isomérisées (Schéma simplifié du procédé SHELL) [9]

c. Les bases minérales provenant de la régénération

Les huiles usagées peuvent être régénérées en éliminant les 15 à 20% d'impuretés et additifs qu'elles contiennent. Ces bases minérales régénérées ont des caractéristiques et des propriétés comparables à celles des bases conventionnelles lorsque le traitement a été convenablement conduit. Il faut dire que pour des raisons de protection de l'environnement, les anciens procédés de régénération (procédé Acide - Terre) très polluants 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.

d. Les bases de synthèse

d.1. Les polyalphaoléfinés hydrogénés : PAO

Les PAO sont obtenues par transformation chimique de l'éthylène en n-décène-1 qui est ensuite 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) et par une très faible volatilité. Ils présentent une stabilité thermique remarquable et une bonne fluidité à basse température.

d.2. Les esters organiques

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

Leur indice de viscosité est très élevé (200). Ils sont très fluides à basse température. 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 forte affinité particulière pour les surfaces métalliques.

L'inconvénient présenté par ces produits se situe au niveau de leur capacité à faire gonfler, quand ils sont utilisés purs, les joints d'étanchéité des mécanismes avec lesquels ils sont mis en contact. De ce fait, il est préférable de les utiliser en mélange avec les bases précédentes.

II.1.2. Les additifs et formulation [10]

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 ou package lui permettant d'atteindre le niveau de performance visé. Ce mélange d'additifs est constitué d'additifs élémentaires, parfois plus de quinze 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. L'oxydation de l'huile provoque la formation de deux types de produits : les acides organiques de faibles poids moléculaires très corrosifs pour les métaux et des composés oxygénés de masses molaires comprises entre 300 et 500g/mole qui dans une première étape augmentent la viscosité avant de polymériser, de précipiter dans l'huile et enfin de former des dépôts sur les parois.

Pour protéger l'huile contre cette oxydation, on peut lui incorporer:

- Soit des antioxydants inhibiteurs radicalaires qui agissent sur l'étape de propagation de l'oxydation par neutralisation des radicaux libres.
- Soit des antioxydants destructeurs d'hydroperoxydes susceptibles d'induire de nouvelles chaînes d'oxydation. Ce sont des dialkyldithiophosphates de zinc (DTPZn).

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. Ils contribuent à inhiber la corrosion des pièces, et ils sont eux aussi considérés comme des additifs anticorrosifs. 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. Ce sont des sels organo-solubles alcalinoterreux de la famille des anioniques (alkylphénates, alkylsalicylates, etc...). La basicité est apportée par du carbonate de calcium et/ou de magnésium.

c. Les additifs dispersants

L'action de ces produits entièrement organiques ,qui comportent dans leur structure chimique une partie 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,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 des dépôts dans les parties froides des mécanismes et à obstruer les circuits de lubrification.

d .Les additifs Anti –usure

Les dialkyldithiophosphates de zinc (DTPZn),indiqués précédemment comme additifs antioxydants sont aussi des additifs anti usure (additifs multifonctionnels).Ces additifs ont la propriété de s'adsorber sur les surfaces en contact pour former un film protecteur solide.

e. Les additifs antirouille

Les additifs détergents et dispersants précédents, en particulier le sulfonate de calcium et surtout de magnésium, assurent la protection des métaux ferreux contre la corrosion humide. On peut citer en particulier les sulfonates de calcium et surtout de magnésium.

f. Les additifs anticorrosifs

Les parties du moteur à base de cuivre sont protégées de la corrosion par l'utilisation d'additifs spécifiques parmi lesquels nous pouvons citer les dérivés organiques du benzotriazol. Ils attaquent les surfaces métalliques pour former un film protecteur de passivation .Les additifs précédemment cités (les DTPZn,les additifs détergents et dispersants basiques ou neutres), remplissent eux aussi ce rôle d'une façon plus au moins directe.

g. Les autres additifs

En plus des additifs contenus dans le « package » 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. Nous pouvons citer entre autres :

- ❖ Les additifs améliorant l'indice de viscosité : Ils ont pour action d'épaissir le lubrifiant lorsque la température s'élève et cela, sans pour autant trop perturber le comportement rhéologique de l'huile à basse température.
- ❖ Les additifs abaisseurs du point d'écoulement : leur action se situe dans la perturbation du processus de maturation des cristaux de paraffines contenues dans les huiles de base à tendance paraffinique.
- ❖ Les additifs anti mousse : ils sont utilisés 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. Ce sont des additifs à base de silicone ou de polyméthacrylates d'alkyles.

Chapitre III

Classifications et spécifications

III.1 Introduction

Les lubrifiants répondent à des classifications et à des spécifications émanant d'organismes nationaux ou internationaux civils ou militaires, et de constructeurs de matériels. On distingue les classifications des spécifications : les premières sont données à titre informel, les secondes présentent un caractère législatif puisque les grands constructeurs d'automobiles les intègrent dans leurs préconisations.

III.2 Les huiles moteurs

Les huiles pour automobiles sont actuellement définies 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 ACEA (Association Européenne des constructeurs d'automobiles) pour l'Europe,
- International lubricant standardization approval committee (ILSAC) qui ne concerne que les huiles pour moteurs à essence,
- Spécifications militaires.

III.2.1 Les classifications de viscosité SAE

Ces classifications prennent en compte comme critère principal la viscosité du lubrifiant. Dans sa dernière version (SAEJ300FEB92), celle des huiles moteurs définit 11 grades à savoir six huiles dites Hiver "W" 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) .

Ces classifications introduisent la notion « d'huiles multigrades » qui répondent à la fois à des exigences de viscosité à basse température et à température élevée.

Une huile multigrade est 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.

Tableau1 : 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	/
20W	/	/	5.73	9.62
30W	/	/	9.62	12.93
40W	/	/	12.93	16.77
50W	/	/	16.77	22.68
60W	/	/	22.68	26.10

III.2.2 Classification de service API

Cette classification est conjointement développée par les trois organismes suivants API, SAE et ASTM (American Society of Testing and Materials), qui tiennent compte des exigences des constructeurs américains de véhicules en particulier le MVMA ((Motor Véhicule Manufacturer s'Association) pour les véhicules de tourisme et l'EMA (Engine Manufacturer s'Association) pour les constructeurs de véhicules industriels. Cette classification répertorie les huiles en fonction de leurs performances sur moteurs au banc.

III.2.3 Classification ILSAC

Cette classification désignée par le sigle « GF-1 » et élaborée par le MVMA et la JAMA (Japon Automobile Manufacture's Association) ne concerne que les huiles lubrifiantes destinées aux moteurs des véhicules à essence et n'est utilisée actuellement que par les USA et le Japon. Elle s'appuie sur la spécification API à laquelle elle ajoute des contraintes régionales.

III.2.4 Spécifications européennes CCMC/ACEA

Les exigences des moteurs européens, plus performantes 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 physico-chimiques selon des procédures mises au point et normalisées par le Comité Européen de Coordination (CEC).

III.2.5 Spécifications militaires

Ces spécifications désignées par les sigles MIL-L (Military lubricant) définissent les huiles pour moteurs à essences et diesel. Elles tiennent compte des recommandations SAE, API, CCMC. Comme l'armée américaine, les armées européennes (française, britannique, allemande et belge) ont défini leurs propres lubrifiants pour moteurs 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

L'analyse des huiles en service

IV.1. L'analyse de l'huile en service

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. Elles peuvent être détectées par spectrométrie d'émission.

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 si tout simplement l'huile n'est pas en service depuis trop longtemps [4].

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 telles que les acides organiques par exemple [11].

IV.2. Contamination de l'huile en service

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

a. La pollution solide

Il y a lieu de distinguer, en matière de pollution solide, la pollution interne et la pollution externe. La pollution interne est présente dans le système dès sa construction. 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. La pollution générée par le système en fonctionnement (cycle de fonctionnement pouvant produire des points de pression, vibrations, températures, etc..) a une influence directe sur la pollution du fluide.

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

L'incidence des sources de pollution solide peut se résumer comme suit :

- Abrasion des surfaces des composants,
- Augmentation des fuites internes,
- Dégradation du fluide (présence de métaux catalyseurs de l'oxydation),
- Formation de nouveaux polluants, etc,

b. La pollution gazeuse [3]

L'air est l'une des formes de pollution les plus communes. Sa teneur en oxygène accélère les phénomènes d'oxydation de l'huile et de corrosion des composants. Cette oxydation peut se traduire par l'augmentation de la viscosité et la formation :

- de résines, produits oxygénés, solubles dans l'huile et pouvant conduire ultérieurement à la formation de vernis,
- de produits asphaltiques insolubles,
- de composés acides et d'hydropéroxydes qui sont susceptibles d'occasionner des corrosions.

L'oxydation de l'huile en cours de service est complexe en raison des conditions qui règnent dans le moteur, en particulier :

- La température élevée à laquelle sont portées les pièces proches de la chambre de combustion. Cette température varie entre 50 et 300°C. L'oxydation des huiles reste lente au

dessus 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,

- La pollution du lubrifiant par les gaz de soufflage et les résidus de combustion,
- l'action catalytique des métaux .Il s'agit notamment du cuivre des canalisations et raccords, du plomb des coussinets ou provenant de la combustion du plomb tétraéthyle $Pb(C_2H_5)_4$.

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 les additifs divers utilisés, il s'avère, dans ces conditions, que la durée de service de l'huile soit limitée, quelques heures tout au plus.

c. La pollution liquide

c.1.La pollution par l'eau

L'eau est un polluant très répandu que l'on trouve dans la plupart des systèmes.

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)

C.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 fatiguées [12,13]. 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 .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.

✚ La dilution du lubrifiant

Des quantités importantes de liquides étrangers et en particulier d'eau peuvent sérieusement dégrader les performances du lubrifiant. 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 ponctuelles. Le mouvement relatif des surfaces devient alors 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.

d. Pollution par les solvants chlorés [14]

En présence de faibles quantités d'eau même dissoute, ils causent une corrosion importante, ainsi qu'une érosion des surfaces des composants.

e. 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 usagés

V.1 Quelques chiffres [4]

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, par exemple, 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 2).

Tableau 2 : Collecte des huiles usagées en Europe occidentale

Pays	% d'huile usée collectée
Hollande	86
R.F.A	63
Italie	62
France	46
Grande Bretagne	35
Belgique	22

Ces disparités 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,
- règlementent 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 27000 tonnes environ. En 1972, elle passe à 46000 tonnes soit un accroissement de près de 7% par an. Dix ans plus tard, elle atteint le chiffre de 126000 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 3, ci-dessous, montre l'évolution des ventes de 1986 à 1999.

Tableau 3 : 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 re-raffinage d'huiles usagées d'une capacité de traitement de 16000tonnes/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 21/05/89 s'appuyant sur le code de l'environnement (loi83.03 du05/04/85) 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%européenne moyenne ; tableau 2). En terme de récupération, les résultats obtenus depuis le lancement de l'opération sont les suivants (tableau4, figure8).

Tableau 4 : Evolution de la collecte de1986 à 1999.

Année	1986	1987	1988	1980	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999
Quantité (m ³)	6644	133422	16747	17648	18285	16729	14732	14504	13289	11809	8961	6973	86924	9700

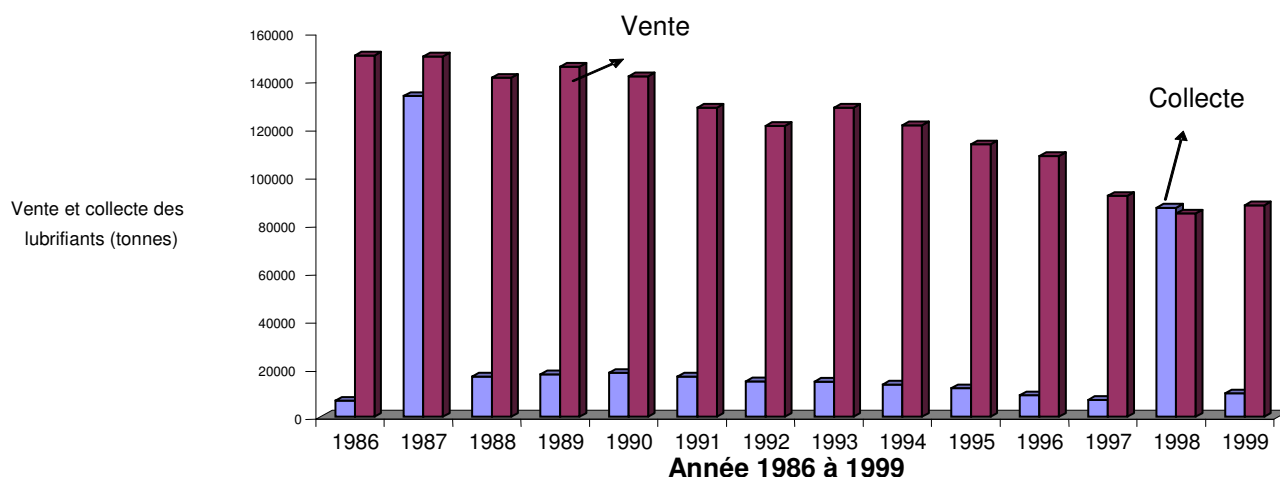


Figure 5 : Evolution de la collecte par rapport à la vente [4]

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 3) 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 est un produit possédant une valeur intrinsèque. De ce fait, il importe de la traiter comme elle le mérite, depuis l'utilisateur, en passant par le collecteur afin de lui donner une seconde utilisation.

Chapitre VI

La régénération des huiles usagées

VI.1. Introduction

Récupérer les huiles usagées est une nécessité pour protéger l'environnement et une obligation économique. Deux objectifs sont visés :

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

VI.2. Pourquoi les huiles usagées sont-elles dangereuses pour l'homme et l'environnement ?

D'une manière générale, les huiles usagées sont peu biodégradables. Elles ont une densité plus faible que l'eau. C'est pourquoi 1 litre d'huile usagée peut couvrir une surface de 1 000m² d'eau et réduire l'oxygénation de la faune et de la flore du milieu. Les conséquences d'un rejet direct de l'huile usagée dans le milieu naturel sont donc évidentes.

Par ailleurs, bien que son pouvoir calorifique puisse être estimé à environ 90 % du fuel lourd, et fasse donc de l'huile un combustible intéressant, l'impact lié à sa combustion dans de mauvaises conditions peut également être important.

La teneur en composés aromatiques peut entraîner, pour des températures de combustion trop faibles, la formation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP) dont le pouvoir cancérigène a été démontré.

La présence de chlore peut entraîner la formation de gaz chlorhydrique acide qui sera dégagé en totalité dans l'atmosphère s'il n'y a pas de neutralisation des fumées. Par ailleurs, le chlore est susceptible de former avec les composés aromatiques une multitude de composés parmi lesquels des PCB et des dioxines (surtout en présence de phénols).

La décomposition des phtalates à trop basse température conduit à la formation d'anhydride phtalique et d'HAP (éléments toxiques et mutagènes). [15]

VI.3 Pourquoi analyser l'huile en service ?

L'huile et le moteur forment un tout. La vitesse de dégradation d'un lubrifiant est influencée par les conditions de fonctionnement du moteur.

Par des analyses régulières de l'huile lubrifiante, il est possible d'avoir des informations sur son état mais aussi sur l'état du moteur et de ses principaux auxiliaires.

Pendant son utilisation l'huile se charge en impuretés. Nous pouvons citer :

- L'eau sous forme libre ou liée,
- Les produits d'oxydation,
- Les particules charbonneuses provenant d'une combustion incomplète d'une partie de l'huile.

De ce fait, le lubrifiant en service se fatigue et à partir d'un certain moment ne peut plus assurer convenablement les nombreux rôles qui lui sont assignés.

Fort heureusement un lubrifiant ne perd jamais brutalement ses pouvoirs de lubrification, la perte des propriétés apportées par les additifs ainsi que la pollution de l'huile sont des phénomènes lents.

VI.4. Valorisation des huiles usagées [16]

Les huiles usagées peuvent être valorisées par :

- ❖ **Régénération** et ce, par distillation sous vide et traitement de finition à l'argile.
La régénération permet d'obtenir de l'huile de base, à laquelle des additifs sont ajoutés pour obtenir de nouvelles huiles. Cette méthode est surtout utilisée pour les huiles claires.
- ❖ **Incinération** avec valorisation énergétique sous forme de récupération d'électricité ou de chaleur, ou en tant que combustible de substitution dans les cimenteries. Cette méthode est surtout utilisée pour les huiles noires.
- ❖ **Evapo-incinération**, avec récupération d'énergie sous forme d'électricité ou de chaleur. Cette méthode est utilisée pour les huiles solubles. Elle consiste à évaporer l'eau, puis à incinérer les résidus d'huiles.

VI.4.1. Le brûlage simple [17]

Trop souvent effectué dans de simples appareils de chauffage, ce type de brûlage est à la fois dangereux (risque d'explosion) et nocif (rejet dans l'atmosphère de quantités importantes de substances nocives).

VI.4.2. Le brûlage des huiles usagées en mélange avec du fuel lourd

Parfaitement conscients du caractère dangereux et nocif du brûlage pur et simple des huiles usagées, d'aucuns ont pensé les intégrer à très faible dose dans le fuel lourd. Certes, ce mélange effectué selon un dosage «homéopathique» permet au fuel lourd plus l'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 des métaux.

VI.4.3. Brûlage des huiles usagées sans pollution de l'air

La seule solution permettant de brûler les huiles usagées sans polluer l'atmosphère consiste à la prétraiter. Ce prétraitement doit être poussé et ce, avant d'utiliser l'huile usagée comme combustible. Ceci revient en fait à un véritable traitement de régénération. Il faut, en effet :

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

VI.5. Les procédés de régénération**VI.5.1. La collecte**

Il est important de souligner que la collecte constitue la première étape du processus de régénération choisi. La sélection en amont favorise le recyclage. Meilleure sera cette sélection, meilleure sera la qualité du produit recyclé. Une collecte sélective des huiles usagées favorise la régénération parce que deux propriétés fondamentales sont, normalement, sauvegardées ; il s'agit du point de congélation et de l'indice de viscosité. L'avantage qui résulte de cette constatation est que les traitements sont alors applicables de manière quasi universelle [18,19].

VI.5.2. La régénération

Les huiles usagées ont généralement des propriétés très proches les unes des autres. Les propriétés de point de congélation et d'indice de viscosité étant alors 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 carbure métallique 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 :

a. 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%), les solvants, le glycol et certains dérivés d'additifs.

b. Deuxième étape

Cette étape consiste en général à faire une purification de l'huile par précipitation des matières en suspension. Les traitements de purification physique les plus connus sont les suivants :

b.1. 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 l'huile régénérée en huile légère, moyenne, visqueuse en fond de colonne. La distillation sous vide poussé est devenue un moyen d'extraction maximale d'huile purifiée et ce, afin de minimiser la perte en huile visqueuse

b.2. La 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%. Il est relativement coûteux mais performant et est particulièrement adapté aux fractions résiduelles venant de la distillation sous vide pour la récupération de l'huile visqueuse .

b.3. L'ultrafiltration

La technique de filtration tangentielle mise en œuvre en ultrafiltration est efficace mais coûteuse et d'application assez délicate. Coûteuse en énergie parce qu'elle nécessite une circulation

élevée du milieu à filtrer (5 à 10 m/s sous 10 bars sur membranes minérales). Un prétraitement spécifique de l'huile est nécessaire pour ne pas colmater rapidement les membranes.

b.4. La floculation

Un certain nombre de procédés peu répandus font appel à des agents déstabilisants généralement en phase aqueuse et nécessitent 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.

c. 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, 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.

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 plus 3% de terre environ.
- Soit une quantité massive de terre, soit une hydrogénation catalytique un peu plus sévère que dans le cas précédent.

VI.5.2.1 Quelques procédés de régénération [4,20]

a. Le procédé MEINKEN à l'acide et à la terre

Le schéma mis en évidence par la figure 6 se rapporte au traitement acide- terre. Les régénérateurs font subir à l'huile un traitement thermique approprié. Celui-ci consiste à porter l'huile à une température de l'ordre de 160 à 180°C sous pression atmosphérique. Avant contact avec l'acide sulfurique, l'huile déshydratée est refroidie jusqu'à 30°C. Après décantation (près de 24 heures), elle est ensuite mélangée à la terre avant d'être injectée dans un réacteur haute température ($T=270^{\circ}\text{C}$). Avec ce contact les fines gouttelettes d'acide en suspension, les acides sulfoniques, les produits oxydés et soufrés sont adsorbés sur la terre. L'huile légère et le gas-oil sont récupérés en tête de colonne tandis que l'huile en fond de ballon est refroidie à 120°C avant filtration.

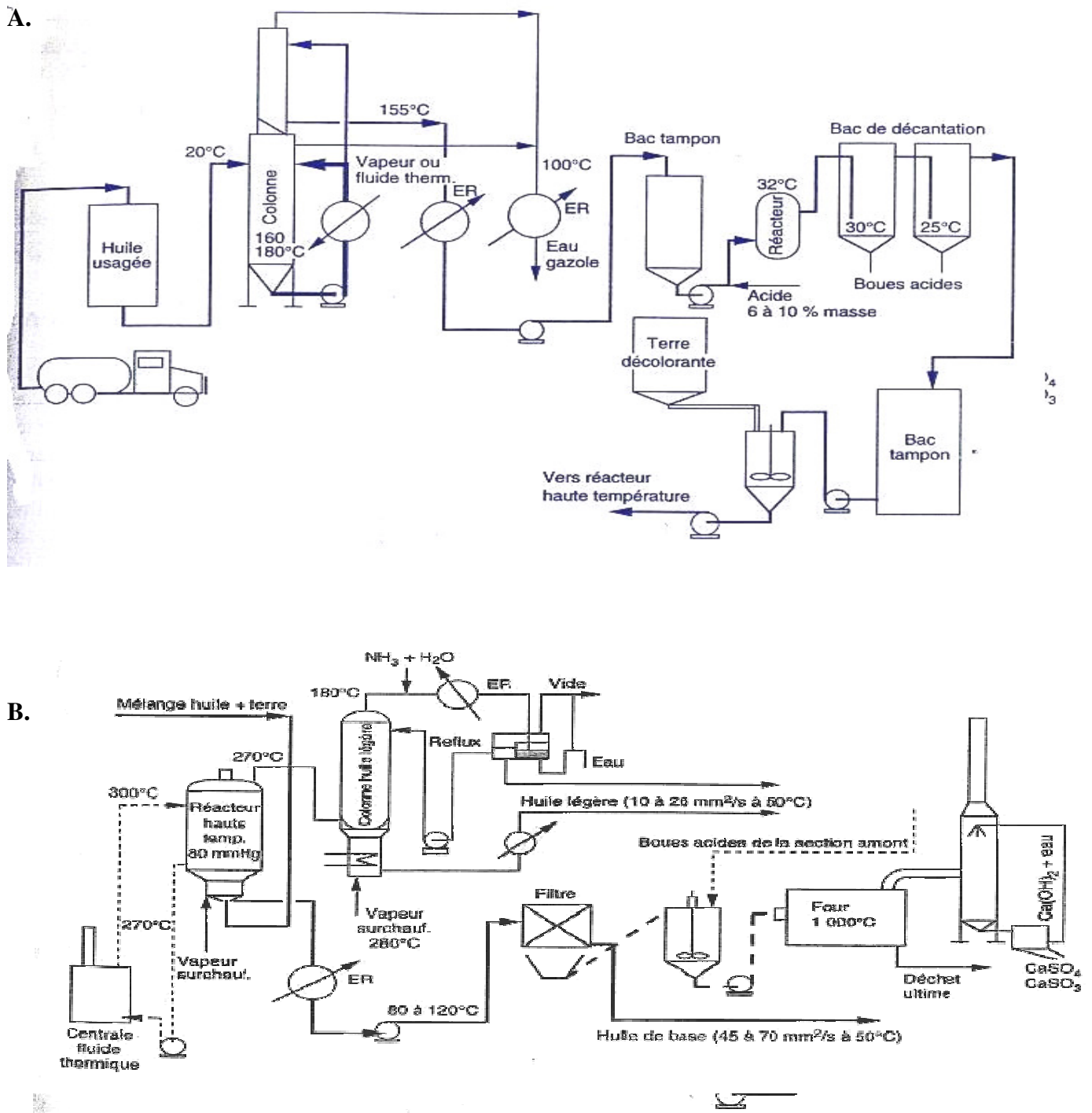


Figure 6: Le procédé MEINKEN. A. Section déshydratation et action de l'acide sulfurique. B. Section contact terre haute température [8].

b. Le procédé REVIVOIL (procédé développé conjointement par L'IFP et Viscolub SPA)

Ce procédé (figure 7) intègre deux savoir faire :

- Celui de viscolub pour la partie distillation sous vide utilisée comme étape d'élimination de «L'asphalte» et appelé TDA(Thermal DeAsphalting).
- Celui de L'IFP pour le raffinage catalytique et sa connaissance des huiles en général.

Le TDA consiste à distiller sous vide poussé (15 Torr absolus) l'huile déshydratée et décantée dans une colonne à garnissage de bonne efficacité. L'obligation de suppression de l'utilisation de l'acide sulfurique a conduit le régénérateur à traiter l'huile sur terre décolorante (7 à 8% environ) uniquement. L'efficacité de la décoloration est augmentée par l'augmentation de la température de contact terre- huile soit $T= 275^{\circ}\text{C}$. Le mélange est ensuite refroidi avant d'entrer dans les filtres-presses .Actuellement, Viscolube investit dans un traitement catalytique en remplacement de l'utilisation de la terre décolorante.

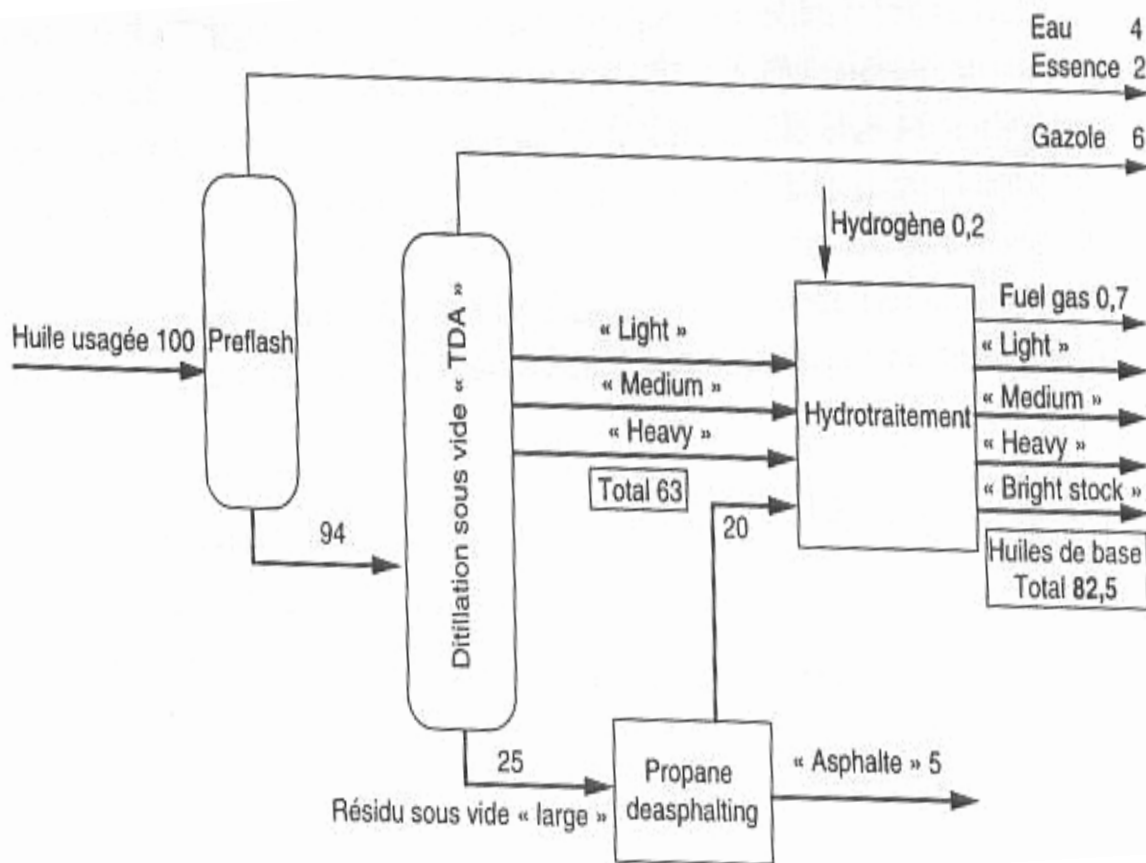


Figure7 : Schéma général optimisé du procédé REVIVOIL[8]

c. Le procédé Zimmark Inc[21]

Zimmark Inc. a élaboré une technologie qui permet de régénérer l'huile lubrifiante usagée sur place, au point de production. Le procédé utilise la précipitation pour éliminer les contaminants qui s'accumulent dans l'huile lubrifiante diesel après un usage prolongé. La compagnie Canadien National, pour laquelle Zimmark exploite six installations, réalise des économies d'environ 0,50 \$CAN/litre ou 500 000 \$CAN annuellement pour un million de litres d'huile récupérée. Comparativement à l'huile de première distillation, les économies totales d'énergie sont d'environ 12,6 MJ par litre d'huile récupérée. Zimmark exploite 11 installations de régénération au Canada, ce qui lui permet de récupérer plus de 1,2 millions de litres d'huile par année. La compagnie compte également d'autres installations aux Etats-Unis, au Mexique et en Asie.



Figure8 : Conteneurs-citernes d'huile lubrifiante sur le site de récupération.

Faits saillants

- économies d'énergie de 12,6 MJ par litre d'huile récupérée
- économies de 0,50 \$CAN par litre d'huile récupérée
- Aucun danger de déversements d'huile

➤ L'objectif du projet

Chaque année, les Canadiens utilisent 900 millions de litres d'huile lubrifiante, dont la moitié environ est consommée lors de la première utilisation. Puisque l'huile n'est pas entièrement usée (elle ne fait que s'encrasser avec l'usage), le reste, environ 42 %, pourrait théoriquement être récupéré. On ne recycle en fait que 22 % de cette quantité. Le reste, soit environ 380 millions de litres par année, est brûlé, pulvérisé sur des routes en gravier, acheminé dans des sites d'enfouissement ou éliminé illégalement dans les égouts. Une compagnie canadienne, la Zimmark Inc., a élaboré une technologie qui permet de régénérer l'huile usagée pour produire une huile recyclée de qualité supérieure et de réduire le temps du traitement par lots.

➤ Le principe

Bien qu'on connaisse depuis de nombreuses années la technologie permettant d'éliminer les impuretés qui s'accumulent dans l'huile lubrifiante, on l'utilise peu en raison des coûts élevés de récupération et de raffinage de l'huile.

La technologie élaborée par Zimmark Inc. utilise la précipitation pour éliminer les contaminants qui s'accumulent dans l'huile lubrifiante après un usage prolongé ; cette technologie repose sur l'emploi d'un coagulant chimique, la chaleur et le temps. On applique cette technologie à l'huile de carter des moteurs diesels de locomotives. Les systèmes en place permettent actuellement de retourner annuellement aux lignes canadiennes de chemin de fer 1,2 million de litres d'huile dont la qualité répond aux spécifications techniques rigoureuses des clients. La figure 9 présente un schéma du procédé de recyclage de l'huile.

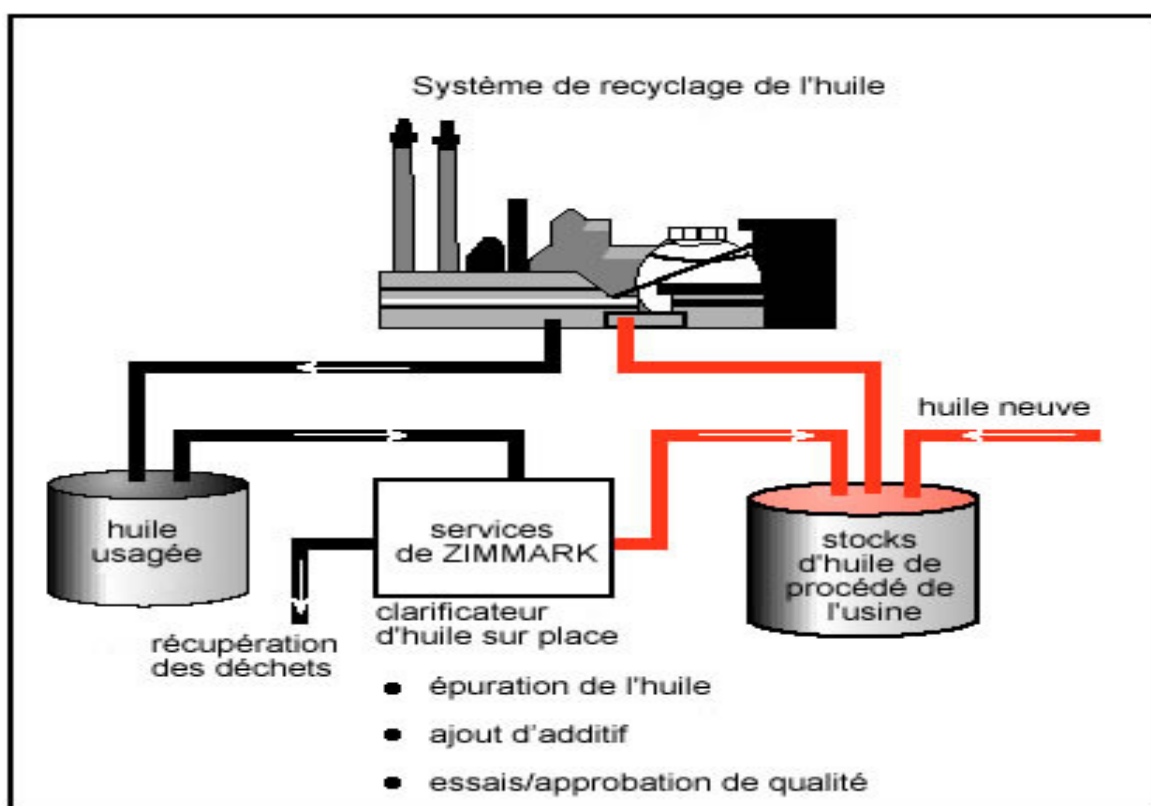


Figure9 : Schéma du procédé de recyclage de l'huile lubrifiante.

➤ La situation :

Les premiers efforts visaient à améliorer la performance du produit chimique de coagulation. Afin de réduire le temps de traitement, Zimmark a décidé de chauffer l'huile. La viscosité étant ainsi réduite, les solides se déposent plus rapidement. Pour réaliser ce procédé à plus grande échelle, la compagnie a élaboré un récipient spécial qui permet de chauffer l'huile uniformément, ce qui empêche la formation de courants thermiques qui dispersent les sédiments. Les résultats ont été concluants. La performance du produit chimique de coagulation a été grandement améliorée, réduisant de moitié la durée de précipitation, la faisant passer de 15 jours à 8. De plus, l'huile régénérée répond aux exigences techniques élevées établies par les compagnies ferroviaires du Canada. Le procédé atteint un taux de récupération de 90 %. La compagnie a aussi trouvé un

avantage inattendu, car contrairement aux procédés habituels de régénération, celui-ci n'élimine que de très petites quantités des coûteux additifs pour huile. La figure 10 montre des échantillons d'huile usagée, avant et après traitement.



Figure 10: Échantillons d'huile lubrifiante usagée, avant et après traitement.

Le procédé élaboré par Zimmark consomme 1,8 MJ (0,05 kWh) d'énergie par litre d'huile récupérée. La production classique d'huile de première distillation et d'huile régénérée consomme 14,4 MJ (4 kWh) d'énergie par litre de produit, soit presque 8 fois plus. Les taux de régénération actuels (1,2 millions de litres par année) représentent donc des économies annuelles d'énergie de 31 TJ (8,6 GWh ou 5 080 barils équivalent pétrole (bep)).

Les économies d'énergie réalisées grâce au procédé ne représentent toutefois qu'une partie des avantages. On doit également y ajouter la quantité d'huile de première distillation qui est remplacée par l'huile régénérée (45,8 TJ, 12,7 GWh, ou 7 500 bep). Par conséquent, les économies totales d'énergie réalisées grâce au système de Zimmark sont d'environ 77 TJ (21,3 GWh ou 12 580 bep) par année.

Ce système mis au point par Zimmark permet aux compagnies ferroviaires de recycler 1,2 millions de litres d'huile lubrifiante chaque année. La compagnie prévoit de doubler ce chiffre dans un avenir proche, à mesure que de nouvelles installations seront aménagées et mises en service sur les sites des compagnies ferroviaires et des utilisateurs industriels d'huile. Le recyclage de l'huile permet d'éliminer les répercussions dangereuses associées à l'élimination; de plus, chaque litre d'huile recyclée remplace un litre d'huile de première distillation, qui peut donc rester dans le sol. Le fait que le système puisse être installé sur place (figure 9) élimine le danger de déversements lors de la collecte et du transport de l'huile usagée vers une installation centrale.

Le procédé a aussi du succès dans d'autres domaines. L'eau recyclée peut être utilisée pour nettoyer les pièces usagées dans les centres de réparation et de réusinage. Les premiers essais montrent que le procédé réduit grandement la quantité d'eau éliminée. De plus, l'eau recyclée ne nécessite que très peu de détergent.

Chapitre VII

**Contribution à la connaissance
de l'huile usagée
moteur SAE 20W50 et Régénération**

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Préambule

En entreprenant ce travail, nous avons voulu contribuer en premier lieu à la connaissance de l'huile lubrifiante moteur SAE 20W50 à l'état neuf et à l'état usagé, et ce ,en évaluant notamment leurs propriétés physico-chimiques, leurs teneurs aux hautes températures et leurs compositions chimiques.

Ensuite,dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de ce déchet qu'est l'huile usagée, nous nous sommes intéressés aux aspects technologiques du procédé de régénération en l'occurrence, le procédé par percolation à travers des lits fixes de bentonite activée thermiquement. Cette argile a ,quant à elle, été analysée par un certain nombre de techniques plus ou moins fines et ce,pour la situer parmi tous les minéraux argileux existant..

Des essais de percolation à l'échelle laboratoire ont été effectués sur des colonnes de divers diamètres. Ces percolations,à travers des lits fixes de bentonite,d'huile usagée ont donné plusieurs volumes de lit d'une huile conforme aux spécifications de couleur et d'acidité pour les bases lubrifiantes. Un taux de récupération très appréciable par rapport à l'huile usagée déshydratée a été obtenu .On a aussi tenté de procéder à la régénération complète du lit par circulation d'hexane. Le but ultime de cette recherche portant globalement sur la récupération de ces déchets que sont les huiles usagées à haute valeur intrinsèque est en premier lieu la conception d'un semi-pilote de purification qui consiste en une colonne à double paroi de 170cm.Cette colonne devra supporter une vingtaine de plateaux de 50cm de diamètre à même de contenir la bentonite activée sous $T=220^{\circ}\text{C}$. Cette conception est terminée, la phase de réalisation est en cours.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

VII.1 Introduction

L'huile contient un certain nombre d'informations sur l'enveloppe dans laquelle elle circule. Son analyse s'impose et comprend l'ensemble des données faisant référence à ses propriétés physico-chimiques et à son utilisation [4].

VII.2 Nature et origine des échantillons

Les échantillons d'huile proviennent de vidanges effectuées sur un moteur type Laguna 2.2, Année 1997.

Le véhicule assure un service quotidien dans Alger et sa banlieue ce qui impose au moteur et au lubrifiant des conditions d'utilisation très sévères ; fonctionnements au ralenti, accélérations fréquentes ...etc.

Le vidange n'a pas été réalisée à froid et ce, pour ne pas fausser les données concernant les concentrations métalliques, la teneur en suie ...etc. .

Nous avons capté les échantillons huileux sur moteur chaud après un certain temps de fonctionnement. Les vidanges ont été faites après avoir laissé s'écouler $\pm 1/3$ de la quantité d'huile du Carter. Les flacons ayant recueilli l'huile usagée étaient au préalable propres et secs.

L'huile usagée en notre possession a été analysée selon les normes déjà citées en tableau 1.

VII.3 Caractérisation physico-chimique de l'huile moteur SAE 20W50

Pour mieux juger de l'ampleur de la détérioration de l'huile en service, nous avons au préalable procédé à l'établissement de la fiche signalétique de l'huile lubrifiante neuve SAE20W50.

Les normes utilisées pour la caractérisation de tous les échantillons huileux en notre possession sont relatives aux classifications de service développées par l'organisme Américain ASTM (Américain Society Testing and Materials).

VII.3.1 L'huile neuve SAE 20W50

a- Caractéristiques physico-chimiques principales

Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve, déterminées selon les normes ASTM, sont regroupées dans le tableau 5, ci-après.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve SAE20W50

Caractéristiques	Huile Neuve SAE 20W50	Normes ASTM
Densité d_4^{20}	0.8639	D1298
Viscosité à 40 °C (Cst)	153,84	D445
Viscosité 100°C(Cst)	17.04	D445
Indice de viscosité (IV)	114	D2270
T.A.N (mg KOH/g) (Total acid Number)	2.60	D664
T.B.N (mg KOH/g) (Total Base Number)	5.70	D2896
Point d'Aniline (°C)	110	D64
Point d'Eclair Cleveland (V.O) (°C)	240	D92
Teneur en eau (%V)	0,00	D1744
Résidu corrasion (%P)	0,00	D189
Point d'écoulement (°C)	- 22	D97
Couleur	3	D1800
Indice de réfraction η^d_{20}	1.485	D1218

b. Détermination de la teneur en métaux

L'huile lubrifiante a, entre autres, pour rôle l'élimination des particules minérales produites par usure de deux parties métalliques en frottement. Pour une huile neuve, nous devrions trouver uniquement les métaux dits d'additivation.

La détermination des métaux en traces dans le lubrifiant s'est faite à l'aide d'une torche à plasma ICP.

Compte tenu de la viscosité de l'échantillon huileux, une dilution préalable de l'huile dans l'essence a été nécessaire. Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 6.

Tableau 6 : Teneur en métaux en trace dans l'huile moteur neuve (ppm)

Métaux	Zn	P	Ca	Fe	Cr	Ba	Al	Cu	Pb	Mg
Huile neuve	750	480	1510	0	0	0	0	0	0	3

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Nous remarquons que les métaux et métalloïdes présents dans l'huile neuve sont ceux qui entrent dans la composition de ces produits chimiques appelés additifs que l'on ajoute aux huiles de base. Ces adjuvants représentent entre 10 à 20% du lubrifiant. Il s'agit notamment

- Des dialkyldithiophosphates de zinc (D T P Zn : additifs anti-oxydants).
- Des sulfonates de calcium et de magnésium (additifs anti-rouille, additifs dispersant et détergents).
- De phosphore, ce dernier entrant dans la composition des additifs anti-usure.

c. Evolution de la viscosité de l'huile neuve avec la température

La viscosité est liée à la cohérence du film lubrifiant. A viscosité faible, on peut avoir rupture de ce film. Il y aura alors création de points chauds pouvant provoquer une usure des organes moteurs.

Il est nécessaire de ne pas descendre en dessous d'une certaine valeur sous peine d'obtenir une rupture du film lubrifiant. A 100°C, cette valeur ne doit pas descendre en dessous de 16.3 Cst [22].

De ce fait, il est alors intéressant d'étudier la variation de la viscosité de l'huile en fonction de la température (Tableau7, figure11)

Tableau 7 : Evolution de la viscosité de l'huile neuve avec la température

Température (°C)	20	40	60	80	100	180	270
Viscosité (Cst)	296.30	153.84	86.50	49.50	17.04	6.50	3.20

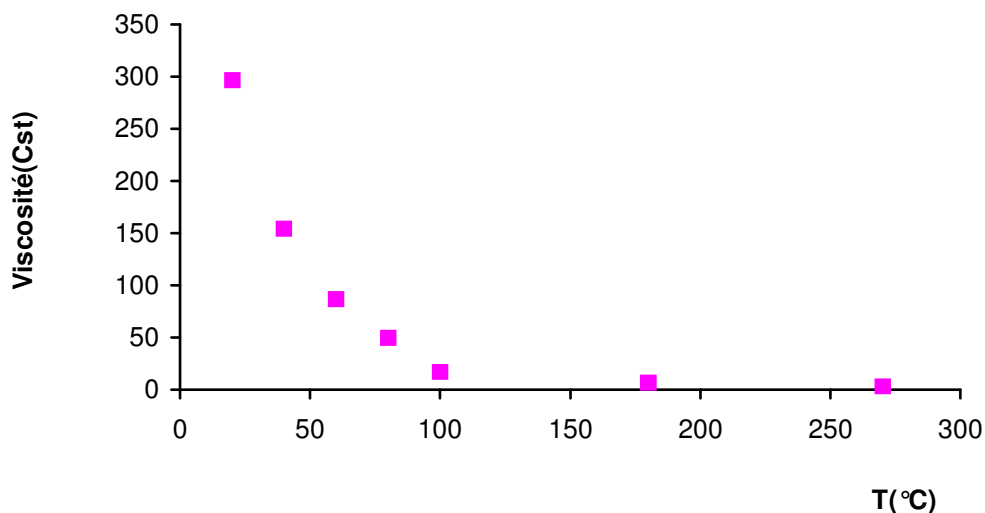


Figure11 : Evolution de la viscosité de l'huile neuve avec la température

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

D'après l'allure de la courbe N°11, nous remarquons que la viscosité de l'huile neuve diminue avec l'augmentation de la température, comme c'est le cas en général pour les liquides.

d. Détermination de la tendance chimique de l'huile neuve par calcul

La composition globale de l'huile neuve en chacune des familles d'hydrocarbures a été déterminée par la méthode empirique de Riazi-Daubert(VG).

En général, les fractions pétrolières, même étroites, sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures et de leurs dérivés hétéro-atomiques. Il est alors bien souvent difficile de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière.

d.1 La méthode RIAZI-DAUBERT(Méthode VG)

Pour les fractions visqueuses, nous avons :

$$\begin{aligned} X_P &= 257.37 + 101.33R_i - 357.3VGC \\ X_N &= 246.4 - 367.01R_i + 196.312VGC \\ X_A &= 100 - [X_P(\%) + X_N(\%)] \end{aligned}$$

Avec : R_i : refractivity intercept défini par la relation suivante : $R_i = \eta_d^{20} - d_4^{20}/2$

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 :

$$VGC = \frac{10 S - 1.0752 \log(V_1 - 38)}{10 - \log(V_1 - 38)}$$

Où

$$VGC = \frac{S - 0.24 - 0.022 \log(V_2 - 35.5)}{0.755}$$

V_1, V_2 ; les viscosités en SSU (Seybolt Universal Viscosity) respectivement à 100 et 210°F

Tableau 8 : Tendance chimique de l'huile neuve selon la méthode VG

Famille	% X_P	% X_A	% X_N
Huile neuve	67.21	23.98	8.81

A la lecture de ce tableau, il s'avère que l'huile Neuve a une tendance paraffinique marquée. Il ne faut pas oublier que cette méthode, comme les autres méthodes empiriques, ne peut donner qu'une indication globale. Ces méthodes 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.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

VII.3.2 L'huile moteur usagée SAE 20W50

a. Caractérisation

a.1 Caractéristiques physico-chimiques

Il s'agit d'évaluer et de comparer le comportement d'une huile pour moteur à essence en fonction de l'espacement de la vidange.

L'analyse d'une huile lubrifiante, en cours de service, permet de s'assurer :

- du fonctionnement du moteur dans des conditions normales ,
- de la probabilité d'une défaillance éventuelle de certains organes du moteur , de la bonne adaptation de l'huile choisie,
- de la nécessité et de la fréquence des différents moyens d'entretien systématique,
- de la validité du choix de l'intervalle de vidange fixé, eu égard aux exigences de service du moteur.

L'huile moteur usagée provient d'une vidange effectuée à 1000km. Cette vidange n'a pas été réalisée à froid et ce, pour ne pas fausser les données concernant les concentrations métalliques, la teneur en suie ...etc. .

Nous avons capté les échantillons huileux sur moteur chaud après un certain temps de fonctionnement. Les vidanges ont été faites après avoir laissé s'écouler $\pm 1/3$ de la quantité d'huile du Carter. Les flacons ayant recueilli l'huile usagée étaient au préalable propres et secs.

L'huile usagée en notre possession a été analysée selon les normes déjà citées en tableau 5.

Tableau 9 : Evolution des caractéristiques physico-chimiques de l'huile en service avec l'espacement de vidange

Analyses	Huile Neuve SAE 20 W50	Huile usagée SAE 20W50 (1000 KM)
Densité d_4^{20}	0.8639	0.8840
Viscosité à 40 °C (Cst)	153.84	92.50
Viscosité à 100 °C (Cst)	17.4	11.90
Indice de Viscosité IV	113..9	115..4
TAN (mg KOH/g) (Total acid Number)	2.60	2.20
T.B.N (Mg KOH/g) (Total Base Number)	5.70	4.32
Point d'aniline (°C)	110	97
Point d'éclair Cleveland (V.O) (°C)	240	225
Teneur en eau (%v)	0.00	0.23
Résidu Conradson (%P)	0.00	2.00
Point d'écoulement (°C)	-22	-21
Couleur	3	8
Indice de réfraction η_d^{20}	1.480	1.482

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Nous remarquons, sur la base des valeurs consignées dans le tableau 9.

- que la viscosité a diminué. Cette diminution, nous pouvons peut être l'expliquer par la dilution de l'huile par le carburant, une petite quantité de celui-ci peut avoir un effet sensible sur la chute de la viscosité [4], cette diminution pouvant aussi être due à un début de dégradation des additifs d'indice de viscosité utilisés à teneur élevée.
- Le carbone conradson augmente (Il passe de la valeur zéro à 2) du fait de la présence dans l'huile usagée de résidus métalliques d'usure. Le carbone conradson est une caractéristique qui peut dénoter d'un mauvais fonctionnement du moteur, ce dernier pouvant ne pas être toujours perceptible au conducteur . Au dessus de 3% en carbone conradson, l'huile ne peut plus remplir son rôle et doit être vidangée.
- La teneur en eau de l'huile a augmenté : la présence d'eau dans l'huile est indésirable, car même en faible quantité, elle peut causer de graves dégâts dans un lubrifiant moteur. En effet, cette eau peut influencer la viscosité du lubrifiant en formant une émulsion. Elle peut aussi réagir avec certains additifs contenus dans l'huile notamment ceux apportant la réserve d'alcalinité et ce, en les déstabilisant et en les rendant plus ou moins insolubles. La limite admise est de 0.2% (à 1000km, elle est déjà de 0.23%).
- Le T.A.N et le T.B.N : L'huile neuve possède une acidité évaluée à 2.60mg KOH/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. Cette acidité, à 1000km, est de 2.20mg KOH/g. Cette diminution peut être attribuée à la dégradation des additifs acides.

Le T.B.N diminue car cette réserve d'alcalinité est sûrement dépensée à la neutralisation de la propre acidité de l'huile et de tous les gaz sulfureux formés qui combinés à la vapeur d'eau produite au moment de la combustion peuvent conduire à l'acide sulfurique.

Nous pouvons dire alors qu'il y'a un certain équilibre entre le T.A.N et le T.B.N.

- La couleur : En cours de service, la couleur de l'huile passe d'un jaune-or au noir. Le changement de couleur est signe d'une présence importante de matières charbonneuses.

a.2 Variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température

La variation de la viscosité de l'huile usagée avec le changement de la température est mise en évidence par le tableau N°10 et la figure N°12 suivants :

Tableau 10 : Variation de la viscosité avec la température

Température (°C)	20	40	60	80	100	180	270
Vis. (Cst) Huile neuve	296.3	153.84	86.5	49.5	17.04	6.5	3.20
Vis. (Cst) Huile usagée	210.07	92.5	55.08	25.48	11.902	3.64	2.85

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

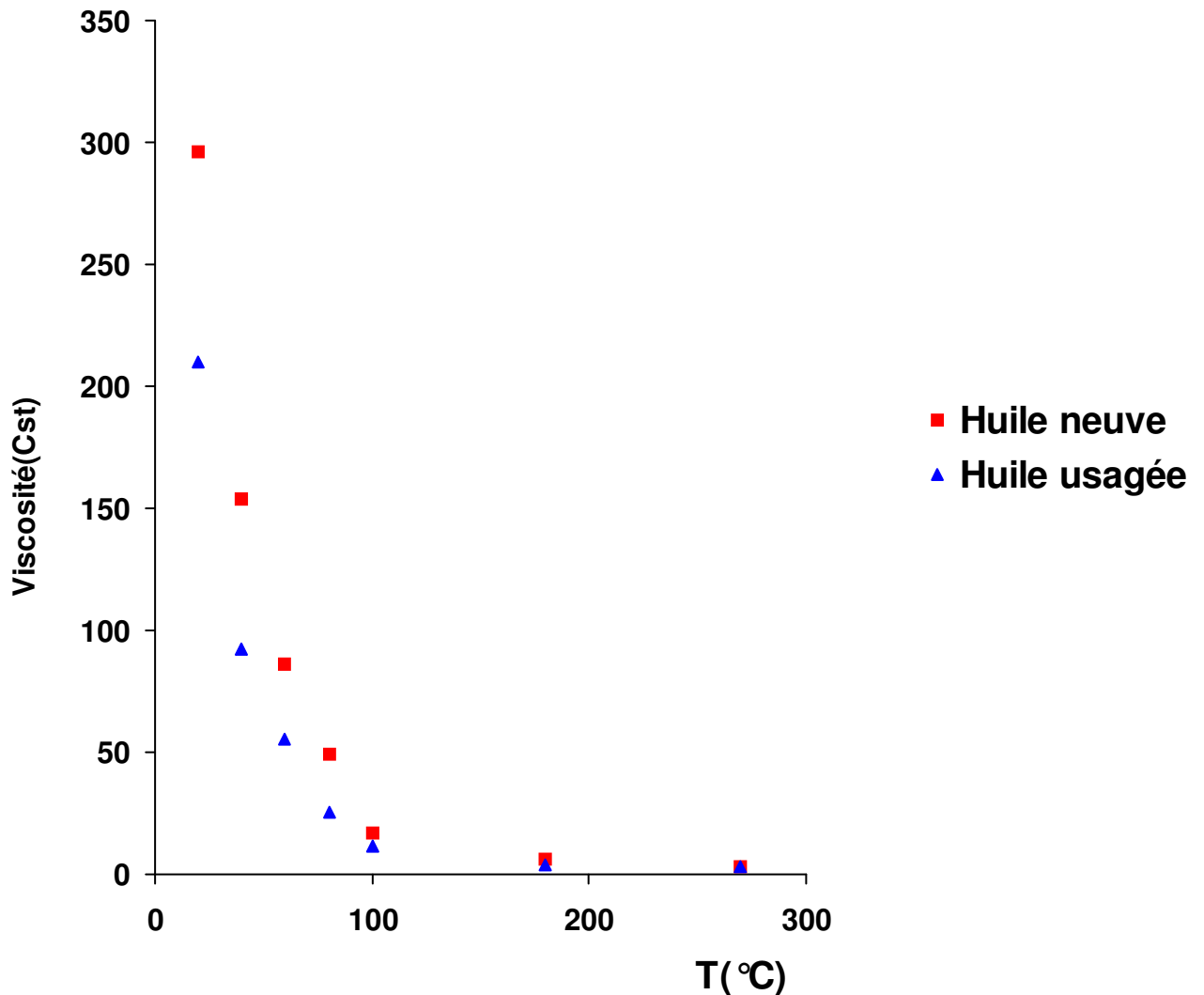


Figure 12 : Evolution de la viscosité de l'huile neuve et de l'huile usagée en fonction de la température

D'après la figure N°12, l'huile usagée accuse une diminution de la viscosité plus importante que celle de l'huile neuve. Avec l'augmentation de la température l'écart entre les valeurs des viscosités des huiles à l'état neuf et à l'état usagé est moins prononcé. Au delà de $T=100^{\circ}\text{C}$, les huiles ont presque des viscosités voisines mais seule l'huile neuve assure convenablement la lubrification du moteur. Nous pouvons donc déduire que la viscosité à elle seule, à une certaine température, ne permet pas de juger de la cohérence du film lubrifiant. C'est, en fait, l'apport de toutes les propriétés du lubrifiant qui entraîne un meilleur comportement global de l'huile.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

a.3 Caractérisation par calcul des produits hydrocarbonés et autres contenus dans l'huile usagée

a.3.1 La méthode Riazi-Daubert

Tableau 11 : Tendances chimique de l'huile usagée selon la méthode VG :

Famille	%X _P	%X _A	%X _N
Huile usagée	68.34	26.47	5.20

Comme pour l'huile neuve, l'huile usagée présente une tendance paraffinique marquée.

a.4 Détermination de la teneur en métaux en traces dans l'huile usagée

Pour affiner cette caractérisation, nous avons aussi procédé à la détermination de la teneur en métaux en traces (métaux d'additivation et d'usure) dans l'huile usagée.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Teneur en métaux en traces (ppm)

Métaux	Zn	P	Ca	Fe	Cr	Ba	Al	Cu	Pb	Mg
Huile neuve	750	480	1510	0	0	0	0	0	0	3
Huile usagée	800	500	1540	18.5	3	3.5	4	4	500	/

La comparaison entre l'analyse faite sur l'huile neuve et celle effectuée sur l'huile à une certaine période de son séjour dans le 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 palier plus facilement et d'éviter ainsi une catastrophe mécanique.

- l'augmentation du fer est due ,le plus souvent ,à une usure des cylindres et des segments,
- l'augmentation de la teneur en plomb et en cuivre est indicative d'une usure excessive de coussinets à base de l'un ou de plusieurs de ces éléments. La présence de plomb dans l'huile usagée peut être aussi expliquée par une dilution du lubrifiant par le carburant,
- la présence d'aluminium peut être la conséquence d'un grippage des pistons.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

VII.4 Régénération de l'huile lubrifiante usagée SAE20W50

a. Introduction

Compte tenu de tous les résultats obtenus à ce jour, par d'autres chercheurs au niveau du département génie chimique [4,24,25,26,27] sur la technique de régénération par le procédé Acide-Terre, sur son rendement médiocre (44%) en huile de base et surtout sur le degré de pollution induite, nous nous sommes penchés sur la mise au point d'une technique de régénération peu ou non polluante pouvant remplacer le traitement à l'acide sulfurique et à la terre, à savoir la percolation. La terre utilisée est une bentonite algérienne. Avant d'aborder le procédé de recyclage choisi, il est intéressant de se pencher un peu plus sur cet adsorbant qu'est l'argile bentonitique.

b. Les argiles Montmorillonitiques

b.1. Généralités sur la Bentonite

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication de matériaux de construction, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore pour le raffinage d'huile alimentaire, l'industrie de la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopiques, les argiles, et tout particulièrement les smectites, jouent aussi un rôle important dans le stockage des déchets. À cet égard, les argiles gonflantes de la famille des smectites ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets. Au contact des eaux souterraines, la barrière argileuse va se saturer progressivement. Ses propriétés, tant mécaniques qu'hydrauliques et physico-chimiques vont évoluer au cours de cette phase de saturation. Par leur fort potentiel de gonflement, leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de "piège" face aux pollutions métalliques, les bentonites sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets [25].

b.2 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.

b.3 Structure de la Montmorillonite

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches (Figure 13).

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique [26].

Ces éléments s'organisent planéairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle

**Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50
et Régénération**

espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent) la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

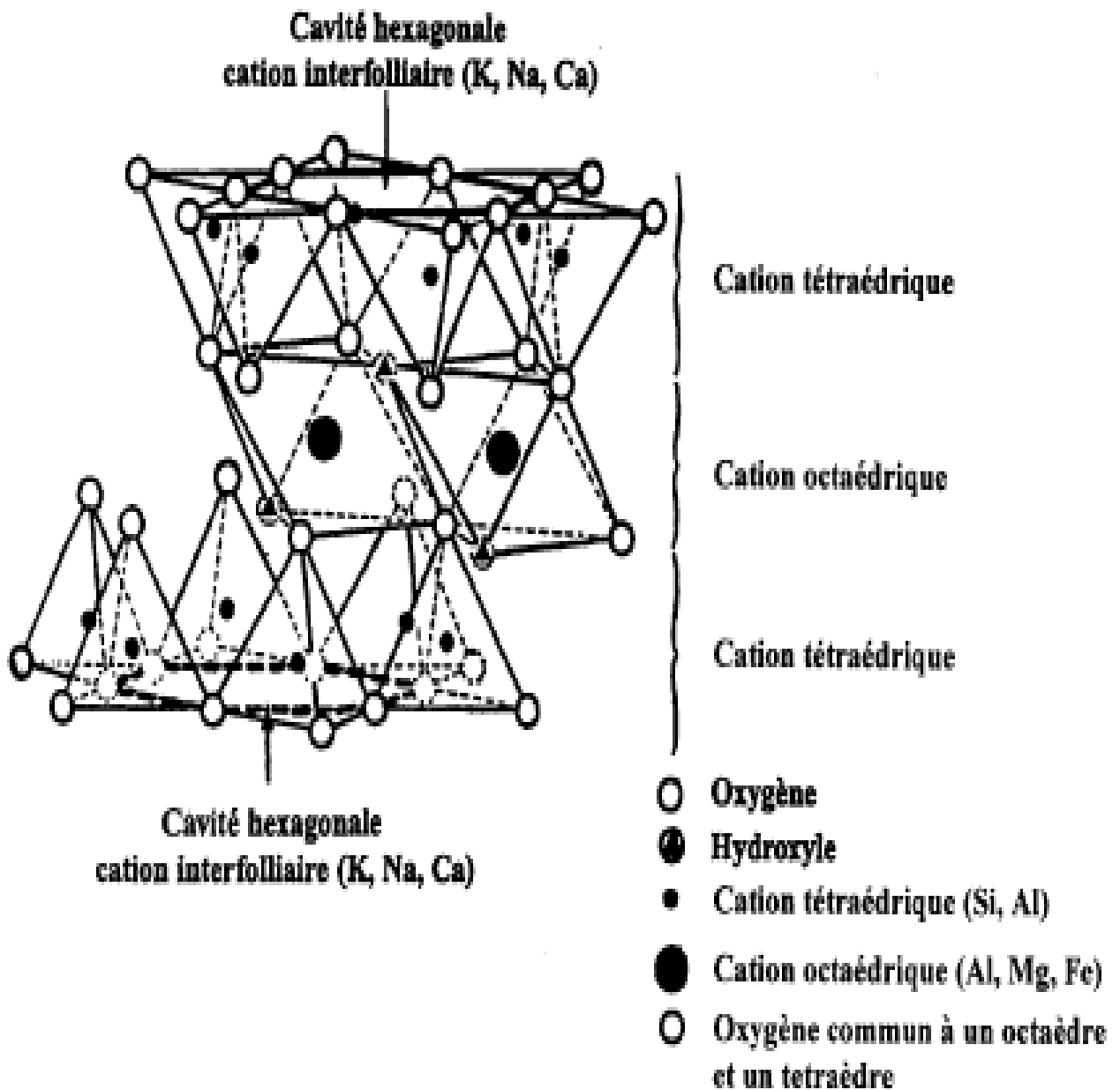


Figure 13 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

b.4 Applications de la bentonite

Cette argile est commercialisée sous différentes formes et sous différentes dénominations (Terréanche, Natte de Bentomat...). Son emploi vient remplacer l'argile traditionnelle (compactage fastidieux...) sur un terrain calcaire poreux par exemple. L'intérêt de l'utilisation de 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.[27]
- Une capacité de fixation de cations comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturels.

Les applications des argiles à base de 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

b.5 Nature et origine de l'échantillon d'argile étudié

Nous avons travaillé avec un échantillon d'argile provenant de la région ouest de l'Algérie (Mostaganem). Cet échantillon se présente sous la forme d'une poudre douce au toucher et de coloration Brun-clair.

b.6 Etude physico-chimique de l'échantillon d'argile[23]

Pour l'étude de cette argile, nous disposons des moyens d'investigation suivants :
La granulométrie, la masse volumique, le pH, la capacité d'échange total et des cations échangeables.

b.6.1 La granulométrie

L'analyse granulométrique de l'argile s'est faite par sédimentométrie. La pipette utilisée est de type ROBINSON(Figure14). Cette dernière permet de prélever un volume quelconque de suspension à la profondeur désirée sans mettre en mouvement les tranches situées à d'autres profondeurs et qui auraient pu être entraînées par turbulence comme le cas d'une pipette normale.

**Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50
et Régénération**

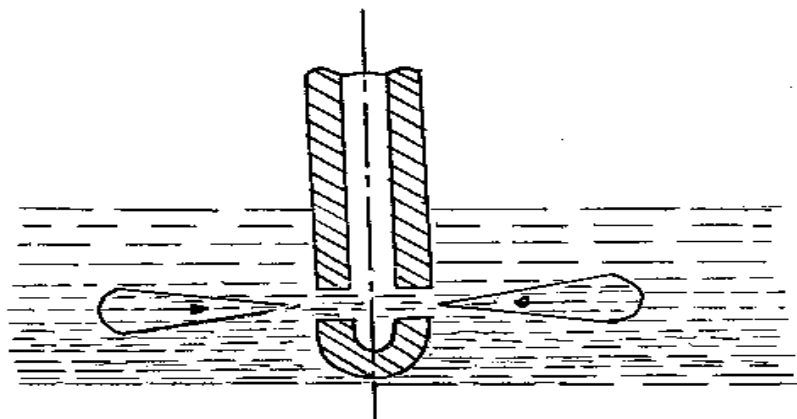


Figure 14: Pipette à entrée horizontale[4]

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 des ces matières est basée sur des réactions d'oxydation de celles-ci en CO₂ et H₂O [22]. 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=10g) à 1mm est ensuite dispersée dans 150ml d'eau distillée par agitation. Les fraction 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. Il existe des tableaux indiquant les hauteurs de prélèvement ainsi que les temps correspondants [28]. 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 :

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

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)
V₀, volume de la suspension dans le cylindre (ml)

Le tableau 13 et la figure 15 mettent en évidence les résultats obtenus.

Tableau 13 : Composition granulométrique de l'échantillon argileux

Echantillon	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

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

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 Montmorillonite. Les liaisons entre les couches ou groupes de couches peuvent être facilement détruites par adsorption, par exemple. Un tel phénomène conduit alors à l'obtention de particules plus fines qui s'hydratent mieux.

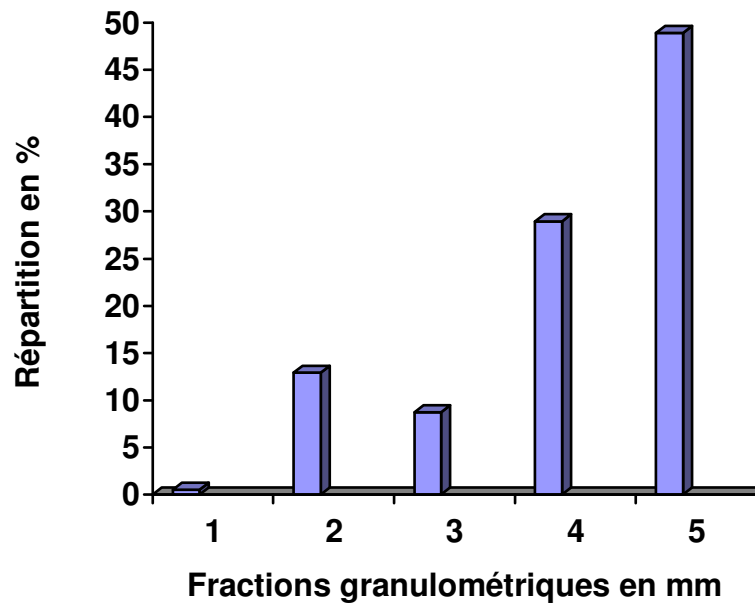


Figure 15: Composition granulométrique de l'échantillon d'argile

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

$$d_p = \frac{\sum X_i}{\sum \frac{X_i}{d_i}}$$

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 :

$$d_p = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mm}$$

b.6.2 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

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

volumique 0.8814g/cm^3 au moment de l'expérience à $T = 13^\circ\text{C}$. 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 :

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

Avec :

m_B , masse de bentonite en g

ρ_L , masse volumique de benzène en g.cm^{-3}

m_L , masse de benzène en g

V_T , volume de 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 argileux nous donne une concentration totale en carbonates de 6.86%.

b.6.3 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 :

$\text{pH} = 8.07$

L'argile 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 $\text{pH} = 8.07$ 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.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

b.6.4 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 100g de produit. (S) est la quantité totale des cations effectivement retenus. Elle s'exprime aussi en milliéquivalents pour 100g de produit, Nous avons toujours $T > S$.

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^+, \dots).

En céramique, la nature du cation échangeable d'une argile influe sur sa plasticité

La détermination de la capacité d'échange total 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 [24]**. 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 16.

Les éléments décelés lors de la première percolation sur l'échantillon d'argile 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 14.

La capacité d'échange total est supérieure à la somme des cations échangeables

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 $Cu^{++}, Fe^{++}, Mn^{++}, \dots$

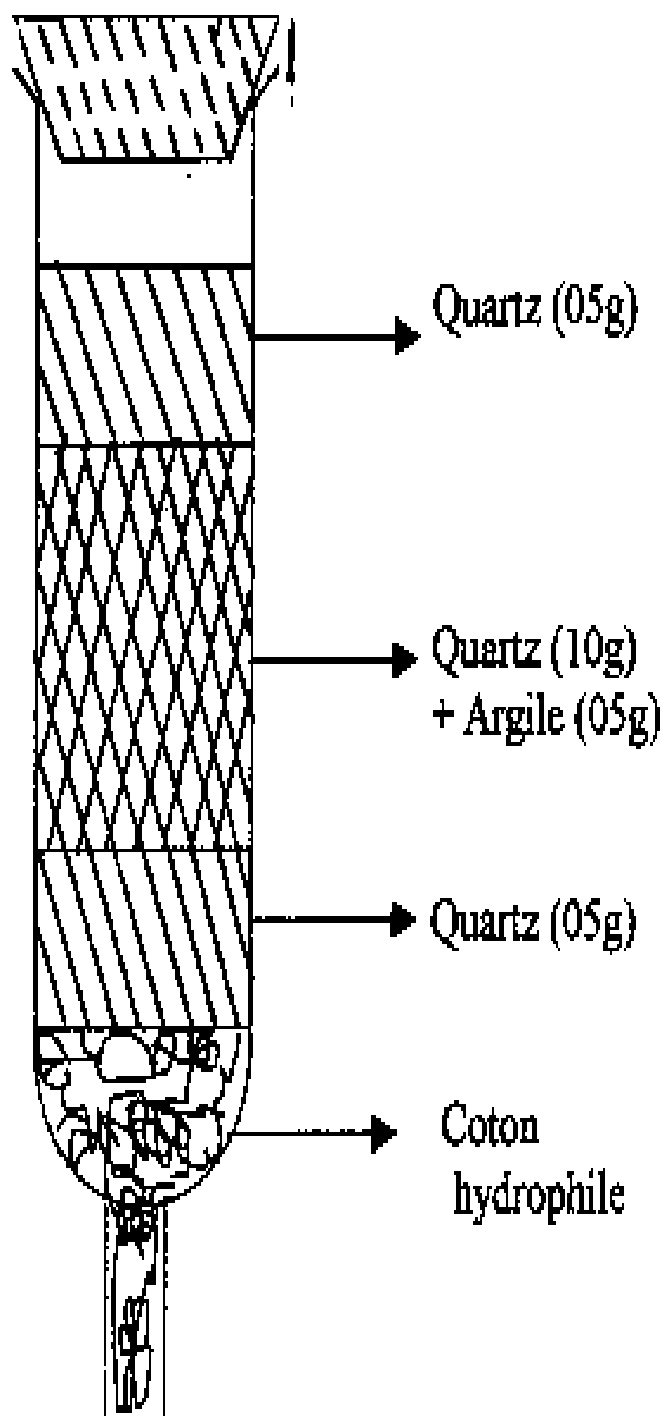


Figure 16 : Préparation de la colonne de percolation [4]

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Tableau 14 : Capacité d'échange total et des cations échangeables de l'échantillon d'argile

ELEMENTS	Teneur
	meq/100g
Na ⁺	36.35
K ⁺	05.09
Ca ²⁺	72.58
Mg ²⁺	28.26
S	142.28
T	144.10

Le calcium est l'élément échangeable prépondérant dans l'argile (Ca²⁺:72.58meq/100g de produit sec). Cette quantité est 2.6 fois plus grande que celle du magnésium (28.26meq/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 utilisée sont donc le calcium et le sodium.

b.7 Etude chimique et structurale de l'argile

b.7.1 L'analyse chimique

L'analyse chimique a pour but de déterminer la teneur en SiO₂,Al₂O₃,CaO,MgO,Fe₂O₃,etc ...

La silice totale a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de sodium à 900°C et ce,pendant 10 à 15minutes.

Le calcium a été déterminé par complexométrie à l'E.D.T.A après élimination du fer sous forme Fe(OH)₃ avec du NH₄OH,

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,

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)

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Les résultats trouvés sont reportés dans le tableau 15

Tableau 15 : Composition chimique de l'échantillon argileux à l'état naturel

Echantillon d'argile	
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	00.034
MnO	00.03
P ₂ O ₅	00.07
S	<00.01
P.A.F	04.01
TOTAL	99.65

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau 15 que :

- l'analyse chimique donne la composition globale de l'échantillon d'argile,
- l'argile est un silicate à tendance alumino-calcique,
- la valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ est élevé. Il est égal à 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 la feu 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.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

b.7.2 Etude par analyse thermique

L'analyse thermique a pour but d'indiquer la nature des minéraux argileux constituant notre échantillon. 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 de mesure le Dérivatographe, de marque Métrimpex. 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'argile, finement broyée, est introduite dans un creuset en platine. La masse pesée est de 716mg. 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^{2+} et Mg^{2+} [25]. Le second est dû à la déshydroxylation. Il se manifeste sous forme d'un pic à 500°C dans les minéraux à 7°A et à plus haute température dans les minéraux à 10°A pour lesquels la couche octaédrique est interne. La figure 17 représente le thermogramme de l'échantillon argileux à l'état naturel. Cette courbe fait apparaître les accidents caractéristiques des minéraux argileux.

La monotonite se manifeste par la présence de trois pics :

- ✓ Le premier, entre 20 et 350°C, présente un maximum à 130°C. Il est dû 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^{2+} , Mg^{2+} , ...),
- ✓ 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 [26] à la destruction ou au réarrangement du réseau.

**Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50
et Régénération**

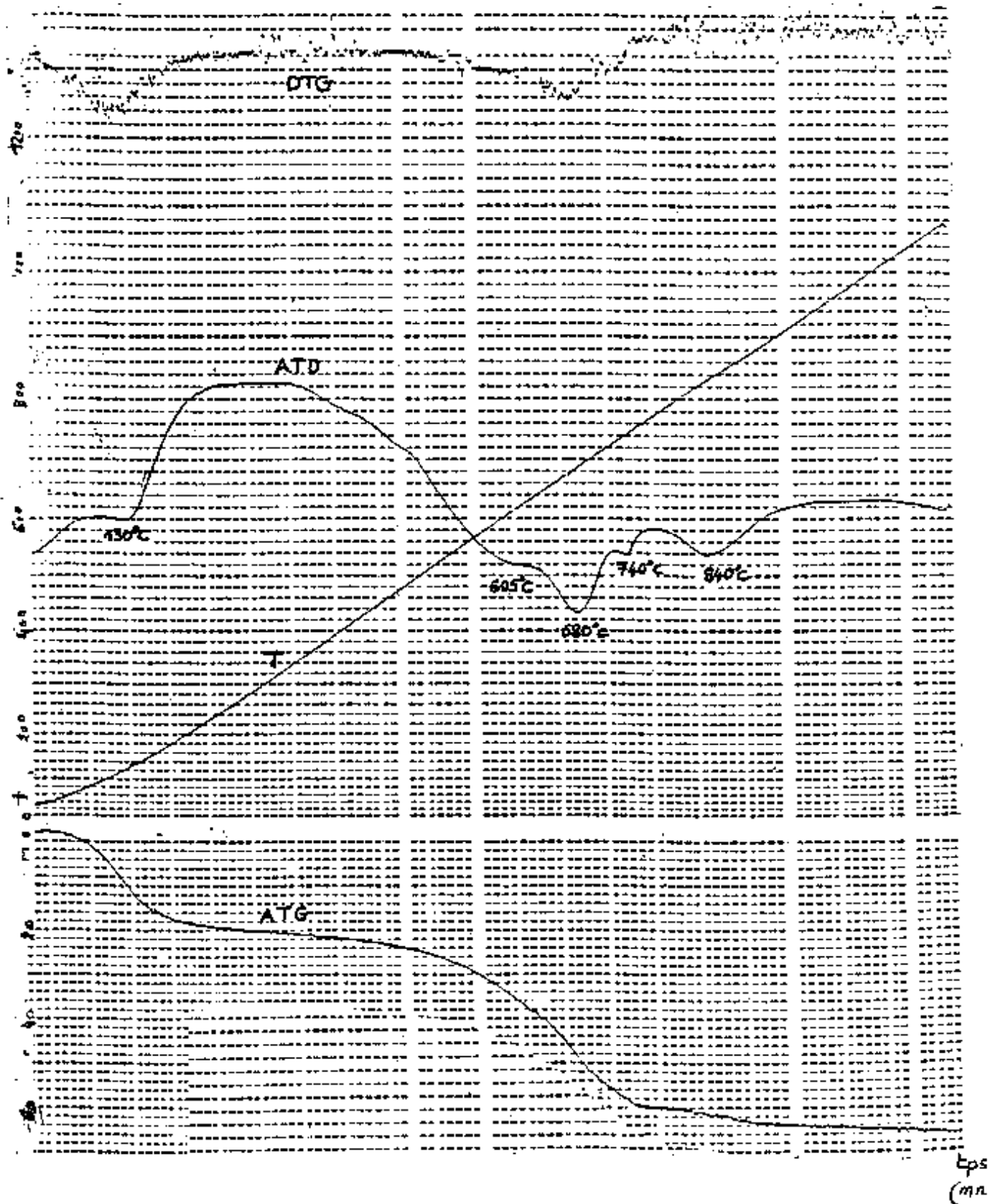


Figure 17 : Analyse thermique de l'échantillon argileux à l'état naturel [4]

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

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

La figure 17 fait apparaître un départ d'eau d'hydratation de l'ordre de 3.16% et ce, entre 20 et 260°C. Cette perte d'eau est de l'ordre de 5.58%.Le tableau 16 récapitule les résultats de l'analyse thermique de l'échantillon argileux.

Tableau 16 : Résultats de l'analyse thermique de l'échantillon argileux à l'état naturel

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

φ : Température de déshydratation 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 argileux à la famille des argiles Montmorillonitiques,
- Déshydratation de l'échantillon argileux en trois étapes,
- Présence d'Illite et de quartz dans l'échantillon argileux.

b.7.3 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 étant à tendance alumineuse, 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 (Figure 18).

Le spectre d'absorption a été enregistré entre 4000 et 200cm⁻¹ à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer modèle 577.

❖ bandes caractéristiques des impuretés cristallines

La calcite présente dans l'échantillon est caractérisée par des bandes d'absorption situées à 2980,2875,2520,1800,875 et 730cm⁻¹. Ce sont des vibrations de valence et de déformation de CO₃⁻² avec leurs harmoniques. Sur le spectre obtenu, ces différentes bandes se manifestent par des épaulements entre 730 et 1800cm⁻¹ que nous pouvons attribuer à de la calcite.

Le quartz, il devrait lui correspondre des bandes d'absorption multiples (1320, 1080, 800, 780,690cm⁻¹) dont la plus intense s'étale de 900 à 1200cm⁻¹. La silice libre associée à des silicates sera difficile à mettre en évidence par infra rouge.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

En effet, la bande d'absorption principale des liaisons Si-O de l'échantillon d'argile se situant aux environs de 1000cm^{-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 caractéristique de la phase argileuse

Les liaisons Si-O, Si-O-M, M-OH(M=Al, Mg,Fe,Li) existant entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques vont être mises en évidence :

✓ Région des O-H

Deux bandes d'absorption situées respectivement entre $3200\text{-}3800\text{cm}^{-1}$ et $1000\text{-}1700\text{cm}^{-1}$ sont observées. La première bande est due aux vibrations de valence des liaisons OH. La deuxième correspond à la déformation H-O-H et elle caractérise les molécules adsorbées entre les feuillets. La région entre $3200\text{-}3800\text{cm}^{-1}$ est généralement utilisée pour l'identification de certaines familles de minéraux argileux. Les montmorillonites, par exemple, se caractérisent par une massif présentant un épaulement à 3635cm^{-1} . Le spectre obtenu fait apparaître un épaulement à 3600cm^{-1} .

✓ Région des Si-O

On voit apparaître sur le spectre obtenu une bande d'absorption intense entre $900\text{-}1200\text{cm}^{-1}$. Elle est caractéristique des silicates en feuillets. Dans les montmorillonites, cette bande apparaît vers 1100cm^{-1} .

✓ 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 550cm^{-1} . Dans notre échantillon, cette bande apparaît vers 540cm^{-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 915cm^{-1} . Sur le spectre enregistré, le déplacement de ce pic jusqu'à 900cm^{-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 890cm^{-1} .

Cette bande n'apparaît que peu dans notre échantillon ce qui confirmerait une faible substitution du silicium en site tétraédrique.

B.8 L'activation thermique

Le chauffage d'une argile à une température $T=105^\circ\text{C}$ 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 $T=900^\circ\text{C}$, on assiste à la destruction de la structure cristalline de la Montmorillonite[25]. 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[26]. 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.

**Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50
et Régénération**

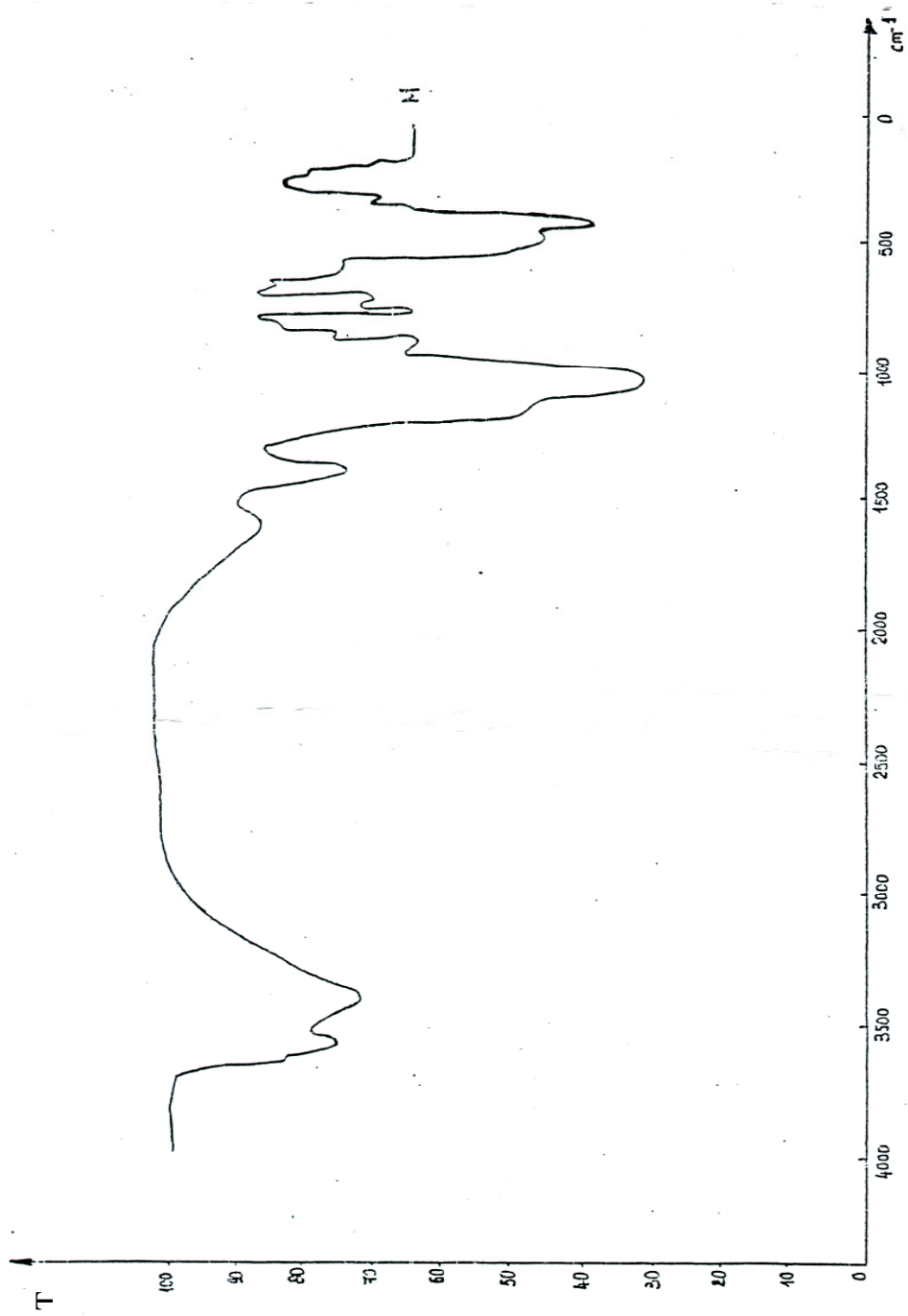


Figure 18 : Spectre Infra-Rouge de l'échantillon argileux à l'état naturel

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

b.8.1 Activation de l'échantillon argileux en laboratoire

- **Préparation de l'échantillon**

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105-110°C. Ensuite, elle est broyée dans un mortier et par tamisage, nous recueillons les fractions de granulométrie comprise entre 500µm et 1mm. Cette granulométrie a été choisie dans le seul but d'éviter, après filtration, la présence de fines particules dans l'huile. Les fractions supérieures à cette dimension ($d_{\text{grains}}=692\mu\text{m}$) sont à nouveau broyées et tamisées. L'opération continue jusqu'à réduction totale de l'échantillon argileux à la fraction granulométrique désirée. L'échantillon a subi alors un traitement thermique sous une température de 200°C pendant 06 heures.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

c. Etude expérimentale en lit fixe de l'épuration de l'huile par la bentonite

La complexité de la composition de l'huile moteur usagée, la difficulté de relier la plupart des caractéristiques de qualité normalisées d'une huile à des caractéristiques en espèces chimiques définies, l'insuffisance de la théorie de l'adsorption en lit fixe dans le cas des mélanges à plusieurs constituants adsorbables ont conduit à faire largement appel à l'expérimentation en lit fixe pour obtenir une description satisfaisante de l'évolution cyclique des effluents dans diverses conditions opératoires.

c.1. Tests préliminaires de décoloration

Avant percolation sur bentonite activée thermiquement, l'huile usagée moteur subit des traitements préalables. Il s'agit notamment :

- D'une filtration ordinaire de l'huile usagée,
- D'un flash de l'huile sous une température de 100°C pour l'élimination de l'eau et du carburant.

Le choix de l'adsorbant en l'occurrence la bentonite de Mostaganem s'est fait sur la base de tests de décoloration de l'huile. Ceux-ci consistent à percoler l'huile à épurer à travers un lit cylindrique de bentonite et à tracer la courbe représentative de la couleur normalisée de l'huile effluente en fonction de la quantité recueillie (figure 19). La couleur, dont la détermination est immédiate, constitue une bonne indication de la qualité de l'huile. L'appareil utilisé est un colorimètre de marque Metrohm E 1009.

c.1.1. Procédure expérimentale

L'appareillage utilisé comprend une colonne de percolation et ses accessoires. Il est représenté schématiquement par la figure N°19.

La colonne **1** est un tube de verre de 2 cm de diamètre et de 50cm de hauteur utile muni à sa base d'un disque fritté et entouré d'une jaquette pour thermostatisation par circulation de liquide en cas de nécessité. En tête de colonne, un assemblage rodé conique permet l'ouverture de celle-ci pour l'introduction de la bentonite.

A partir du réservoir **2** situé en hauteur, il est possible de faire passer, à travers la colonne, l'huile, grâce à un robinet **3** placé à l'extrémité de la colonne. L'huile usagée est mise dans le réservoir **2** pour circuler dans le sens descendant. Le débit se fixe à l'aide d'un robinet de réglage **4** placé en bas de colonne, le niveau dans le réservoir **2** étant maintenu constant. A cet effet, le réservoir **2** comporte un déversoir de trop plein **5** et est destiné à être alimenté en permanence par la pompe centrifuge **6**.

Les expériences ont été réalisées à température ambiante (entre 20 et 22°C). Le remplissage de la colonne s'est fait de façon graduelle. L'apport d'argile s'est poursuivi jusqu'à ce que le lit atteigne une hauteur de 50 cm soit un volume de 157cm³. La bentonite utilisée, réduite à une granulométrie de 692µm, a été préalablement déshydratée puis activée sous une température de 220°C pendant six heures. Nous percolons ensuite l'huile à épurer, non prétraitée thermiquement et diluée dans de l'hexane que nous introduisons en haut de colonne à partir du réservoir **2**. Pour laisser, aux impuretés, le temps de diffuser dans les particules d'argile nous avons réglé le débit à environ 3.2 fois le volume de lit par heure. L'effluent huileux est recueilli par fraction de 500 ml. Chaque fraction d'huile, ainsi obtenue, est strippée et pesée puis observée au comparateur de couleur avant d'être ajoutée aux précédentes. Le mélange obtenu est lui-même soumis à une mesure de couleur. Lorsque le mélange a une couleur près de 4, nous n'ajoutons plus de nouvelle fraction et nous arrêtons la percolation.

- 1 : Colonne contenant la bentonite,
- 2 : Réservoir contenant l'huile,
- 3 : Robinet d'entrée de l'huile,
- 4 : Robinet de réglage de débit,
- 5 : Déversoir de trop plein,
- 6 : Pompe centrifuge.

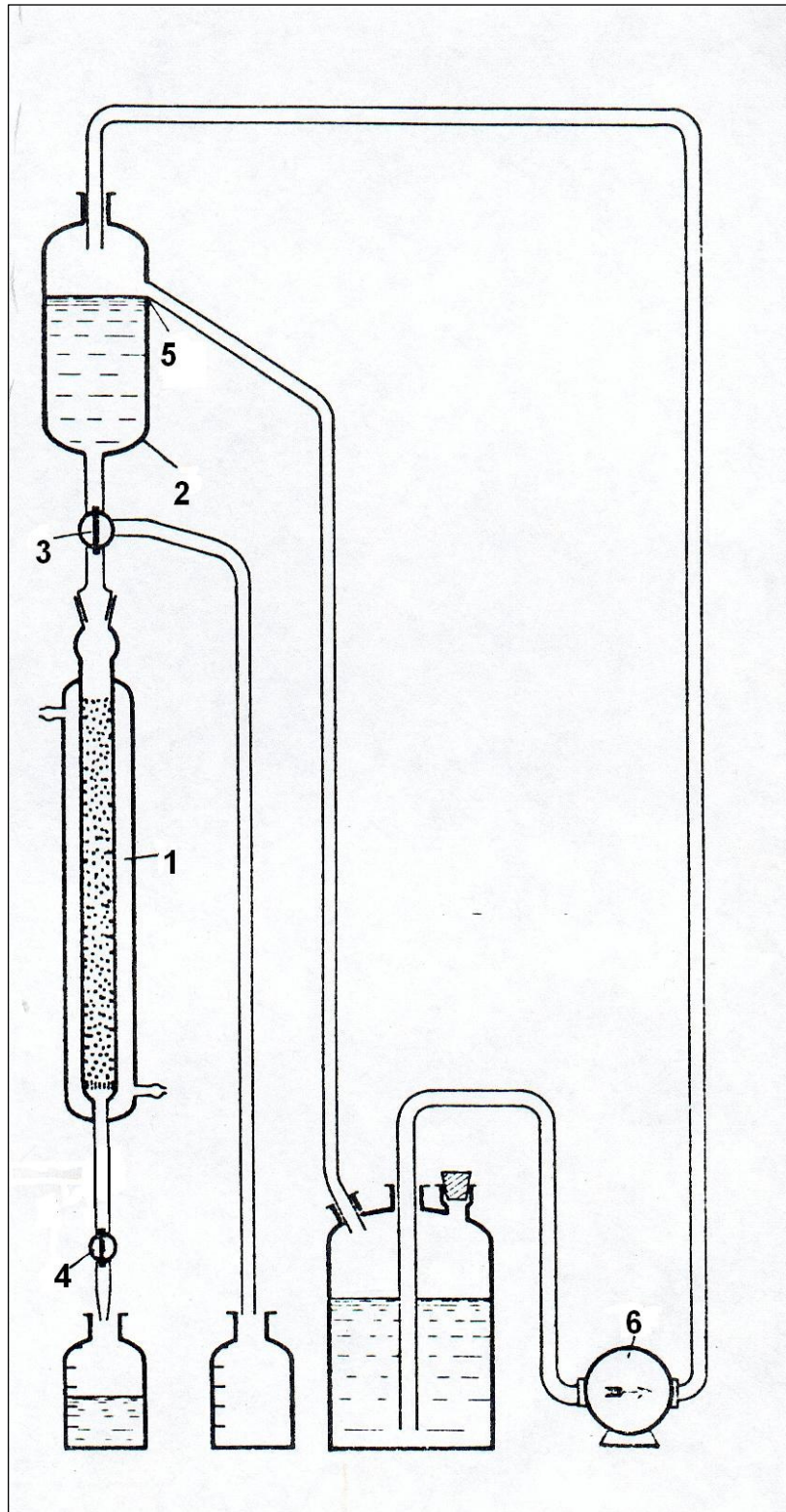


Figure 19 : Schéma de l'installation utilisée

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Il est à noter que la charge huileuse, de densité égale à 0.884, a une couleur supérieure à 8 (couleur noire opaque) dans l'échelle AFNOR T60-140. Une très nette décoloration de quantités significatives a été obtenue dès les premières expériences. Les résultats des mesures de couleur sont donnés dans le tableau 17.

Tableau 17 : Tests préliminaires de décoloration de l'huile

Rang des fractions	Poids cumulé (g)	Couleur des fractions	Couleur du cumul
1	95	2	2
2	200	2.5	2
3	310	3	2.5
4	420	4	3
5	530	5	3.5

Les résultats sont encourageants pour ce type d'adsorbant utilisé qu'est la bentonite. Partant d'une huile de couleur 8, nous avons obtenu environ trois à quatre fois le volume de lit d'une huile de couleur 3.5.

c.2 Etude des paramètres opératoires : Expériences à différentes hauteurs de lit et différentes vitesses d'huile.

Après avoir montré que la bentonite est un adsorbant à même de pouvoir décolorer l'huile usagée en notre possession, nous avons tenté d'approfondir ces tests en faisant appel à d'autres types de caractéristiques normalisées importantes tels que la densité, l'indice d'acide, le résidu Conradson et quelques éléments générateurs de cendres (Pb, Zn, Ca, Ba, Fe et P).

c.2.1 Etude des paramètres opératoires

Pour différentes valeurs de ces paramètres, nous avons suivi l'évolution des caractéristiques de qualité de l'huile effluente. Comme charge, pour l'étude des paramètres opératoires, nous avons utilisé une huile déshydratée, dé-essenciée, non prétraitée thermiquement et diluée dans de l'hexane (3 volumes d'hexane dans un volume d'huile), solvant miscible à l'huile et beaucoup plus volatil que celle-ci de manière à pouvoir en être séparé facilement par stripping.

Le montage expérimental utilisé est celui mis en évidence par la figure 20. A ce stade d'expérience, nous avons utilisé des colonnes de hauteurs utiles égales à 0.50m ; 1.20m et 2.40m. Dans ce dernier cas, il s'agit de deux colonnes en série. Ces colonnes de hauteurs supérieures à 0.50m peuvent permettre un meilleur fractionnement et une production d'huile épurée plus importante. Ces colonnes ne sont plus alimentées par gravité mais à l'aide de pompes doseuses à piston (marque MPL). Le robinet situé en bas de colonne permet de créer une perte de charge suffisante pour que la colonne demeure pleine de liquide lorsqu'elle est alimentée par le haut.

La charge huileuse a été introduite en tête de colonne. Lors de ces percolations, nous avons écarté environ un demi volume de lit d'effluent ne contenant pas encore d'huile avant de recueillir des fractions successives suffisamment volumineuses pour permettre les analyses.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

Les percolations se sont poursuivies au moins jusqu'à ce que la couleur de l'effluent à la sortie de la colonne corresponde à une couleur comprise entre 3.5 et 4 pour l'effluent cumulé strippé. Les fractions obtenues ont été strippées et analysées. Un évaporateur à vide progressif et température croissante (chauffage par bain d'huile) avec agitation magnétique a été utilisé pour éliminer le diluant.

Les résultats concernant l'étude des paramètres opératoires choisis sont donnés dans les tableaux 18 à 23 et sous forme de courbes de sortie (figures 21 à 26).

Les courbes présentées montrent comment la productivité de la bentonite que nous définissons comme le volume d'huile épurée par volume unitaire de lit est affectée par la vitesse de l'huile et par la hauteur de lit.

A partir des données relatives aux fractions d'huile, nous avons tenté une estimation de deux importantes caractéristiques de qualité de l'huile à savoir la couleur et l'acidité. Nous remarquons que pour des hauteurs de lit suffisantes telles que 1.20m et 2.40m, ces caractéristiques atteignent leur limite d'acceptabilité à peu près simultanément, 3 à 3.5 pour la couleur et environ 0.05 pour l'indice d'acide. La productivité est presque la même pour ces deux hauteurs. Le résidu Conradson est plus élevé pour la colonne de 2.40m. Cela pourrait être dû à la réapparition de colloïdes dans l'huile diluée à l'avance au cours du stockage prolongé. Nous avons remarqué, en effet, que le résidu Conradson est bien meilleur lorsque l'on part d'échantillons dilués récents. En outre, nous observons que la sortie de l'acidité et du plomb n'intervient qu'après écoulement d'un volume notable d'huile.

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

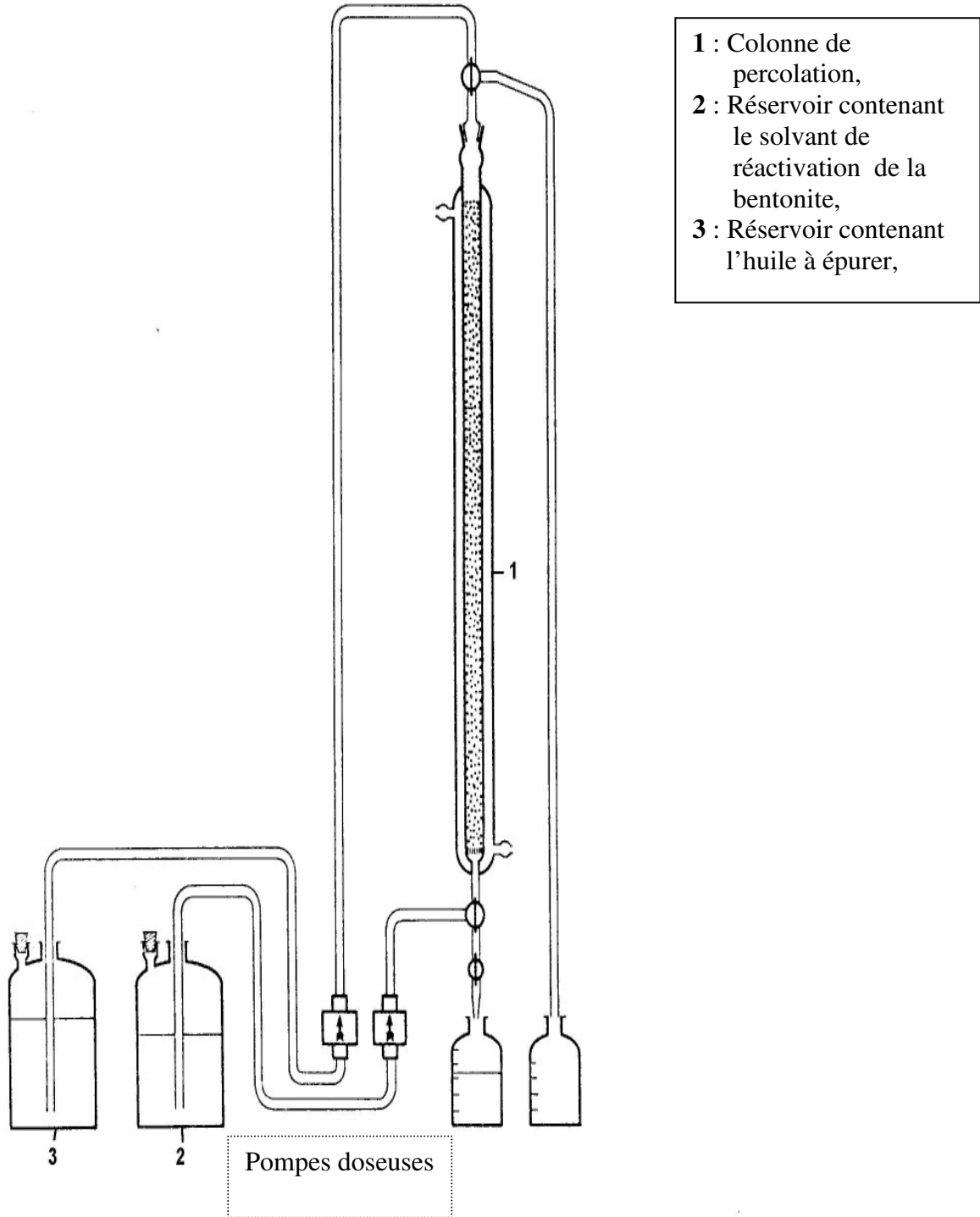


Figure 20 : Schéma de l'installation utilisée

Tableau 18: Percolation de l'huile usagée
Hauteur de lit : 0.50m
Vitesse d'huile : 0.50m/h
Volume de lit : 157cm³

Rang des fractions	Poids de l'huile (g)	d ₄ ²⁰	Volume d'huile / Volume de lit	Couleur	T.A.N (mgKOH/g)	Résidu Conradson (%p)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)	Ba (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)
1	18.5	0.884	0.133	2	0.50	0.70	1.7	75	60	/	0.50	110
2	28.4	0.884	0.204	2	0.50	0.70	1.8	78	60	/	0.75	115
3	30.2	0.884	0.217	2	0.50	0.71	/	90	65	0.5	0.90	140
4	31.9	0.884	0.229	2	/	0.73	/	/	69	0.6	/	162
5	32.1	0.884	0.231	2.5	0.60	0.73	/	92	75	/	0.92	189
6	31.1	0.884	0.224	3	0.60	0.74	/	/	80	/	0.95	202
7	32.4	0.884	0.233	3	0.60	0.75	3.7	100	86	0.7	1.50	225
8	32.0	0.884	0.230	3.5	0.62	0.76	3.9	/	97	0.8	1.50	245
9	31.2	0.884	0.225	3.5	0.62	0.77	5.0	150	/	/	2.00	252
10	32.1	0.884	0.231	3.5	0.62	0.78	5.7	172	/	0.8	2.30	265
11	31.9	0.884	0.229	3.5	0.62	0.80	6.0	200	150	0.9	/	272
12	32.4	0.884	0.233	3.5	0.62	0.82	7.0	313	/	0.9	/	283
13	31.2	0.884	0.225	4	0.64	0.85	12.0	313	652	/	2.50	288
Huile de départ	/	0.884	/	8	2.20	2.00	500	800	1540	3.5	18.50	500

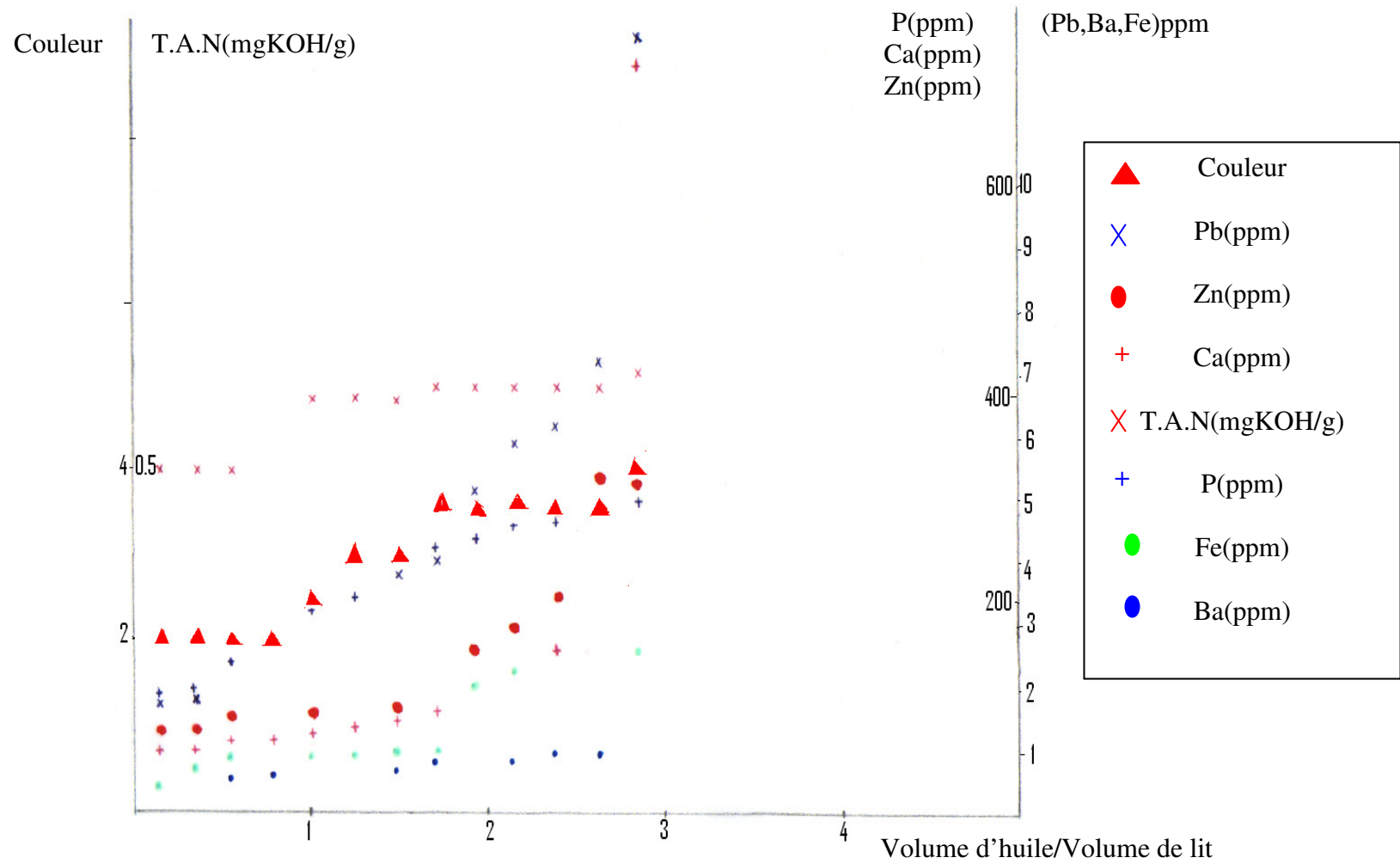


Figure 21 : Evolution des caractéristiques des fractions recueillies en fonction de la productivité de la bentonite ($H_{lit} = 0.50$ m et $V_{huile} = 0.50$ m/h)

Tableau 19: Percolation de l'huile usagée
Hauteur de lit : 0.50m
Vitesse d'huile : 1m/h
Volume de lit : 157cm³

Rang des fractions	Poids de l'huile (g)	d ₄ ²⁰	$\frac{\text{Volume d'huile}}{\text{Volume de lit}}$	Couleur	T.A.N (mgKOH/g)	Résidu Conradson (%p)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)	Ba (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)
1	17.5	0.884	0.126	2.0	0.54	0.75	1.8	76	62	/	0.54	118
2	26.4	0.884	0.190	2.0	0.56	0.77	1.9	78	64	/	0.86	119
3	25.2	0.884	0.181	2.5	0.60	0.84	/	94	70	0.8	0.95	152
4	26.9	0.884	0.194	2.5	0.75	0.87	2	98	76	0.9	0.98	166
5	26.2	0.884	0.189	2.5	0.81	0.87	2.5	/	85	1.2	1.20	213
6	27.5	0.884	0.198	3.0	0.81	0.89	3.0	102	92	/	1.30	215
7	27.2	0.884	0.196	3.0	0.82	0.89	4.2	106	97	1.3	1.70	236
8	27.4	0.884	0.197	3.5	0.90	0.90	5.5	153	99	1.3	1.80	270
9	27.6	0.884	0.199	3.5	0.90	0.92	6.3	184	/	1.4	2.30	275
10	27.9	0.884	0.201	4.0	0.92	0.93	7.2	204	120	1.4	2.50	281
11	28.9	0.884	0.208	4.5	0.92	0.93	8	215	162	1.5	2.60	284
Huile de départ	/	0.884	/	8	2.20	2.00	500	800	1540	3.5	18.50	500

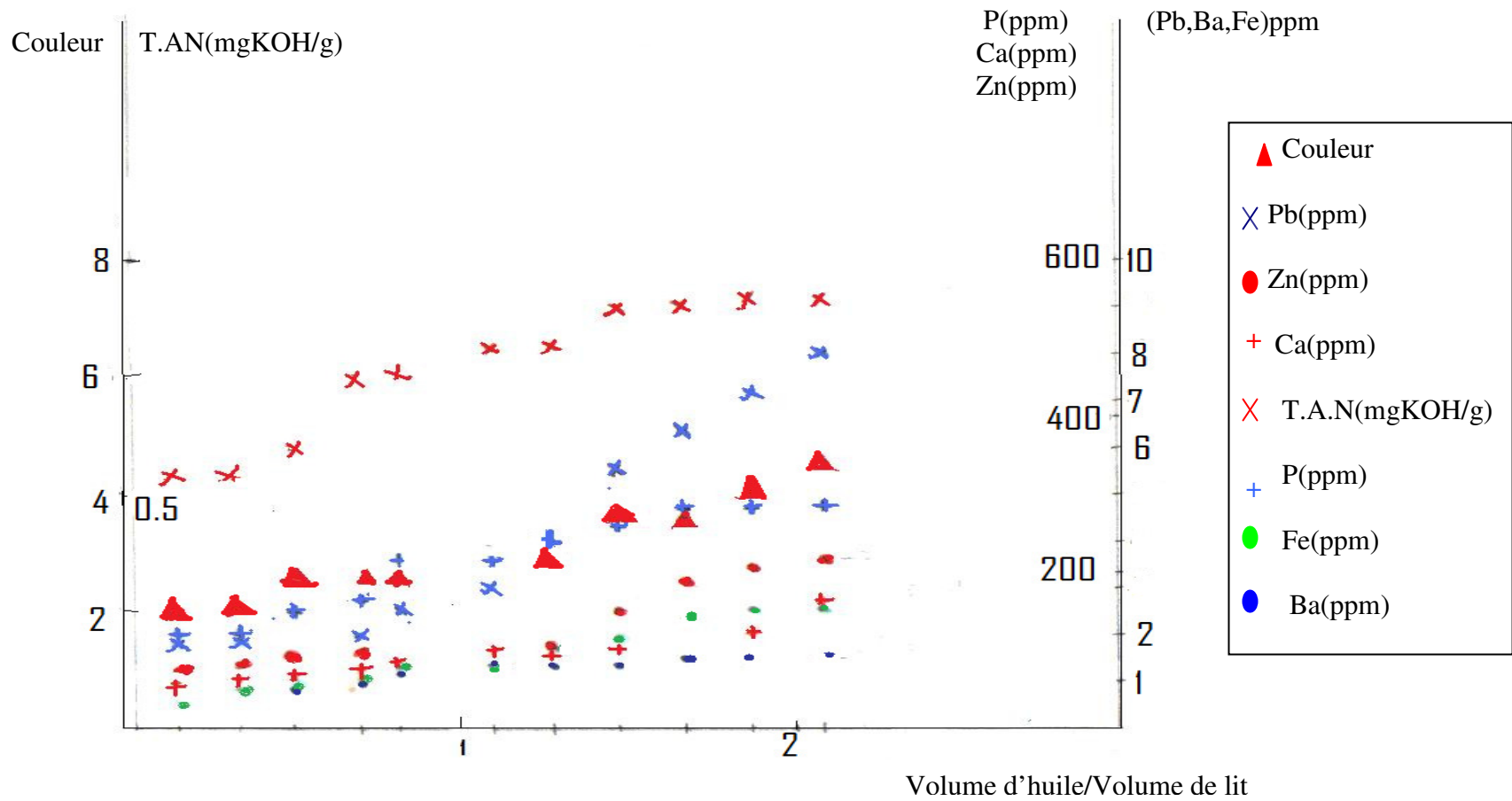


Figure 22 : Evolution des caractéristiques des fractions recueillies en fonction de la productivité de la bentonite ($H_{lit} = 0.50m$ et $V_{huile} = 1m/h$)

Tableau 20 : Percolation de l'huile usagée
Hauteur de lit : 1.20m
Vitesse d'huile : 0.5m/h
Volume de lit : 376.8 cm³

Rang des fractions	Poids de l'huile (g)	d ₄ ²⁰	Volume d'huile / Volume de lit	Couleur	T.A.N (mgKOH/g)	Résidu Conradson (%p)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)	Ba (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)
1	132.6	0.884	0.398	2.5	0.03	0.52	1.7	72	52	/	0.30	90
2	135.9	0.884	0.407	2.5	0.03	0.53	1.8	73	52	/	0.44	94
3	131.7	0.884	0.395	3.0	0.04	0.53	1.9	84	53	0.8	0.62	98
4	137.2	0.884	0.411	3.0	0.04	0.56	2.0	86	55	0.9	0.68	100
5	134.0	0.884	0.402	3.5	0.05	0.57	/	88	62	0.9	0.85	115
6	136.8	0.884	0.410	3.5	0.05	0.60	2.5	89	74	/	0.87	158
7	141.9	0.884	0.426	3.5	0.05	0.69	3.2	92	78	/	1.10	184
8	136.5	0.884	0.409	4.0	0.06	0.71	3.6	93	84	/	1.20	195
9	134.7	0.884	0.404	4.0	0.09	0.71	4.7	120	90	1.0	1.50	204
10	137.3	0.884	0.412	4.5	0.12	0.72	5.3	130	95	1.1	1.70	223
11	138.3	0.884	0.415	5.0	0.20	0.72	5.5	154	102	1.5	/	244
Huile de départ	/	0.884	/	8	2.20	2.00	500	800	1540	3.5	18.50	500

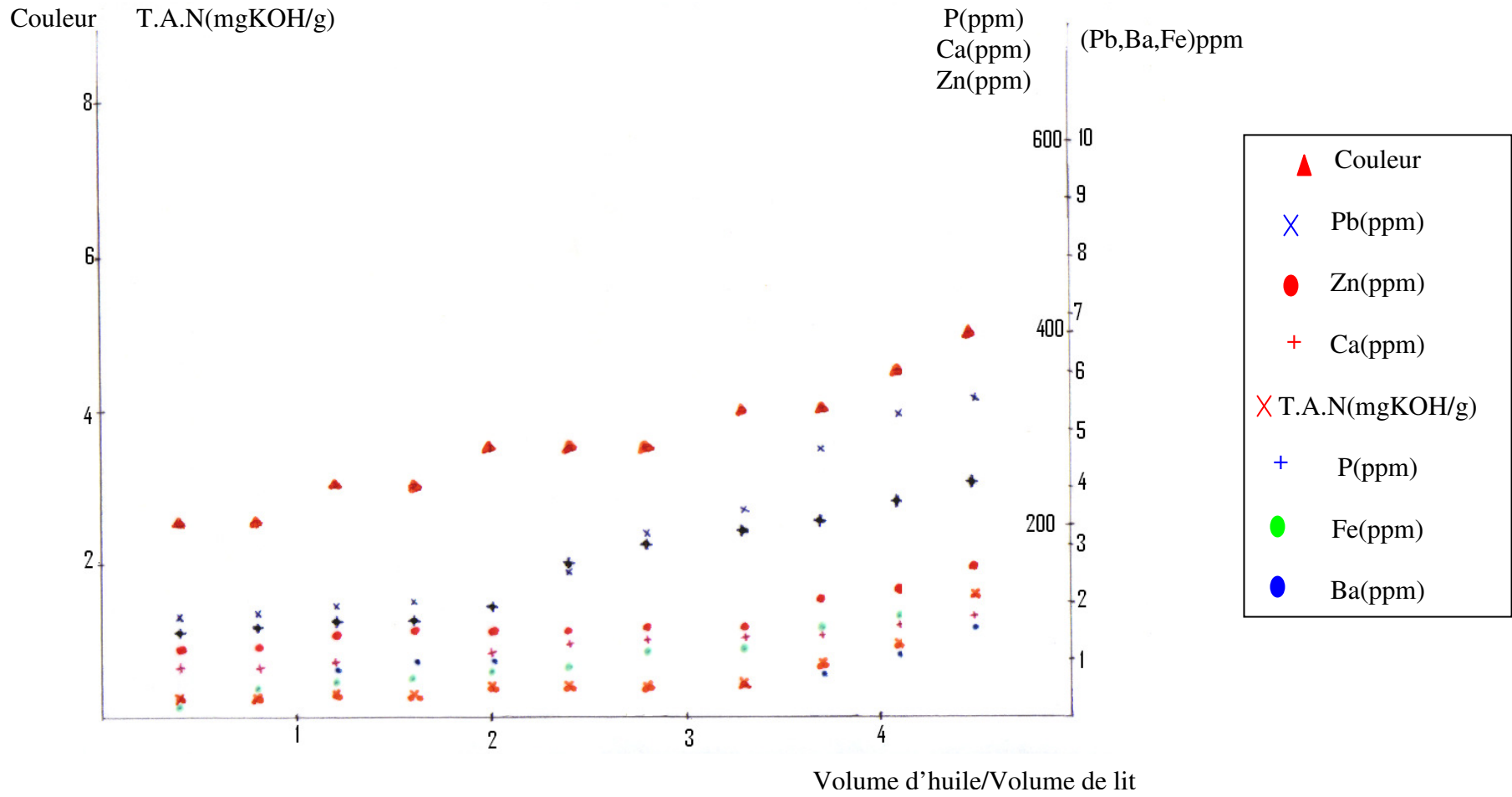


Figure 23 : Evolution des caractéristiques des fractions recueillies en fonction de la productivité de la bentonite ($H_{lit} = 1.20m$ et $V_{huile} = 0.5m/h$)

Tableau 21: Percolation de l'huile usagée
Hauteur de lit : 1.20m
Vitesse d'huile : 1m/h
Volume de lit : 376.8 cm³

Rang des fractions	Poids de l'huile (g)	d ₄ ²⁰	Volume d'huile / Volume de lit	Couleur	T.A.N (mgKOH/g)	Résidu Conradson (%p)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)	Ba (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)
1	126.4	0.884	0.379	2.0	0.03	0.54	2.0	74	54	0.8	0.36	95
2	135.5	0.884	0.406	2.5	0.04	0.55	2.0	75	54	0.8	0.47	95
3	138.8	0.884	0.416	2.5	0.04	0.58	2.2	/	/	/	0.69	99
4	132.3	0.884	0.397	3.0	0.04	0.64	3.0	87	60	0.9	0.72	115
5	145.3	0.884	0.436	3.0	0.04	0.65	3.5	94	67	1.0	0.85	115
6	139.6	0.884	0.419	3.5	0.05	0.67	3.5	97	76	1.0	0.88	158
7	133.7	0.884	0.401	4.0	0.07	0.74	4.5	100	87	1.2	1.30	189
8	136.5	0.884	0.409	4.0	0.11	0.74	4.5	100	87	1.2	1.30	201
9	139.1	0.884	0.417	5.0	0.12	0.79	5.1	121	92	1.3	1.60	215
10	131.1	0.884	0.393	5.5	0.12	0.79	5.9	140	95	1.4	1.70	240
11	132.9	0.884	0.399	5.5	0.18	0.82	6.1	157	115	1.4	1.7	255
Huile de départ	/	0.884	/	8	2.20	2.00	500	800	1540	3.5	18.50	500

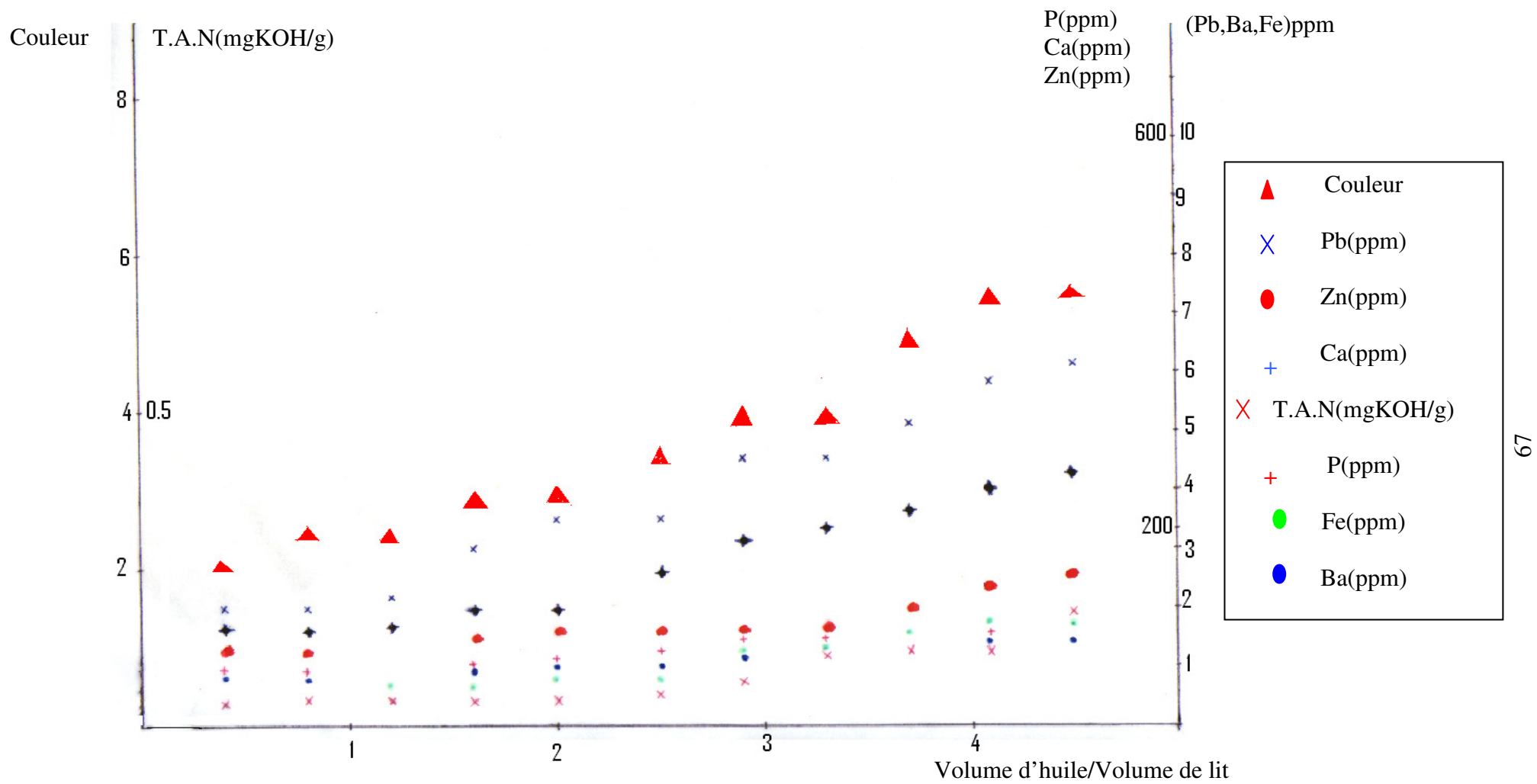


Figure 24 : Evolution des caractéristiques des fractions recueillies en fonction de la productivité de la bentonite ($H_{lit}= 1.20m$ et $V_{huile} =1m/h$)

Tableau 22 : Percolation de l'huile usagée
Hauteur de lit : 2.40m
Vitesse d'huile : 0.5m/h
Volume de lit : 753.6 cm³

Rang des fractions	Poids de l'huile (g)	d ₄ ²⁰	Volume d'huile / Volume de lit	Couleur	T.A.N (mgKOH/g)	Résidu Conradson (%p)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)	Ba (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)
1	187.4	0.884	0.281	1.5	/	0.60	2.0	67	47	0.7	0.24	92
2	212.8	0.884	0.319	1.5	0.03	0.60	/	69	/	/	0.35	92
3	211.4	0.884	0.317	1.5	/	0.62	/	75	49	/	/	145
4	217.5	0.884	0.326	2.0	0.04	0.62	3.0	81	/	0.8	0.42	/
5	214.9	0.884	0.322	2.5	0.04	0.64	/	84	53	0.9	0.69	/
6	215.6	0.884	0.324	3.0	/	0.65	/	85	57	/	/	230
7	212.8	0.884	0.319	3.0	0.04	/	3.1	88	/	0.9	/	250
8	206.4	0.884	0.309	3.5	0.05	0.70	3.2	90	/	/	0.97	/
9	206.8	0.884	0.310	4.0	0.06	0.72	3.5	/	74	1.0	1.20	265
10	212.4	0.884	0.319	4.0	0.15	0.79	4.0	110	79	1.1	1.20	270
11	216.4	0.884	0.325	4.5	0.20	0.82	4.5	121	87	1.2	1.40	273
12	215.0	0.884	0.323	5.0	0.32	0.82	5.5	127	89	1.4	1.50	275
Huile de départ	/	0.884	/	8	2.20	2.00	500	800	1540	3.5	18.50	500

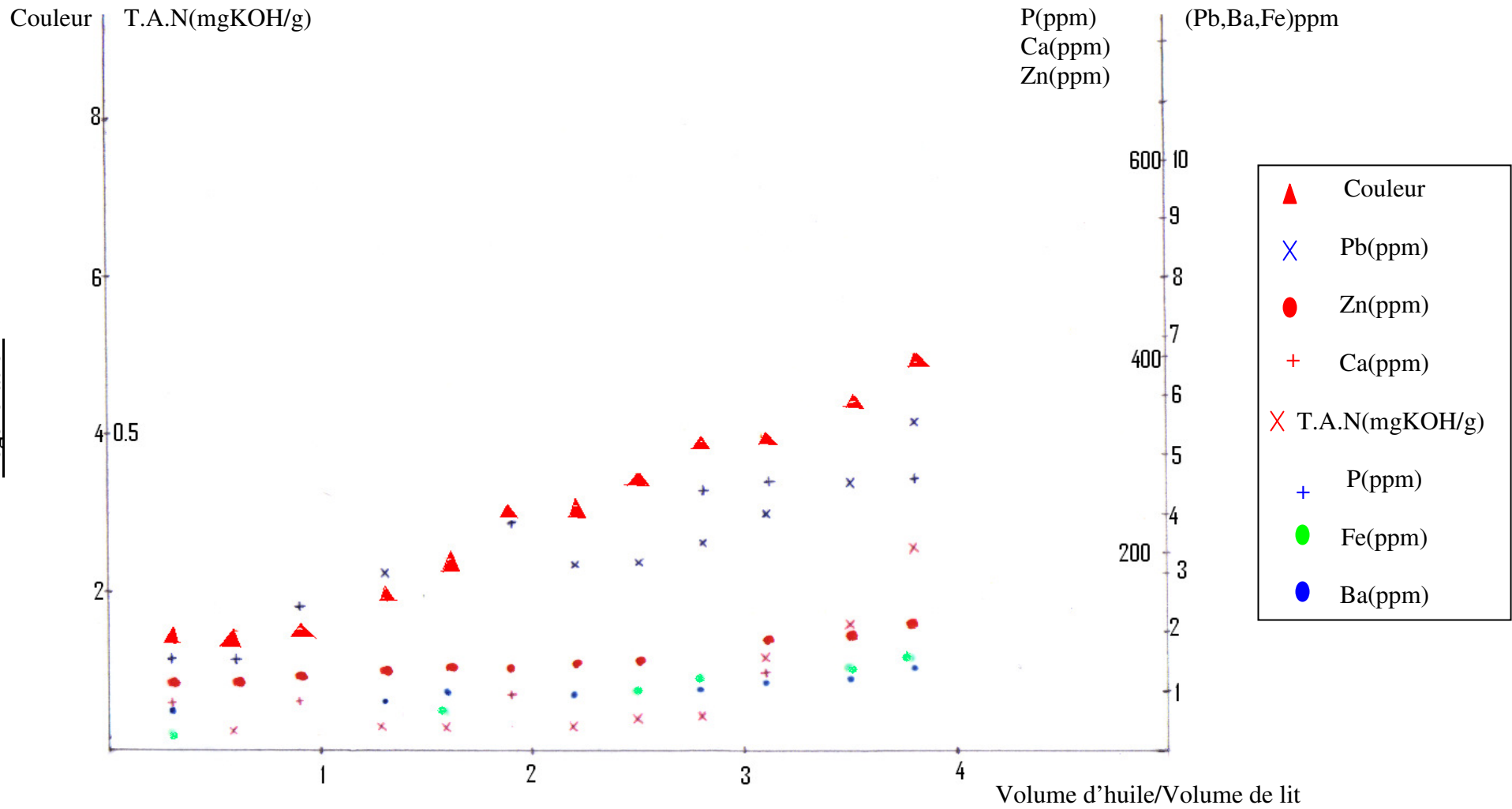


Figure 25 : Evolution des caractéristiques des fractions recueillies en fonction de la productivité de la bentonite ($H_{lit} = 2.40m$ et $V_{huile} = 0.5m/h$)

Tableau 23 : Percolation de l'huile usagée
Hauteur de lit : 2.40m
Vitesse d'huile : 1m/h
Volume de lit : 753.6 cm³

Rang des fractions	Poids de l'huile (g)	d ₄ ²⁰	Volume d'huile	Couleur	T.A.N (mgKOH/g)	Résidu Conradson (%p)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ca (ppm)	Ba (ppm)	Fe (ppm)	P (ppm)
			Volume de lit									
1	197.1	0.884	0.296	1.5	0.03	0.60	2.0	67	45	0.9	0.25	96
2	214.8	0.884	0.322	1.5	/	0.64	2.1	69	49	0.9	/	/
3	212.9	0.884	0.319	2.0	0.04	0.66	2.1	71	50	/	0.32	97
4	217.8	0.884	0.327	2.5	0.04	/	2.4	77	/	0.9	0.59	99
5	217.4	0.884	0.326	2.5	0.04	/	2.9	80	54	0.9	0.65	/
6	213.2	0.884	0.320	3.0	/	0.72	3.0	83	61	/	0.71	120
7	204.2	0.884	0.306	3.0	/	0.74	3.9	87	66	0.9	0.77	/
8	210.5	0.884	0.316	3.0	0.05	0.76	4.1	93	72	1.0	0.84	150
9	211.2	0.884	0.317	3.5	0.05	0.79	4.2	96	77	1.0	0.91	187
10	214.0	0.884	0.321	3.5	0.10	0.80	4.7	98	86	1.0	0.95	200
11	214.4	0.884	0.322	4.0	0.19	0.84	5.3	100	89	1.0	1.00	214
12	216.7	0.884	0.325	4.5	0.27	0.90	6.0	115	94	1.2	1.30	225
Huile de départ	/	0.884	/	8	2.20	2.00	500	800	1540	3.5	18.50	500

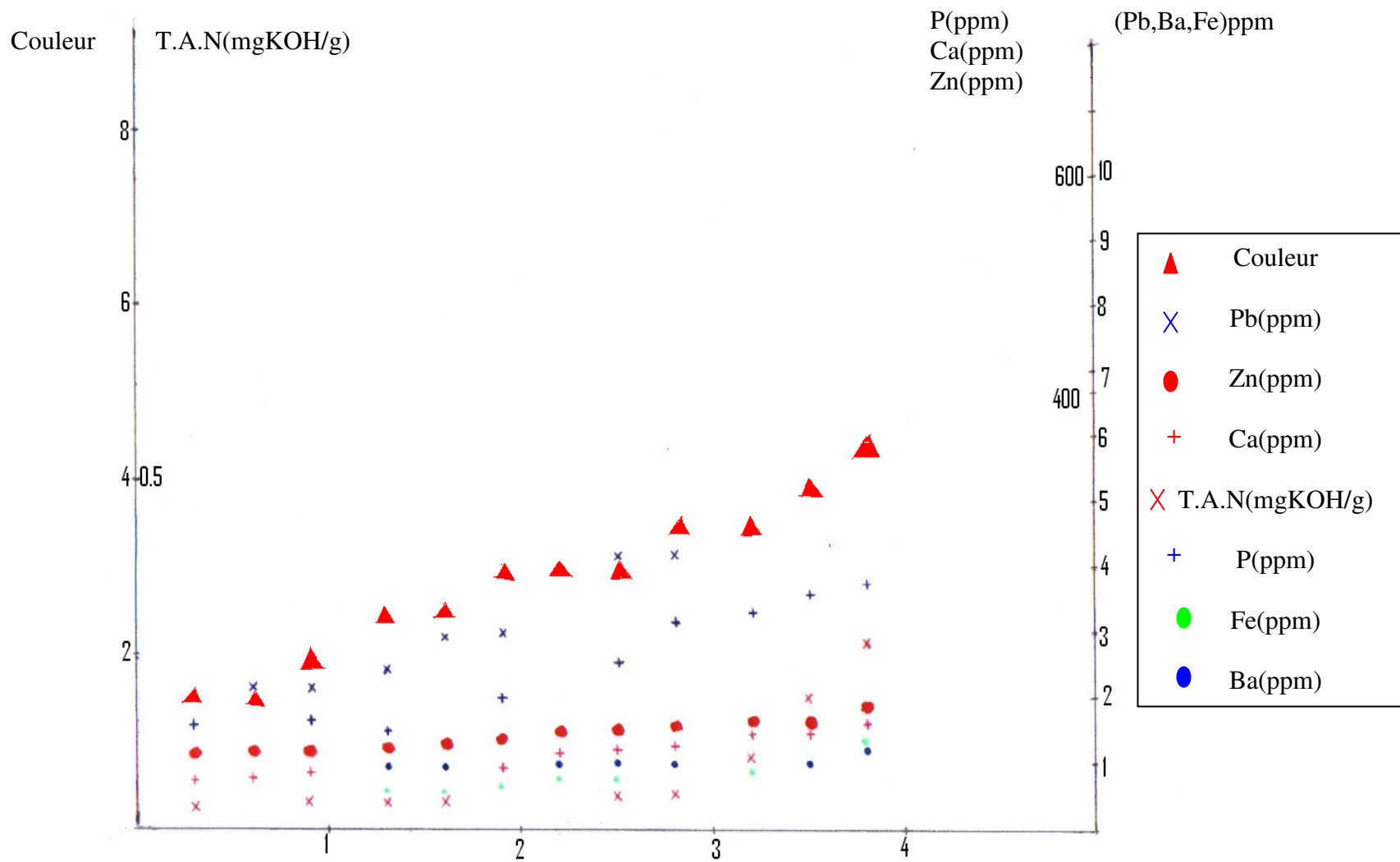


Figure 26 : Evolution des caractéristiques des fractions recueillies en fonction de la productivité de la bentonite ($H_{lit} = 2.40m$ et $V_{huile} = 1m/h$)

Chapitre VII Contribution à la connaissance de l'huile usagée moteur SAE 20W50 et Régénération

d. Tentative de réactivation de la bentonite

En vue du choix d'un produit désorbant, nous avons tenté de tester expérimentalement l'efficacité d'un liquide organique de type hexane plus volatil que l'huile de manière à pouvoir être séparé par distillation et susceptible d'être conservé pour la percolation sur bentonite. Les essais ont porté sur la percolation de la charge huileuse jusqu'à l'obtention d'un effluent cumulé à la limite des spécifications (couleur 3.5), sur la réactivation du lit par le solvant choisi et enfin sur une nouvelle percolation d'huile. La colonne choisie a été celle de 1.20m de hauteur.

L'envoi de solvant effectué de façon ascendante (figure 20), à un débit de 500cm³/h, s'est poursuivi jusqu'à sortie de solvant à peu près incolore (la transparence de l'effluent est mesurée en continu à la sortie de la colonne par un spectrocromimètre de marque Metrohm. La quantité de solvant nécessaire à la réactivation a été trouvée égale à 1200cm³. Après quoi, un second passage d'huile est effectué dans le sens descendant. Nous rejetons les premiers 200 ml d'effluent constitués de solvant et nous recueillons 04 fractions de volume chacune égal au ¼ du volume cumulé recueilli lors de la 1^{ère} percolation. Les résultats obtenus sont mis en évidence par le tableau 24.

Tableau 24 : Réactivation de la bentonite par de l'hexane

Range des fractions	d ₄ ²⁰	Poids de l'huile (g)	Volume d'huile / Volume de lit	Couleur	T.A.N (mgKOH/g)
Huile de départ	0.884	/	/	8	2.20
1	0.884	176	0.53	2	0.04
2	0.884	214	0.64	2.5	0.04
3	0.884	212	0.64	3.0	0.05
4	0.884	215	0.65	4.0	0.06
Mélange	0.884	817	2.45	3.5	0.05

Il est clair que dans l'optique d'un procédé industriel, le critère déterminant pour le choix du solvant de réactivation soit le prix à payer pour redonner à l'argile chargée une capacité d'épuration donnée. L'essentiel de ce prix portera sur l'énergie nécessaire à la récupération du solvant. En tout état de cause, nous voyons que l'hexane donne de bons résultats.

e. Conclusion

Les résultats de l'étude des paramètres opératoires évoqués serviront à l'élaboration d'un schéma de procédé de régénération par percolation sur bentonite à l'échelle semi-pilote (voir partie qui suit) et à son optimisation en terme par exemple de l'influence des conditions de préparation de la charge huileuse sur la qualité de l'épuration d'une huile moteur usagée. En effet, les traitements précédents la percolation peuvent être nombreux, il pourrait s'agir notamment d'un traitement thermique préalable de l'huile à épurer pour la transformation de certains dérivés organométalliques en espèces ultrafiltrables, d'une dilution de celle-ci dans une coupe de type hexane réalisée dans l'appareil d'ultrafiltration lui-même. Selon que le traitement thermique ait lieu ou non, selon que l'ultrafiltrat soit débarrassé ou non de son diluant avant percolation sur argile, de nombreux cas de figures sont possibles.

Chapitre VIII

**Conception d'un appareil semi-pilote
de régénération**

VIII.1. Introduction

Dans un premier temps, il s'agit de concevoir un appareil semi-pilote de régénération utilisant le principe de percolation sur argile activée. Cette installation doit pouvoir être en mesure de répondre à certaines conditions que nous pouvons résumer ainsi :

- Assurer la purification des huiles usagées et ce, à différentes températures avec possibilité de variation de la quantité de terre décolorante utilisée,
- Permettre l'accès aisé au montage et au démontage des différents éléments composant cette installation pour le changement de la terre usée et pour le nettoyage de l'appareil.

De ce fait, nous avons opté pour 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. Cette colonne à double paroi pour circulation d'eau chaude en circuit fermé est disposée sur un tréteau de près de 50 cm de hauteur. L'eau chaude (température maximale : 80°C) sera fournie par une chaudière installée près de la 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. En bas de colonne, nous placerons un cône qui dirigera l'huile percolée vers un ballon de recette. L'huile usagée, quant à elle, sera stockée dans un réservoir qui sera connecté à la colonne par un tuyau.

VIII.2. Les composants de l'installation

Dans le détail, cette installation sera composée des accessoires suivants :

VIII.2.1. L'axe central

C'est une tige filetée aux deux extrémités. Deux écrous de 14mm de diamètre permettront de serrer les plateaux et de les maintenir en position horizontale.

VIII.2.2 Les plateaux perforés

Ce sont des disques en cuivre découpés à partir d'une tôle de 2mm d'épaisseur. La figure 27 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 fut 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 a même de maintenir en place la bentonite et de permettre à l'huile de passer.

VIII.2.3 Le tube cylindrique

La colonne est constituée de deux tubes cylindriques concentriques en acier inoxydable de 4 mm d'épaisseur et de hauteur totale de 1700mm (figure 28). C'est en fait une double colonne, celle devant supporter les plateaux a un diamètre de 315mm. L'espace extérieur sera utilisé pour la circulation en circuit fermé d'eau chaude fournie par une chaudière murale

installée près de la colonne. Cette double colonne a été percée 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.

VIII.2.4. Les supports

La séparation des plateaux sera assurée par de petits cylindres ayant la même dimension que l'axe central.

VIII.3. Réalisation

A ce jour, il est à noter que la double colonne en acier inoxydable a été réalisée et installée sur son tréteau. La chaudière murale a été achetée et installée. Pour détecter d'éventuelles fuites au niveau de la double colonne et particulièrement au niveau de la colonne externe et pour voir les possibilités de chauffe de la chaudière, nous avons fait circuler de l'eau chaude en circuit fermé. L'eau chaude que cette chaudière fournit peut atteindre la température de 80°C. Il reste maintenant à réaliser la vingtaine de plateaux perforés prévus.

Procédé de régénération par percolation sur des lits fixes de bentonite

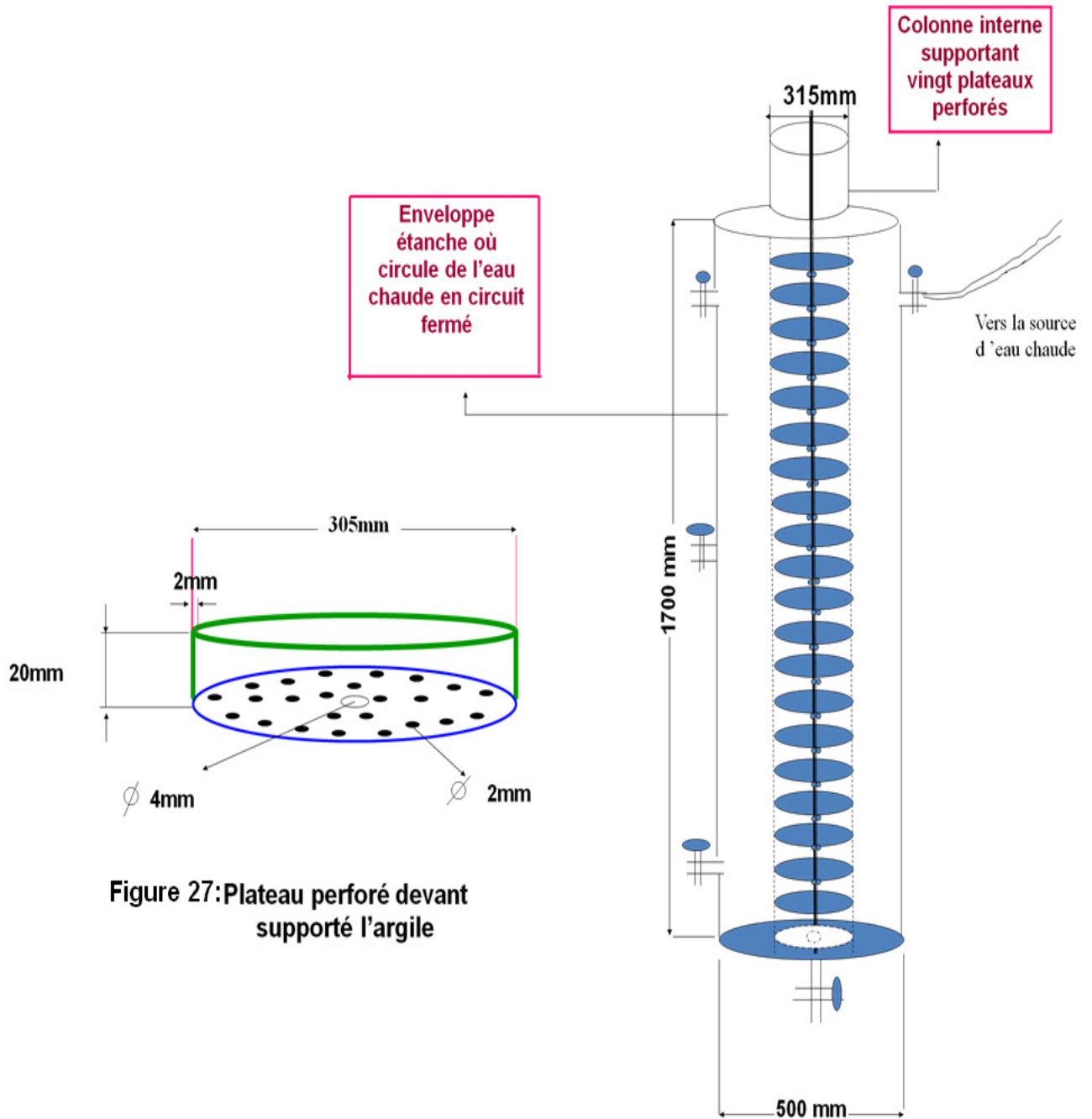


Figure 27: Plateau perforé devant supporter l'argile

Figure 28 :

Colonne de percolation à 20 plateaux perforés conçue et réalisée

Conclusion Générale

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.

Pour juger de l'ampleur et de la nature de la dégradation de l'huile en service et ce, en comparaison avec l'huile neuve correspondante, nous nous sommes attachés à la détermination, par le biais d'essais normalisés, des caractéristiques principales des échantillons huileuse en notre possession.

Dans l'huile moteur catégorie SAE 20W50, 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 des corrélations mathématiques empiriques à chacun des échantillons huileuse (neuf et usagé). La tendance paraffinique a été, de ce fait, mise en évidence.

Dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de ces échantillons, nous nous sommes intéressés aux aspects technologiques des procédés de régénération par percolation à travers des lits fixes de bentonite activée.

Nous avons tenté de faire une approche des conditions optimales de fonctionnement d'installations à l'échelle laboratoire. L'adsorbant que nous avons utilisé, est une bentonite algérienne provenant de Mostaganem. Cette argile est une composante incontournable au bon fonctionnement du procédé choisi, nous avons, alors, tenté de situer son comportement physique, chimique et structural. La caractérisation de cette argile permet d'affiner que ce matériau est constitué en plus grande partie de Montmorillonite. C'est donc bien une bentonite.

Les tests de traitement sur colonne analytique, de différents diamètres, ont consisté en la percolation d'une huile usagée vidangée à 1000km à travers des lits fixes de bentonite activée thermiquement.

La caractérisation physico-chimique des effluents huileuse, recueillis par fractions, ont montré que la purification est bonne pour une hauteur de 120cm.

Un essai de percolation de l'huile usagée moteur sur bentonite réactivée avec de l'hexane a montré l'impact certain du pouvoir sorptionnel de cette argile régénérée sur la qualité de l'huile effluente.

Toute cette étude que nous avons menée sur des lits de bentonite et sur la charge huileuse a permis le dimensionnement d'un semi-pilote de régénération. Ce dernier consiste en une colonne à double paroi de 170cm de hauteur pouvant supporter une vingtaine de plateaux de 30cm de diamètre. Chacun des plateaux pourrait contenir 5kg de bentonite.

La colonne est à ce jour réalisée. L'apport en eau chaude sera assuré par une chaudière murale déjà installée. La circulation d'eau chaude se fera en circuit fermé.

Les plateaux perforés sont en cours de fabrication, les résultats obtenus ont montré que la technique de purification par percolation est une technique fiable et peu polluante. 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.

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] **RICHARD, J., ROOX ,F.**, « Les lubrifiants », Technique de l'ingénieur, B590, 1986.
- [3] **SCHILLING, A;** « Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs », Tome I et II, Edition Technip, Paris, 1976.
- [4] **MOHELLEBI, F;** « Analyse et régénération des huiles usagées », Thèse de Doctorat d'Etat, Département Génie - chimique, Ecole Nationale Polytechnique, 18 octobre 2001,
- [5] **GAUTHIER, C., GAUTHIER Th., HIPERAUX ,J.C., THELBAULT, H.**, « L'huile moteur, un produit technique », Pétrole et techniques N°362 , Mars 1991
- [6] **Comité professionnel des lubrifiants**, Rueil-Malmaison, France statistique, 1990-1991.
- [7] **BORN ,M., FORTIN, Y., HERHAN, Th., MORET, M. PULVIN, P. , TREIL, A.**, « Quelles huiles de base pour les lubrifiants du futur », Pétrole informations N°1689, P.8, Octobre 1992.
- [8] **AUDIBERT, F.** « Les huiles usagées, raffinage et valorisation énergétique », publication de l'institut français du pétrole, Edition Technip, Paris, 2003.
- [9] **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.
- [10] **Additives for lubricants**, OCD OZIMEC Data corporation, vol 1, 1989-1998.
- [11] **GROFF, J.L.E.**, « ABC de graissage » , Edition Technip, Paris, 1968.
- [12] **Hurfphy, W.R., PORK, C.J. and ROWE, C.N.**, « Effet of lubricant additive on water accelerated fatigued », ASLE Transaction Lubrification Engineering, Vol.21-n, 1p.63-70, 1978.
- [13] **FELSEN, I.M., MAC AUAID, R.W. and MARZANI, J.A.**, « effet of seawater on the fatigue life and failure distribution of flood lubricated angular contact ball bearings », ASLE Transaction Lubrification Engineering, Vol.15- n , 1p. 8-17, 1972.
- [14] **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.
- [15] [WWW.ademe.fr/dechets/dechets/dechet.asp?](http://www.ademe.fr/dechets/dechets/dechet.asp?)
- [16] <http://oe.nrc.ca/publications/infosource/pub/ici/caddet/français/R292.cfm?Text=N1&printview=N>

[17] **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.

[18] **Agence Nationale pour la récupération et l'élimination des déchets**,loi du 15 juillet 1975 et Decret du 25 Mai 1976,France.

[19] **M., DAHMANI,A.,BOUGHEDDA**, « Distribution des lubrifiants »,SONATRACH,Juin,1990.

[20] **Preceedings** « Regional Workshop on re-refining waste oil technology », Organisation UNIDO,le Caire 25- 28 Janvier 1993.

[21] **WWW.adem.fr/entreprise/Dechets/dechets/dechet.asp ?**

[22] **VAN DIE VOET,F.**, « Analyse et contrôle des lubrifiants.Méthode et appareillage »,**Les états généraux de la lubrification**,Symposium d'informationscientifique,technique et technologique,Tome II,UniversitéCatholique de Louvain La Neuve,Bruxelles,Novembre 1993.

[23] **VAN NEST,K.et Van WESTEN,H.A.**, « Aspects of The constitution of minéral oils »,Elsevier Publishing,co,Inc., New york,1954.

[24] **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.

[25] **Mahellebi,F.,Guendouzi,T.,Chitour ,C.E.,CC**
« Contibution à l'étude et à la régénération des huiles usagées moteurs »,Journal of Technology ,Serie B.C.D.,Vol.9,ENP,1993.

[26] **Grim,R.,Bradley, W.,J.Amer.,Cer.Soc.,23,pp.2424-248,1940.**

[27] **MOHELLEBI F.Harbi,N.,HADJOUJ,R.,BOUCHEKHOU,A.,CHITOUR,C.E.**, « Etude de la purification d'huiles usagées de type moteur au moyen d'une argile montmoullonitrique » Oil and Gas Science and Technology,Revue de l'IFP,Vol.54,N°3,P.403-418,Edition Technip,1999.

[28] **MOHELLEBI,F.,HARBI,N.,HADJOUJ,R.,BOUCHEKHOU,A.,CHITOUR,C.E .,**
« A study of The purification of used engine oils with a montmoullinite clay » Lubrication Science,Vol.13,N°1,Novemebre 2000.

[29] **GESSNER,H.**, "L'analyse mécanique", trad.Fr., 290 p., Paris,1936.

[30] **MOHELLEBI,F.,Harbi,N.,HADJOUJ,R.,CHITOUR,C.E.**
« Etude de la purification complémentaire de l'huile usagée moteur par percolation sur une argile bentonique.Essai de la récupération de la bentonite chargée »,COMAGE P 3,3eme Conférence Magrébine de Génie des procédés,Tamanrasset,10-13Mai1998.