

1/04
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DUPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN GENIE
CHIMIQUE

**CONTRIBUTION A LA
REGENERATION DE
L'HUILE USAGEE MOTEUR
SAE 20W50**

Dirigé par :

**Pr.C.E.CHITOUR
Dr.F.MOHELLEBI**

Etudié par :

**Mr.AOUANE Arezki
Mr.BOUFASSA A.Rahim**

Promotion : Juin 2004

*Ce travail a
été réalisé
dans le cadre
de l'équipe de
régénération
des huiles
usagées du
laboratoire de
valorisation
des énergies
fossiles*

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

- *mes chers parents*
- *mes frères et à ma petite sœur*
- *mes oncles et à mes tantes*
- *mes cousins*
- *mes amis*
- *la jeunesse.*

BOUFASSA A.Rahim

dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents :

mon père Mohand Amokrane,

ma mère Djouher ;

Ma chère sœur Ouerdia ;

Mon frère Mohand Améziane ;

Mes petites sœurs et à mon petit frère ;

*Mon très cher cousin Said (que dieu le
garde en son vaste paradis) ;*

Mes très chers cousins, oncles, tantes ;

*Mes chers enseignants qui ont contribué à
ma formation depuis le primaire, le CEM,
le lycée et puis l'université.*

Mes chers amis.

AOUANE Arezki.

Remerciements

Cette étude a été réalisée à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, au Laboratoire de Régénération des Energies Fossiles sous la direction de Monsieur le Professeur C.E.CHITOUR et de Madame le Docteur F. MOHELLEBI.

Nous tenons à remercier nos promoteurs : le Professeur C.E.CHITOUR et Madame MOHELLEBI maître de conférence à l'école nationale polytechnique, pour leur grande disponibilité, leur patience et surtout pour avoir su nous accorder leur confiance. Leurs rigueurs scientifiques et leurs soucis de la perfection nous ont énormément apporté tant sur le plan professionnel qu'humain.

Nous tenons également à remercier Madame MEZIANI pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury.

Nous remercions vivement Madame MEFTI, Docteur et Madame HADDOUM, chargée de cours à l'école nationale polytechnique pour avoir accepté de juger ce travail et de nous faire le privilège de participer à ce jury.

Nous remercions aussi Monsieur SELATNIA pour son aide technique et ses précieux conseils qui nous ont été très utiles pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions nos collègues, Farid et tous les autres.

الملخص: دراسة إعادة تجديد زيوت المحركات SAE 20W50

إن عملنا هذا يخص دراسة إعادة تجديد زيوت المحركات، لهذا الغرض قمنا بتحليل الزيت الجديد والزيت المستعمل على مدى 1000 كلم قسم SAE 20W50 قصد معرفة الخصائص الفيزيوكيميائية ودرجة تلوث الزيت المستعمل. ثم إهتمنا بدراسة إدمصاص الزيت المستعمل على تربة البنتونيت المنشطة كيميائياً وحدها ومع حلقات Rashig. أخيراً قمنا باختبار الترشيح العالي لمجموع العينات التي حصلنا عليها من الإدمصاص.

الكلمات المفتاحية:

زيوت المحركات، الزيت الجديد، الزيت المستعمل، إعادة تجديد، الإدمصاص، تربة البنتونيت، الترشيح العالي.

Résumé: Contribution à la régénération de l'huile usagée moteur SAE 20W50

Notre travail consiste en l'étude de la régénération des huiles usagées moteurs par percolation sur divers lits de bentonite. Pour cela, nous avons analysé l'huile neuve et l'huile usagée catégorie SAE20W50 pour connaître le degré de contamination de l'huile en service.

Nous nous sommes intéressés ensuite aux aspects technologiques des procédés de régénération en l'occurrence la percolation à travers des lits de bentonite activée chimiquement seule et avec les anneaux de Rashig.

Comme traitement de finition, nous avons effectué des tests d'ultrafiltration du cumul d'huile de percolation recueilli sur une membrane céramique.

Mots clés:

Huiles moteurs, huile neuve, huile usagée, régénération, percolation, bentonite, ultrafiltration.

Abstract: regeneration of used oil engines SAE 20W50

Our work consists of the study of the regeneration of used oil engines by percolation on various bentonite beds. For that, we analyzed new oil and used oil category SAE20W50 to know the degree of contamination of oil in service.

We were interested then in the technological aspects of the processes of regeneration in fact the percolation through beds of chemically activated bentonite only and with the rings of Rashig.

Like treatment of completion, we carried out tests of ultrafiltration of the oil plurality collected by percolation on a ceramic membrane.

Key words:

Engine oils, new oil, used oil, regeneration, percolation, bentonite, ultrafiltration

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Partie théorique

Chapitre I : La lubrification

I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition et rôle d'un lubrifiant.....	3
I.3 Classification des lubrifiants.....	3
I.3.1 Les lubrifiants liquides	3
I.3.2 Les lubrifiants plastiques.....	4
I.3.3 Les lubrifiants solides.....	4

Chapitre II : La fabrication des huiles neuves et leur travail dans le moteur

II.1 Constitution d'un lubrifiant d'automobiles et formulation.....	5
II.2 La fabrication des huiles de bases minérales.....	5
II.2.1 Les bases minérales conventionnelles.....	5
II.2.2 Les bases minérales non conventionnelles.....	6
II.3 La fabrication des huiles de synthèse.....	8
II.3.1 Les polyalphaoléfinés hydrogénés PAO.....	8
II.3.2 Les esters organiques.....	8
II.4 Les additifs.....	8
II.4.1 Les additifs antioxydants.....	9
II.4.2 Les additifs détergents.....	10
II.4.3 Les additifs dispersants.....	11
II.4.4 Les additifs anti-usure.....	12
II.4.5 Les additifs antirouille.....	12
II.4.6 Les additifs anticorrosifs.....	12
II.4.7 Autres additifs.....	12
II.5 La formulation	13

Chapitre III : Classifications et spécifications

III.1 Classifications de viscosité SAE.....	15
III.2 Classifications de service API.....	16
III.3 Spécifications européennes ACEA.....	16
III.4 Classifications ILSAC.....	16
III.5 Spécifications des constructeurs européens et américains.....	17
III.6 Spécifications militaires.....	17

Chapitre IV : L'huile usagée, les principaux contaminants et leurs origines

IV.1 L'analyse de l'huile usagée.....	18
IV.2 Contaminants de l'huile en service.....	18
IV.2.1 La pollution solide.....	18
IV.2.2 La pollution gazeuse.....	18
IV.2.3 La pollution liquide.....	19
a. Pollution par l'eau.....	19
b. Pollution par les solvants chlorés.....	20
c. Pollution par les liquides vagabonds.....	20

Chapitre V : Régénération des huiles usagées

V.1 Introduction.....	21
V.2 Une pollution dangereuse qu'il faut supprimer.....	21
V.3 Régénération des huiles usagées.....	21
V.3.1 Le brûlage des huiles usagées en l'état.....	21
V.3.2 Le brûlage des huiles usagées en mélange avec du fuel lourd.....	21
V.3.3 Le brûlage des huiles usagées sans pollution de l'air.....	22
V.3.4 Les procédés de régénération des huiles usagées.....	22
a. La collecte.....	22
b. La régénération.....	22
c. Evolution des schémas de régénération sans la pression écologique.....	24

Partie expérimentale

CHAPITRE I : Analyse physico-chimique de l'huile neuve et de l'huile usagée

I.1 Introduction.....	31
I.2 Propriétés physico-chimiques.....	31
a. La viscosité.....	31
b. L'indice de viscosité.....	31
c. La densité.....	33
d. Teneur en carbone conradson(Rc).....	33
e. Le point d'aniline(PA).....	34
f. Le point d'éclair.....	34
g. La couleur et l'aspect.....	34
h. L'indice de réfraction.....	34
I.3 Analyse physico-chimique de l'huile neuve SAE 20W50.....	35
a. Caractéristiques physico-chimiques.....	35
b. Détermination de la teneur en métaux d'additivation.....	35
c. Variation de la viscosité avec la température.....	36
d. Détermination par diverses méthodes de la composition chimique globale de L'huile neuve.....	37

I.4 Analyse physico-chimique de l'huile usagée SAE 20W50.....	41
I.4.1 Procédure de prise d'échantillon.....	41
I.4.2 Analyse physico-chimique de l'huile lubrifiante moteur usagée SAE 20W50...42	
a. Caractéristiques physico-chimiques.....	43
b. Détermination de la teneur en métaux en trace.....	47
c. Variation de la viscosité avec la température.....	48
d. Composition chimique de l'huile usagée.....	49

CHAPITRE II: Régénération de l'huile moteur usagée SAE 20W50

II.1 Introduction.....	50
II.2 Les argiles montmorillonitiques : la bentonite.....	50
a. Historique.....	50
b. Forme naturelle.....	50
c. Nature et origine de l'échantillon d'argile étudié.....	50
d. Etude physico-chimique de l'échantillon d'argile.....	51
d.1 La masse volumique.....	51
d.2 La teneur en sable.....	51
d.3 L'acidité.....	52
d.4 L'analyse chimique.....	52
II.3 Application du procédé de régénération par percolation sur des lits fixes de bentonite.....	53
II.3.1 Régénération par percolation.....	53
II.3.2 Description et application de l'équipement.....	53
II.3.3 Activation de la bentonite.....	54
a. Activation acide de la bentonite en laboratoire.....	54
b. Analyse chimique de la bentonite activée.....	55
II.3.4 Percolation sur lits fixes de bentonite.....	56

CHAPITRE III: L'ultrafiltration

III.1 Description de l'installation.....	71
III.2 Caractéristiques de la membrane utilisée.....	73
III.3 Utilisation des membranes TAMI Industries.....	73
III.4 Essai d'ultrafiltration du cumul d'huile SAE 20W50 récupéré après percolation.....	73
III.5 Essai d'ultrafiltration de l'huile en émulsion dans l'eau potable.....	74

CONCLUSION

ANNEXES

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

BIBLIOGRAPHIE

الدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
BIBLIOTHÈQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Introduction

générale

Nous connaissons tous l'importance des huiles comme agent de lubrification dans les organes en mouvement. Qui n'a pas un jour mis de l'huile dans le moteur de son véhicule et n'a pas constaté, au moment de la vidange, qu'elle avait noirci ! Nous savons tous, en effet que leur durée de vie en tant qu'huiles lubrifiantes est limitée, même si leurs formulations sont régulièrement améliorées. Devenant alors un déchet fatal, il se pose, naturellement, la question de leur collecte et de leur devenir [1].

Une huile usagée est une huile qui, après utilisation, est contaminée. Ses propriétés sont altérées et de ce fait, cette huile ne pourra plus assurer convenablement les nombreux rôles qui lui sont assignés.

Une huile rejetée dans le milieu naturel nuit sérieusement à l'oxygénation des sols et des eaux, et présente un caractère toxique pour la faune et la flore. Certes, sources de pollutions dangereuses, ces huiles usagées constituent pourtant une richesse [2].

Récupérer ces déchets est donc une nécessité pour protéger l'environnement et une obligation économique.

On distingue deux catégories d'huiles de graissage :

- Les huiles moteurs qui représentent 55% du marché mondial (an 2000),
- Les huiles industrielles (représentant 45% du marché mondial) parmi lesquelles nous pouvons distinguer les huiles claires qui proviennent des transformateurs, les huiles pour engrenages et pour transmissions.

Les deux seuls modes d'élimination envisageables sont la régénération et le brûlage. Le brûlage, avec récupération de calories, ne serait convenable qu'après un prétraitement poussé de l'huile usagée pour retirer toutes les matières nocives contenues dans l'huile. Un tel prétraitement poussé revient finalement à un véritable traitement de régénération.

L'industrie de la régénération n'a cessé de poursuivre ses recherches, de développer ses techniques et d'améliorer ses produits. L'huile de base, ainsi, obtenue est actuellement qualitativement tout à fait comparable à l'huile de base obtenue en raffinerie. Les procédés de régénération sont nombreux. Ils se différencient les uns des autres par la nature des moyens mis en œuvre pour assurer l'élimination des contaminants.

Dans cette étude, nous avons tenté de répondre modestement aux deux questions suivantes : pourquoi et comment récupérer d'une façon optimale ces huiles usagées qui constituent une catégorie importante de matériaux récupérables ? De ce fait, nous nous

proposons de contribuer à la connaissance de l'huile neuve et de l'huile usagée (huile moteur SAE 20W50), en évaluant, notamment, leurs propriétés physico-chimiques, leurs compositions chimiques et leurs tenues aux hautes températures. Ensuite, dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de l'huile usagée, nous nous sommes intéressés aux aspects technologiques des procédés de régénération, la percolation à travers un lit fixe de bentonite activée et l'ultrafiltration sur membrane.

Le but ultime de cette recherche, entrant dans le cadre des activités de recherches de l'équipe « régénération des huiles usagées » du laboratoire de « Valorisation des Energies Fossiles » dirigé par le professeur C.E.CHITOUR, est la conception et la réalisation d'un appareil semi-pilote de régénération fiable et d'utilisation aisée.

Partie

théorique

CHAPITRE I

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. Cette pratique alors très empirique, ne s'est affirmée réellement en tant que véritable science que depuis le début de notre siècle. L'étude générale des lubrifiants est complexe. La mise au point d'une nouvelle huile lubrifiante, pour une application donnée, relève de plus en plus du tour de force technique et, requiert de la part du formateur des connaissances encore plus étendues[3] :

- 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.

I.2. DEFINITION ET ROLE D'UN LUBRIFIANT

Un lubrifiant, du mot latin « lubricus » à savoir glissant, est une substance onctueuse, généralement d'origine pétrolière, qui interposée entre les surfaces frottantes d'un mécanisme, en facilitera le fonctionnement [4]. Cette définition, à vrai dire, macroscopique recouvre tout un ensemble de fonctions souvent méconnues dont les principales sont les suivantes [5] :

- Réduire les frottements dans les machines,
- Participer à l'évacuation des calories venant des parties chaudes du moteur,
- 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 propre les surfaces et les circuits en neutralisant ou en évacuant les produits indésirables : suies de combustion, poussière, etc ...
- Permettre la mise en route de l'organe à lubrifier à toutes températures.

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

I.3. CLASSIFICATION DES LUBRIFIANTS

Dans la pratique industrielle courante, trois types de lubrifiants sont utilisés :

I.3.1. LES LUBRIFIANTS LIQUIDES

Ils comportent les huiles minérales extraites du pétrole brut par distillation. Leurs très bonnes propriétés générales et leur prix relativement bas font de ces lubrifiants les produits les plus employés. Ces lubrifiants liquides peuvent être aussi des fluides synthétiques. 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.

On peut encore citer, parmi les autres types de lubrifiants liquides :

- Les huiles grasses : l'huile de ricin
- Les émulsions eau/huile et les solutions eau, alcool, sels etc..., employées dans le travail des métaux.

I.3.2. LES LUBRIFIANTS PLASTIQUES

Ils sont de trois types :

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

I.3.3. LES LUBRIFIANTS SOLIDES

La plupart des lubrifiants solides ne présentent une action lubrifiante que s'ils sont incorporés à un milieu porteur, par exemple, de l'huile. Les plus fréquemment utilisés sont ceux dits « lamellaires » : le graphite, le bisulfure de molybdène (MOS_2).

Ces lubrifiants sont très utiles quand les charges sont très élevées et les vitesses de déplacement très faibles.

CHAPITRE II

LA

LUBRIFICATION

DES HUILES

NEUVES ET LEUR

TRAVAIL DANS

LE MOTEUR

Les lubrifiants issus de l'industrie du raffinage du pétrole représentent environ 1,2% de la consommation annuelle de pétrole brut ce qui correspond à environ 40 Mt d'huile de base au niveau mondial (pour l'an 2000). Par rapport à cet ensemble, les huiles de synthèse ne représentent aujourd'hui que 4 à 5 %, mais leur marché est en expansion du fait de leurs propriétés très intéressantes : indice de viscosité élevé dû à l'absence de composés aromatiques, faible volatilité, stabilité thermique et fluidité à basse température [1,6,7]. Un accent particulier est porté sur la conception des huiles d'automobiles (huiles pour moteur) qui représentent le cas le plus difficile à traiter.

II.1 CONSTITUTION D'UN LUBRIFIANT D'AUTOMOBILES ET FORMULATION

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

A cette base (ou mélange de base) sont ajoutés des additifs soit pour renforcer certaines propriétés insuffisantes soit pour en apporter d'autres dont elle est dépourvue naturellement. Une huile lubrifiante moteur haut de gamme peut contenir jusqu'à quatre huiles de base différentes auxquelles on ajoute parfois jusqu'à une quinzaine d'additifs divers.

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

- ✓ D'huiles de base minérales conventionnelles,
- ✓ D'huiles de base minérales non conventionnelles,
- ✓ D'huiles de base provenant de la régénération,
- ✓ D'huiles de base de synthèse provenant de la chimie.

II.2 LA FABRICATION DES HUILES DE BASE MINÉRALES

II.2.1 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 convenir en l'état et doivent subir les traitements suivants à savoir :

- L'extraction partielle des structures aromatiques par un solvant (phénol, furfurole ou méthyl(2)pyrrolidone), 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 inférieur à 50,
- L'élimination des structures paraffiniques à longues chaînes responsable 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.

La figure II.1 montre un schéma de fabrication des huiles de bases conventionnelles.

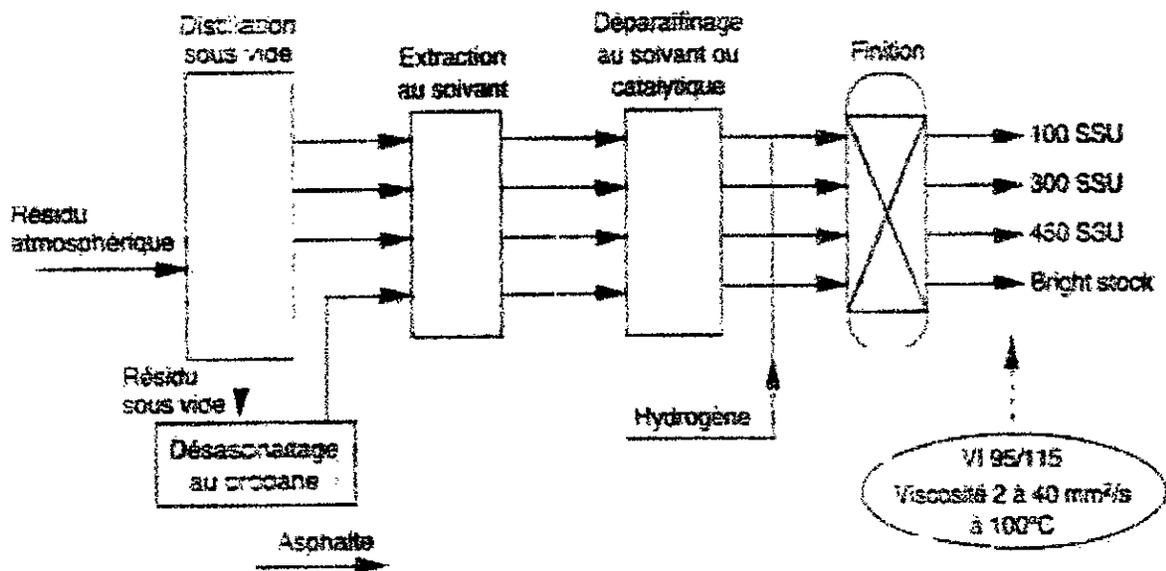


Figure II.1 Schéma de fabrication des huiles de base conventionnelles [cité par Audibert][1].

II.2.2 LES BASES MINÉRALES NON CONVENTIONNELLES

On désigne par non conventionnelles les huiles minérales obtenues par hydrotraitement (et déparaffinage) en substitution du procédé d'extraction au solvant. Un avantage immédiat résulte de l'amélioration du rendement en huile puisque l'hydrotraitement permet d'obtenir les propriétés

viscosimétriques recherchées (indice de viscosité supérieur à 95 et pouvant atteindre 130 à 140) par la transformation partielle des molécules, sans que l'on ait à extraire une fraction du produit. Les réactions mises en jeu pour augmenter l'indice de viscosité consistent à s'orienter vers des structures moléculaires en chaînes, par ouverture de cycles et hydrogénation partielle des aromatiques, contenant en moyenne un cycle monoaromatique ou mononaphténique par molécule. L'objectif est d'obtenir un bon indice de viscosité avec le minimum de longues chaînes paraffiniques qui sont éliminées au niveau du déparaffinage. L'hydrotraitement permet, par ailleurs, de réduire fortement la teneur en soufre et en azote qui sont éliminés sous forme d' H_2S et de NH_3 .

La figure II.2 représente un schéma de production d'huile de base par hydrotraitement.

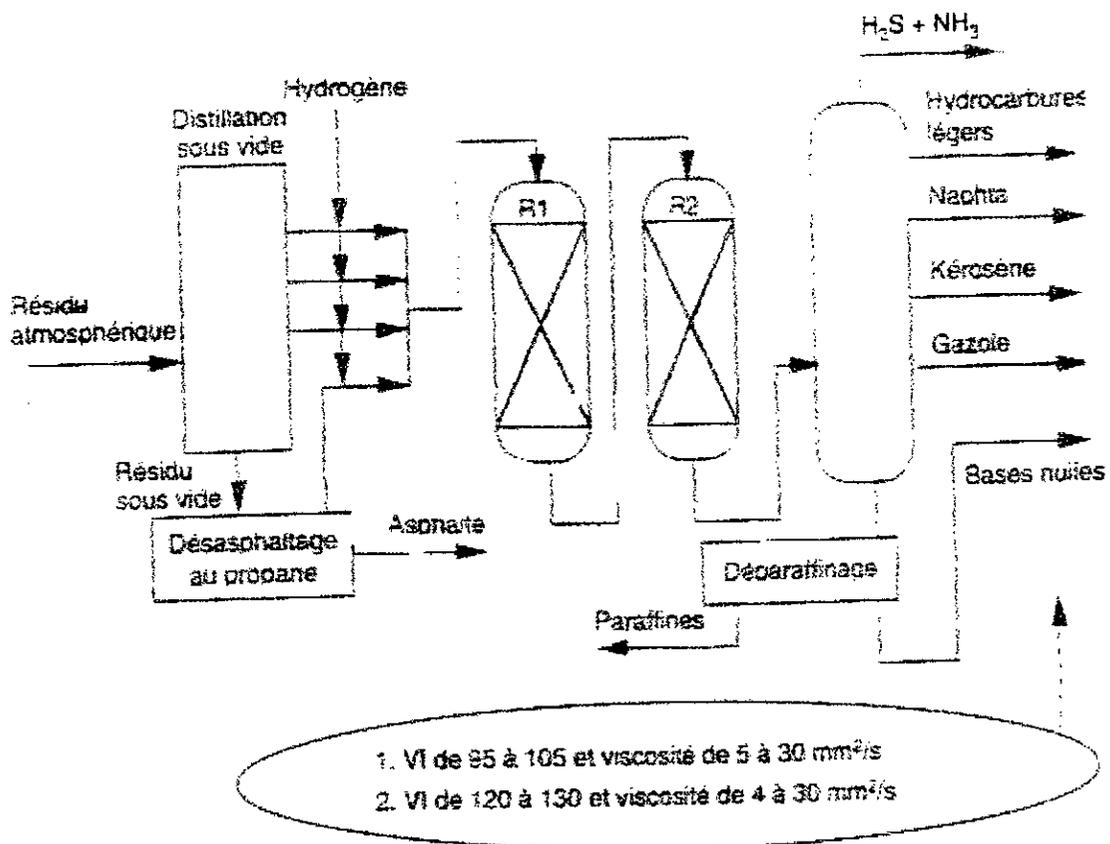


Figure II.2 : Schéma de fabrication des huiles de base non conventionnelles [cité par Audibert][1].

Ces huiles de bases sont obtenues par hydroconversion catalytique des distillats sous vide et des huiles désasphaltées. Ce traitement catalytique se fait sous forte pression d'hydrogène (100 à 1500 bar). Ce procédé permet la conversion partielle ou totale des distillats sous vide en fractions légères de haute qualité (essence, kérosène et gazole). Si la conversion n'est pas totale. La fraction non convertie

constitue une base d'huile de haute qualité (VI=100 à 135). Cet effet résulte de la modification profonde des structures chimiques des produits. Le choix du système catalytique et des conditions opératoires permet de fixer le niveau de conversion. Pour la production d'huiles, on distingue deux sous familles de procédés :

-L'hydrorafinage qui met en œuvre un système catalytique amorphe. La conversion en fractions légères est limitée et varie dans la gamme de 20 à 60% en masse,

-L'hydrocraquage, qui utilise un système catalytique mixte amorphe + zéolithe et entraîne des niveaux de conversion plus élevés ainsi que des qualités de produits meilleures.

II.3 LA FABRICATION DES HUILES DE BASE DE SYNTHÈSE

II.3.1 LES POLYALPHAOLEFINES HYDROGENEES OU PAO

Celles-ci proviennent de l'oligomérisation de décène-1 et du dodécène-1, eux mêmes obtenus à partir de l'éthylène. Les oligomères résultant sont hydrogénés et distillés en différentes fractions. Compte tenu de leur fabrication, ces bases sont entièrement isoparaffiniques et ne contiennent pas d'aromatiques, ni d'hétéroéléments divers. Elles sont caractérisées par un indice de viscosité élevé, une volatilité facile à ajuster en distillation, et une bonne fluidité à froid. En fait, par rapport à la fabrication des huiles de base conventionnelles, les huiles synthétiques sont « faites sur mesure ».

II.3.2 LES ESTERS ORGANIQUES

Ceux-ci résultent de l'addition d'alcools (mono ou poly) sur des acides organiques (mono ou poly). Ils présentent les mêmes avantages que les PAO, avec en plus une propriété antiusure due à l'existence de fonction polaire liée à leur structure chimique.

A priori, il semble qu'il n'y ait pas d'étude portant sur la régénération des huiles de synthèse, le sujet n'étant pas encore d'actualité. Il est raisonnable de penser que l'évolution de la composition des huiles sera lente et qu'en même temps la formulation d'additifs évoluera en conséquence. Il en sera de même avec l'outil de régénération.

II.4 LES ADDITIFS [1,6,7,8]

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.

II.4.1 LES ADDITIFS ANTIOXYDANTS

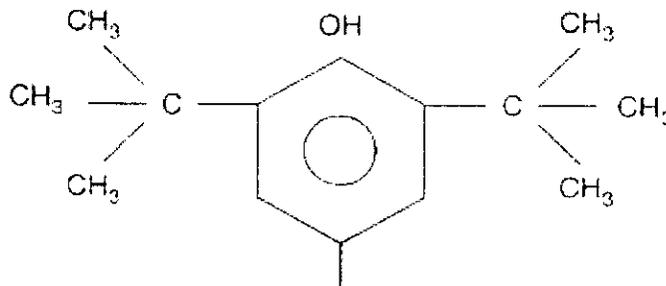
La durée de vie d'un lubrifiant dépend d'abord de sa résistance à l'oxydation. L'oxydation de l'huile provoque la formation de deux types de produits : les acides organiques de faibles poids moléculaires très corrosifs pour les métaux et des composés oxygénés de masses molaires comprises entre 500 et 300 g/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 [9] (figure II.3). Ce sont des composés phénoliques etc.
- Soit des antioxydants destructeurs d'hydroperoxydes susceptibles d'induire de nouvelles chaînes d'oxydation, ce sont des dialkyldithiophosphates de zinc ou DTPZn ou des composés soufrés organiques (sulfures d'alkyles et d'aryles en particulier).

Inhibiteurs radicalaires

(encombrement stérique de l'hydroxyle par le groupe tertio-butyle)



Destructeurs d'hydroperoxydes

Les dialkyldithiophosphates métalliques et métalloïdiques (Zn, Sb, Mo).
 n correspond à la valence du métal M.

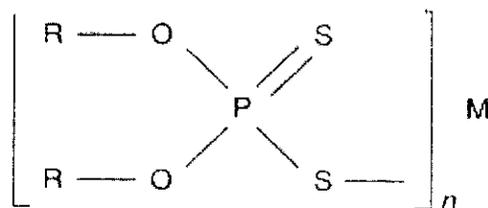


Figure II.3 : Additifs antioxydants

II.4.2 LES ADDITIFS DETERGENTS

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 doivent être, de ce fait, considérés aussi comme des additifs anticorrosifs. Ce sont des sels organo-solubles alcalinoterreux de la famille des anioniques (alkylarylesulfonates de calcium ou de magnésium (figure II.4) utilisés purs ou en mélange selon des degrés de détergence et de basicité visés. La basicité est apportée par le carbonate de calcium.

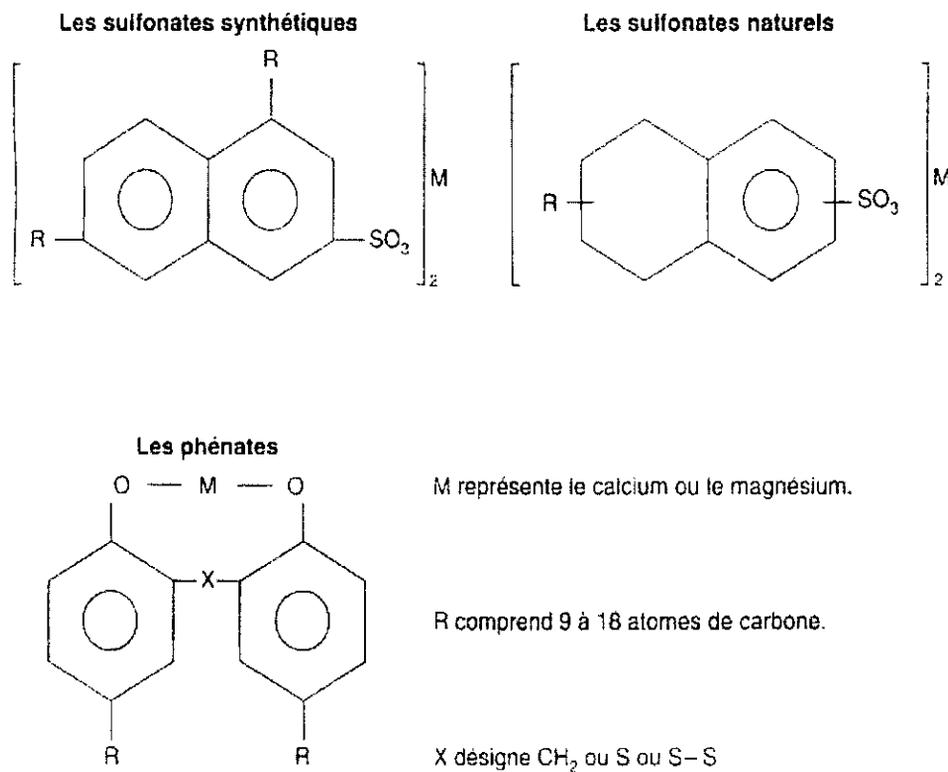
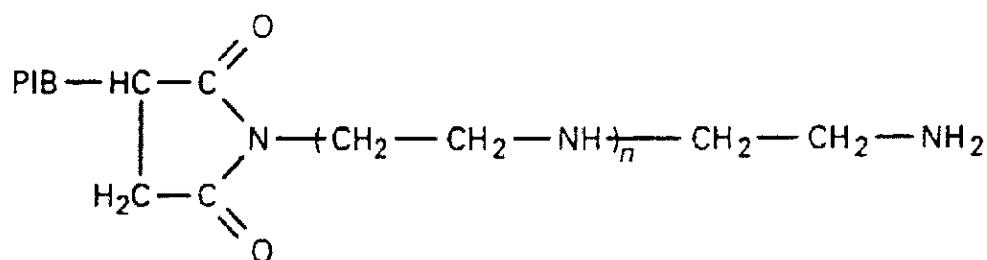


Figure II.4 : Structure des additifs détergents

II.4.3 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. La plupart de ces produits contenant de l'azote, généralement sous forme d'une polyamine (figures II.5) possède une basicité naturelle qui leur confère des propriétés neutralisantes et anticorrosives venant s'ajouter à celles des additifs détergents.

les monosuccinimides



R = chaîne polyisobutène (PIB)

les bis-succinimides

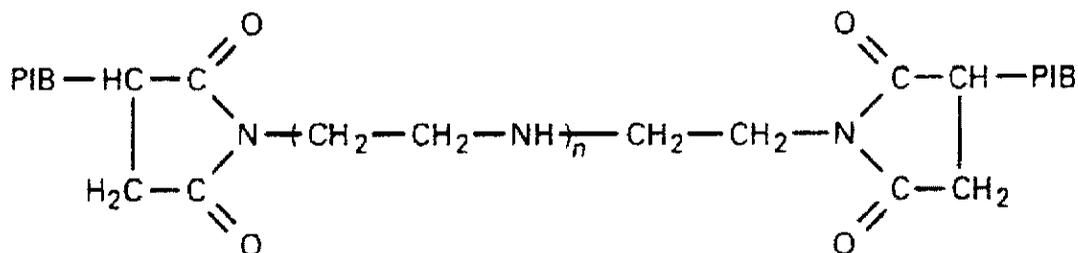


Figure II.5 : Structure des additifs dispersants

II.4.4 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.

II.4.5 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.

II.4.6 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, remplissent eux aussi ce rôle d'une façon plus au moins directe.

II.4.7 LES AUTRES ADDITIFS

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

-Les additifs améliorant l'indice de viscosité : ils ont pour action d'épaissir les lubrifiants lorsque la température s'élève ,

-Les additifs abaisseurs du point d'écoulement : ils perturbent le processus de maturation des cristaux de paraffines contenues dans les huiles de base à tendance paraffinique. Ils assurent, de ce fait, une meilleure fluidité du lubrifiant à basse température.

-Les additifs anti-mousse : ils sont ajoutés au lubrifiant pour corriger la tendance au moussage de celui-ci, moussage lié notamment à la présence de quantités notables d'additifs détergents et dispersants.

Le Tableau II.1 donne une idée sur les proportions d'additifs ajoutés à l'huile de base ou au mélange d'huiles de base.

Tableau II.1 : Proportion d'additifs entrant dans la formulation du lubrifiant moteur [8]

Propriétés	Additifs	Proportions
Point d'écoulement de -12 °C à -25.-35 °C	Anticongélants Polymères	0,1 à 0,5%
Augmentation sélective de la viscosité à haute température	Améliorants d'indice de viscosité : polymères	5 à 10%
Détergence, Neutralisation, dispersion des polluants	Détergents et dispersants organométalliques et sans cendres.	3 à 15%
moussage	Antimousse Huile de silicone	10 à 100 ppm
rouille et corrosion	Antirouille Anticorrosion	0,05% 1%
stabilité à l'oxydation	Antioxydants DTPZn, dérivés phénoliques et aminés.	1 à 10%
capacité de charge en régime limité	Anti-usure ,extrême pression ,DTPZn et produits phosphorés, soufrés ,chlorés.	1 à 10%

II.5 LA FORMULATION

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

- La vérification des caractéristiques rhéologiques : selon le type d'huile visé, il conviendra de se rapporter aux grandes classifications de viscosité lorsqu'elles existent.(SAE J300 pour les huiles moteurs).
- La vérification des autres caractéristiques physico-chimiques (teneur en phosphore, en zinc, teneur en cendres sulfatées,...).

- La vérification des performances mécaniques : les performances mécaniques examinées sont essentiellement les propriétés anti-usure ainsi que celles relatives au frottement. Ces propriétés sont évaluées sur des machines d'essais de laboratoire ou sur des bancs d'essais utilisant le mécanisme en vraie grandeur.
- Des essais des huiles moteurs au banc : la tenue à l'oxydation, le pouvoir de protection contre la rouille, les propriétés anti-usure, la détergence à chaud et la dispersivité à basse température sont toujours évaluées sur moteurs allumés en banc d'essai en raison de l'influence de la combustion sur le comportement du lubrifiant.
- Des essais sur véhicules automobiles en service (conditions de fonctionnement différentes : ville, route, autoroute).
- L'obtention des homologations auprès des organismes internationaux et des constructeurs.

CHAPITRE III

CLASSIFICATIONS
ET
SPECIFICATIONS

D'une manière générale, les lubrifiants répondent à des classifications, à des spécifications, à des normes et à des cahiers des charges émanant d'organismes nationaux ou internationaux, de constructeurs de matériels et de grands utilisateurs comme les armées nationales ou les grandes administrations. Ces documents sont destinés à mieux qualifier et à homologuer les produits. On distingue les classifications des spécifications. Les premières sont données à titre informel et n'ont pas un caractère obligatoire, elles ne constituent que des recommandations d'emploi. Les secondes, en revanche, présentent un certain caractère « législatif » puisque les organismes d'utilisateurs (tels que les grands constructeurs d'automobiles) les intègrent dans leurs préconisations. Les lubrifiants d'automobiles sont actuellement définis par les classifications et spécifications émanant des organismes suivants :

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

III.1 CLASSIFICATIONS DE VISCOSITE SAE

Ces classifications d'usage universel sont basées sur des critères de viscosité ; elles définissent, dans leur dernière version de décembre 1995, onze niveaux de base ou « grades » (tableau III.1).

-Six grades d'huiles HIVER « W » de l'abréviation anglaise « Winter » caractérisés par deux viscosités à basse température qui simulent, l'une l'aptitude de l'huile à favoriser le démarrage à froid, l'autre, sa pompabilité à froid,

-Cinq grades d'huiles ETE caractérisés par deux viscosités à chaud, l'une (cinématique) est mesurée à 100 °C sous faible taux de cisaillement et l'autre (dynamique) est mesurée à 150 °C sous taux de cisaillement très élevé.

Les huiles qui répondent aux limites de viscosité d'un grade à froid ou à chaud sont dites monogrades (SAE 10W SAE 30...)

Celles qui satisfont, à la fois, les limites de viscosité d'un grade à froid et d'un grade à chaud sont dites multigrades (5W40, 10W40, 20W50...).

Tableau III.1 : Classification SAE J 300 des lubrifiants pour automobile [8,9]

Tableau I - Classification SAE J 300 des lubrifiants pour automobiles.

Grade SAE	Viscosité à la	Température limite de	Température limite	Viscosité à 100 °C	Viscosité à 100 °C
	température (°C) en cP ou mPa.s ⁻¹ ASTM D2602	pompage (°C) ASTM D3629 (max.)	de pompage (°C) ASTM D468 (max.)	en cSt ou mm ² .s ⁻¹ ASTM D445 (min.)	en cSt ou mm ² .s ⁻¹ ASTM D445 (max.)
0W	3 250 à -30	-35	--	3,6	--
5W	3 500 à -25	--	-30	3,8	--
10W	3 500 à -20	--	-25	4,1	--
15W	3 500 à -15	--	-20	5,9	--
20W	4 500 à -10	-15	--	5,6	--
25W	5 000 à -5	-10	--	9,3	--
20	--	--	--	5,6	8,3
30	--	--	--	9,3	12,5
40	--	--	--	12,5	16,3
50	--	--	--	16,3	21,9
60	--	--	--	21,9	26,1

III.2 CLASSIFICATION DE SERVICE API

Initialement due à l'API, la classification de service des lubrifiants pour moteurs est actuellement développée conjointement par les trois organismes américains API, SAE et ASTM. La classification pour lubrifiants moteurs dite de service API-ASTM-SAE (SAE J183 JUIN 1991) répertorie les huiles en fonction de leurs performances sur moteurs au banc.

III.3 SPECIFICATIONS EUROPEENNES ACEA

L'ACEA qui a remplacé le CCMC en avril 1991, est un organisme regroupant une quinzaine de constructeurs de véhicules automobiles de tous types présents en Europe.

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

III.4 CLASSIFICATION ILSAC

Cette classification, désignée par le sigle « GF1 » et élaborée par la MVMA (Motor Vehicle Manufacturers' Association of the United States) et la JAMA (Japan Automobile

Manufacturers' Association), concerne uniquement les huiles lubrifiantes destinées aux moteurs des véhicules à essence et n'est utilisée actuellement que par ces deux pays. Elle s'appuie sur la spécification API à laquelle elle ajoute des contraintes régionales.

III.5 SPECIFICATIONS DES CONSTRUCTEURS EUROPEENS ET AMERICAINS

Les constructeurs de véhicules européens homologuent eux-mêmes leurs huiles selon leurs propres spécifications. Les plus connues sont celles de VOLKSWAGEN et jusqu'à une date récente, les spécifications de MERCEDES aujourd'hui abandonnées par les constructeurs. A signaler les spécifications françaises du groupement permanent d'études des marchés (GPEM) qui s'appuient sur les classifications API-SAE et sur les spécifications CCMC/ACCEA , auxquelles sont parfois rajoutés des essais spécifiques.

III.6 SPECIFICATIONS MILITAIRES

Ces spécifications désignées par les sigles MIL-L (Military Lubricant) définissent les huiles pour moteurs à essence et diesel ainsi que les huiles de transmissions manuelles. Ces spécifications s'inspirent des classifications SAE, API , CCMC

CHAPITRE IV

L'huile usagée, les principaux contaminants et leurs origines

IV.1 L'ANALYSE DE L'HUILE USAGÉE

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.

L'acidité de l'huile nous révèle si l'huile n'est pas oxydée suite à des températures trop élevées, une trop forte humidité ou tout simplement, si l'huile n'est pas en service depuis trop longtemps [10].

Du point de vue chimique, la stabilité d'une huile suppose que, tout en demeurant homogène, l'huile n'a pas été polluée par des substances solubilisées tels que les acides organiques par exemple [4].

IV.2 CONTAMINATION DE L'HUILE EN SERVICE

IV.2.1 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 pointes 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...

IV.2.2 LA POLLUTION GAZEUSE

L'air est l'une des formes de pollution les plus corrosives. Sa teneur en oxygène accélère les phénomènes d'oxydation de l'huile et de corrosion des composants [11]. 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 [12],
- De produits asphaltiques insolubles,
- De composés acides et d'hydroperoxydes qui sont susceptibles d'occasionner des corrosions.

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

- La température élevée à laquelle sont portées les pièces proches de la chambre de combustion, cette température varie entre 50 et 300°C. L'oxydation reste au dessous de 100°C mais devient très rapide au dessus de 200 °C. L'oxydation 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 $Pb(C_2H_5)_4$.

IV.2.3 LA POLLUTION LIQUIDE

a. 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, etc...

Les modes d'usure principaux créés par l'eau sont :

- La corrosion :

Le processus de corrosion découle des réactions entre atomes, à la surface du composant, avec les substances propres au fluide. 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 [13]. 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 :

L'eau peut 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 parois filtrantes.

b. Pollution par les solvants chlorés

En présence de faibles quantités d'eau, même dissoute, ils causent une corrosion importante [14], ainsi qu'une érosion des surfaces des composants [15].

c. Pollution par les liquides vagabonds

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

CHAPITRE V

***REGENERATION
DES
HUILES USAGEES***

V.1. INTRODUCTION

Récupérer les huiles usagées est une nécessité pour protéger l'environnement et une obligation économique [16]. Deux objectifs sont visés :

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

V.2. UNE POLLUTION DANGEREUSE QU'IL FAUT SUPPRIMER

Les rejets dans la nature, d'huiles usagées générées par de nombreuses industries et par le privé nuisent sérieusement à l'oxygénation du sol et des eaux. Ils présentent un caractère toxique pour la faune et la flore. Cinq litres d'huiles de vidange jetés dans un lac peuvent recouvrir une surface de 5000m². Le brûlage de ces huiles, entraîne le rejet dans l'air de quantités importantes de substances nocives, notamment le plomb. Ce dernier est un métal basique qui peut provoquer une maladie grave connue sous le nom saturnisme.

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

V.3. REGENERATION DES HUILES USAGEES

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

V.3.1. LE BRULAGE DES HUILES USAGEES EN L'ETAT

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).

V.3.2. LE BRULAGE DES HUILES USAGEES EN MELANGE 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 + 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.

V.3.3. BRULAGE DES HUILES USAGEES SANS POLLUTION DE L'AIR

La seule solution permettant de brûler les huiles usagées sans polluer l'atmosphère consiste à la pré-traiter. Ce pré-traitement 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.

V.3.4. LES PROCEDES DE REGENERATION DES HUILES USAGEES

a. 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. En ce qui concerne l'Algérie, le système de collecte mis en place par NAFTAL a permis de réaliser un taux de récupération avoisinant les 15%. Ce taux est jugé faible par rapport à celui des pays développés (50% en moyenne) [17,18]. De 1986 à 1999, la collecte des lubrifiants est passée respectivement de 6644 m³ à 9700 m³ avec un pic de 18285 m³ en 1990. C'est à partir de cette date, qu'une régression dans la collecte s'est installée.

b. 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 carbures métalliques résultant de l'usure du moteur. Une régénération correcte devra prendre en compte ces différentes familles de produits en mettant en œuvre une cascade d'étapes que nous décrivons ci-après :

- **Première étape** : cette étape est appliquée en tête de la plupart des chaînes de régénération. Elle consiste à effectuer une distillation douce de l'huile brute de

manière à éliminer l'eau (2 à 4 %), l'essence (1 à 2%), les solvants, le glycol et certains dérivés d'additifs.

- **Deuxième étape** : cette étape consiste en général à faire une purification de l'huile par précipitation des matières en suspension. A ce stade, l'huile contient encore des composés solubles partiellement oxydés qui doivent être éliminés par action chimique mise en œuvre dans une troisième étape. Certains procédés combinent ces deux actions (physique et chimique) en une seule étape.

Les traitements de purification physique les plus connus sont les suivants :

- **La distillation sous vide :**

Tant que l'acide sulfurique était largement utilisé comme étape majeure de la régénération, la distillation sous vide était pratiquée en fin de chaîne pour séparer huile régénérée en l'huile légère (spindle) , 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 en fond de colonne

- **La clarification au solvant (propane ou butane)**

Ce procédé développé par l'IFP 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 (Bright Stock)

- **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 que nécessitant 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.

- **La floculation**

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

➤ Troisième étape

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

c. Evolution des schémas de régénération sous la pression écologique [2,19] : quelques exemples.

❖ Le procédé MEINKEN à l'acide et à la terre

Le schéma présenté à la figure V.1 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 (spindle) 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.

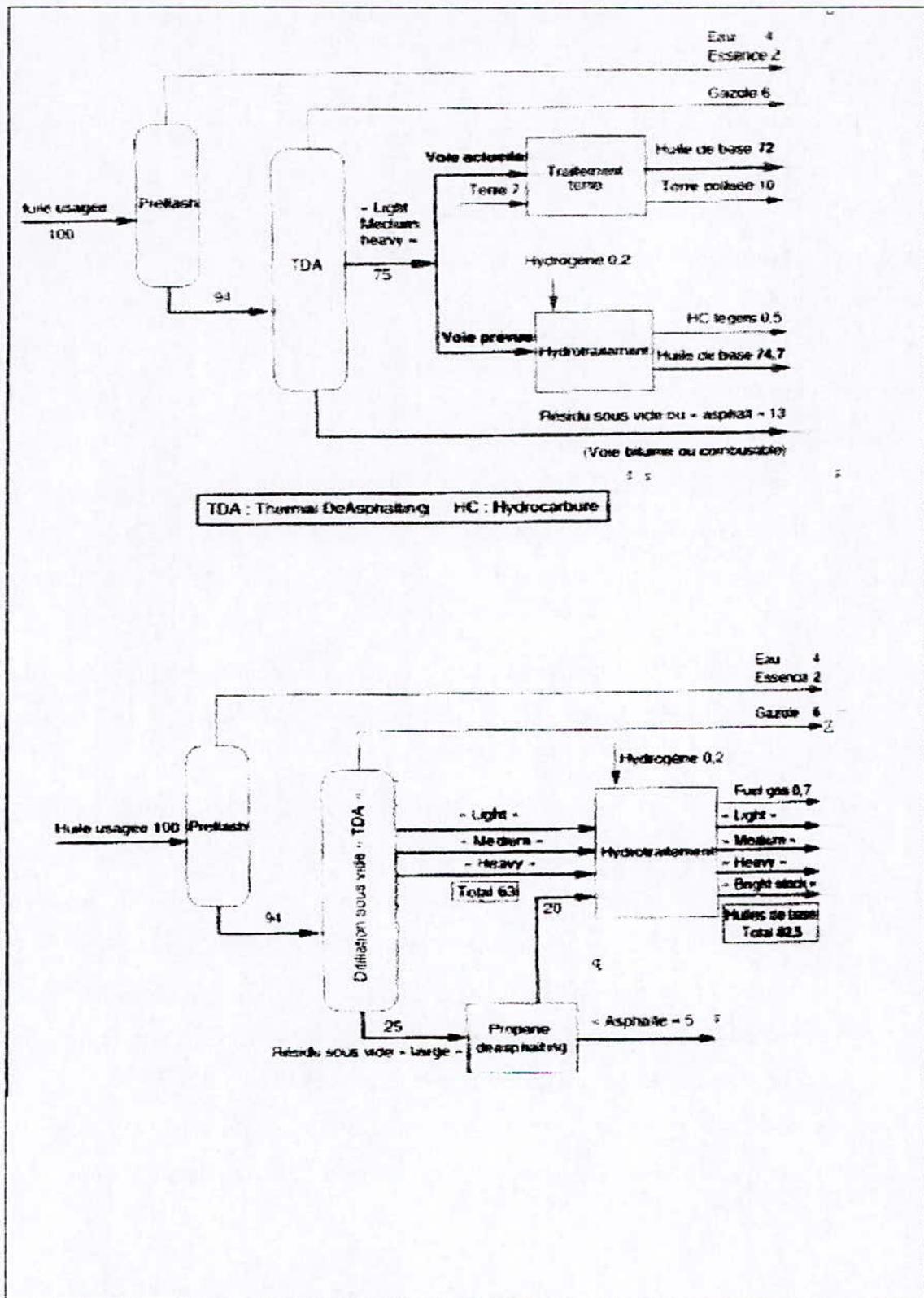


Figure V.2 : Schéma général du procédé REVIVOIL.[cité par Audibert] [1].

❖ **Le procédé REVIVOIL (procédé développé conjointement par l'IFP et Viscolub SPA)**

Ce procédé intègre deux savoir- faire :

- Celui de Viscolube pour la partie distillation sous vide utilisée comme étape d'élimination de « l'asphalte » et appelé TDA (Thermal DeAsphalting) (figure V.2)
- 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 et lavée par des débits élevés de circulation liquide. 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.

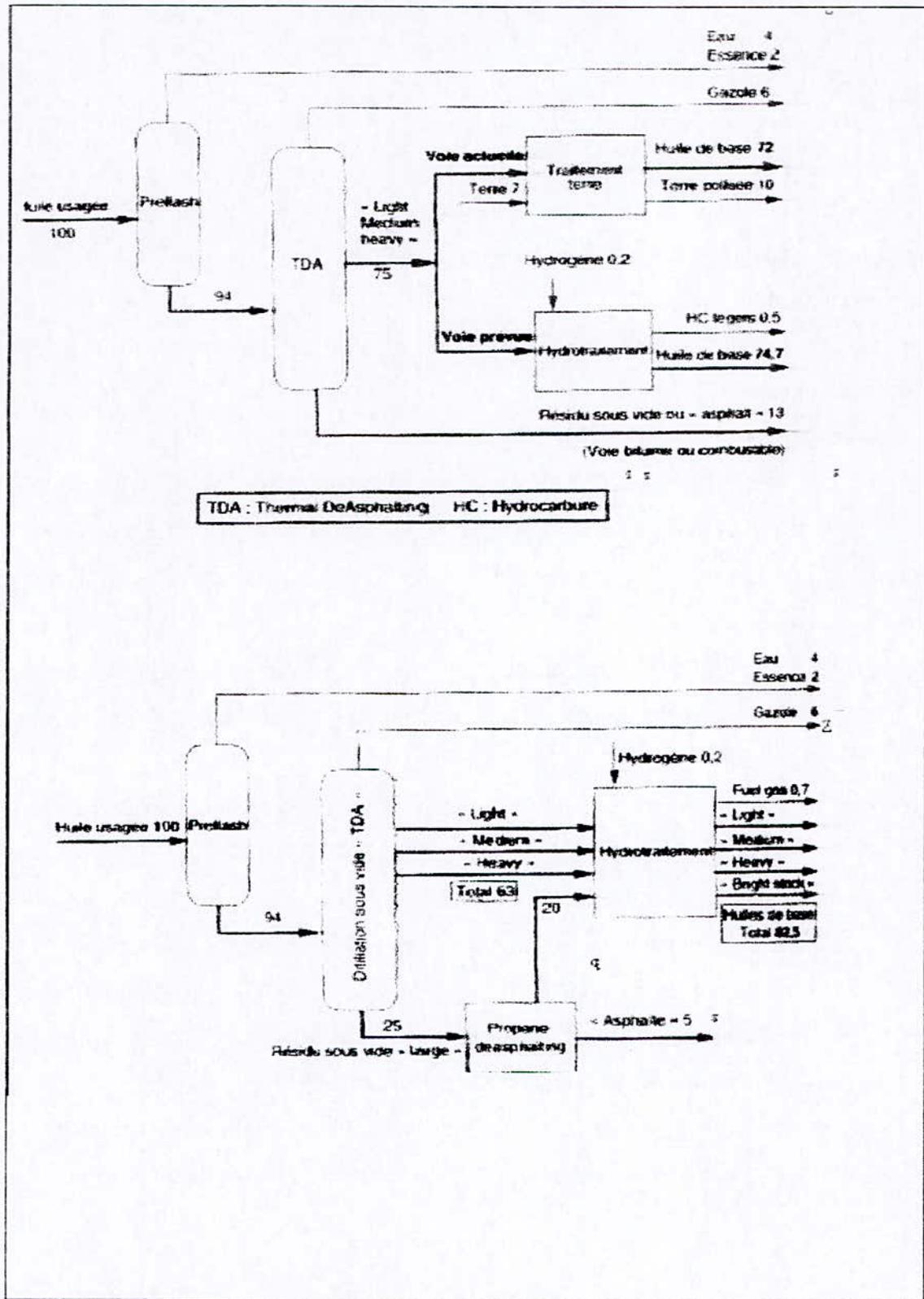


Figure V.2 : Schéma général du procédé REVIVOIL.[cité par Audibert] [1].

❖ Le procédé REGELUB

Le procédé REGELUB (Figure V.3), basé sur l'ultrafiltration comme étape de séparation physique, réunit trois savoir-faire distincts, ceux :

- ✓ De la compagnie des bases lubrifiantes (CBL) pour les étapes de centrifugation,
- ✓ du commissariat à l'énergie atomique (CEA) pour les techniques de séparation sur membrane minérale,
- ✓ de la société Total-compagnie Française de raffinage pour la partie raffinage par hydrogénation catalytique.

Les étapes successives du procédé sont :

- Une centrifugation à 70/80°C qui élimine la majeure partie de l'eau et des sédiments de grosse taille,
- Une étape de déshydratation et d'élimination des hydrocarbures légers et des solvants,
- Un traitement thermique ayant pour objectif de détruire les additifs dispersants et donc de provoquer la précipitation des éléments dispersés. Le gas oil est récupéré à cette étape,
- Une centrifugation à haute température pour éliminer la phase précipitée lors du traitement thermique précédent,
- Une ultrafiltration à haute température (250 à 300 °C) sur membranes minérales, séparant la fraction huile des impuretés diverses et des additifs polymères,
- Un traitement de finition par hydrogénation catalytique qui élimine les composés oxydés solubles et les composés azotés résiduels qui doivent être retirés du milieu pour obtenir une décoloration convenable,
- Une distillation sous vide finale qui sépare l'huile hydrogénée en coupes. L'huile visqueuse, appelée aussi *bright stock*, est récupérée en fond de distillation.

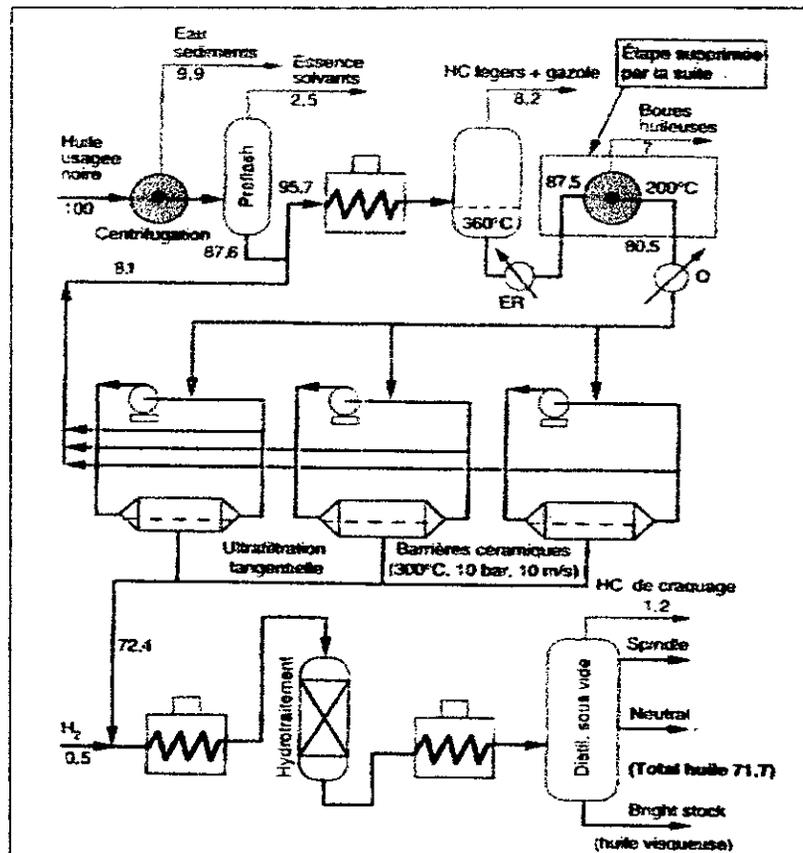


Figure V.3 : Schéma général du procédé REGELUB [cité par Audibert] [1].

❖ Le procédé CERAMEM d'ultrafiltration sur membranes :

Ce procédé est caractérisé par différentes étapes qui sont :

- La filtration des grosses particules au préalable,
- La déshydratation en ballon flash pour éliminer eau, solvants et hydrocarbures légers,
- L'ultrafiltration dans la plage 250/300°C, avec une pression différentielle transmembranaire de 1,5 à 7 atm. un rendement en ultrafiltrat de 90 % et un concentrât utilisable en mélange avec du bitume,
- Les membranes doivent résister à une exposition prolongée aux hydrocarbures, enfin, il est à noter que la vitesse tangentielle représente 100 à 1000 fois la vitesse perpendiculaire (vitesse d'ultrafiltration) ;

Les membranes utilisées sont de type céramique multicouches.

Un schéma de la boucle CERAMEM est représenté sur la Figure V.4

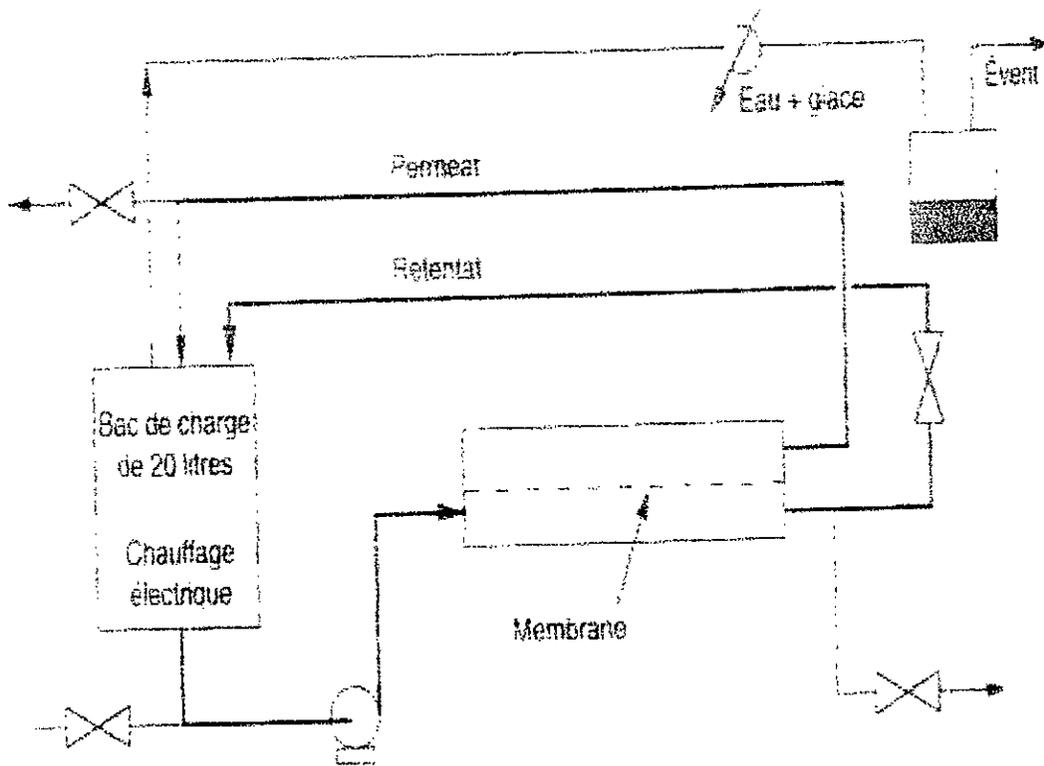


Figure V.4 : Procédé CERAMEMB [cité par Audibert][1].

Partie
expérimentale

CHAPITRE I

Analyse physico- chimique de l'huile neuve et de l'huile usagée SAE 20W50

I.1 INTRODUCTION [20]

Le lubrifiant le mieux adapté à une machine est celui qui, par réduction des frottements, procure le plus haut rendement mécanique, ceci en protégeant les divers organes contre l'usure de la machine et la corrosion. Pour définir les paramètres de qualité d'un tel lubrifiant, il est impératif de disposer des outils ou « essais » nécessaires pour se donner un jugement valable. Tant pour la mise au point ou la sélection initiale que pour le contrôle et le suivi en cours de service, l'utilisateur et le producteur se doivent de disposer des équipements nécessaires à cette évaluation.

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

I.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

a. La viscosité

C'est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, résistance due au frottement des molécules qui glissent les unes contre les autres. Les fluides de grande viscosité résistent à l'écoulement et les fluides de faible viscosité s'écoulent facilement. La viscosité est déterminée par la capacité d'entraînement que possède une couche en mouvement sur les autres couches adjacentes [21].

Les mesures de viscosité sont délicates et variées. Les différents appareils disponibles actuellement, peuvent avoir des principes de fonctionnement très différents les uns des autres. Ils sont, la plupart du temps, très spécifiques aux types de fluides analysés. On citera les modèles à cylindres coaxiaux (Rhéomat), les modèles à tubes capillaires (Cannon Fenski), à chute de bille (Engler), les nouveaux procédés optiques ou magnétiques, etc. [22]

L'unité de viscosité dynamique (η) légale est le *centipoises* (cP) ou *pascal-seconde* (Pa.s).

La viscosité cinématique (ν) d'un fluide est le rapport de sa viscosité dynamique à sa masse volumique (ρ) mesurée à la même température. l'unité est le *stokes* (St) ou (cm^2/s).

b. Indice de viscosité [23]

C'est l'indice conventionnel indiquant l'effet du changement de température sur la viscosité d'une huile. Plus ce nombre est élevé, moins la viscosité varie avec la température.

Du fait du large domaine de température dans lequel est appelé à travailler le moteur (50 - 300°C), une huile est d'autant meilleure que la variation de sa viscosité est faible et qu'elle assure, à chaud et à froid, ses fonctions.

L'indice de viscosité est défini par la formule de DEAN et DAVIS, ci-dessous :

$$IV = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

L et H sont deux huiles étalons (figure 1.1).

- Famille d'huile de Pennsylvanie (H) : C'est un type d'huile nettement paraffinique, à faible variation de la viscosité avec la température. Elle est affectée conventionnellement d'un indice de viscosité 100.

- Famille d'huile du Gulf (L) : Elle est de nature naphénique. Elle présente une variation rapide de la viscosité avec la température. Elle est affectée conventionnellement d'un indice de viscosité égale à 0.

Dans la formule donnant l'indice de viscosité (IV) :

- 'L' représente la viscosité cinématique (en Cst : centistokes), à 40°C, d'un produit pétrolier d'indice de viscosité zéro et ayant la même viscosité cinématique, à 100°C, que le produit pétrolier dont l'indice de viscosité est à calculer.

- 'H' représente la viscosité cinématique, en Cst, à 40°C, d'un produit pétrolier d'indice de viscosité cent et ayant la même viscosité cinématique, à 100°C, que le produit pétrolier dont l'indice de viscosité est à calculer.

'U' est la viscosité cinématique, en Cst, à 40°C du produit pétrolier dont l'indice de viscosité est à calculer. Les valeurs de L et H sont tabulées.

L'indice de viscosité est un facteur lié étroitement à la nature de l'huile :

- ✓ Les hydrocarbures paraffiniques possèdent des IV élevés.
- ✓ Les hydrocarbures naphéniques possèdent des IV moyens.
- ✓ Les hydrocarbures aromatiques possèdent des IV faibles.

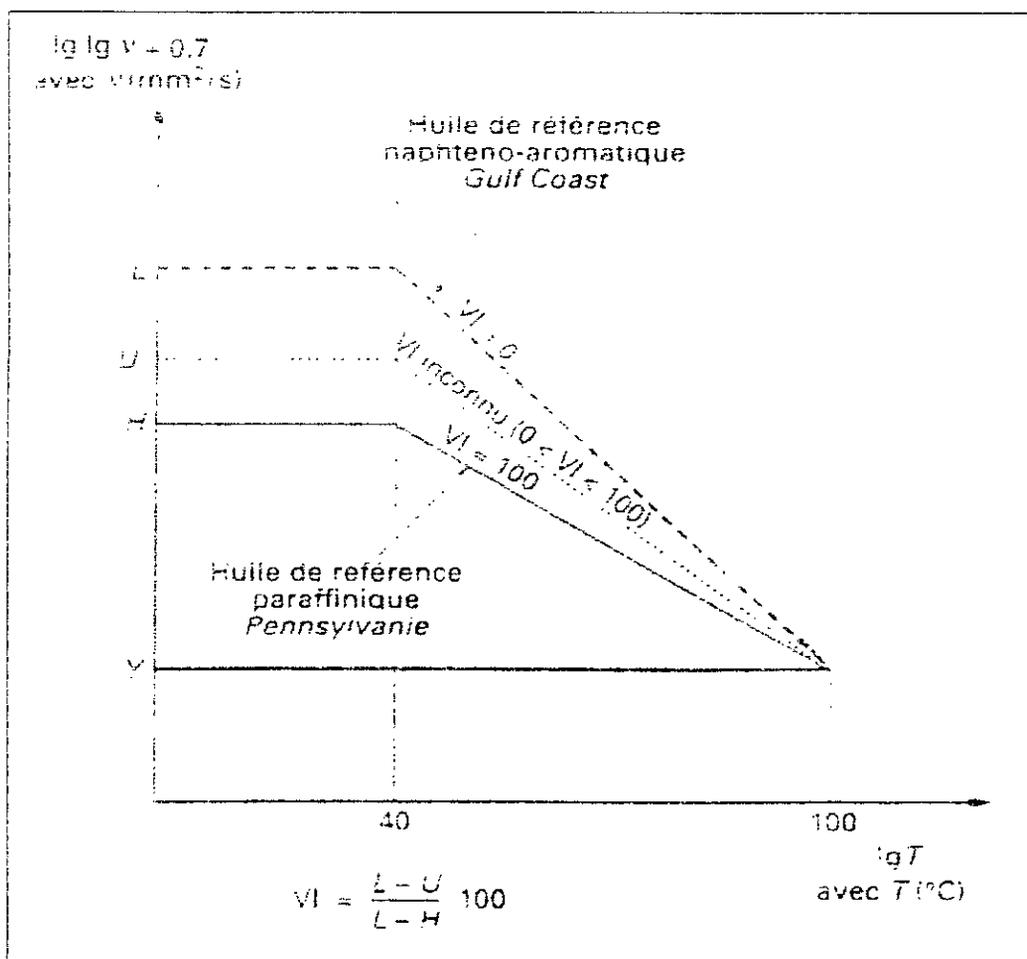


Figure I.1 Définition de l'indice de viscosité [26]

c. La densité [23]

La densité est le rapport de la masse volumique d'un corps à la température T sur la masse volumique d'un autre corps pris comme référence à 4 °C. Ce dernier est l'eau pour les liquides et les solides, l'air pour les gaz.

C'est une caractéristique d'identification qui rend compte de l'état de pureté de l'huile et du degré de contamination. On mesure la densité des liquides à l'aide d'un pycnomètre, densimètre électronique, etc.

d. Teneur en carbone Conradson (R_C) [23]

C'est le résidu résultant du traitement thermique d'un produit du pétrole dans des conditions normalisées. Une teneur en carbone élevée peut être due à la détérioration des additifs organo-sels, à un cracking catalytique ou à une mauvaise carburation ou injection. La limite admise, au delà de laquelle l'huile ne peut plus assurer les rôles qui lui sont assignés, est 3 %.

e. Le point d'aniiline (PA) [23]

Egalement appelé « température critique de dissolution (TCD) », le point d'aniiline est la température la plus basse pour laquelle, dans un mélange à volume égal de produit à essayer et d'aniiline pure fraîchement distillée, se maintient la miscibilité des deux composants. Lorsque l'on chauffe lentement un tel mélange, la TCD est caractérisée par l'apparition d'un trouble dans le mélange chauffé. Le point d'aniiline est en relation avec l'aromaticité du produit. Un point d'aniiline élevé dénote d'une nature paraffinique et d'un faible pouvoir solvant. Un très bas point d'aniiline caractérise une teneur aromatique et un pouvoir solvant élevé. Les naphthéniques accusent des points d'aniiline inférieurs à ceux des paraffines et ont un pouvoir solvant relativement élevé. L'intérêt d'une telle valeur est de déterminer si une huile peut attaquer les matières des joints à base d'élastomère.

f. Le point d'éclair [23]

Le point d'éclair est la température minimale à laquelle il faut porter l'huile lubrifiante pour que les vapeurs émises s'enflamment en présence d'une flamme, dans les conditions normalisées. La dilution du lubrifiant a une influence importante : ainsi, en ce qui concerne le taux de dilution d'une huile moteur, chaque " de gazole abaisse le point d'éclair de 5 à 7°C.

g. La couleur et l'aspect [23]

La couleur et l'aspect fournissent rapidement des informations utiles qui peuvent être obtenues sur site. Une personne expérimentée peut remarquer immédiatement un phénomène anormal. Si, on y ajoute l'odeur, de nombreuses informations peuvent être rassemblées. Une couleur sombre peut indiquer que l'huile a commencé à se dégrader. Cet élément est le premier indice de formation de boues.

h. L'indice de réfraction [23]

Lorsqu'un rayon lumineux monochromatique frappe obliquement une surface solide ou liquide, il se produit une réfraction et le rayon change de vitesse et de direction. L'indice de réfraction est donné par la formule suivante :

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$

Où :

i : représente l'angle d'incidence ;

r : représente l'angle de réfraction.

L'indice de réfraction n'est pas important par lui-même, il entre dans la recherche de la

tendance de l'huile. Pour les huiles minérales, il varie entre 1,47 et 1,55.

1.3 ANALYSE PHYSICO-CHEMIQUE DE L'HUILE NEUVE SAE 20W50

a) Caractéristiques physico-chimiques

Pour mieux apprécier le degré de contamination de l'huile lubrifiante en service, il est nécessaire de procéder tout d'abord à l'analyse d'une huile neuve de même catégorie (SAE 20W50). Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve, déterminées selon les normes ASTM, sont regroupées dans le Tableau I.1

Tableau I.1 : Analyse physico-chimique de l'huile neuve (HN).

Caractéristiques	Normes ASTM	Huile neuve SAE 20W50
Densité d ₂₀ ⁴	D1298	0.8793
Viscosité (est) à 40°C	D445	153.8
Viscosité (est) à 100°C	D445	17
Indice de viscosité	D2270	113.9
Point d'aniline(°C)	D611	110
Point éclair (°C)(v.o)	D92	244
TAN(mg KOH/g)	D664	2.40
TBN(mg KOH/g)	D2896	5.40
Dilution (%V)	D3828	0.00
Teneur en eau (%V)	D1744	0.00
Carbone Conradson(%p)	D189	0.00
Point d'écoulement (°C)	D97	-22
Indice de réfraction n _D ²⁰	D1218	1.4856
couleur	D1500	1.5

b) Détermination de teneur en métaux d'addition

Un des rôles les plus importants des huiles lubrifiantes est l'élimination des particules minérales produites par usure de deux parties métalliques en frottement. Pour une huile neuve, l'huile n'ayant pas encore servi, nous devons retrouver uniquement les métaux dits d'addition. La détermination des métaux en trace dans le lubrifiant [24] s'est faite à l'aide d'une torche à plasma. ICP système avec logiciel de traitement des données.

Du fait de la viscosité de l'échantillon huileux, une dilution préalable de 4 grammes d'huile dans 40cm³ d'essence a été nécessaire. L'échantillon ainsi préparé, a été introduit dans le plasma et a été réduit à l'état d'atomes indépendants. Ces atomes excités et ionisés par le plasma, transmettent l'énergie qu'ils ont acquise sous forme d'un rayonnement électromagnétique, rayonnement composé de longueurs d'ondes caractéristiques correspondant aux différents éléments présents dans l'échantillon.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau I.2

Tableau I.2 teneur en métaux en trace dans l'huile neuve (HN) en (ppm)

Métaux	Pb	Zn	Ca	Ba	Fe	Al	Cr	P
Huile Neuve	0,0	727,0	1480,0	---	0,0	0,0	0,0	591

Les métaux présents dans l'huile neuve proviennent des additifs organométalliques. En effet, nous constatons la présence de zinc, de calcium, et de phosphore. Ces éléments entrent dans la composition des additifs anti-détergents (sulfonate de calcium), le zinc apparaît dans les additifs antioxydants (les DTPZn) et le phosphore dans les adjuvants anti-usure. Il ne faut pas oublier que ces additifs représentent 10 à 20% des lubrifiants.

c. Variation de la viscosité avec la température

Le lubrifiant subit, en cours de fonctionnement du moteur, des écarts élevés de température. La viscosité déterminée à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde est directement liée à la cohérence du film lubrifiant. Une rupture de ce film (viscosité faible) peut créer des points chauds pouvant provoquer une usure des organes moteurs. Cependant, il est nécessaire de ne pas descendre en dessous d'une certaine valeur sous peine d'obtenir une rupture du film lubrifiant. A 100°C, cette valeur ne doit pas être inférieure à 16,3 Cst [25].

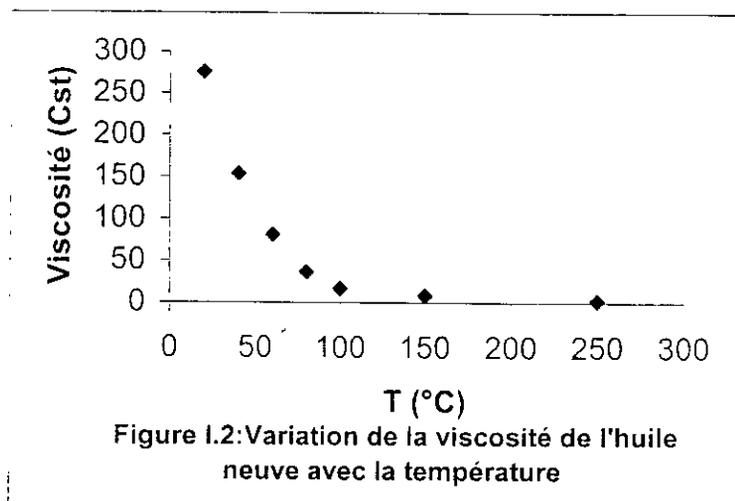
Tableau.I.3 : Variation de la viscosité de l'huile neuve (HN) avec la température.

T (°C)	20	40	60	80	100	150	250
v (cSt)	276,0	153,84	81,00	36,50	17,04	8,30	2,40

La variation de la viscosité (v) de l'huile neuve en fonction de la température (Tableau I.3) peut être représentée par l'équation suivante :

$$v = 601,37 \exp(-0,035 T) \quad R^2 = 0,9958$$

R^2 : coefficient de régression linéaire



Nous remarquons que la viscosité de l'huile neuve diminue avec l'augmentation de la température (figure I.2) comme c'est le cas pour les liquides.

d. Détermination, par diverses méthodes, de la composition chimique globale de l'huile neuve [26]

En général, les fractions même étroites sont des mélanges assez complexes d'hydrocarbures et comme il est bien souvent difficile de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière, nous devons souvent nous contenter de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures. Dans le but de répondre à ce besoin, plusieurs méthodes ont été développées dont la méthode n.d.m, la méthode n.d.PA, la méthode VG de Riazi-Daubert et la méthode d'El Hadi-Chitour. Ce sont des méthodes simples, rapides et peu onéreuses. Elles permettent d'avoir rapidement une idée de la composition. Leurs précisions sans être parfaites, permettent, néanmoins, d'approcher la composition de la fraction pétrolière.

❖ La méthode n.d.m de VAN NEST et VAN WESTEN [26]

Cette méthode empirique a été proposée en 1954. Pour déterminer la composition chimique d'un produit pétrolier, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction (à 10^{-4} près), sa densité et sa masse moléculaire (à 0.003 près).

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

$$V = 2,51.(n - 1,475) - (d - 0,851)$$

$$W = (d - 0,851) - 1,11.(n - 1,475)$$

si $V > 0$:

$$\%C_A = 430.V + 3660/M$$

et

$$R_A = 0,44 + 0,055.M.V$$

si $V < 0$:

$$\%C_A = 670.V + 3660/M \quad \text{et} \quad R_A = 0,44 + 0,08.M.V$$

si $W > 0$:

$$\%C_R = 820.W - 3.S + 10600/M \quad \text{et} \quad R_T = 1,33 + 0,146.M.(W - 0,005.S)$$

si $W < 0$:

$$\%C_R = 1440.W - 3.S + 10600/M \quad \text{et} \quad R_T = 1,33 + 0,18.M.(W - 0,005.S)$$

$$R_N = R_T - R_A$$

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

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

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

Avec :

$\%C_P, \%C_N, \%C_A$: Les pourcentages de carbones paraffinique, naphténique et aromatique;

R_T, R_N, R_A : Les nombres de cycles totaux, naphténique et aromatique.

S : Teneur en soufre exprimée en % massique, elle est de l'ordre de 0,02 %. On peut la considérer nulle si l'huile utilisée est soumise à une désulfuration.

Pour déterminer la masse molaire (MM) de l'huile, on utilise la corrélation de Robert [27] qui donne de faibles erreurs pour une température d'ébullition inférieure à 600 K.

$$MM = 204,38.(T_{eb})^{0,118} .(SPGR)^{1,88} . \exp[0,00218.T_{eb}]. \exp[-3,07.(SPGR)]$$

Avec :

T_{eb} : Température d'ébullition de l'huile neuve en °R.

$SPGR_{60}^{60}$: Specific gravity 60/60°F.

$$SPGR_{60}^{60} = \frac{d_4^{15}}{0,99904} \quad \text{et} \quad d_4^{15} = d_4^{20} - (15 - 20).K$$

K : Coefficient dépendant de la densité.

Dans notre cas, et comme $0,85 < d_4^{20} < 0,88 \Rightarrow K = 0,00065$.

L'application numérique nous donne :

$$SPGR_{60}^{60} = \frac{0,88255}{0,99904} \Leftrightarrow SPGR_{60}^{60} = 0,8834$$

$T_{eb} = 276$ °C. Cette dernière, a été calculée sur la base du concept de la température d'ébullition moyenne pondérée à partir de la courbe de distillation représentant l'évolution de la température d'ébullition en fonction du pourcentage volumique cumulé recueilli [2].

$$MM = 209,24 \text{ g/mole}$$

Après la détermination de la masse molaire et en utilisant la méthode (n.d.m), nous avons trouvé la composition chimique de l'huile neuve suivante :

$$\% C_A = 17,0$$

$$\% C_N = 46,8$$

$$\% C_P = 36,2$$

La méthode n.d.m donne une précision de 1,5% pour les pourcentages en carbone et de 0,08% pour le nombre de cycles et ce, à condition que la masse molaire soit supérieure à 200g/mole, que $\%C_P > 25\%$ et que $\%C_A < 1,5\%C_N$ [28,29].

❖ La méthode n.d.PA de M.ROBERT [30]

Cette méthode est basée sur la connaissance de l'indice de réfraction à 20 °C (n_{20}^D), de la densité à la même température (d_4^{20}) et du point d'aniline (PA) en °C. Le calcul de la composition se fait en utilisant les formules suivantes :

$$\begin{aligned}\% C_A &= 1039,4 \cdot n_{20} - 470,4 \cdot d_4^{20} - 0,315 \cdot PA - 1094,3 \\ \% C_N &= -1573,3 \cdot n_{20} + 840,15 \cdot d_4^{20} - 0,4619 \cdot PA + 1662,2 \\ \% C_P &= 100 - (\% C_A + \% C_N)\end{aligned}$$

Elle s'applique aux fractions pétrolières légères et moyennes et donne une bonne précision, mais elle présente l'inconvénient de la détermination du point d'aniline qui n'est pas toujours possible surtout pour les fractions pétrolières lourdes qui sont colorées (difficulté de repérer le point de disparition des deux phases).

Les résultats de l'application de cette méthode sont :

$$\% C_A = 3,4$$

$$\% C_N = 12,2$$

$$\% C_P = 84,4$$

❖ La méthode VG de Riazi – Daubert [30]

Pour les fractions lourdes (MM > 200g/mole) :

$$\% P = 257,37 + 101,33 \cdot Ri - 357,3 \cdot VGC$$

$$\% N = 246,4 - 367,01 \cdot Ri + 196,312 \cdot VGC$$

$$\% A = 100 - (\% P + \% N)$$

Avec :

Ri : La "Refractivity intercept" qui est donnée par la formule : $Ri = n - \frac{d}{2}$

VGC : Le Facteur de caractérisation pour les hydrocarbures visqueux, proposé par Hill et Coasts en 1928, il est donné par l'une des formules suivantes :

$$VGC = \frac{10.S - 1,0752 \cdot \log(V_1 - 38)}{10 - \log(V_1 - 38)}$$

ou

$$VGC = \frac{SPGR - 0,24 - 0,022 \cdot \log(V_2 - 35,5)}{0,755}$$

Avec :

V_1, V_2 : Les viscosités en SSU, respectivement à 100 °F et 210 °F.

L'application numérique donne la composition suivante :

$$\% P = 74,8$$

$$\% N = 21$$

$$\% A = 4,2$$

❖ **La méthode d'El-Hadi –Chitour [30]**

Pour les fractions lourdes ($T_{eb} > 200$ °C)

$$X_p = -659,5 + 208,75 SPGR - 15,83 T_{nf} + 72,88 Kuop + 0,4014 C/H$$

$$X_N = 1171,6 + 154,2 SPGR + 28,09 T_{nf} - 131,18 Kuop - 47,4145 C/H$$

$$X_A = -413,8 - 362,93 SPGR - 12,33 T_{nf} + 58,54 Kuop + 47,0650 C/H$$

$$SPGR_{60} = 0,8834$$

$$T_{nf} = \frac{\sqrt[3]{T_{cb} (^{\circ}R)}}{(n-1)} = 20,05$$

$$Kuop = \frac{\sqrt[3]{T_{eb} (^{\circ}R)}}{SPGR} = 11,02$$

$$C/H = \frac{100}{2,55312 Kuop - 0,0022248 T_{eb} (^{\circ}R) - 14,77732618} - 1 = 5,43$$

L'application de toutes ces équations aboutit aux résultats ci-dessous.

$$\% P = 45\%$$

$$\% N = 34\%$$

$$\% A = 21\%$$

En comparant les différentes méthodes : n.d.m, la méthode n.d.PA et la méthode d'El-Hadi –Chitour, nous constatons une distorsion importante entre les résultats obtenus. Dans tous les cas, ces méthodes ne peuvent nous donner qu'une indication globale. Le résultat que nous pouvons tirer est que notre huile a des proportions importantes en paraffines et en naphthènes, donc nous pouvons dire qu'elle a une tendance naphthéno-paraffinique.

I.4 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE USAGÉE SAE 20W50

I.4.1 Procédure de prise d'échantillon

La validité des renseignements obtenus par des analyses physiques et chimiques de l'huile usagée dépend essentiellement des soucis apportés au prélèvement de l'échantillon huileux. Ce dernier provient d'un véhicule moteur à essence type Renault R9 mis en service en 1985.

Le moteur, disposé à l'avant, comprend quatre cylindres à arbre à cannes. Les caractéristiques techniques données par le constructeur [31] sont :

- ✓ Alésage et course : 76 mm – 77 mm
- ✓ Cylindrée : 1398 cm³
- ✓ Puissance fiscale : 7 CV
- ✓ Taux de compression : 10
- ✓ Régime de ralenti : 3750 tr/mn
- ✓ Carburateur à réglage électronique

Ce véhicule assure un service quotidien dans Tizi-Ouzou et sa banlieue ce qui impose au moteur et au lubrifiant des conditions d'utilisation sévères. Ce véhicule a un conducteur attiré et parcourt en moyenne 60 km chaque jour. La vitesse moyenne de fonctionnement est de 90 km/h. le type de trajet effectué est à raison de 90% en autoroute et à raison de 10 % en ville. Le véhicule est utilisé 7 jours par semaine.

Nous n'avons pas prélevé d'échantillon à froid car ceci fausserait les données quant aux concentrations métalliques, à la teneur en suie, etc. Nous ne l'avons pas non plus prélevé après réchauffement du moteur fonctionnant au ralenti ce qui pourrait entraîner une infiltration de carburant non brûlé et donner ainsi une indication erronée de la viscosité réelle de l'huile en cours de service. L'huile usagée ne provient pas des filtres.

Pour obtenir des résultats exploitables, nous avons [11] :

- Rincé le moteur avec 2 litres d'huile neuve et ce afin d'éliminer toutes traces d'huile résiduelle de vidange précédente,

- Utilisé des flacons propres et secs que nous avons remplis aux $\frac{3}{4}$,
- Capté les échantillons d'huile sur moteur chaud après un certain temps de fonctionnement. La vidange a été effectuée après avoir laissé s'écouler $\pm 1/3$ de la quantité d'huile du carter,
- Pris le soin, en essuyant les flacons, de ne pas introduire de poussière par le goulot.

La vidange, faite selon cette succession d'étapes, est effectuée après 1000 km de fonctionnement du véhicule sus-cité.

I.4.2 Analyse physico-chimique de l'huile lubrifiante moteur usagée catégorie SAE 20W50

Les essais normalisés réalisés sur nos échantillons huileux sont consignés dans les tableaux I.4, I.5 et I.6. Les significations et les interprétations suivantes sur le comportement de l'huile SAE 20W50 dans le moteur et sur les réactions du moteur sur l'huile peuvent être données en première estimation aux résultats des analyses indiquées dans ces tableaux. De manière générale, nous pouvons dire que l'état physique du moteur contribue, dans une certaine mesure, à l'exaltation de la dégradation des propriétés physico-chimiques principales de l'huile lubrifiante moteur.

En service, l'huile est polluée par l'essence et les gaz de combustion qui apportent entre autres des dérivés de plomb. Cette huile s'oxyde partiellement malgré les antioxydants et les additifs se dégradent. Néanmoins, cette détérioration est un processus lent. Pour mieux nous rendre compte de cet état de fait, nous avons procédé à la détermination des caractéristiques principales du lubrifiant usagé. Notre référence de travail est l'huile neuve de même catégorie.

a. Caractéristiques physico-chimiques

Le tableau I. 4 met en relief la série d'essais normalisés effectués.

Tableau I.4 : Analyse physico-chimique de l'huile usagée SAE 20W50

<i>Propriétés</i>	<i>Huile neuve (HN)</i>	<i>Huile usagée (HU)</i>	<i>% de perte de performance.</i>
Densité à 20 °C d_{4}^{20}	0,8793	0,9070	3,2
Viscosité à 40 °C (cSt)	153,84	92,50	-40
Viscosité à 100 °C (cSt)	17,04	12,00	-30
Indice de viscosité (IV)	113,9	116,8	-2,5
Point d'éclair (°C)	244	234	4,1
Point d'aniline (°C)	110	95	13,6
Résidu Conradson (%P)	0,00	2,00	∞
Indice de réfraction η_d^{20}	1,4860	1,4879	0,13
Couleur (%T)	98	20	80
Point d'écoulement (°C)	-22	-21	4,5
Indice d'acide (mg KOH/g)	2,40	2,20	8,3
Indice de base (mg KOH/g)	5,40	4,20	22,2
Teneur en eau (%V)	0,00	0,19	∞
Dilution (% V)	0,00	2,10	∞

Nous avons porté en troisième colonne, la perte de performance (en %) de l'huile neuve dans un intervalle de fonctionnement compris entre 0 et 1000 km.

L'examen simultané des caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve et de l'huile usagée conduit aux remarques suivantes :

- **La densité**

La densité de l'huile usagée est plus élevée que celle de l'huile neuve. Ceci peut s'expliquer par :

- La présence de polluants tels que l'eau (passage de 0 à 0,19 %), les résines et le carburant (dilution passant de 0 à 2,10%).
- La présence de particules d'usure provenant des différents frottements entre les pièces du moteur.

Certes, la perte de 3,2% ne semble pas significative, la densité pouvant rester constante bien que les autres propriétés puissent changer.

- **La viscosité**

L'abaissement de la viscosité est remarquable aussi bien à basse qu'à haute température.

Ce paramètre est fondamental, les baisses de la viscosité de 40 % à 4°C et de 30% à 100°C sont importantes. Elles seraient dues à :

-Une éventuelle dégradation des molécules à longues chaînes hydrocarbonées responsable de l'augmentation de la viscosité en molécules ayant des chaînes hydrocarbonées plus courtes. C'est donc un début de cracking catalytique,

-Une forte dilution de l'huile par le carburant qui diminue la résistance du film lubrifiant. Comme principales causes de dilution, nous pouvons citer : la défektivité du système d'injection ou d'alimentation, la défektivité à l'admission d'air, un mauvais réglage des soupapes ou une compression incomplète due à une température de travail trop faible.

Nous pouvons supposer, pour un intervalle de fonctionnement en kilomètres aussi restreint (0 – 1000 km), une certaine linéarité dans la variation de la viscosité de l'huile en service. La figure I.3. ainsi tracée peut nous donner à tout moment la viscosité à 40°C et à 100°C dans cet intervalle de vidange choisi.

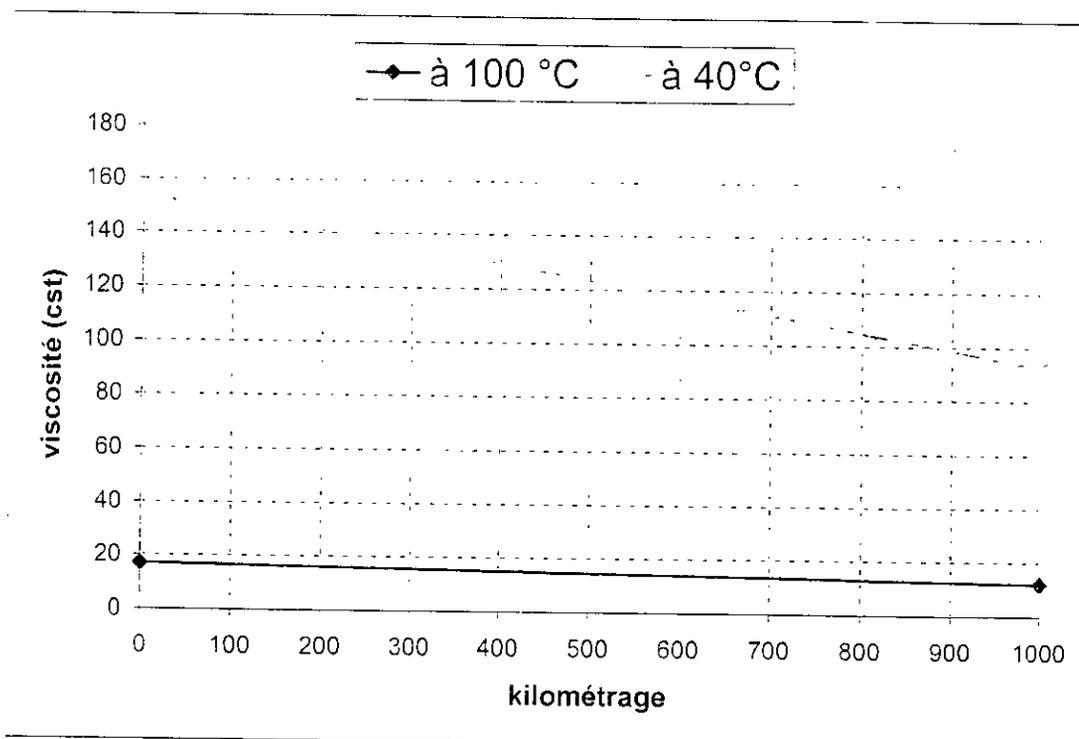


Figure I.3 : Variation de la viscosité en fonction de l'espacement de la vidange.

- **Indice de viscosité**

L'indice de viscosité, de par sa définition, mesure la tendance paraffinique, naphénique ou aromatique d'une huile. Un indice de viscosité élevé suggère que les produits présents ont une tendance paraffinique. Ceci aurait dû être confirmé par un point d'aniline élevé, ce n'est pas le cas. A ce stade de travail, une telle variation du point d'aniline est anormale, la détermination de la composition chimique de l'huile usagée devrait trancher en terme de type de famille d'hydrocarbures présents dans l'huile usagée.

En tout état de cause, il est à noter que la précision de la détermination de l'indice de viscosité est relativement faible (grande incidence des erreurs sur la viscosité, imprécision des abaques, etc...) d'où la nécessité d'être prudents dans les conclusions à tirer de la détermination de cette caractéristique.

- **Dilution par le carburant**

C'est une caractéristique intéressante à suivre en cours de service. Une dilution exagérée de l'huile en service par de l'essence peut avoir des conséquences sur le

graissage et la sécurité de fonctionnement du moteur, par suite de la chute de la viscosité, du point d'inflammation et de la qualité d'ensemble de l'huile. En général, une huile devrait être vidangée lorsque sa teneur en diluant dépasse 5 % [11].

- **Le point d'éclair**

L'abaissement du point d'éclair est dû essentiellement à la dilution de l'huile usagée par le carburant (2,10 %). Chaque % de dilution abaisse le point d'éclair de 5 à 7 °C [32].

- **La couleur**

L'huile usagée est de couleur noire, sa transmission après dilution dans un certain volume d'heptane est assez faible comparativement à celle de l'huile neuve. Ceci peut s'expliquer par la formation de substances oxydées comme les asphaltènes caractérisées par leurs poids moléculaires élevés et leur faible température d'ébullition (55°C), par la formation de résines, par une mauvaise combustion, suivi du craquage des essences mélangées à l'huile (moteur vieux : 19 ans).

- **Le carbone Conradson**

Le carbone Conradson est l'une des caractéristiques qui nous permet de connaître le degré d'altération de l'huile. Pour une huile neuve, il est de 0 %. Il est plus élevé pour une huile usagée (2%). Cette augmentation est due principalement à la présence de produits d'oxydation essentiellement les asphaltènes et les résines, de particules de coke issues du cracking catalytique des molécules à longues chaînes hydrocarbonées, de cendres provenant des réactions de combustion, d'additifs dégradés et de polluants de tous genres telles que les poussières. Notre huile peut toujours être en service car sa teneur en carbone Conradson est inférieure à 3 %, limite à laquelle la vidange doit être nécessairement réalisée.

- **Teneur en eau**

Au fur et à mesure de l'espacement de la vidange (0 et 1000 km), la teneur en eau augmente [2]. C'est une anomalie d'autant plus indésirable que l'eau, même en faible quantité, peut causer de graves dégâts dans un lubrifiant moteur. Elle peut influencer la

viscosité de l'huile en formant une émulsion. Elle peut réagir avec certains additifs du lubrifiant [33], en particulier ceux qui apportent la réserve d'alcalinité, pour les déstabiliser et les rendre plus ou moins insolubles. La limite admise est 0,2 %. Notre échantillon huileux est à la limite de la norme admise, soit 0,19 %.

b. Détermination de la teneur en métaux en trace

Pour affiner cette caractérisation, nous avons procédé à la détermination de la teneur en métaux en trace (métaux d'additivation et d'usure). Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.5 et sont représentés par la figure I.4.

Tableau.I.5 Dosage des métaux en trace dans l'huile (ppm)

Métaux	Plomb (pb)	Zinc (Zn)	calcium (Ca)	baryum (Ba)	fer (Fe)	phosphore (P)
Huile usagée (HU)	99	750	1500	2,5	20	599
Huile neuve (HN)	0	727	1480	-----	0	591

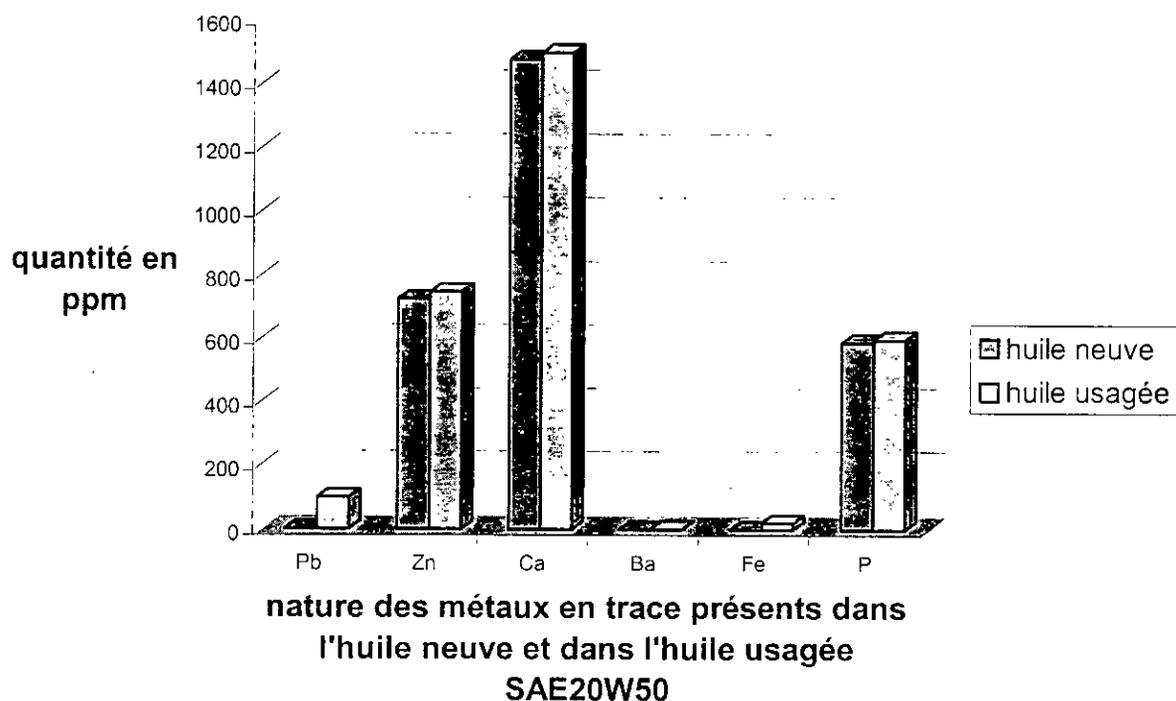


Figure.1.4 Comparaison des quantités de métaux présents dans l'huile neuve et dans l'huile usagée SAE 20W50

En plus des éléments métalliques provenant des additifs présents en teneurs relativement importantes, l'huile usagée contient des métaux lourds qui sont le plomb $Pb(eth)_4$, le fer et le baryum. La dilution de l'huile par le carburant explique bien la présence du plomb dans l'huile usagée. Le fer et le baryum confirment l'usure du moteur.

c. Variation de la viscosité avec la température

La cohérence du film d'huile comme interface chemise – piston en fonction de la température est l'une des caractéristiques les plus importantes d'une huile. L'évolution de la viscosité avec l'élévation de température pour les deux échantillons d'huile lubrifiante est donnée par le tableau I.6, ci-dessous, et schématisée par la figure I.5.

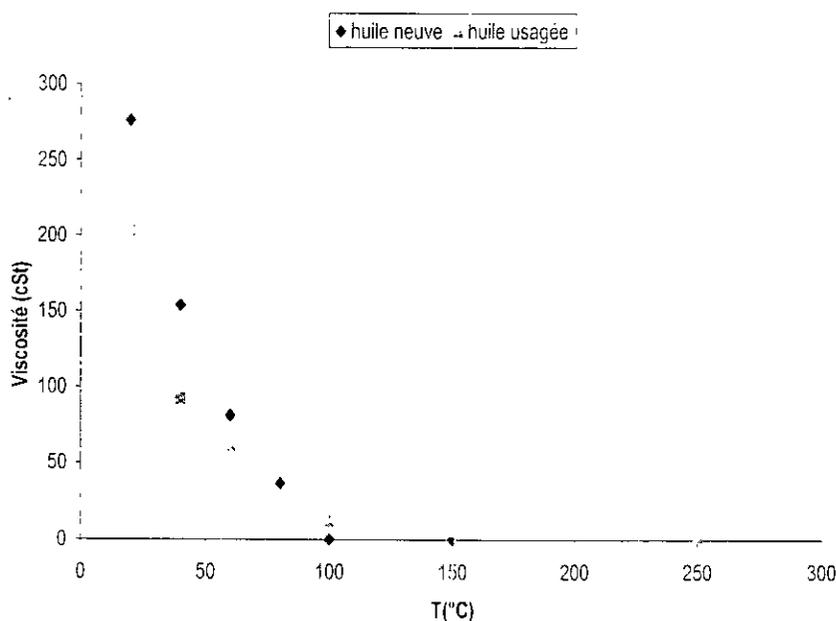


Figure I.5 Variation de la viscosité avec la température

Tableau I.6 : Variation de la viscosité avec la température

T (°C)	20	40	60	80	100	150	250
v HN (cSt)	276	153,84	81	36,5	17,04	8,30	2,4
v HU (cSt)	203	92,5	60	25,5	12,00	6,20	2,04

En comparant l'évolution de la viscosité avec la température des deux catégories d'huiles, nous constatons que celle de l'huile usagée varie plus rapidement que celle de l'huile neuve. Cela peut être expliqué fondamentalement par la détérioration des hydrocarbures et aussi par le fait que les additifs améliorants l'indice de viscosité sont détériorés. Les risques de rupture du film lubrifiant sont de ce fait plus grands avec l'huile en service. Nous constatons, en outre, que l'écart entre les valeurs des viscosités des deux huiles diminue avec l'augmentation de la température. A température élevée, les huiles ont des viscosités presque voisines, mais la bonne lubrification n'est assurée que par l'huile neuve. De ce fait, la viscosité à elle seule, à une certaine température, ne permet pas de juger de la cohérence du film lubrifiant. C'est l'apport de toutes les caractéristiques qui entraîne un meilleur comportement global de l'huile

d. Composition de l'huile usagée SAE 20W50

Pour connaître la tendance chimique de l'huile usagée, nous avons utilisé la méthode n.d.PA. et la méthode de Riazi-Daubert.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau.I.7, ci dessous :

Tableau I.7 : Composition chimique de l'huile usagée

	<i>Méthode n.d.PA</i>	<i>Riazi-Daubert</i>
% C_A	3,6	7,8
% C_N	39,4	33,5
% C_P	56,9	58,7

L'huile usagée est de nature naphthéno paraffinique. La diminution des paraffines peut être due au cracking des longues chaînes hydrocarbonées sous l'effet de la haute température.

CHAPITRE II

Régénération de l'huile usagée 20W50

II.1 INTRODUCTION

Compte tenu des moyens dont nous disposons et en vue de valoriser un produit national qu'est la bentonite, nous avons procédé à la régénération de l'huile usagée par le procédé de percolation suivie d'une ultrafiltration sur membranes minérales. Avant d'aborder le procédé de recyclage choisi, il est tout d'abord, souhaitable d'établir la fiche signalétique de cette argile qu'est la bentonite.

II.2 LES ARGILES MONTMORILLONITIQUES : LA BENTONITE

a) Historique

La bentonite est une dénomination de la Montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans les gisements argileux situés près de Montmorillon dans la Vienne [34]. Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les bentonites auxquelles elle confère des propriétés particulières.

b) Forme naturelle [2]

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. Elle n'est pas seulement utilisée comme terre décolorante dans l'industrie mais aussi comme liant dans le génie civil, comme boue de forage et en tant que catalyseur et échangeurs d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

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

- ✓ Sa capacité d'échange d'ions,
- ✓ Son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires,
- ✓ Son pouvoir gonflant exceptionnel (elle peut fixer 10 à 15 fois son volume d'eau) et son caractère colloïdal.

c) Nature et origine de l'échantillon d'argile étudié

Nous avons travaillé avec un échantillon de bentonite émanant du gisement de Maghnia. Il se présente sous la forme d'une poudre douce au toucher et de coloration blanche.

d) Etude physico-chimique de l'échantillon d'argile

Pour l'étude de cette argile, nous disposons des moyens d'investigation suivants :

- a. La masse volumique,
- b. La teneur en sable,
- c. Le pH,
- d. La composition chimique.

d.1 La masse volumique

Elle a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre, de volume V_T , dans lequel, nous avons introduit une masse M_B de bentonite broyée et séchée à 105-110 °C jusqu'à poids constant. Le vide existant entre les particules a été comblé par un liquide, le benzène de masse volumique 0,8724 g/cm³ au moment de l'expérience. Nous avons choisi le benzène parce qu'il a la propriété de ne pas mouiller la bentonite. Nous avons opéré sous vide et ce, pour permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à non apparition de bulles d'air dans le benzène. Il faut cependant éviter la cristallisation du benzène. De ce fait, le dégazage doit être lent.

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

$$\rho_B = \frac{M_B}{V_T - V_L} = \frac{M_B}{V_T - \frac{M_L}{\rho_L}}$$

Avec M_B : masse de bentonite (g),
 M_L : masse de benzène (g),
 ρ_L : masse volumique du benzène (g/cm³),
 V_T : volume du pycnomètre (ml).

La valeur obtenue est : $\rho_B=1,87$ g/cm³

Cette argile est relativement plus légère que les bentonites Roussel ($\rho=2,608$ g/cm³) et Dar-Embarek ($\rho=2,653$ g/cm³). Cette légèreté pourrait s'expliquer par une concentration élevée en alcalins et en carbonates.

d.2 La teneur en sable

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

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

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

Teneur en sable = 3,3 %

d.3 L'acidité

Le pH de la suspension argileuse a été mesuré par la méthode potentiométrique utilisant une électrode de verre.

pH=8,01

L'argile en notre possession donne une suspension basique. Cette basicité peut être due à une forte teneur en sels d'alcalins et d'alcalinoterreux.

d.4 La composition chimique

L'analyse chimique a pour but de déterminer la teneur en SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , etc. Diverses techniques ont été utilisées pour la détermination de ces différents composants. La silice, par exemple, a été dosée par gravimétrie après fusion au carbonate de sodium à 900°C et ce, pendant 10 à 15 mn.

La perte à feu a été obtenue par calcination de l'échantillon à 1000°C et ce, jusqu'à poids constant. Elle comprend :

- ✓ H_2O (de la phase argileuse),
- ✓ CO_2 (provenant de la décomposition des carbonates),
- ✓ $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ (provenant de la décomposition des matières organiques).

Les résultats trouvés sont reportés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'échantillon d'argile à l'état naturel

Constituant	Composition chimique (en %P)
SiO_2	65,02
Al_2O_3	15,20
CaO	3,14
MgO	2,65
Fe_2O_3	2,42
Na_2O	2,02
K_2O	1,15
MnO	0,03
P_2O_5	0,09
TiO_2	0,82
PAF	7,02
S	<0,1
Total	99,66

Il ressort de l'examen des résultats regroupés dans le tableau II.1 que:

- L'analyse chimique donne la composition globale de l'échantillon d'argile,
- Cet échantillon est un silicate à tendance aluminocalcique.

La valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de l'argile est élevée (4,28). Cela peut s'expliquer par la forte teneur en SiO_2 (**silice libre**). Certains auteurs présentent ce rapport comme l'indice caractéristique de la montmorillonite lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5.

- La perte à feu de notre échantillon est relativement faible. Cela peut s'expliquer par une faible absorption d'eau (bentonite sous forme calcique).

II.3 APPLICATION DU PROCEDE DE REGENERATION PAR PERCOLATION SUR DES LITS FIXES DE BENTONITE

Les propriétés de point de congélation et d'indice de viscosité (caractère multigrade de l'huile) étant conservées, il ne faut pas sous-estimer la présence de contaminants solubles chlorés, oxydés, dérivés d'additifs et d'impuretés en suspension comme les produits riches en carbone et métalliques résultants de l'usure du moteur. Une régénération correcte devra prendre en compte ces différentes familles de produits en mettant en œuvre tout un processus de régénération.

II.3.1 REGENERATION PAR PERCOLATION

Dans le traitement des huiles par percolation, la terre décolorante est disposée à l'état de granulés en lit fixe dans un ou plusieurs grands filtres cylindriques. L'huile à traiter traverse le lit épais ayant une bonne résistance mécanique et une granulométrie convenable afin d'éviter la formation de canaux à une température aussi basse (18-20°C) que le permet la perte de charge (viscosité, etc...).

II.3.2 DESCRIPTION ET APPLICATION DE L'EQUIPEMENT

Les tests de traitement sur colonne analytique de différents diamètres et de différentes compositions (présence ou non d'anneaux de Rashig) consistent à percoler l'huile usagée SAE 20W50 vidangée à 1000 km à travers des lits fixes de cette argile et de recueillir l'effluent huileux sous forme de fractions successives.

Le choix de l'huile vidangée à 1000 km nous a été dicté par les études portant sur l'influence de l'espacement des vidanges sur les caractéristiques physico-chimiques de l'huile en service de même catégorie. [2, 35,36].

Ces percolations préalables ont été réalisées afin de protéger les membranes d'ultrafiltration en terme de colmatage.

Pour des raisons de commodité, les lits sont surmontés d'une hauteur d'huile de 10 cm. L'alimentation se fait de façon séquentielle. le but étant de maintenir, à chaque fois, une hauteur d'huile surnageante de 10 cm pour tous les essais effectués. L'écoulement de l'huile se fait par gravité.

II.3.3 ACTIVATION CHIMIQUE DE LA BENTONITE

A l'état brut, la plupart des sorbants naturels ont de faibles capacités sorptionnelles. Pour améliorer ces dernières, on fait subir aux argiles des traitements physiques (chauffage) ou chimiques (acide, basiques).

Au cours de cette étape de notre travail, nous avons procédé à l'activation chimique par attaque acide. L'agent d'activation est l'acide chlorhydrique à 5%.

a. Activation acide de la bentonite en laboratoire

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105_110 °C. Ensuite, elle est broyée dans un broyeur à boules en céramique et par tamisage, nous recueillons les fractions de granulométrie comprise entre 400 µm et 1 mm.

Dans un réacteur de 1000 cm³ muni d'un réfrigérant, d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre (figure II.1), nous introduisons l'argile ainsi préparée et séchée puis la solution acide.

Le mélange est porté à une température que nous essayons de maintenir constante durant tout le processus d'activation acide. L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement et ce, afin d'éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux. Le temps de contact, fixé initialement à 6 heures [37], est déterminé à partir de l'instant où la température atteint 98 °C environ.

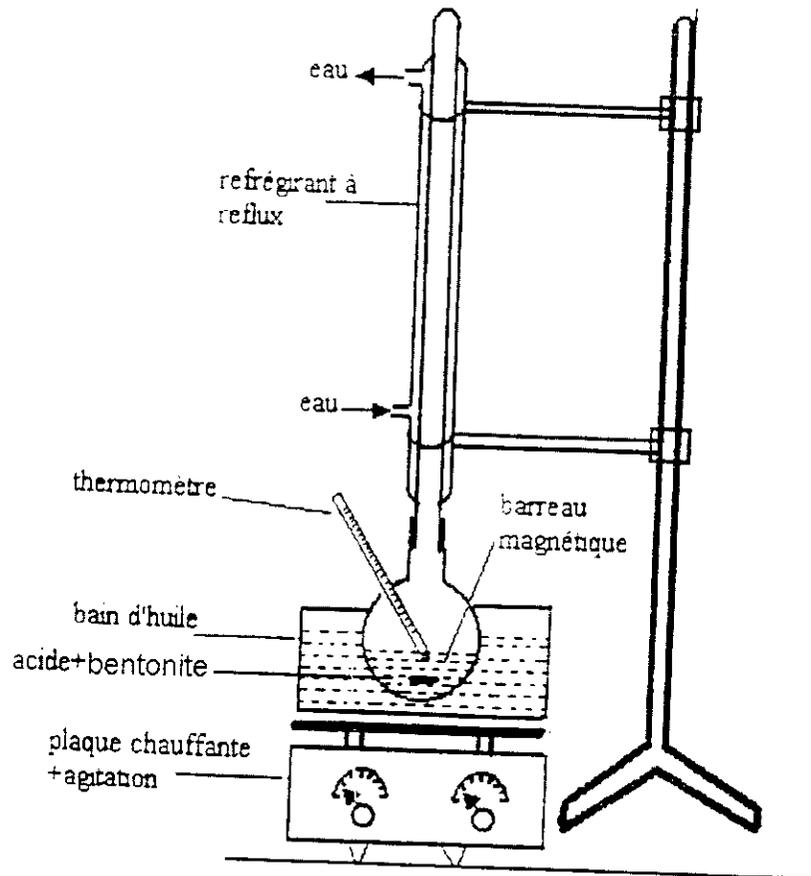


Figure II.1 : Schéma expérimental de l'activation chimique de la bentonite

La bentonite activée est par la suite filtrée puis lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions (Cl^-) introduits par ce traitement acide soient éliminés. Nous le vérifions par ajout au filtrat de quelques gouttes d'une solution saturée de AgNO_3 . L'absence d'un précipité de AgCl est significative de l'élimination de ces anions.

b. Analyse chimique de la bentonite activée

La composition de l'échantillon d'argile traité à l'acide chlorhydrique à la concentration de 5% en masse a été déterminée par la méthode classique d'analyse des silicates. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Composition chimique (en%) de l'échantillon d'argile activé.

Constituant	Etat naturel	Etat activé (HCl 5%)
SiO ₂	65,02	78,50
Al ₂ O ₃	15,20	7,56
CaO	3,14	--
MgO	2,65	1,32
Fe ₂ O ₃	2,42	1,22
Na ₂ O	2,02	0,57
K ₂ O	1,15	0,70
MnO	0,03	--
P ₂ O ₅	0,09	--
TiO ₂	0,82	0,90
PAF	7,02	8,95
S	<0,1	--
Total	99,66	99,72

L'augmentation du pourcentage de silice est due à la disparition relative des autres composés de l'argile considérée. La diminution de Fe₂O₃ peut s'expliquer par la disparition des formes carbonates et hydroxydes de fer. MgO diminue mais ne disparaît pas. Il doit en plus exister, outre les formes carbonates de magnésium, d'autres compositions que l'acide à la concentration utilisée n'est pas à même de faire disparaître.

La perte à feu augmente du fait d'une plus grande adsorption d'eau induite par l'élévation certaine de la surface spécifique.

II.3.4 PERCOLATION SUR DES LITS FIXES DE BENTONITE

Connaissant les déficits dans les différentes propriétés de l'huile usagée vidangée à 1000 km, nous avons procédé à des expériences de régénération par percolation. Les tests de percolation ont été effectués dans des dispositifs expérimentaux illustrés par la figure II.2.

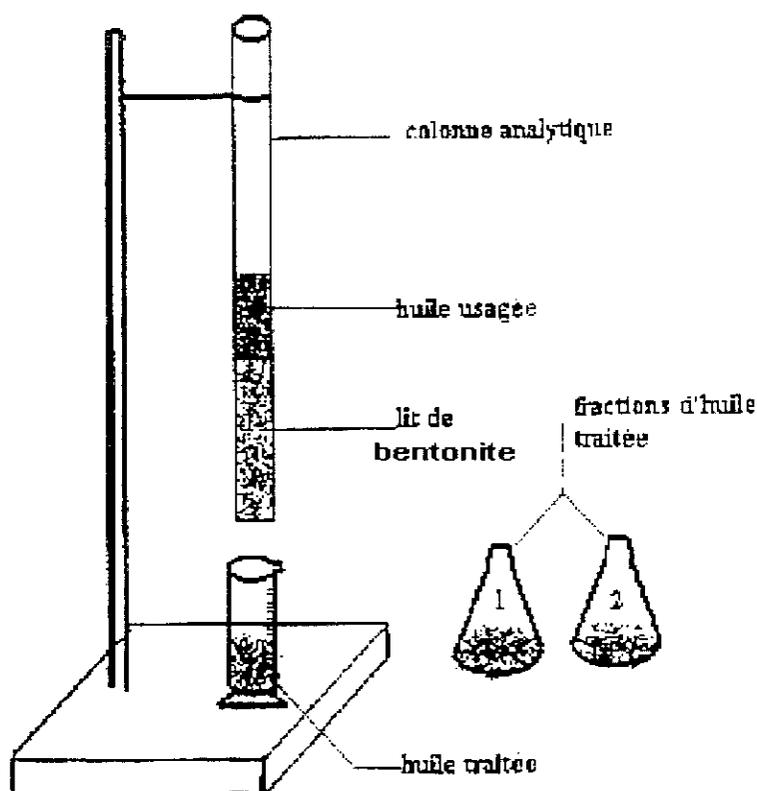


Figure II.2 : Appareillage utilisé pour la percolation de l'huile usagée 20W50

La complexité de la composition de l'huile de vidange, la difficulté de relier la plupart des caractéristiques de qualité normalisées d'une huile à des concentrations en espèces chimiques définies, l'insuffisance de la théorie de l'adsorption en lit fixe dans le cas de mélanges à plusieurs constituants adsorbables, nous ont conduits 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. Les paramètres étudiés sont le diamètre de la colonne et la nature du lit fixe.

Pendant avant de procéder aux tests de percolation, l'huile usagée vidangée à 1000 km a préalablement subi une déshydratation et un dé-essencement.

Cette phase du procédé de régénération consiste à éliminer l'eau et les hydrocarbures légers se trouvant dans l'huile usagée par chauffage éclair (10 mn) sous une température de 150°C.

a. Essai de percolation sur des colonnes de diamètre $d_c=1,4$ cm

Pour étudier les performances de cette technique de purification, nous avons tout d'abord utilisé une colonne de diamètre $d_c=1,4$ cm. Avec ce type de colonne, nous avons effectué quatre expériences à température ambiante ($T=18^\circ\text{C}$). Chaque expérience se distingue par la composition du lit d'adsorbant remplissant ces colonnes. Des fractions de 5 ml d'huile traitée ont été recueillies en fonction du temps de percolation. Chacune de ces fractions a été analysée dans un premiers temps

a. Essai de percolation sur des colonnes de diamètre $d_c=1,4$ cm

Pour étudier les performances de cette technique de purification, nous avons tout d'abord utilisé une colonne de diamètre $d_c=1,4$ cm. Avec ce type de colonne, nous avons effectué quatre expériences à température ambiante ($T=18^\circ\text{C}$). Chaque expérience se distingue par la composition du lit d'adsorbant remplissant ces colonnes. Des fractions de 5 ml d'huile traitée ont été recueillies en fonction du temps de percolation. Chacune de ces fractions a été analysée dans un premiers temps par la mesure de la densité, de l'indice de réfraction, de la couleur et du résidu Conradson, puis dans un second temps, par la détermination de la teneur en métaux en traces.

Les conditions opératoires choisies, pour ces essais, sont mises en évidence par le tableau II.3 suivant.

Tableau II.3 : Conditions opératoires des quatre essais de percolation ($d_c=1,4$ cm)

Nature du lit d'adsorbant	Masse globale du lit (g)	Hauteur du lit H_{lit} (cm)	Section Droite du lit (cm^2)	Débit moyen (ml/h)	Vitesse moyenne U_s (cm/h)	Porosité moyenne ε_m	Temps d'apparition de la première goutte (h)
Bentonite activée tassée	25	40	1,54	0,225	0,816	0,179	103
Bentonite activée non tassée	20,65	40	1,54	0,563	1,650	0,222	25h30mn
En alternance : Bentonite activée+ anneau de Rashig.	34,35	40	1,54	0,256	0,47	0,356	16
En mélange Bentonite activée+anneaux de Rashig	39,25	40	1,54	----	----	0,305	168 (l'huile n'a, à cet abscisse temps, parcouru que 18 cm)

La méthode de calcul de la porosité est donnée en ANNEXE 1.

Les méthodes de calcul du débit moyen et de la vitesse moyenne sont données en ANNEXE 2.

La présence d'anneaux de Rashig en alternance avec la bentonite s'est faite sur la base d'une hauteur utile en anneaux de Rashig de 20cm et d'une hauteur utile en bentonite activée de 20 cm (figure II.3)

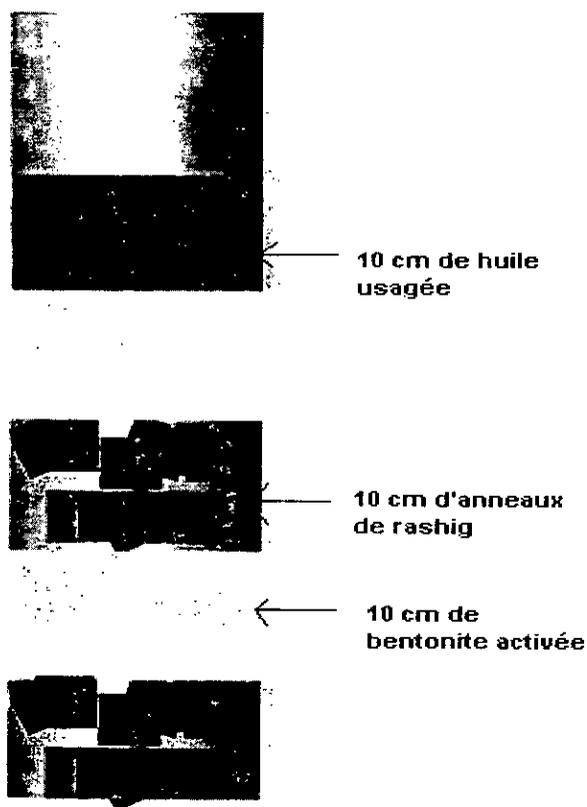


Figure II.3 : Présentation du lit alterné de bentonite activée et d'anneaux de Rashig

Les anneaux de Rashig utilisés sont des petits cylindres de caractéristiques bien définies en tableau II.4

Tableau II.4 : Caractéristiques des anneaux de Rashig

Nature	Verre
Diamètre extérieur (mm)	7
Diamètre intérieur (mm)	5
Epaisseur (mm)	2
Diamètre de la sphère ayant la même surface que l'anneau de Rashig d_s (mm)	9,79
Diamètre de la sphère ayant le même volume que l'anneau de Rashig d_v (mm)	6,32
Surface spécifique a_p (mm ⁻¹)	2,28
Facteur de sphéricité ψ_v	0,419

Les méthodes de calcul de ces paramètres sont données en ANNEXE 3.

Dans la composition du lit alterné, nous avons utilisé une quantité de bentonite $m_B=9,85$ g et une quantité d'anneaux de Rashig $m_{AR}=24,5$ g.

Le mélange bentonite activée-anneaux de Rashig a été réalisé avec une masse de bentonite $m_B=14,76$ g et une masse d'anneaux de Rashig $m_{AR}=24,5$ g.

Après analyse de chacune des fractions obtenues après chacun des essais effectués, nous obtenons les résultats consignés dans les tableaux II.5 à II.10 et schématisés par les figures II.4. et II.5.

Tableau II.5 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée tassée ($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm)

fraction	V_f (ml)	V_{cu} (ml)	T_p (h)	Q_t (ml/h)	ρ_f (gr/cm ³)	η^{20}_d	R_c (%P)	couleur	$C_f \cdot 10^2$ (gr/cm ³)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (gr/cm ³)
1	5	5	12,00	0,417	0,8302	1,4870	1,45	5	1,20	1,20
2	5	10	24,83	0,272	0,8425	1,4873	1,48	5	1,25	1,22
3	5	15	32,00	0,218	0,8655	1,4875	1,54	5,5	1,33	1,26
4	5	20	40,00	0,184	0,8843	1,4877	1,69	6	1,49	1,32
5	5	25	50,00	0,157	0,8904	1,4879	1,82	6,5	1,62	1,38
6	36	61	15 j	0,118	0,8907	1,4880	1,88	6,5	1,81	1,62
L'huile usagée de départ					0,9070	1,4880	2	>8	1,81	

La couleur a été déterminée selon la norme française NF T60-104.

Nous avons défini la concentration instantanée en matières carbonneuses « C » de l'huile, de manière générale, comme suit :

$$C = R_c \cdot 10^{-2} \cdot \rho$$

Où :

C : Concentration en matières carbonneuses de l'huile (g/ml).

R_c : Carbone Conradson (%P).

ρ : Masse volumique de l'huile (g/ml).

Dans le but de déterminer les propriétés des cumuls et de connaître les quantités d'huile traitées, nous avons fait quelques approximations qui prennent en considération la densité, le carbone Conradson et la couleur.

La concentration est une propriété additive, nous pouvons écrire :

$$C_{cu} = \frac{\sum_{i=1}^n C_f * X_i}{\sum_{i=1}^n X_i}$$

Où :

C_{cu} : Concentration en matières carbonneuses du cumul des fractions (g/ml),

C_f : Concentration en matières carbonneuses de la fraction (g/ml),

X_i : Rapport du volume de la fraction au volume total recueilli.

Pour affiner nos résultats, nous avons tenté de déterminer la teneur en plomb, en zinc, en calcium, en baryum, en fer et en phosphore de chacune des 6 fractions obtenues. Le phosphore a été dosé par fluorescence X, le plomb, le zinc, le calcium, le baryum et le fer ont été analysés par absorption atomique.

Tableau II.6 : Teneur en métaux en traces (ppm) de l'huile traitée par

percolation sur bentonite activée tassée ($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm)

Rang des fractions	pb	Zn	Ca	Ba	Fe	P
F1	26	70	200	1,2	5,0	80
F2	32	90	210	1,3	6,5	90
F3	45	95	250	1,5	8,2	110
F4	59	102	300	2,0	9,9	125
F5	75	109	500	2,2	11,0	150
F6	79	110	610	2,3	13,0	160
Huile de départ	99	750	1500	2,5	20	599

Tableau II.7 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée non tassée ($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm).

Rang des fractions	V_f (ml)	V_{cu} (ml)	T_p (h)	Q_t (ml/h)	ρ_f (gr/cm ³)	η^{20}_d	R_c (%p)	couleur	$C_f \cdot 10^2$ (gr/cm ³)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (gr/cm ³)
F1	5	5	07,0	0,71	0,8819	1,48760	1,62	5,5	1,43	1,43
F2	5	10	08,0	0,67	0,8826	1,48770	1,67	5,5	1,47	1,45
F3	5	15	11,5	0,56	0,8846	1,48775	1,73	6,0	1,53	1,48
F4	5	20	13,0	0,50	0,8886	1,48782	1,80	6,0	1,60	1,51
F5	5	25	15,0	0,46	0,8914	1,48790	1,91	7,0	1,70	1,55

Tableau II.8 : Teneur en métaux en traces (ppm) de l'huile traitée percolation sur bentonite activée non tassée ($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm).

Rang des fractions	Pb	Zn	Ca	Ba	Fe	P
F1	39	83	310	1,6	6,0	110
F2	44	97	402	1,7	7,5	116
F3	53	99	459	1,8	9,3	150
F4	72	113	504	1,9	11,0	180
F5	80	122	634	2,4	16,0	210

Tableau II.9 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée en alternance avec des anneaux de Rashig ($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm)

Rang des fractions	V_f (ml)	V_{cu} (ml)	T_p (h)	Q_t (ml/h)	ρ_f (gr/cm ³)	η^{20}_d	R_c (%p)	couleur	$C_f \cdot 10^2$ (gr/cm ³)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (gr/cm ³)
F1	5	05	12,67	0,395	0,8841	1,48770	1,75	6,0	1,55	1,55
F2	5	10	23,33	0,278	0,8880	1,48775	1,79	6,5	1,59	1,57
F3	5	15	26,25	0,241	0,8903	1,48777	1,82	6,5	1,62	1,59
F4	5	20	28,00	0,221	0,8915	1,48780	1,86	7,0	1,66	1,61
F5	5	25	30,00	0,208	0,8936	1,48782	1,92	7,5	1,72	1,63
F6	25	50	15 j	0,104	0,8941	1,48785	1,98	7,5	1,77	1,70

Tableau II.10: Teneur en métaux en traces (ppm) de l'huile traitée par percolation sur lit alterné (bentonite+anneaux de Rashig ($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm))

Rang des fractions	Pb	Zn	Ca	Ba	Fe	P
F1	52	95	402	1,8	7,5	125
F2	57	106	584	1,9	9,1	145
F3	62	112	714	2,3	12,4	175
F4	74	124	750	2,4	15,2	208
F5	86	138	820	2,5	18,0	227
F6	90	142	900	2,5	18,5	249
Huile de départ	99	750	1500	2,5	20	599

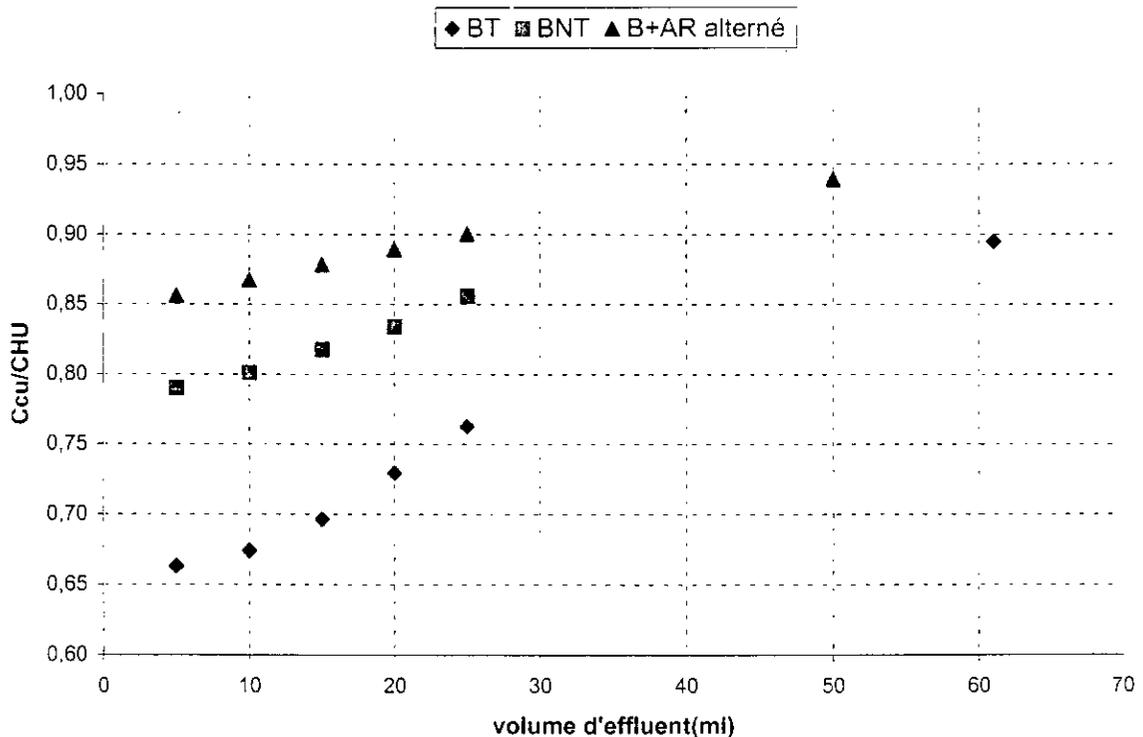


Figure II.4 : Variation de la teneur relative en matières carbonnées C_{cu}/C_{HU} en fonction du volume d'effluent

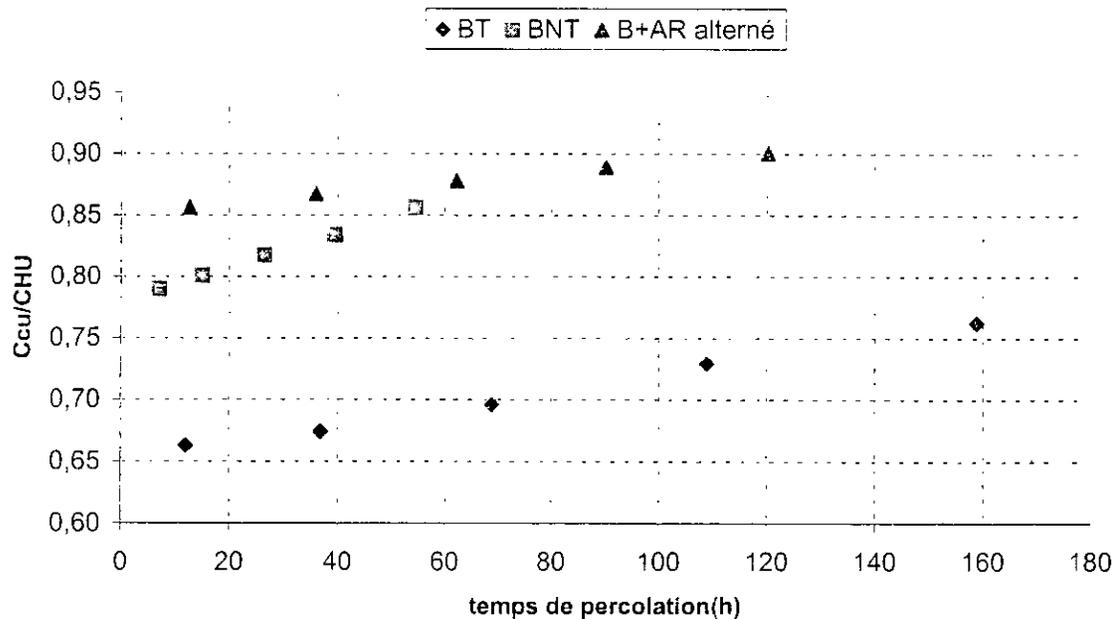


Figure II.5 : Variation de la teneur relative en matières carbonneuses C_{Cu}/C_{HU} en fonction du temps de percolation

Interprétation des résultats

Sur la base de tous ces résultats, nous constatons une importante amélioration des propriétés physico-chimiques (diminution de la teneur en métaux, des matières carbonneuses, de la densité, de l'indice de réfraction et amélioration de la couleur) de l'huile usagée, notamment pour les premières fractions de chaque série d'expériences. La nature du lit remplissant ces colonnes a un impact certain sur la qualité des effluents huileux. Nous pouvons dire qu'à toutes choses égales (diamètre de colonne, hauteur de lit, température d'expérience, niveau d'huile au dessus des lits de bentonite) à temps de percolation constant, le lit de bentonite activée tassée donne de meilleurs résultats. La teneur en matières carbonneuses restante dans l'huile est plus faible. L'écoulement de l'huile se fait certes plus lentement relativement au lit de bentonite non tassée mais ce que nous perdons en temps, nous le gagnons en qualité. Le lit formé à base de bentonite et d'anneaux de Rashig en alternance est celui qui est le moins performant en terme de temps de percolation et de qualité des fractions recueillies, chose due, d'une part à la résistance des anneaux de Rashig à l'écoulement, d'autre part l'huile usagée n'a parcouru que 20cm de bentonite, ce qui fait que sa viscosité est plus élevée par rapport au lit de bentonite sans anneaux de Rashig.

-La quatrième expérience, quant à elle, n'a donné aucun résultat en terme d'écoulement huileux donc d'obtention de fractions d'huile. Il faut dire par exemple, qu'après une semaine d'attente, l'huile a seulement parcouru 19 cm de hauteur de lit sur les 40 cm prévus initialement (tableau II.3).

Pour avoir une idée sur la vitesse de percolation de l'huile lors de ce dernier essai, nous avons tenté de faire une étude cinétique de cet écoulement. Le tableau II.11 met en relief les résultats obtenus.

Tableau II.11 : Etude cinétique du déplacement de l'huile à travers le lit de bentonite activée en mélange avec des anneaux de Rashig ($d_c = 1,4 \text{ cm}$; $H_{lit} = 40 \text{ cm}$)

Temps (mn)	1	47	125	260	388	1430	2804	4560	7440
Hauteur de lit parcouru (cm)	1,5	1,9	2,3	3,3	4,7	7,7	9,7	15,7	18,7
Vitesse d'écoulement (cm/mn)	1,50	0,040	0,018	0,013	0,012	0,005	0,003	0,003	0,002

Au fur et à mesure de son écoulement, l'huile rencontre des obstacles qui créent des pertes de charge importantes. Dans ce cas précis de figure, la présence d'anneaux de Rashig constitue un impact négatif sur la percolation.

b.Essais de percolation sur des colonnes de diamètre $d_c = 2 \text{ cm}$

La deuxième grande série de manipulations s'est faite sur des colonnes de diamètre légèrement plus important à savoir $d_c = 2 \text{ cm}$. La technique de percolation reste la même en soi. Le tableau II.12 retrace les conditions expérimentales choisies.

Tableau I.12 Conditions opératoires des quatre essais de percolation ($d_c=2$ cm)

Nature du lit d'adsorbant	Masse globale du lit (g)	Hauteur du lit H_{lit} (cm)	Section Droite du lit (cm^2)	Débit moyen (ml/h)	Vitesse moyenne U_s (cm/h)	Porosité moyenne ϵ_m
Bentonite activée tassée	38,65	20	3,14	0,050	0,086	0,185
Bentonite activée non tassée	69,1	40	3,14	0,370	0,777	0,242
En alternance : Bentonite activée+ anneau de Rashig.	83,95	40	3,14	0,047	0,040	0,376
En mélange Bentonite activée+anneaux de Rashig	45,4	21	3,14	0,036	0,034	0,324

Pour ces nouveaux essais, les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux II.13 à II.20. Ces résultats sont aussi schématisés sous forme de courbes apparaissant dans les figures II.6 et II.7

Tableau II.13 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée tassée ($d_c=2$ cm ; $H_{lit}=19,50$ cm)

fraction	V_f (ml)	V_{cu} (ml)	T_p (h)	Q_f (ml/h)	ρ_f (gr/cm^3)	η_{20}^0	R_c (%p)	couleur	$C_f \cdot 10^2$ (gr/cm^3)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (gr/cm^3)
1	5	5	72	0,069	0,8675	1,4700	1,47	4,5	1,27	1,270
2	5	10	83,23	0,064	0,8682	1,4740	1,46	5,0	1,28	1,275
3	5	15	97,33	0,059	0,8710	1,4765	1,55	5,5	1,35	1,300
4	5	20	115	0,054	0,8842	1,4780	1,63	6,0	1,44	1,335
5	5	25	135	0,050	0,8874	1,4801	1,72	6,0	1,53	1,374
6	28	53	20 jours	0,035	0,8886	1,4850	1,85	6,0	1,64	1,512
L'huile usagée de départ					0,9070	1,4880	2	>8	1,81	

Tableau II.14 : Teneur en métaux en traces (ppm) de l'huile traitée par percolation sur bentonite activée tassée ($d_c=2\text{cm}$; $H_{lit}=19,50\text{ cm}$)

Rang des fractions	pb	Zn	Ca	Ba	Fe	P
F1	33	75	210	1,1	5,5	85
F2	36	79	249	1,2	5,5	92
F3	41	83	308	1,4	7,5	101
F4	45	91	322	1,5	9,0	119
F5	50	99	399	2	15	132
F6	70	110	402	2,5	17	149
Huile de départ	99	750	1500	2,5	20	599

Tableau II.15 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée non tassée ($d_c=2\text{ cm}$; $H_{lit}=40\text{cm}$)

fraction	V_f (ml)	V_{cu} (ml)	T_p (h)	Q_t (ml/h)	ρ_f (gr/cm^3)	η^{20}_d	R_c (%p)	couleur	$C_f \cdot 10^2$ (gr/cm^3)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (gr/cm^3)
1	5	5	9,25	0,540	0,8818	1,4878	1,56	5	1,37	1,37
2	5	10	12,50	0,460	0,8819	1,48780	1,60	5	1,41	1,39
3	5	15	14,50	0,414	0,8822	1,48781	1,67	6,	1,47	1,42
4	5	20	15,42	0,387	0,8880	1,48784	1,75	6,5	1,55	1,45
5	5	25	16,33	0,367	0,8885	1,48785	1,83	6,5	1,62	1,49

Tableau II.16 : Teneur en métaux en traces (ppm) de l'huile traitée par percolation sur bentonite activée non tassée ($d_c=2\text{ cm}$; $H_{lit}=40\text{ cm}$)

Rang des fractions	pb	Zn	Ca	Ba	Fe	P
F1	37	78	280	1,4	5	98
F2	40	84	300	1,6	6,5	105
F3	45	89	310	1,9	8,2	114
F4	51	93	359	2	10	129
F5	62	100	410	2,1	10,5	150

Tableau II.17 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée en alternance avec des anneaux de Rashig ($d_c=2$ cm ; $H_{lit}=40$ cm)

fraction	V_r (ml)	V_{cu} (ml)	T_p (h)	Q_t (ml/h)	ρ_f (gr/cm ³)	η^{20}_d	R_c (%p)	couleur	$C_f \cdot 10^2$ (gr/cm ³)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (gr/cm ³)
1	5	05	69,25	0,072	0,8857	1,4877	1,69	5,5	1,50	1,50
2	5	10	89,25	0,063	0,8902	1,48775	1,72	6	1,53	1,51
3	5	15	114	0,055	0,8925	1,48775	1,79	6	1,60	1,54
4	5	20	149	0,047	0,8932	1,48780	1,80	6,5	1,61	1,56
5	5	25	189	0,0412	0,8940	1,48780	1,83	6,5	1,64	1,58
6	20	45	20 jours	0,0410	0,8946	1,48785	1,92	7	1,72	1,64

Tableau II.18 : Teneur en métaux en traces (ppm) de l'huile traitée par percolation sur lit alterné (bentonite+anneaux de Rashig) ($d_c=2$ cm ; $H_{lit}=40$ cm)

Rang des fractions	pb	Zn	Ca	Ba	Fe	P
F1	49	81	352	1,6	6,5	119
F2	47	88	408	1,8	7,2	120
F3	52	92	522	1,9	9,1	145
F4	55	97	599	2,1	11	157
F5	61	100	650	2,2	12,5	187
F6	63	112	750	2,2	13	209
Huile de départ	99	750	1500	2,5	20	599

Tableau II.19 : Percolation de l'huile usagée à travers un lit fixe de bentonite activée mélangée avec des anneaux de Rashig ($d_c=2$ cm ; $H_{lit}=21$ cm)

fraction	V_r (ml)	V_{cu} (ml)	T_p (h)	Q_t (ml/h)	ρ_f (gr/cm ³)	η^{20}_d	R_c (%p)	couleur	$C_f \cdot 10^2$ (gr/cm ³)	$C_{cu} \cdot 10^2$ (gr/cm ³)
1	5	05	96	0,052	0,8832	1,4874	1,70	6	1,50	1,50
2	5	10	120	0,046	0,8884	1,4876	1,73	6	1,54	1,52
3	5	15	144,67	0,042	0,8920	1,4877	1,78	6,5	1,59	1,54
4	5	20	148	0,039	0,8945	1,4878	1,87	6,5	1,67	1,57

Tableau II.20 : Teneur en métaux en traces (ppm) de l'huile traitée par percolation sur un lit fixe de bentonite activée mélangée avec des anneaux de Rashig ($d_c=2\text{ cm}$; $H_{lit}=21\text{ cm}$)

Rang des fractions	Pb	Zn	Ca	Ba	Fe	P
F1	49	81	359	1,7	6,5	115
F2	50	87	426	1,8	7	120
F3	52	94	519	2	8,1	144
F4	69	100	588	2,1	10	150

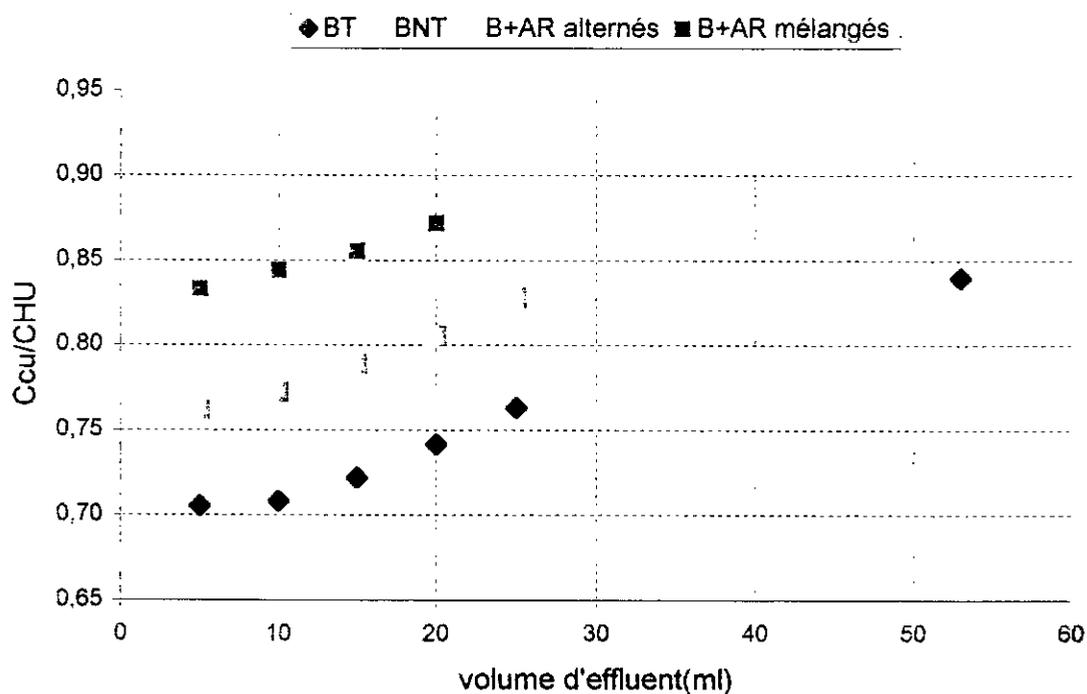


Figure II.6 : Variation de la teneur relative en matières carbonneuses C_{cu}/C_{HU} en fonction du volume d'effluent

CHAPITRE III

L'Ultrafiltration

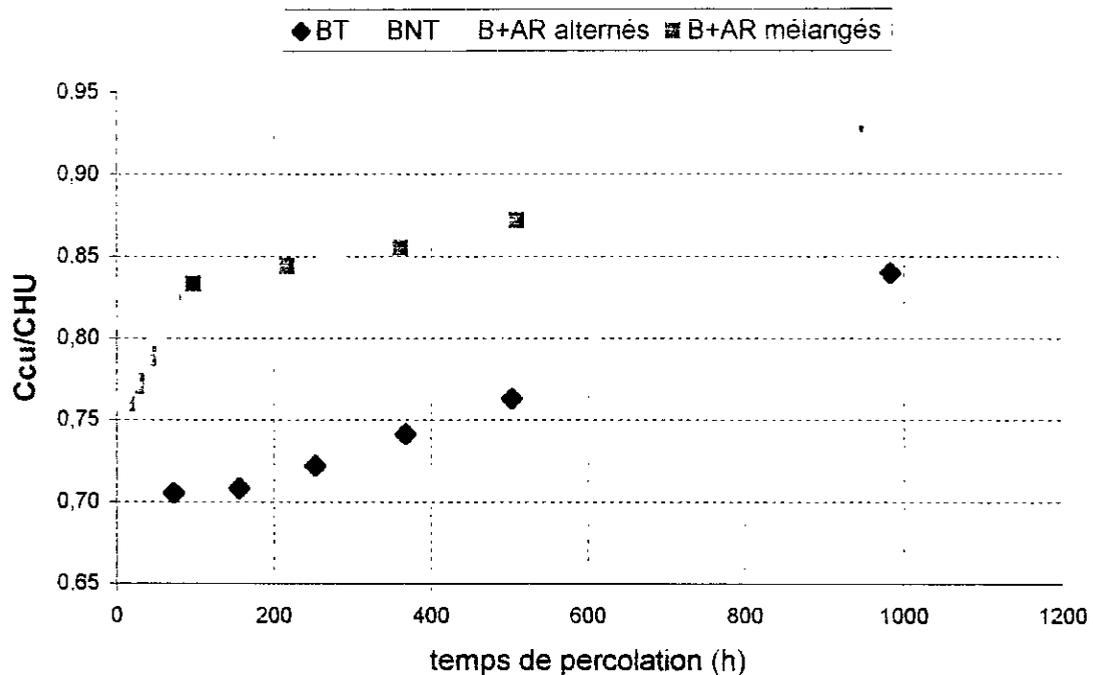


Figure II.7 : Variation de la teneur relative en matières carbonneuses C_{Cu}/C_{HU} en fonction du temps de percolation.

Interprétation des résultats :

Nous remarquons que les résultats obtenus pour le diamètre de colonne égal à 2cm confirment ceux obtenus pour un diamètre de 1.4 cm à savoir que le lit de bentonite tassée est celui qui donne les meilleurs résultats en terme de qualité des effluents huileux obtenus. Les lits de bentonite mis en présence d'anneaux de Rashig sont ceux qui sont les moins bons.

Dans un souci permanent de connaître l'efficacité du traitement par percolation subi par notre échantillon huileux usagée, nous avons procédé à l'analyse du cumul des 38 fractions obtenues après percolation sur les différents lits. Les résultats obtenus sont données en tableau II.21.

Tableau II.21 : Evolution des caractéristiques physico-chimiques en cours de traitement

Caractéristiques	Huile neuve	Huile usagée	Huile purifiée
Masse volumique(g/cm^3)	0.8793	0.9070	0.8704
Indice de réfraction	1.4860	1.4879	1.4700
Couleur	2.5	8	6.5
Résidu conradson(%p)	0.00	2.00	1.70
Pb (ppm)	0.0	99.0	50.0
Zn (ppm)	727	750	110
Ca (ppm)	1480	1500	409
Ba (ppm)	/	2.5	2.6
Fe (ppm)	0.0	20.0	10.6
P (ppm)	591	599	137

III.1 Description de l'installation

L'installation d'ultrafiltration comprend quatre parties essentielles :

- Le module de filtration,
- La pompe,
- La cuve du rétentat,
- Le boîtier de commande,

- **Le module de filtration :**

Ce carter peut contenir une membrane cylindrique longue de 250 mm et de diamètre 10 mm et est, à ses deux extrémités, fermé par une bride. Avant et après le module de filtration sont montés un manomètre et une vanne HV1 et HV2.

Pour pouvoir régler la pression transmembranaire (PTM), un petit robinet manuel HV6 est situé à la sortie supérieure du perméat.

Les membranes sont fabriquées selon le principe de la filtration tangentielle, ainsi le filtrat (perméat) passe de l'intérieur à l'extérieur de la membrane sous l'effet de la pression transmembranaire (PTM).

La circulation tangentielle empêche la formation d'un gâteau de filtration et permet ainsi de travailler plus longtemps et à des débits satisfaisants.

- **La pompe :**

La pompe fournit, à la fois, sa vitesse de circulation au rétentat et sa pression. Avec la pompe de circulation, le liquide à filtrer est aspiré en dehors de la cuve de travail puis renvoyé à la cuve en passant par la vanne HV1, le module de filtration et la vanne HV2. Cette dernière permet de régler la pression nécessaire à la filtration. La vanne HV1 donne la perte de charge.

- **La cuve du rétentat :**

La cuve du rétentat permet la réception de la solution filtrée et avec l'indicateur de température permet de contrôler la température du rétentat dans la cuve.

- **Le boîtier de commande :**

Il présente deux boutons « pompe MARCHE /ARRET » et « chauffage MARCHE/ARRET ».

La figure III.1 montre une vue globale de l'unité d'ultrafiltration

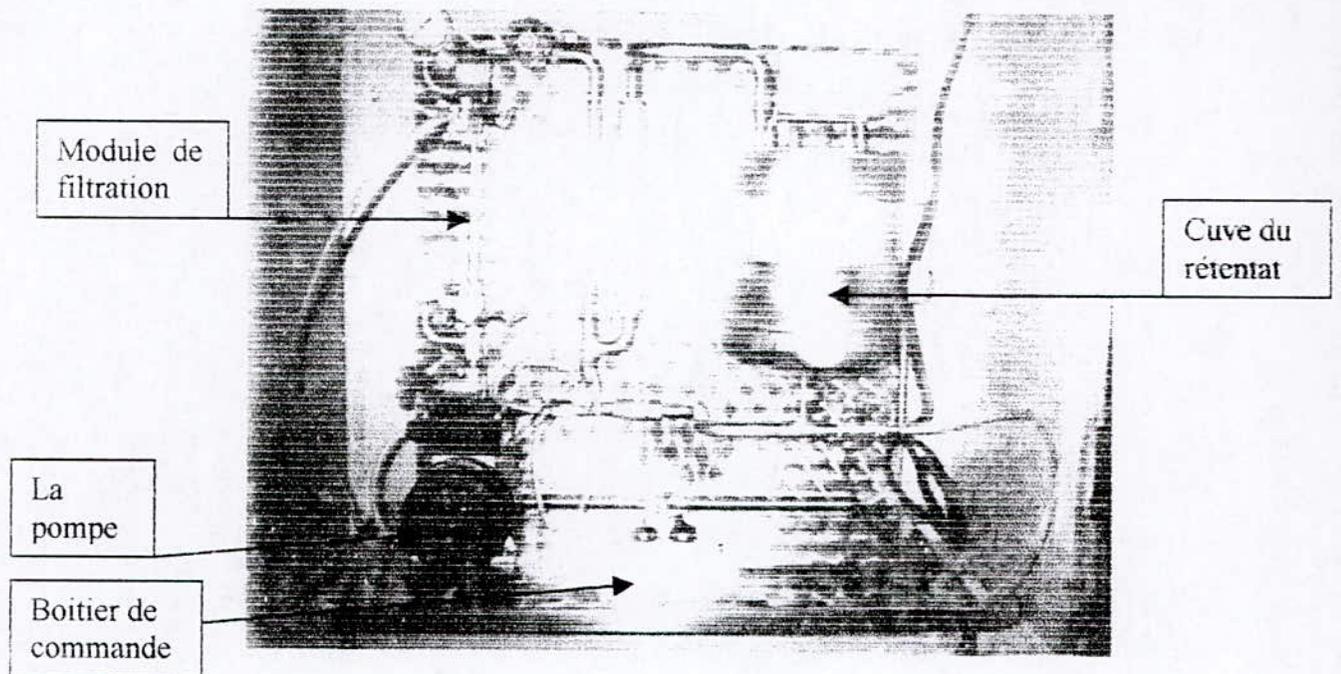


Figure III.1 : Vue globale de l'unité d'ultrafiltration

La figure III.2 décrit le principe de fonctionnement de l'installation

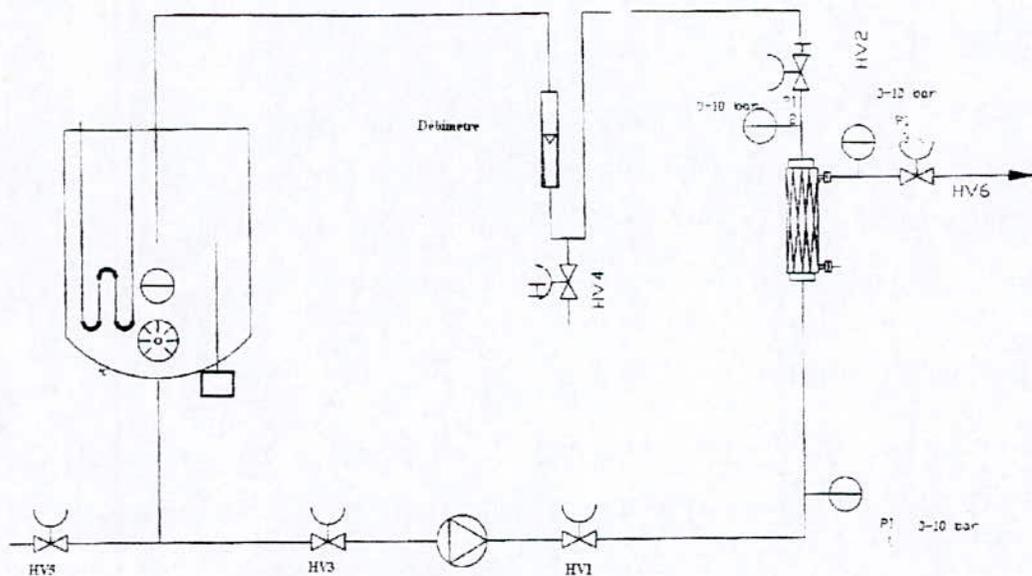


Figure III.2 :Schéma du principe de fonctionnement de l'unité d'ultrafiltration

III.2 Caractéristiques de la membrane utilisée

La membrane utilisée est de diamètre 10 mm de caractéristiques suivantes :

- Support multicanaux tubulaire alumine/zircone/titane.
- Seuil de coupure : 1,4 μm
- Pression éclatement : >80 bars
- Pression maximale de service : 10 bars.
- Gamme de PH : 0-14
- Surface membranaire : 0,045 m^2

III.3 Utilisation des membranes TAMI Industries

Avant la première production sur la membrane neuve, nous avons effectué une séquence complète de nettoyage comme suit :

- lavage alcalin : soude (NaOH) 20 g/l à T=85 °C pendant 30 mn.
- rinçage jusqu'à neutralité.
- lavage acide : acide nitrique (HNO_3) 5 ml/l à T=50°C pendant 15 mn.
- rinçage jusqu'à neutralité.

III.4 Essai d'ultrafiltration du cumul d'huile SAE 20W50 récupéré après percolation

Avant de passer à l'ultrafiltration du cumul d'huile récupéré après percolation, nous l'avons dilué initialement dans 6 fois son volume d'hexane à savoir 1200 ml d'hexane (le volume du cumul étant de 200 ml).

Nous avons alors versé la charge dans la cuve du rétentat et avons chauffé jusqu'à 60 °C, puis nous avons mis en marche la pompe et avons réglé la pression transmembranaire à 2 bars.

Résultats : après 30 minutes de marche, nous avons constaté qu'il n'y a aucun perméat qui sortait du robinet HV6.

Nous avons pensé que la dilution de l'huile était insuffisante, nous l'avons alors diluée dans 11,15 et puis 20 fois son volume d'hexane. Aucun perméat n'a été recueilli. Pour palier ce problème, nous avons pensé jouer sur la température en l'augmentant (la viscosité devant alors diminuer) et sur la pression transmembranaire. Avec toutes ces modifications, toujours aucun filtrat n'a été recueilli.

III.5 Essai d'ultrafiltration de l'huile en émulsion dans l'eau potable

La charge : émulsion 2l d'eau + 20 ml d'huile usagée 20W50 (1000 km).

$d=0,94$
 $\eta_d^{20}=1,334$.
 Couleur (%T) =60

Nous avons appliqué une pression transmembranaire (PTM) de 1,6 bars à une température de 25 °C, et un débit de rétentat de 800 l/h. Le débit du perméat calculé est de 0,59 ml/s soit 2,124 l/h.

Nous avons recueilli à chaque fois 10 ml du perméat et 10 ml du rétentat, et nous avons mesuré leurs caractéristiques physiques, les résultats sont portés sur les tableaux III.1 et III.2 suivants :

Tableau III.1 : Analyse physique des échantillons d'eau (perméat) récupérés par ultrafiltration

Temps (s)	4	22	38	55	71	88	100	117	134	150	595	920
Volume (ml)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	230	20
Densité d	0,98	0,991	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
η^20_d	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333	1,333
Couleur % T	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tableau III.2 : Analyse physique des échantillons d'eau recueillis au niveau de la cuve (rétenant)

Temps (s)	595	920	960
Densité d	0,9350	0,9333	0,9324
η^20_d	1,334	1,334	1,334
Couleur %T	45	45	35

Interprétation :

Nous constatons que l'eau a été purifiée, puisque nous avons récupéré de l'eau pure comme perméat (la densité est de 1, l'indice de réfraction et la couleur justifient bien sa pureté).

Quand au rétenant, nous avons constaté qu'il se salit de plus en plus, pour preuve qu'il se charge d'huile qu'il entraîne au niveau de la membrane pendant son écoulement tangentielle (sa couleur et sa densité alors diminuent).

Conclusion :

Sur la base de tous ces résultats obtenus, nous pouvons dire que le type de membrane utilisée n'est pas du tout adéquat à la purification de milieux visqueux en l'occurrence l'huile usagée moteur. La membrane utilisée a, en fait, la capacité de ne purifier que les solutions aqueuses. Elle peut être d'une importance considérable dans le traitement des eaux de mer polluées par du pétrole ou des huiles.

En comparant cette technique aux procédés développés antérieurement comme le procédé REGELUB et le procédé CERAMEM, nous suggérons les traitements préliminaires suivants :

- une centrifugation à 70/80°C qui élimine la majeure partie de l'eau et des sédiments de grosse taille,

- Un traitement thermique ayant pour objectif de détruire les additifs dispersants et donc de provoquer la précipitation des éléments dispersés. Le gas oil est récupéré à cette étape,
- Une centrifugation à haute température pour éliminer la phase précipitée lors du traitement thermique précédent,
- Une ultrafiltration à haute température (250 à 300 °C) sur membranes minérales, séparant la fraction huile des impuretés diverses et des additifs polymères,
- L'utilisation de membranes minérales de type céramique multicouches répondant aux caractéristiques suivantes :
 - 500 Å°, composite alumine α / zircone,
 - 100 Å° silice,
 - 50 Å° alumine de transition,
 - 30 Å° silice.

Chaque module membranaire devra comprendre 60 passages de 2 mm de diamètre et devra avoir une surface membranaire de 0,13 m².

Conclusion

Ce travail est une contribution à la valorisation des huiles lubrifiantes moteurs SAE 20W50 à l'état usagé. Pour juger de l'ampleur et de la nature de la dégradation de l'huile, nous avons tout d'abord effectué une caractérisation physico-chimique, par le biais d'essais normalisés, de l'huile SAE 20W50 à l'état neuf et de l'huile usagée vidangée après 1000 km de fonctionnement d'un véhicule moteur à essence.

Vu la complexité de la composition chimique de notre huile, nous avons fait appel à des corrélations mathématiques et empiriques afin de déterminer la composition chimique globale de l'huile ; ainsi nous avons constaté que notre huile a une tendance naphthéno-paraffinique.

Après avoir déterminé le degré de contamination de l'huile en service, nous avons étudié en premier lieu la régénération par percolation sur différents types de lits de bentonite activée chimiquement (bentonite tassée, bentonite non tassée, avec anneaux de Rashig en alternance et en mélange sur deux diamètres différents de colonnes). Nous avons utilisé le garnissage (anneaux de Rashig) afin d'éviter le phénomène de colmatage.

A chaque essai de percolation, nous avons procédé à l'analyse physico-chimique des fractions recueillies ainsi que des cumuls pour voir l'évolution de la performance des différents lits et de comparer le cumul à l'huile usagée.

Nous avons par la suite effectué des essais d'ultrafiltration sur le cumul recueilli après l'avoir dilué dans de l'hexane. Nous avons aussi tenté de voir l'influence de paramètres telles que la température et la pression transmembranaire sur cette technique qu'est l'ultrafiltration. Mais en vain, nous n'avons obtenu aucun résultat. Les suggestions que nous pouvons émettre suite à ces expériences peuvent se résumer comme suit :

- Faire un traitement thermique de l'effluent huileux,
- Faire une centrifugation du cumul après décoloration, puis passer à l'ultrafiltration sur une membrane céramique multicouches. Pour avoir une forte diminution de la viscosité, il faudra diluer l'huile sous pression de dioxyde de carbone, au-delà de son point critique. L'intérêt est un abaissement très net de la viscosité de l'huile (7-10 fois inférieure à sa valeur initiale), cela pour des proportions de CO₂ relativement faibles (de l'ordre de 10 à 20 %). La séparation totale huile/CO₂ est produite par simple décompression, et le CO₂ est ensuite recyclé.

ANNEXE 1

la porosité moyenne des lits

Dans l'étude des lits fixes, on utilise une grandeur liée à la taille et à la forme des particules ainsi qu'à la manière dont elles sont disposées, c'est la porosité. Cette grandeur est définie par le rapport du volume non occupé par la phase solide au volume total du milieu poreux :

$$\varepsilon = \frac{V_a - V_{ps}}{V_a}$$

tels que :

V_a : le volume apparent

V_{ps} : volume des particules solides.

La détermination de ce paramètre se fait aussi expérimentalement comme suit :

$$\varepsilon = \frac{V_{hp}}{V_{lh}}$$

avec V_{hp} : volume d'huile qui percole ;

V_{lh} : volume du lit imprégné par l'huile

**Exemple de calcul : pour le cas d'un lit composé de le bentonite activée tassée
($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm)**

$$V_{hp} = 11 \text{ ml}$$

$$V_{lh} = 61,5 \text{ ml}$$

$$\varepsilon = \frac{V_{hp}}{V_{lh}} = 11/61,5 = 0,179.$$

ANNEXE 2

Détermination des débits moyens et des vitesses moyennes interstitielles

La mesure du débit moyen nous permet de déterminer la vitesse à laquelle l'huile circule à l'intérieur du lit. Le débit dépend de plusieurs paramètres qui sont ; la porosité, la surface des particules, la perte de charge, la viscosité du liquide et la hauteur du lit ,...

Ce débit se mesure selon la relation suivante :

$$Q_m = \frac{\int_{t_0}^{t_s} Q_t \cdot dt}{t_s - t_0}$$

tels que : Q_m : débit moyen d'huile percolé (ml/mn) ;
 t_0 : temps d'apparition de l'effluent (mn) ;
 t_s : temps de saturation du lit d'adsorption.
 t_p : temps de percolation (mn)

Pour le tracé des courbes, nous calculons les valeurs des débits instantanés et les temps t_p correspondants.

L'évaluation des débits moyens de l'huile dans le lit (Q_m) est réalisé par le calcul de l'aire sous la courbe $Q_t = f(t_p)$.

Exemple de calcul : pour le cas d'un lit composé de le bentonite activée tassée ($d_c=1,4$ cm ; $H_{lit}=40$ cm)

V_{eff} (ml)	5	10	15	20	25	61
t_p (h)	12	36,83	68,83	108,83	158,83	518,83
Q (ml/h)	0,417	0,271	0,218	0,184	0,157	0,117

Nous traçant la courbe $Q=f(t_p)$, et nous déterminons l'aire sous la courbe qui est dans ce cas : 33,05 d'où

$$Q_m = \frac{\int_{t_0}^{t_s} Q_t \cdot dt}{t_s - t_0} = 33,05 / 146,83 = \mathbf{0,225 \text{ ml/h.}}$$

La valeur de la vitesse moyenne en fut vide est calculée de la manière suivante :

$$U = \frac{4Q_m}{\pi D_c^2} = (4 \cdot 0,225) / (3,14 \cdot 1,4^2) = \mathbf{0,146 \text{ cm/h}}$$

D_c : diamètre de la colonne (cm)

Q_m : débit moyen de l'huile (ml/h)

-La vitesse moyenne interstitielle se déduit à partir de la vitesse en fut vide :

$$U_i = \frac{U}{\varepsilon} = 0,146 / 0,179 = \mathbf{0,816 \text{ cm/h}}$$

ANNEXE 3

Calcul des caractéristiques des anneaux de Rashig

a) *diamètre de la sphère ayant la même surface que l'anneau de Rashig(d_s) :*

$$A_p = \pi d_s^2 \text{ donc } d_s = \sqrt{A_p / \pi}$$

Avec A_p surface de l'anneau de Rashig, calculé comme suit :

$$A_p = \frac{\pi}{2} (De^2 - Di^2) + \pi L (De + Di)$$

Où

De : diamètre extérieur,

Di : diamètre intérieur,

L : hauteur de l'anneau.

Application numérique :

De=7mm, Di=5mm, L=7mm ;

$A_p = 301,44 \text{ mm}^2$

$$d_s = 9,79 \text{ mm}$$

b) *diamètre de la sphère ayant le même volume que l'anneau de Rashig(d_v) :*

$$V_p = \pi d_v^3 / 6 \text{ donc } d_v = \sqrt[3]{\frac{6V_p}{\pi}}$$

Avec V_p volume de l'anneau de Rashig calculé comme suit :

$$V_p = \frac{\pi}{4} L (De^2 - Di^2)$$

Application numérique

$$d_v = 6,32 \text{ mm}$$

c) *le facteur de sphéricité (Ψ_v) :*

$$\Psi_v = \frac{\text{surface de la sphère ayant le même volume que l'anneau de Rashig}}{\text{la surface de l'anneau}}$$

$$\text{Donc } \Psi_v = \frac{\pi d_v^2}{A_p}$$

$$\Psi_v = 0,419$$

d) *la surface spécifique(a_p) :*

$$a_p = \frac{A_p}{V_p}$$

$$a_p = 2,28 \text{ mm}^{-1}$$

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

- PAO** : Polyalpholéfine
- DTPZn**: Dialkyldithiophosphates de zinc.
- SAE**: Society of Automotive Engineers.
- ACEA**: Association des constructeurs européens d'automobiles.
- CCMA**: Le Comité des Constructeurs d'Automobile du Marché Commun.
- API** : American Petroleum Institute.
- ILSAC** : International Lubricant Standardization and Approval Committee.
- GPEM**: Groupe Permanent d'Etude des Marchés.
- CEC** : Comité Européen de Coordination.
- ASTM** : American Standardization of Testing and Materials.
- MIL-L** : Military Lubricant.
- IFP** : Institut Français du Pétrole.
- CBL** : Compagnie des Bases Lubrifiantes.
- CEA** : Le Commissariat à l'Energie Atomique.
- η : Viscosité dynamique.
- ν : Viscosité cinématique
- φ : Masse volumique.
- IV** : Indice de viscosité.
- R_c** : Résidu conradson.
- PA** : Point d'aniline .
- TCD** : Température Critique de Dissolution.
- HN** : Huile neuve.
- HU** : Huile usagée.
- T** : Température.
- n.d.m** : Indice de réfraction.densité.masse moléculaire.
- n.d.PA** : Indice de réfraction.densité.point d'aniline .
- °R** Degré Rankine $R^{\circ}=(^{\circ}C+273,15).9/5$
- M_B** : Masse de bentonite.
- M_L** : Masse du benzène.
- ρ_L** : Masse volumique du benzène .
- ρ_B** : Masse volumique de la bentonite.
- d_c** : Diamètre de la colonne

- H_{lit} : Hauteur du lit.
- Q_m : Débit moyen de percolation.
- U_s : Vitesse moyenne de percolation.
- ε_m : Porosité moyenne.
- t_p : Temps de percolation.
- d_v : Diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule de Rashig.
- d_s : Diamètre de la sphère ayant la même surface que la particule de Rashig.
- a_p : Surface spécifique de l'anneau de Rashig.
- ψ_v : Facteur de sphéricité.
- m_{AR} : Masse des anneaux de Rashig.
- ρ_f : Masse volumique de la fraction.
- C_f : Concentration en matières charbonneuses de la fraction.
- C_{cu} : Concentration en matières charbonneuses du cumul des fractions successives.
- V_f : Volume de la fraction.
- V_{cu} : Volume du cumul des fractions successives.

Bibliographie

- [1] F.AUDIBERT, « les huiles usagées, reraffinage et valorisation énergétique », publication de l'Institut Français du Pétrole, Edition Technip, Paris, 2003.
- [2] F.MOHELLEBI, « Analyse et régénération des huiles usagées », Thèse de Doctorat d'Etat, Département Génie Chimique, ENP, octobre 2001.
- [3] M.CAMPIENNE, « 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.
- [4] J.L.E, GROFF, « ABC de graissage », Edition Technip, Paris, 1968.
- [5] J.RICHARD, F.ROOX, « les lubrifiants », Techniques de l'ingénieur, B590, 1986.
- [6] J.Ayel : « lubifiant, additifs à action chimique », technique de l'ingénieur » BM 5343
« additifs à action physique », technique de l'ingénieur » BM5344
- [7] Wauquier. J-P, « pétrole brut, produit pétroliers, schéma de fabrication, le raffinage du pétrole », IFP, Edition Technip, Paris, 1994.
- [8] Bernard Sillion : « L'actualité chimique », octobre 2003.
- [9] X : « lubrifiant », Encyclopédie Encarta 2000.
- [10] O.BENSALEM, O., MEHNI, « Etude de l'incorporation de l'huile usagée au fuel lourd », CERHYD, Mars 1987.
- [11] A.SCHILLING, « les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs », Tome I et II, Edition Technip, Paris, 1976.
- [12] G.H ; DENISON, F.W. KAVANAGH, « Recent trends in automotive lubricating oil research .Proceeding of the 4 th World Petroleum Congress », section Vic, Paper 1,75-104, Rome, 1955.
- [13] M.S, FAINMAN, « Halogenated solvent and corrosion in dynamic systems », ASLE Transaction Lubrication Engineering, Vol.30-n, 11 p.555-557, 1974.
- [14] L.C.LIPP, « Halogenated Solvent induced corrosion in hydraulic systems », Journal of lubrication Engineering, Vol.35, November 2nd, 1979.
- [15] J.R., SNYDER, G.J., MORRIS, L.J., SCH EWDER, W.B., CAMPBELL, « Investigation of Air Force MIL-H-5606 Hydraulic system Malfunctions induced by

- chlorinated solvents contamination » , Journal of lubrication Engineering , Vol.37, N°8,457-461, August 1981.
- [16] D.Z., GRAZIANO ,E.J., DANIELS , « Assessment of opportunities to increase recovery and recycling rates of waste oil » , Energy System division Argonne National Laboratory, operared by University of chicago, US Department of Energy , August 1995.
- [17] Agence Nationale pour la récupération et l'élimination des déchets, loi du 15 juillet 1975 et Decret du 25 Mai 1976, France.
- [18] M., DAHMANI, A., BOUGHEDDA, «Distribution des lubrifiants»,SONATRACH ,Juin, 1990.
- [19] Proceedings « Regional Workshop on re-refining waste oil technology », Organisation UNIDO, le Caire 25-28 Janvier 1993.
- [20] R.Lefèvre : « Techniques et graissage », Tome 1, édition Technip, Paris 1975.
- [21] X : « Fatigue des matériaux », encyclopédie Encarta 2000
- [22] D.Graziano : Assessment of opportunities to increase recovery and recycling rastes of waste oil energy system division, Agronne national laboratory and operated by university of Chicago, U.S. department of energy, august 1995.
- [23] X : « Méthodes d'essais des produits pétroliers », éditions AFNOR, Paris 1970.
- [24] M., PINTA , « Recherche et dosage des éléments en trace ,spectrométrie d'absorption », Edition Dunod, Paris ,1962.
- [25]F., VAN DIEVOET, « Analyse et contrôle des lubrifiants-Méthodes et appareillage », les états généraux de la lubrification , Symposium d'information scientifique, technique et technologique, Tome II , Université Catholique de LOUVAIN-LA-NEUVE, Bruxelles, Novembre 1993.
- [26] C.E.Chitour : « Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, OPU, Alger 1997.
- [27] API, American Petroleum Institute, « Technical Data book », Procedure 2 B11 3rd Edition, 1980.
- [28] B.BOULESNAM, : « Etude de la régénération des huiles usagées », Projet de fin d'études,Département Génie Chimique, ENP 1995.

- [29] C.E.,CHITOUR, « Corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolières »,Tome 2,OPU,Alger 1983.
- [30] J.Ayel : « pétrole et lubrifiant », Encyclopédie universalis 2002.
- [31] Site Internet :www.renault9.fr.st/.
- [32]D.Abdessemmed ,S.Dounnit ,« Etude de la régénération des huiles usagées moteurs. Contribution à la conception et à la réalisation d'un appareil semi pilote de régénération des huiles usagées», Projet de Fin d'Etudes,Département Génie Chimique, ENP, Juin 1995.
- [33] Société des lubrifiants, ELF AQUITAINES , « Séminaire Lub-Marine », 28-29 Mai 1988, ALGER.
- [34] M.,DERIBERE,A., ESME, « La bentonite », Dunod, 2^{ème} édition, 1943.
- [35] E.,SELMi ,O.,AOUIT, « Evaluation de la détérioration de l'huile moteur 20W50 dans les premiers 1500 Km et régénération », Projet de Fin d'Etudes ,Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 1992.
- [36] C.,AMEUR,H.N.,FRAIHAT , « Etude de la cinétique de détérioration de l'huile moteur 20W50 dans les premiers 1500 Km » Projet de Fin d'Etudes ,Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique, Juin 1993.
- [37] F.D. ,OVCHARENKO, « propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argileux »,A.N. ,U.S.S.R.,Kiev,1961.