

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT EN
GENIE CHIMIQUE

**PERCOLATION DE L'HUILE USAGEE
MOTEUR SAE 20W50 SUR LE
KIESELGUHR**

Dirigé par :
Pr. C.E. CHITOUR
Dr.F. MOHELLEBI

Etudié par :
Mlle. BENHABILES Neila
Mlle . KHELFA Anissa

Promotion : Juin 2002

REMERCIEMENTS



Nous tenons tout d'abord à adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le professeur C.E. Chitour à qui nous témoignons le plus profond respect pour son suivi tout au long de ce travail.

Nous remercions aussi Mme. Mohellebi pour son assistance, son aide précieuse ainsi que ses conseils et son apport pour l'aboutissement de ce projet.

C'est un honneur pour nous de voir Mme. Meziani présider notre jury, puisse-t-elle trouver ici notre sincère reconnaissance.

Nous sommes également très sensibles à l'honneur que nous font Mme. Haddoum et Mr Selatnia, en acceptant de participer à la critique de notre travail. Nous leur en témoignons notre gratitude.

Un remerciement particulier est à adresser à Mr Ahmed Zaïd pour sa générosité" et son aide.

Nous n'omettons pas de remercier Mr Hadjadj Aoul pour ses précieux conseils.

A tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce projet de fin d'études trouvent dans ces quelques lignes le témoignage de notre reconnaissance et de notre gratitude.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE THEORIQUE	
LUBRIFIANTS ET LUBRIFICATION	
I.1 INTRODUCTION.....	3
I.2 DÉFINITION ET ROLE DU LUBRIFIANT	3
I.3 LES RÉGIMES DE LUBRIFICATION.....	6
a. Régime de frottement sec.....	6
b. Régime de lubrification limite.....	6
c. Régime de lubrification fluide	7
d. Régime de lubrification mixte.....	7
I.4 LES PRINCIPAUX TYPES DE LUBRIFIANTS	7
a) Les lubrifiants liquides.....	9
a.1 Les huiles de base.....	9
a.2 Les additifs.....	9
b) Les graisses.....	9
LES HUILES MOTEURS	
II.1 INTRODUCTION.....	11
II.2 PRINCIPALES PROPRIÉTÉS ET CARACTÉRISTIQUES DES HUILES MOTEURS.....	11
II.2.1 PROPRIÉTÉS MASSIQUES.....	11
II.2.1.1 Masse volumique.....	11
II.2.1.2 Compressibilité (ou élasticité volumique).....	12
II.2.2 LES PROPRIÉTÉS OPTIQUES.....	12
II.2.2.1 Couleur.....	12
II.2.2.2 L'indice de réfraction.....	13
II.2.2.3 La spectroscopie ultraviolet (UV).....	13
II.2.3 CARACTÉRISTIQUES RHÉOLOGIQUES.....	14
II.2.3.1 Viscosité.....	14
II.2.3.2 Propriétés d'écoulement à basse température.....	18
II.2.4 CARACTÉRISTIQUES SUPERFICIELLES.....	19
II.2.4.1 Comportement de l'huile en présence d'eau.....	19
II.2.4.2 Propriétés détergentes et dispersives.....	20
II.2.5 CARACTÉRISTIQUES SOLVANTES.....	20
II.2.6 CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES ET D'INFLAMMABILITÉ.....	21
II.2.6.1 Volatilité.....	21
II.2.6.2 Résistance à l'inflammation.....	21
II.2.7 RÉSISTANCE À L'OXYDATION.....	21
II.2.8 RÉSISTANCE À LA CORROSION.....	22
II.2.9 RÉSISTANCE À L'HYDROLYSE.....	22
II.2.10 PROPRIÉTÉS ET CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES.....	23
II.2.10.1 Propriétés de frottement.....	23
II.2.10.2 Propriétés antiusure.....	24
II.2.11 CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET ANALYSES.....	25
II.2.11.1 Indice de neutralisation (acidité et/ou basicité des huiles).....	25
II.2.11.2 Teneur en cendres.....	25
II.2.11.3 Teneur en carbone résiduel.....	26
II.2.11.4 Teneur en eau.....	27
II.2.11.5 Teneur en carburant des huiles moteurs.....	27

II.2.11.6 Analyse par spectrométrie infrarouge.....	27
II.2.11.7 Analyse chromatographique.....	29
II.3 CONSTITUTION.....	29
II.3.1 HUILES DE BASE.....	29
II.3.1.1 Huiles de base d'origine végétale.....	29
II.3.1.2 Les huiles d'origine minérale (huile de pétrole).....	30
II.3.1.3 Les huiles de base de synthèse.....	36
II.3.1.4 Les huiles semi-synthétiques ou partiellement synthétiques.....	37
II.3.2 LES ADDITIFS POUR LUBRIFIANTS.....	37
II.3.2.1 Additifs à action physique ou physiologique.....	40
II.3.2.2 Additifs à action chimique.....	41
II.4 CLASSIFICATION.....	42
II.4.1 LA CLASSIFICATION EN NOMBRES S.A.E.....	42
II.4.2 VISCOSITÉ POUR LES HUILES MOTEURS.....	43
II.4.3 LES NOMBRES S.A.E. DES HUILES MULTIGRADES.....	44
LES HUILES USAGEES MOTEURS	
III.1 DEFINITION.....	46
III.2 DIFFÉRENTS TYPES D'ALTÉRATION.....	46
III.2.1 L'altération physique.....	46
III.2.2 L'altération chimique.....	46
III.3 LES CONTAMINANTS DES HUILES.....	47
III.4 COMPOSITION ET CONCENTRATION DES CONTAMINANTS DES HUILES USAGEES ET DES DEPOTS DANS LES MOTEURS.....	48
III.5 ACTION DES CONTAMINANTS DES HUILES USAGÉES SUR L'USURE DES MOTEURS.....	49
REGENERATION DES HUILES USAGEES MOTEURS	
IV.1 INTRODUCTION.....	51
IV.2 TRAITEMENT DES HUILES USAGEES.....	51
IV.2.1 LE BRULAGE.....	51
IV.2.2 LA REGENERATION.....	53
IV.2.2.1 LES PROCEDES DE REGENERATION.....	53
IV.3 LA REGENERATION DES HUILES USAGEES EN ALGERIE.....	57
IV.3.1 MOYENS MIS EN ŒUVRE POUR LA RECUPERATION DES HUILES USAGEES.....	57
IV.3.1.1 La collecte.....	57
IV.3.1.2 Le stockage.....	58
IV.3.1.3 Le transport.....	58
IV.3.2 TAUX DE RECUPERATION NATIONAL.....	58
IV.3.3 PRODUCTION DES HUILES NEUVES.....	59
IV.4 LES HUILES USAGEES EN FRANCE.....	60
IV.4.1 LE GISEMENT.....	60
GENERALITES SUR LA DIATOMITE	
V.1. LES DIATOMEES.....	68
V.1.1 DEFINITION.....	68
V.1.2 DIMENSIONS DES DIATOMÉES.....	69
V.1.3 LES DIATOMÉES ET LE PÉTROLE.....	69
V.2 LA DIATOMITE.....	69
V.2.1 DEFINITION.....	69
V.2.2 QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE LA DIATOMITE.....	70
V.2.3 LES PRINCIPALES UTILISATIONS DE LA DIATOMITE.....	71
V.2.3.1 La diatomite en filtration.....	71

PARTIE EXPERIMENTALE
L'ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE MOTEUR SAE 20W50

I.1 DÉFINITION DES DIFFÉRENTES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES LUBRIFIANTES ET LES NORMES UTILISÉES.....	74
I.2 CARACTÉRISATION DE L'HUILE NEUVE SAE 20W50.....	78
I.2.1 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE NEUVE.....	78
I.2.2 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE NEUVE.....	79
I.2.3 ANALYSE DES MÉTAUX EN TRACES DANS L'HUILE NEUVE.....	81
I.2.4 VARIATION DE LA VISCOSITÉ DE L'HUILE NEUVE AVEC LA TEMPÉRATURE.....	81
I.3 CARACTÉRISATION DE L'HUILE USAGÉE.....	83
I.3.1 CARACTÉRISTIQUES DU MOTEUR.....	83
I.3.2 PRISE D'ÉCHANTILLON DE L'HUILE USAGÉE.....	83
I.3.3 CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE USAGÉE.....	84
I.3.4 COMPOSITION DE L'HUILE USAGÉE.....	87
I.3.5 ANALYSE DES MÉTAUX EN TRACES DANS L'HUILE USAGÉE.....	87
I.3.6 VARIATION DE LA VISCOSITÉ D'UNE HUILE USAGÉE AVEC LA TEMPÉRATURE.....	88
LA DIATOMITE	
II.1 LOCALISATION DE L'ÉCHANTILLON DE KIESELGHUR.....	91
II.2 CARACTÉRISATION DE L'ÉCHANTILLON DE KIESELGUHR ÉTUDIÉ.....	91
II.2.1 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON.....	92
II.2.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION R-X.....	92
II.2.3 ANALYSE CHIMIQUE.....	93
II.3 ACTIVATION DE LA DIATOMITE.....	94
II.3.1 ACTIVATION THERMIQUE.....	94
II.3.2 ACTIVATION CHIMIQUE.....	94
REGENERATION DE L'HUILE USAGÉE PAR PERCOLATION A TRAVERS UN LIT FIXE DE DIATOMITE	
III.1 DESCRIPTION DE L'ÉQUIPEMENT.....	95
III.2 DÉSHYDRATATION ET DÉESSENCIEMENT DE L'HUILE USAGÉE.....	96
III.3 INFLUENCE DE LA GRANULOMÉTRIE DE LA DIATOMITE SUR LA VITESSE DE CIRCULATION DE L'HUILE.....	96
III.4 ESSAI DE PÉRCOLATION AVEC KIESELGUHR MÉLANGÉ À DES BILLES DE VERRES.....	98
III.5 TEST DE PÉRCOLATION AVEC KIESELGUHR ACTIVÉ THERMIQUEMENT.....	99
III.6 TEST DE PÉRCOLATION AVEC DU KIESELGUHR ACTIVÉ CHIMIQUEMENT.....	100
III.7 OPTIMISATION DE LA HAUTEUR.....	101
III.7.1 ÉTUDE HYDRODYNAMIQUE.....	103
III.7.2 DÉTERMINATION DES DÉBITS MOYENS ET DES VITESSES MOYENNES INTERSTITIELLES.....	107
III.7.3 DÉTERMINATION DES PROPRIÉTÉS CUMUL DES FRACTIONS RECUEILLIES.....	110
III.7.4 ÉTUDE DES COURBES DE PERCÉE.....	113
III.7.5 ÉTUDE DES COURBES DE TRANSMISSION.....	120
CONCLUSION.....	121

INTRODUCTION



Comme la plupart des produits de consommation, les lubrifiants ont une durée de vie limitée. Les professionnels de l'automobile, les transporteurs, les industriels, les agriculteurs, les collectivités et aussi les particuliers se partagent de grandes quantités d'huiles usagées produites chaque année lors des opérations de vidange et d'entretien des véhicules.

Les huiles usagées sont classées dans la catégorie des déchets dangereux.

Face à la multiplicité et à la dispersion géographique des producteurs de ce déchet détenu en petites quantités unitaires, il doit y avoir organisation de la collecte et élimination des huiles usagées.

La bonne gestion de cette filière, répond au double enjeu :

- de la préservation de l'environnement
- de l'économie de matières premières ou d'énergie

En effet, les huiles usagées noires, fortement dégradées et contaminées, doivent être reraffinées par un procédé complexe associant, en général, plusieurs étapes de distillation et un traitement de finition.

Les *huiles usagées moteurs* analysées à la sortie des carters contiennent un certain nombre de contaminants :

- Des suies, des résines,
- Des métaux lourds,
- Des acides organiques provenant de l'oxydation partielle de l'huile,
- Du chlore provenant de certains additifs de lubrification,
- Des composés aromatiques parmi lesquels des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HAP),
- Des phénols,
- Des phtalates,
- De l'eau

Pourquoi les huiles usagées sont-elles dangereuses pour l'environnement et la santé ?

D'une manière générale, les huiles usagées sont peu biodégradables.

Elles ont une densité plus faible que l'eau. C'est pourquoi 1 litre d'huile usagée peut couvrir une surface de 1000 m² d'eau et réduire l'oxygénation de la faune et la flore du milieu.

Les conséquences d'un rejet direct de l'huile usagée dans le milieu naturel sont évidentes. Par ailleurs, bien que son pouvoir calorifique puisse être estimé à environ 90 % de celui du fuel lourd et fasse donc de l'huile un combustible intéressant, l'impact lié à sa combustion dans de mauvaises conditions peut être également important.

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

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

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

Le développement industriel nécessite une valorisation de toutes sortes de ressources d'énergie.

C'est dans cet état d'esprit, que nous avons tenté d'apporter notre contribution à cette étude qui tente, depuis un certain nombre d'années, de répondre aux deux questions suivantes : Pourquoi et comment récupérer davantage ces huiles usagées qui constituent une catégorie importante de matériaux récupérables ?

De ce fait, nous nous proposons de contribuer à la connaissance des huiles neuve et usagée (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 SAE 20W50 (vidange effectuée à 1000 km), nous nous sommes intéressées aux aspects technologiques d'un procédé de régénération, en l'occurrence, la percolation à travers un lit fixe de diatomite (kieselguhr) pris sous deux états différents non activé et activé (thermiquement et chimiquement).

Le but ultime de cette recherche, entrant dans le cadre des activités scientifiques du laboratoire « valorisation des énergies fossiles » dirigé par le professeur C.E.CHITOUR, est la conception et la réalisation d'un appareil semi-pilote de régénération. Cet appareil doit être fiable, d'utilisation facile, car prévu pour être manipulé par un personnel non qualifié au niveau des grandes stations services Naphtal. Notre objectif est d'obtenir des produits propres et ce, de manière propre et efficace du point de vue énergétique.

Chapitre I :

Lubrifiants et lubrification

I.1 INTRODUCTION

Historiquement, l'usage des lubrifiants remonte à la plus haute Antiquité. Les produits utilisés furent, jusqu'au XIX^e siècle, essentiellement des huiles et corps gras d'origine animale ou végétale. Puis les huiles d'origine pétrolière s'imposèrent vers la fin du XIX^e siècle, mais ce n'est qu'à partir de 1930, et surtout entre 1940 et 1950, que les grandes découvertes en matière d'additifs et de lubrifiants de synthèse ont été faites. Ensuite, les progrès furent continus dans tous les domaines avec, cependant, dans les années soixante, un véritable foisonnement de recherches, sous l'impulsion de la course à l'espace, dans le domaine des lubrifiants non conventionnels. [5]

La mise au point d'un nouveau lubrifiant, pour une application donnée, relève de plus en plus du tour de force technique et requiert de la part du formateur des connaissances encore plus étendues :

- ◆ sur les caractéristiques des huiles dites « de base » mises à sa disposition par l'industrie du raffinage du pétrole et /ou par l'industrie chimique,
- ◆ sur les performances des additifs élémentaires et des interactions auxquelles ils peuvent conduire une fois assemblés,
- ◆ des moyens d'évaluation et de contrôle physico-chimiques et mécaniques des performances lubrifiantes du produit préparé, à savoir un vaste ensemble de connaissances indispensables à la confection d'un lubrifiant de qualité sans laquelle l'organe mécanique à lubrifier aussi sophistiqué et performant soit-il au sens mécanique du terme ne pourrait fonctionner de façon durable et fiable, le lubrifiant étant devenu petit à petit un produit de très haute technologie, avec parfois même une connotation stratégique comme dans le cas de certaines applications militaires. [1]

I.2 DEFINITION ET ROLE DU LUBRIFIANT [2]

Un lubrifiant – du latin « lubricus », à savoir glissant- est un produit qui, interposé entre les surfaces frottantes d'un mécanisme, en facilite le fonctionnement. Cette définition, à vrai dire très macroscopique, recouvre en fait tout un ensemble de fonctions principales souvent méconnues dont les principales sont les suivantes :

- ◆ réduire les frottements dans les machines et par conséquent économiser l'énergie. L'énergie de frottement étant intégralement dissipée en chaleur, la réduction du

coefficient de frottement entraîne la diminution des températures de fonctionnement des mécanismes,

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

Le déplacement relatif de deux corps A et B, sur lesquels s'exerce une force normale P, les maintenant en contact, est possible si l'on exerce sur l'un des corps une force de traction T égale et opposée à la force de frottement F. Cette résistance au déplacement s'exerce tangentiellement aux surfaces (figure I.1)

Le rapport $F/P = f = \operatorname{tg}\varphi$ est un nombre sans dimension appelé « **coefficient de frottement** ».

La force normale P peut être le poids du corps A, la force élastique d'un ressort, la détente d'un gaz, la poussée d'une dent d'engrenage, la force exercée par la pression d'un

fluide hydraulique, etc. Si les deux corps sont des solides, le « frottement solide » est induit par leurs résistance au mouvement relatif.

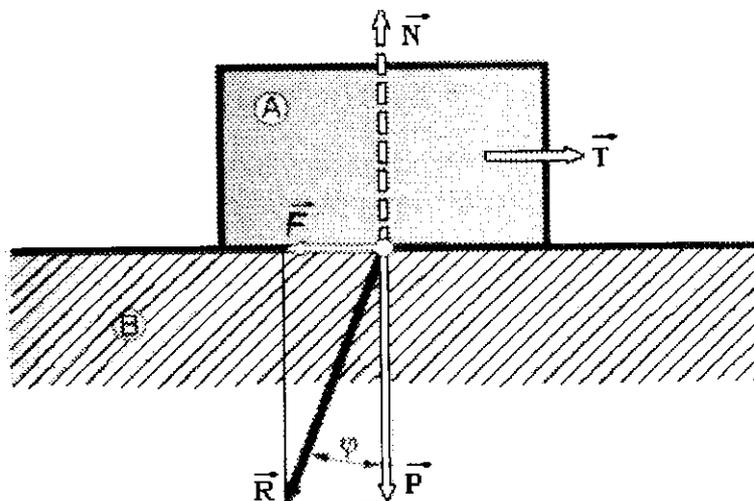


Figure I.1 : frottement entre deux solides en contact

Si l'un des corps est un liquide ou un gaz, la résistance est un frottement fluide. Le phénomène de frottement induit divers effets :

- ◆ **Un effet dynamique** : L'énergie dissipée en frottement mécanique (pertes par frottement) est proportionnelle au coefficient de frottement moyen,
- ◆ **Un effet thermique** : l'échauffement des pièces, l'énergie perdue en frottement est en effet intégralement dissipée en chaleur ,
- ◆ **Un effet mécanique indirect** : c'est l'usure par contact solide, observée surtout en frottement sec ou en frottement lubrifié en régime de lubrification limite ou mixte.

Le coefficient de frottement varie dans de grandes proportions selon le régime de lubrification, la nature et la géométrie des matériaux en contact, le type de lubrifiant, ainsi que les conditions de fonctionnement du système (pression, vitesse, température, environnement, etc.).

I.3 LES REGIMES DE LUBRIFICATION [3]

La figure I.2 représente schématiquement les différents régimes de lubrification pouvant exister entre deux surfaces en frottement.

a. Régime de frottement sec

Ce régime n'est souhaité que lorsqu'on recherche l'adhérence : freinage, embrayage, contact pneumatique-sol, etc. Sur les véhicules, dans le cas de petits déplacements de surfaces peu chargées (petits mécanismes de serrurerie et de ceinture de sécurité par exemple), la lubrification à la graisse est de plus en plus remplacée par une lubrification « sèche » utilisant comme revêtements antifriction des vernis de glissement.

b. Régime de lubrification limite (ou onctueuse)

Il concerne les surfaces se déplaçant à faible vitesse pour lesquelles un film d'huile visqueux continu ne peut se former en raison des trop fortes pressions de contact. Les surfaces ne sont alors séparées que par un double « tapis » de molécules de lubrifiant qui possèdent dans leur structure chimique un groupement actif (groupe « polaire ») leur permettant de se fixer solidement sur les surfaces (adsorption), réduisant ainsi les contacts directs métal-métal.

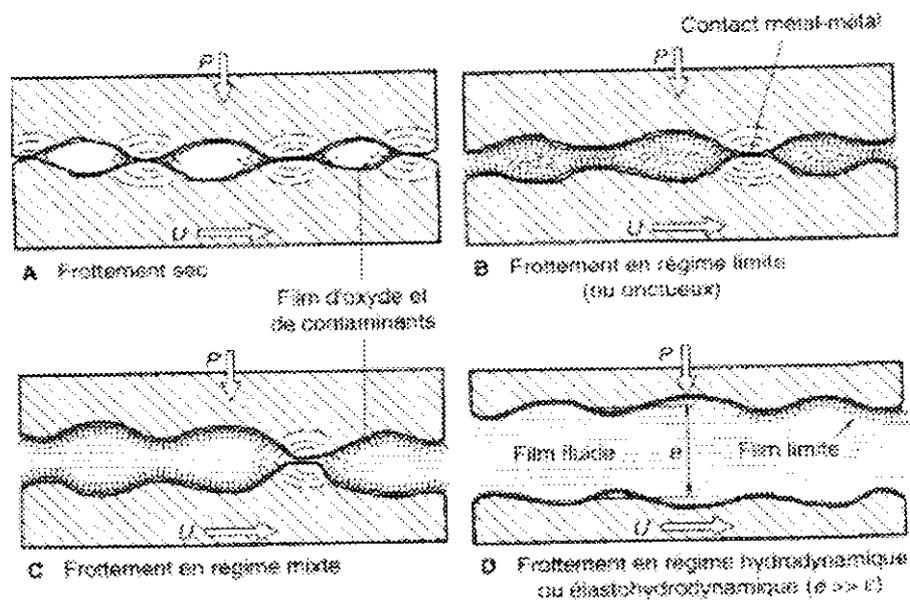


Figure I.2 : Représentation schématique des différents régimes de lubrification.

c. Régime de lubrification fluide

Ces régimes existent lorsque les surfaces sont complètement séparées par un film continu de lubrifiant. Selon la géométrie des deux surfaces en regard et selon l'amplitude des pressions exercées, on est en présence de l'un ou l'autre des deux régimes de lubrification fluide :

- ◆ **Le régime de lubrification hydrodynamique** est le régime dans lequel la forme convergente (« coin d'huile ») et le mouvement relatif des surfaces glissantes produisent la formation d'un film visqueux dans lequel s'exerce une pression suffisante pour séparer complètement les surfaces (portance hydrodynamique). La résistance au déplacement est due à la seule viscosité du lubrifiant. Dans ce régime, le frottement est extrêmement faible et l'usure est nulle.
- ◆ **Le régime de lubrification élastohydrodynamique**, ou E.H.D., s'applique aux contacts des surfaces bombées telles que celles des dents d'engrenages, des cames-poussoirs, des roulements à billes. Dans ce régime, l'épaisseur du film d'huile et la distribution des pressions de contact sont déterminées par la combinaison des déformations élastiques des surfaces et des propriétés visqueuses du lubrifiant, et notamment de la variation de la viscosité avec la pression.

d. Régime de lubrification mixte

Ce régime, souvent rencontré dans la pratique est intermédiaire entre le régime limite et les régimes de lubrification fluide : hydrodynamique ou élastohydrodynamique. Il existe chaque fois qu'un film visqueux mince s'établit entre les surfaces mais dont l'épaisseur est insuffisante pour séparer totalement les aspérités les plus proéminentes. Un certain nombre de contacts directs métal-métal se produisent alors, ce qui entraîne une augmentation du frottement, des températures de contact et de l'usure adhésive.

I.4 LES PRINCIPAUX TYPES DE LUBRIFIANTS [2]

Selon leur utilisation, les lubrifiants sont, dans la pratique, classés en deux grandes catégories.

La première est destinée à la lubrification des véhicules automobiles ; elle est représentée surtout par les huiles pour moteurs (à essence, Diesel, 2 temps, pour matériels agricoles et de travaux publics). Les lubrifiants pour véhicules automobiles sont essentiellement les huiles de transmissions comme les huiles de boîtes de vitesses et de ponts

et celles de boîtes de vitesses automatiques ; les huiles de circuits hydrauliques équipant certains véhicules ; les liquides de freins et les graisses pour châssis automobiles.

La seconde catégorie est constituée par les lubrifiants industriels, vaste ensemble regroupant des produits très divers dont les principaux sont :

- ◆ les fluides hydrauliques classés selon la norme AFNOR (Association française de normalisation) et les fluides hydrauliques difficilement inflammables, appelés encore « fluides résistant au feu », de plus en plus utilisés pour des raisons de sécurité,
- ◆ les lubrifiants pour engrenages industriels sont des huiles minérales inhibées ou mieux des huiles « extrême-pression » (E.P.). Des huiles de synthèse commencent à remplacer ces dernières pour certaines applications,
- ◆ les lubrifiants de travail des métaux constituent une famille de produits très hétérogène et très diversifiée, selon que le travail s'effectue à froid ou à chaud, par coupe, par abrasion ou par déformation plastique. Le lubrifiant est dans 60% des cas une huile « entière » (sans eau) et dans 40% un fluide aqueux (émulsion, solution) lorsqu'un bon pouvoir réfrigérant est recherché du fait de vitesses de travail élevées,
- ◆ les huiles pour compresseurs peuvent être des huiles à base minérale ou des lubrifiants de synthèse selon le type de compresseurs et la nature du fluide comprimé : air, gaz, fluides frigorigènes,
- ◆ les huiles pour turbines terrestres sont des huiles minérales très raffinées et bien inhibées contre la rouille et l'oxydation,
- ◆ les graisses industrielles ont des emplois très variés,
- ◆ les huiles de démoulage de matériaux divers (le décoffrage du béton par exemple),
- ◆ les lubrifiants divers pour horlogerie, pour l'imprégnation des câbles électriques, les produits dégrippants fluides, etc.

Il convient d'ajouter à cette liste un certain nombre de produits classés parmi les lubrifiants industriels, bien que n'ayant pas de fonction lubrifiante à assurer ; ce sont, par exemple, les huiles isolantes pour transformateurs, les huiles de trempe, les fluides caloporteurs et les huiles de protection antirouille et anticorrosive. Selon leur état physique, les lubrifiants peuvent être classés en quatre groupes : les lubrifiants liquides (huiles minérales, fluides synthétiques, fluides aqueux), les graisses, les lubrifiants solides et les lubrifiants gazeux (en général l'air) dont l'utilisation très limitée ne concerne que les paliers à gaz.

a) Les lubrifiants liquides

a.1 Les huiles de base

Les lubrifiants d'origine minérale ou huiles de pétrole sont extraits de coupes pétrolières provenant de la distillation du pétrole brut. Ces coupes, que l'on nomme des « distillats », subissent des opérations de raffinage.

Selon que le pétrole brut appartient aux types paraffinique ou naphénique, les huiles de base sont dites à tendance paraffinique ou à tendance naphénique.

a.2 Les additifs

Les additifs sont incorporés aux huiles de base ou aux graisses, dans le but d'améliorer certaines de leurs propriétés ou de leur en apporter de nouvelles. Il existe des additifs ne possédant qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structure souvent plus complexe, sont « multifonctionnels ».

b) Les graisses

Les graisses sont des produits viscoplastiques à aspect butyreux, obtenus par dispersion d'un agent épaississant (ou gélifiant) insoluble, dans une huile lubrifiante pouvant contenir, en outre, des additifs variés (antioxydants, antirouille, anticorrosifs, extrême pression, antiusure).

Les propriétés et les domaines d'application des graisses sont fortement influencés par la nature de l'agent gélifiant et celle de l'huile de base. Parmi ces propriétés, les plus spécifiques pour les graisses sont la consistance et la température de fusion de la première goutte caractérisant la tenue thermique. Les graisses sont la plupart du temps réservées pour des applications à hautes températures.

Tableau I.1 : Récapitulatif des types de lubrifiants

	Composition	Matériaux	Utilisation
Huiles entières	Huiles minérales + corps gras (5 à 25%) Semi-transparent	Aciers Aciers inox Aciers à outils Matériaux non ferreux	Usinages courants sur aciers et alliages légers
	Huiles minérales + additifs extrême pression (chlore, soufre) Semi-transparent	Aciers Aciers inox Aciers spéciaux Alliage de cuivre	- Tournage - Rabotage - Taillage - Filetage - Fraisage
Fluides à base d'eau	Emulsion d'huile soluble + additif Blanc laiteux	Aciers Fontes Alliage de cuivre, d'aluminium Matières plastiques	Fraisage et usinage courant sur tour (refroidissement maximal)
	Fluides synthétiques Transparent	Aciers Alliage d'aluminium Alliage de Cuivre	Rectification (stable, anti-corrosif, pas de bactéries)
	Fluides semi-synthétiques Transparent	Fontes Bronzes Laitons	Usinages courants Rectification (attaque les joints, peinture...)

II .1 INTRODUCTION [4]

Tout lubrifiant permet, comme son nom l'indique la lubrification des pièces en mouvement. L'huile moteur est un lubrifiant des organes du moteur en mouvement comme le vilebrequin, le piston, la chemise du cylindre, l'arbre à cames et culbuterie. Elle est aussi utilisée pour le transfert de la chaleur du piston vers le bloc moteur et vers le bain d'huile, d'améliorer l'étanchéité entre le piston et la chemise du cylindre, de maintenir la propreté du moteur surtout au niveau des gorges, des segments et de protéger les métaux contre la rouille et la corrosion.

II.2 PRINCIPALES PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DES HUILES MOTEURS

Les propriétés des huiles moteurs se classent en deux groupes : les caractéristiques d'identification et d'utilisation et les caractéristiques de performances.

Les *caractéristiques d'identification* (masse volumique, indice de réfraction, point d'écoulement, etc.) *et d'utilisation* sont des propriétés physiques et/ ou chimiques, habituellement désignées « propriétés physico-chimiques », évaluées par des essais simples de laboratoires. Certaines de ces caractéristiques sont véritablement des propriétés conditionnelles (caractéristiques d'utilisation) ; c'est le cas, par exemple, de la compressibilité ou de la viscosité dynamique.

Les *caractéristiques de performances* physico-chimiques, mécaniques ou complexes sont évaluées par des essais effectués au laboratoire, en cellule sur bancs d'essai ou en service réel.

II.2.1 PROPRIETES MASSIQUES [6]

II.2.1.1 Masse volumique

La masse volumique d'un liquide à une température donnée est la masse de l'unité de volume ; elle était autrefois désignée *masse spécifique*.

Pour les produits pétroliers, elle est mesurée à 15°C et est exprimée en kg/m^3 ou en g/cm^3 .

Sa mesure fait appel à différentes méthodes :

- ◆ Mesure directe à l'aréomètre par application du principe d'Archimède. Le volume immergé est inversement proportionnel à la masse volumique,
- ◆ Mesure au pycnomètre consistant à peser un volume donné dans une ampoule calibrée appelée pycnomètre,

- ♦ Mesure au densimètre digital déterminant la masse volumique par calcul à partir de la mesure de la fréquence propre d'un volume calibré de liquide.

La *densité d'une huile*, souvent donnée dans les documents techniques, est le rapport de la masse d'un certain volume de cette huile à une température donnée (généralement 15 ou 20°C) à celle du même volume d'eau à 4°C. Elle est désignée par d_4^{15} ou d_4^{20} et est sans dimension.

II.2.1.2 Compressibilité (ou élasticité volumique)

D'une manière générale, les huiles non aérées sont très peu compressibles ; aux faibles pressions, on peut considérer l'huile comme un fluide incompressible, cependant, sous haute pression, sa compressibilité devient non négligeable à cause de l'air dissous qu'elle renferme naturellement ; ainsi par exemple, une huile minérale perd 1.5 à 2% de volume sous 250 bar, 3% sous 500 bar et environ 5% sous 1000 bar, mais la diminution de volume en fonction de la pression dépend aussi de la température. Ainsi, pour 1000 bar, la variation de volume passe de 4% à 10°C à 6% à 110°C.

En revanche, l'inclusion d'air sous forme de bulles dans l'huile (aération) augmente notablement sa compressibilité même aux faibles pressions.

La propriété de compressibilité est évidemment primordiale dans les systèmes hydrauliques, mais aussi dans les moteurs équipés de poussoirs hydrauliques.

II.2.2 LES PROPRIETES OPTIQUES

II.2.2.1 Couleur [6]

C'est par transparence que l'on évalue la couleur d'une huile en la comparant à celles de verres étalons. Il existe plusieurs méthodes d'évaluation mais la couleur ASTM est de loin la plus utilisée. Elle est obtenue en comparant l'huile par transparence sous épaisseur donnée à l'un des 16 verres étalons de l'échelle ASTM graduée de 0.5 en 0.5 depuis 0.5 (clair) à 8 (foncé = rouge brun). Pour les couleurs trop foncées, l'échantillon peut être dilué.

La couleur d'une huile de base est d'autant plus claire qu'elle est mieux raffinée mais les additifs assombrissent pratiquement toujours les huiles de base. Certains même les noircissent complètement (graphite, bisulfure de molybdène, etc.).

La couleur de l'huile évolue en cours d'utilisation. Cela est évident pour les huiles moteurs qui deviennent rapidement noires en se chargeant en suies de combustion, mais cela est aussi vrai pour les huiles claires (fluides hydrauliques, huiles turbines, etc.) qui se colorent par oxydation ou en raison de la pollution.

II.2.2.2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction est défini par le rapport des vitesses de transmission d'une radiation lumineuse dans le vide et dans un milieu transparent considéré. C'est un nombre sans dimension, caractéristique d'un milieu donné.

Dans un milieu différent du vide, la vitesse d'une radiation lumineuse dépend de sa longueur d'onde et de la température. Pour cette raison, les mesures d'indice de réfraction sont généralement faites pour la raie D du sodium à 20°C, l'indice de réfraction est alors noté η_D^{20} .

L'indice de réfraction varie de l'ordre de 1.35 à 1.60 pour les hydrocarbures ; celui des hydrocarbures aromatiques est supérieur à celui des naphéniques, lui-même supérieur à celui des paraffiniques. Les lubrifiants ont un indice de réfraction de l'ordre de 1.470 à 1.550. il est d'autant plus élevé que la masse moléculaire moyenne et la densité de l'huile sont élevées.

La mesure de l'indice de réfraction peut se faire avec différents appareillage ; le plus simple est le réfractomètre d'Abbe, qui est basé sur l'angle limite de réfraction .

II.2.2.3 La spectroscopie ultraviolet (UV)

Les photons constituant le rayonnement UV ont une énergie suffisamment forte pour réaliser des transitions électroniques depuis l'état fondamental vers l'état excité. L'UV s'étend de 50 à 400nm, mais la spectroscopie UV se pratique essentiellement dans l'U.V proche (220 à 400nm).

Les systèmes conjugués répondent particulièrement bien dans l'U.V., et cette propriété fait de cette spectroscopie une technique de choix pour l'étude des composés aromatiques. Les applications de cette technique aux huiles contenant des hydrocarbures aromatiques sont donc multiples et de nombreuses méthodes d'analyse ont été développées sur cette technique, dont :

- ◆ Le rayonnement UV qui est couramment utilisé dans l'industrie textile pour déceler les taches produites accidentellement par les lubrifiants sur les fils et les tissus ;
- ◆ la spectroscopie UV qui permet de doser les hydrocarbures aromatiques dans une huile ;
- ◆ la méthode de Burdett qui permet le dosage quantitatif des composés mono, di et polyaromatiques d'une huile de base.

II.2.3 CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES [8],[12]

Les caractéristiques rhéologiques (du grec rheô, couler) concernent les propriétés d'écoulement de la matière.

II.2.3.1 Viscosité

De toutes les propriétés des huiles, la viscosité est certainement la plus importante. Elle détermine en effet l'essentiel des pertes par frottement et l'épaisseur des films d'huile.

La viscosité caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement. Celle donnée dans les fiches techniques des fournisseurs est la viscosité cinématique, plus facile à mesurer que la viscosité dynamique.

a. Viscosité dynamique

La viscosité dynamique ou absolue est la "vraie" viscosité en termes scientifiques. Elle est utilisée notamment dans les calculs d'épaisseur de film d'huile.

Elle est déduite de la loi de Newton régissant l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux entre une surface S mobile animée d'une vitesse U et une surface fixe distante de la surface mobile d'une distance h égale à l'épaisseur du film d'huile. Le déplacement relatif des deux surfaces nécessite un effort F destiné à vaincre la résistance tangentielle au frottement visqueux du fluide (fig. II.1).

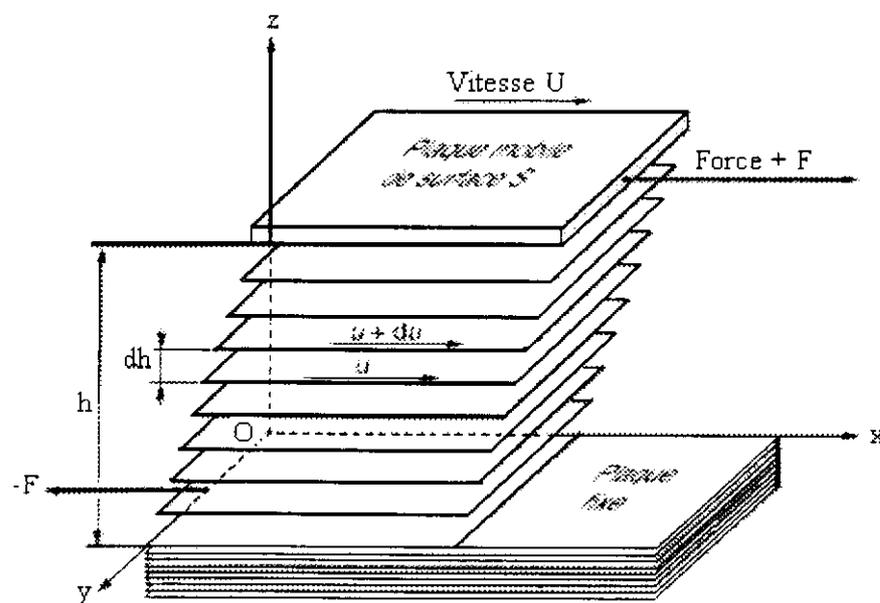


Figure II.1 : Ecoulement laminaire newtonien d'un fluide visqueux

Pour la majorité des liquides visqueux, comme les huiles de base minérales et la plupart des huiles de synthèse, le rapport F/S est proportionnel au rapport du/dh le facteur de proportionnalité η est le coefficient de viscosité dynamique ou simplement la "viscosité dynamique" :

$$F / S = \eta \, du / dh$$

Cette relation est la formule de Newton, les liquides dont l'écoulement obéit à cette loi sont dits "liquides newtoniens".

La viscosité dynamique est mesurée à l'aide de viscosimètres à cylindres coaxiaux dont le prototype fut le viscosimètre de Couette (figure II.2).

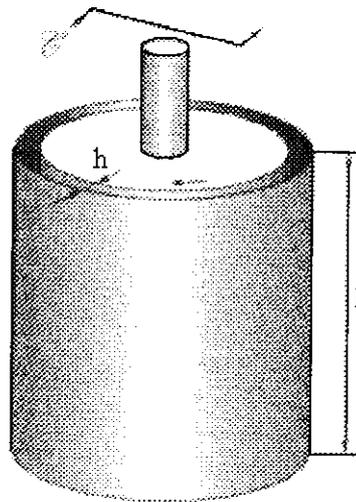


Figure II.2 : Viscosimètre de Couette.

L'unité de viscosité dynamique, dans le système SI, est le Pascal.seconde (Pa.s). Dans l'ancien système CGS, l'unité était le poise (P) mais l'unité pratique utilisée était le centipoise (cP), la viscosité dynamique de l'eau à 20°C étant égale à 1 cP.

Les liquides pour lesquels la viscosité dynamique η n'est pas constante, mais varie avec le rapport U/h , sont dits « **non newtoniens** ». C'est le cas notamment des huiles à indice de viscosité amélioré, formulées avec une base minérale ou synthétique additionnée de polymères (additifs améliorant l'indice de viscosité).

b. Viscosité cinématique

La viscosité donnée dans les fiches techniques des lubrifiants est la viscosité cinématique ν , plus facile à déterminer que la viscosité dynamique, elle est déduite de la

mesure du temps d'écoulement d'un certain volume d'huile dans un tube capillaire. Il existe une relation entre les deux viscosités cinématique et dynamique :

$$\nu = \eta / \rho$$

ρ : étant la masse volumique de l'huile.

L'unité de viscosité cinématique, dans le système SI, est le mètre carré par seconde (m^2/s). Dans le système CGS, l'unité était le cm^2/s , désigné « stokes » (St) mais, pour des raisons de commodité, c'était le sous-multiple, le centistokes (cSt) qui était employé pour les huiles. A noter que la viscosité cinématique de l'eau à 20°C est de un centistoke.

La mesure de la viscosité cinématique des lubrifiants est faite en utilisant un viscosimètre à capillaire, tel qu'un de ceux représentés sur la figure II.3 et un chronomètre, elle est généralement effectuée aux températures de 40 et de 100°C .

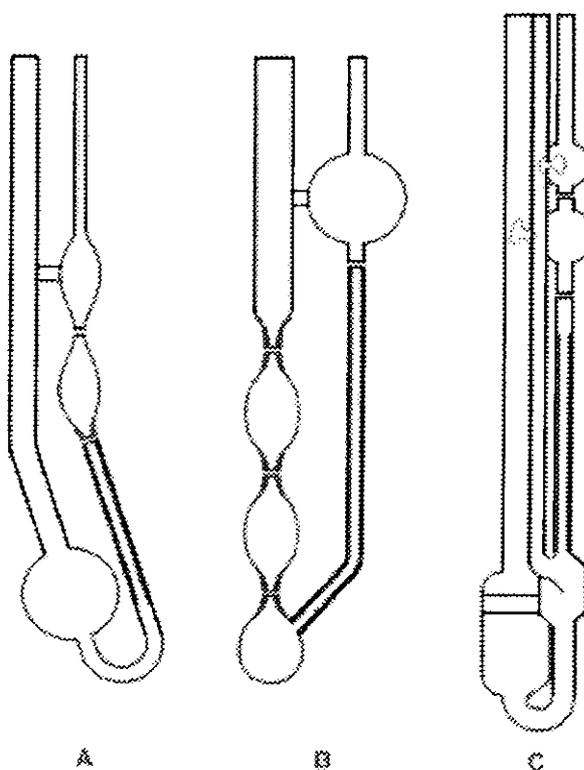


Figure II.3 : Différents modèles de tubes viscosimétriques

A. Viscosimètre Cannon-Fenske (liquides transparents)

B. Viscosimètre Cannon-Fenske (liquides opaques).

C. Viscosimètre Ubbelohde.

c. Relation viscosité/température et indice de viscosité

c.1 Relation viscosité-température

La viscosité d'une huile décroît fortement lorsque la température s'élève (figure II.4). Ainsi, pour une huile minérale paraffiniques, elle est divisée par 7 lorsque la température passe de 60 à 120°C. Toutes les huiles voient leur viscosité chuter avec la température, mais de façon plus ou moins rapide selon leurs structures chimiques.

Les variations les plus importantes sont observées avec les hydrocarbures aromatiques, et les plus faibles avec les fluides silicones (polyméthylsiloxanes en particulier).

c.2 L'indice de viscosité (Viscosity Index ou VI)

C'est un nombre conventionnel qui traduit l'importance de la variation de la viscosité avec la température.

Il est calculé en comparant la viscosité à 40°C de l'huile à tester à celle de deux huiles étalons prises comme référence, l'une affectée d'un VI = 0 et l'autre d'un VI=100 .

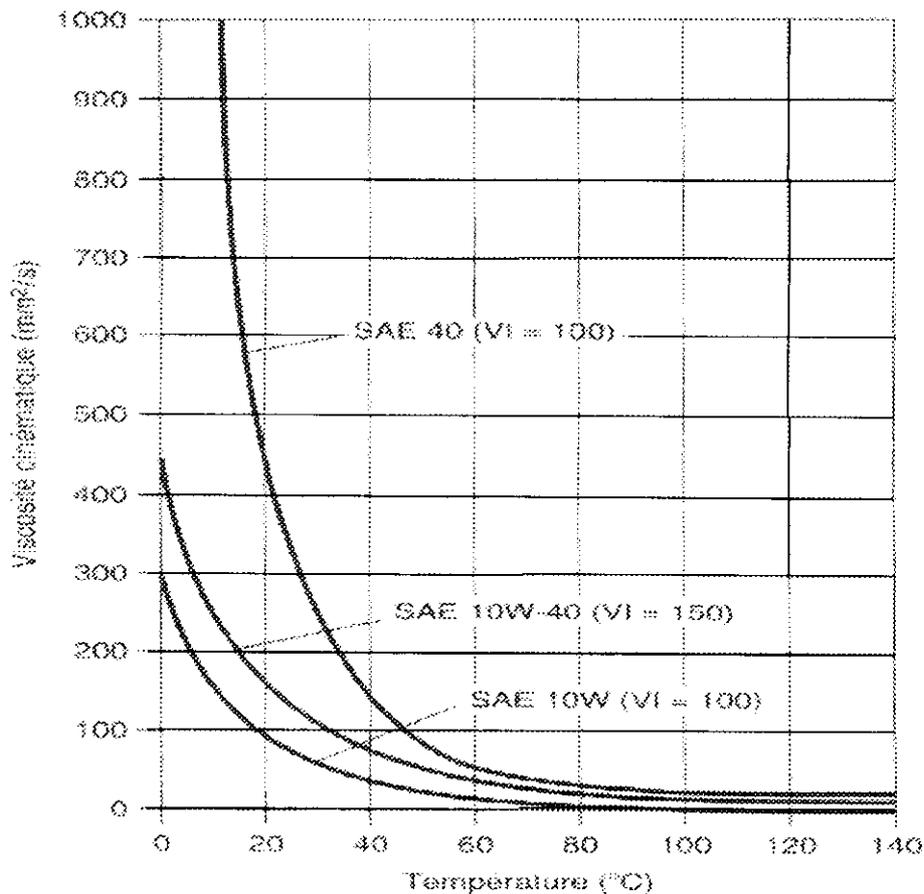


Figure II.4 : Variation viscosité-température des huiles moteurs.

De manière pratique, on détermine le VI à partir des mesures de viscosités cinématiques effectuées respectivement à 40 et à 100°C. soit en utilisant des tables ASTM, soit en utilisant un programme de calcul spécifique sur calculette ou sur micro-ordinateur.

Le tableau II.1 donne des valeurs typiques de VI de quelques catégories d'huiles de base minérales et de bases de synthèse :

Tableau II.1 : Valeurs des indices de viscosité pour quelque familles de lubrifiants

Familles de lubrifiants	VI
Huiles minérales naphthéno-aromatiques	≈0
Huiles minérales naphthéno-paraffiniques	50 – 60
Huiles minérales paraffiniques	90 à 110
Huiles minérales issues d'un raffinage à l'hydrogène	100 à 150
Polyalphaoléfines (PAO) et «polyinternaloléfines» (PIO)	120 à 170
Polyalkylènes glycols (PAG)	130 à > 250
Diesters	120 à 180
Esters de néopolyols	100 à 180
Polyméthylsiloxanes (silicones ordinaires)	80 à > 400

II.2.3.2 Propriétés d'écoulement à basse température [8]

□ Point d'écoulement conventionnel (pour point)

C'est la plus basse température à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation, dans des conditions normalisées.

Le point d'écoulement est exprimé en degrés Celsius et est défini à 3°C près (figure II.5). Pour l'utilisation d'huiles moteurs et transmissions, cette caractéristique ne constitue pas un critère de sélection déterminant. En revanche, pour le formulateur, elle est primordiale pour le choix des huiles de base.

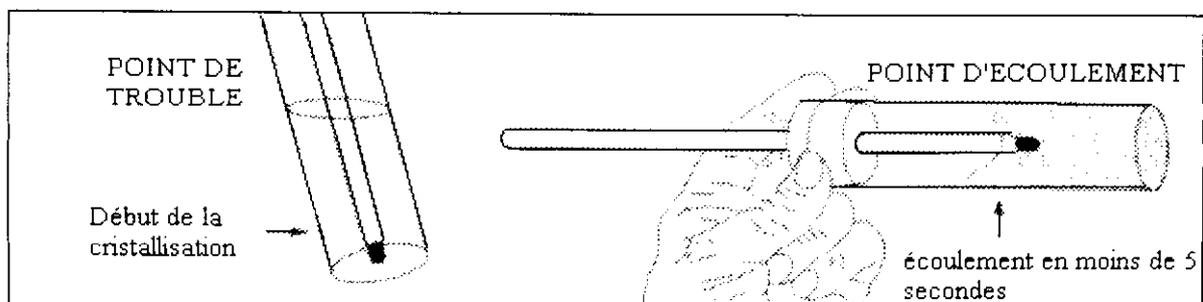


Figure II.5 : Variation viscosité-température des huiles moteurs

Pour abaisser le point d'écoulement des bases paraffiniques des huiles pour moteurs de grade SAE " W ", il fait appel à des additifs abaisseurs de point de congélation qui sont des polymères comme, par exemple, des polyméthacrylates qui inhibent la croissance des cristaux de paraffine, grâce à quoi le point d'écoulement s'abaisse pour une huile moteur de grade 15W-40.

II.2.4 CARACTERISTIQUES SUPERFICIELLES [3],[6],[9]

Les caractéristiques superficielles des huiles lubrifiantes sont liées à leurs propriétés tensio-actives et solvantes et concernent les trois types d'interfaces suivants :

- ◆ Liquide-gaz, (exemple huile-air), cas des phénomènes d'aération et de moussage ,
- ◆ Liquide-liquide (exemple huile-eau), cas des phénomènes d'émulsion huile dans l'eau (émulsion directe) et d'émulsion eau dans l'huile (émulsion inverse) ,
- ◆ Liquide-solide (exemple huile-surfaces frottantes), jouant un rôle important en ce qui concerne la lubrification en régime limite et la détergence, et huile-impuretés solides en ce qui concerne la dispersivité.

La tension superficielle entre l'huile et l'air est liée aux phénomènes de moussage et d'aération ; ceux-ci ayant tendance à s'aggraver lorsque la tension superficielle diminue tandis que la tension interfaciale entre l'huile et un liquide non miscible, l'eau par exemple, gouverne la stabilité des émulsions huile-eau. L'aptitude à la désémulsion de l'huile augmente lorsque la tension interfaciale croît et inversement. Tensions superficielle et interfaciale s'évaluent à l'aide de tensiomètres tels que celui de " Le comte du Noüy " avec lequel on mesure la force d'arrachement d'un anneau en platine placé soit à la surface du liquide (tension superficielle), soit à l'interface des deux liquides (tension interfaciale).

II.2.4.1 Comportement de l'huile en présence d'eau

Les pollutions de l'huile moteur par l'eau sont dues entre autre au passage de liquide de refroidissement dans le carter (fuite dans les joints). Cette pollution est toujours néfaste et peut provoquer, la rouille des métaux ferreux, l'aggravation de l'usure par fatigue, la formation d'émulsion épaisse et la destruction de certains additifs. Il est donc important de la combattre par la "séquestration" et dispersion de l'eau au sein de l'huile.

Dans les moteurs, la lutte contre l'eau consiste à la maintenir très finement dispersée au sein de l'huile au moyen d'additifs tensioactifs de type détergents et dispersants. Si la teneur en eau est limitée (<1% ou exceptionnellement < 2% pour les huiles dispersives), elle sera "neutralisée" par séquestration au sein de l'huile et ne corrodera pas les surfaces métalliques.

II.2.4.2 Propriétés détergentes et dispersives

Au cours de son utilisation, l'huile moteur se charge d'impuretés ayant différentes origine:

- ◆ La combustion jamais complète du carburant qui se traduit par la formation de produits oxygénés et de suies, dont une faible partie passe dans l'huile avec les gaz de blow-by,
- ◆ La dégradation de l'huile au contact de l'acide sulfurique formé par l'oxydation du soufre contenu dans le carburant Diesel, et par réaction avec l'eau condensée provenant de la combustion du carburant,
- ◆ L'oxydation de l'huile elle-même, particulièrement au contact des parties les plus chaudes du piston.

a) Caractéristique de la détergence des huiles moteurs

Sur moteurs au banc, les formulations d'huiles moteurs, préalablement sélectionnées au moyen des essais de laboratoires, sont évaluées dans des conditions proches de l'utilisation finale par des essais onéreux et long bien que des conditions expérimentales aient été volontairement durcies pour obtenir des résultats plus rapidement que lors d'essais sur véhicules en utilisation réelle.

b) Caractérisation de la dispersivité des huiles moteurs

Au laboratoire, la méthode utilisée pour évaluer le pouvoir dispersif d'une huile est l'essai dit "à la tache" qui consiste à examiner l'aspect d'une tache résultant du dépôt d'une goutte d'huile à tester sur un papier filtre spécial. Dans cet essai, la dispersivité de l'huile est d'autant plus grande que la tache est plus étalée et homogène. Les taches peuvent être réalisées à différentes températures, par exemple à la température ambiante et à 200°C, et en incorporant à l'huile à tester des polluants divers : suies Diesel, noir de carbone, eau, éthylène glycol, etc.

Sur moteurs au banc, les essais sont réalisés dans des conditions cycliques de basse et de moyenne température favorisant la pollution de l'huile par des suies, de l'eau de condensation et des produits acides résultants du passage de carburant partiellement brûlé dans le carter d'huile.

II.2.5 CARACTERISTIQUES SOLVANTES [6]

□ Miscibilité et compatibilité entre lubrifiants

La miscibilité de deux huiles est essentiellement liée à la nature chimique des huiles de base, mais il ne suffit pas que deux huiles soient miscibles au sens physique du terme, c'est-à-dire que leur mélange reste limpide en toutes proportions et ne s'accompagne pas de

séparation de phase mais il faut aussi vérifier que les huiles mélangées restent compatibles du point de vue de leurs aptitudes à la lubrification, même en présence d'un agent de pollution tel que l'eau par exemple. En effet, des huiles répondant à la même spécification, mais provenant de fournisseurs différents peuvent donner lieu par mélange à des pertes de performances plus ou moins sensibles. Cependant, compte tenu des problèmes rencontrés dans le passé, les fournisseurs d'huiles sont très attentifs à la compatibilité de leurs produits avec ceux de la concurrence.

II.2.6 CARACTERISTIQUES THERMIQUES ET D'INFLAMMABILITE [9]

II.2.6.1 Volatilité

La consommation d'huile dans les moteurs est, en partie, due à son évaporation à haute température. En 1996, toutes les spécifications européennes d'huiles moteurs comportaient une exigence de pertes par évaporation maximale de 15% pour les huiles standard et de 13% pour les huiles de haut de gamme. Ce qui implique, pour les huiles fluides, l'utilisation soit d'huiles de base minérales conventionnelles dont les composants les plus volatils ont été soigneusement éliminés, soit de base minérales spéciales (huiles hydrocraquées, hydro-isomérisées) ou de bases de synthèse (PAO, PIO, esters).

II.2.6.2 Résistance à l'inflammation

Pour des raisons de sécurité, cette caractéristique est toujours prise en compte dans les spécifications des lubrifiants. Pour les lubrifiants automobiles, elle est évaluée par la mesure des points d'éclair et de feu pratiqués sur appareil Cleveland en vase ouvert.

II.2.7 RESISTANCE A L'OXYDATION [3],[9]

Sous l'action conjuguée de l'oxygène de l'air et de la température, les molécules d'hydrocarbures s'oxydent, en se transformant en une série de produits oxygénés plus ou moins polymérisés et à fonctions acide, alcool, aldéhyde, cétone et ester.

A une phase d'induction, pendant laquelle le processus est lent, succède une phase d'évolution rapide correspondant à une oxydation sévère. Le phénomène est accéléré par la présence de catalyseurs : sels organo-solubles de métaux de transition tels que le fer, le cuivre, le chrome, le plomb, etc., qui apparaissent dans les lubrifiants en service par attaque chimique des métaux par les composés acides provenant de l'oxydation de l'huile.

L'oxydation a des conséquences très néfastes sur le lubrifiant lui-même et sur le circuit de graissage :

- ◆ augmentation de la viscosité,
- ◆ noircissement de l'huile (odeur âcre),

- ◆ augmentation de l'acidité de l'huile (caractérisée par l'indice d'acide ou AN = *Acid Number*) pouvant entraîner des corrosions de métaux réactifs (exemple : métaux cuivreux, alliage antifriction, alliage de zinc, etc.),
- ◆ formation de dépôts (vernis polymériques d'oxydation) et de boues (sludges).

Pour éviter ces phénomènes d'oxydation, il est important de limiter les températures d'huile, non seulement dans des carters, mais également dans les points les plus chauds des circuits. En effet, on admet généralement que, pour les huiles minérales, dans les limites de température courante d'emploi, la vitesse d'oxydation double tous les 10 °C.

En ce qui concerne le choix des lubrifiants, le degré de raffinage des huiles de bases améliore leur réceptivité aux additifs antioxydants. La formulation de ceux-ci joue un rôle considérable dans la tenue à l'oxydation des huiles finies.

II.2.8 RESISTANCE A LA CORROSION [6]

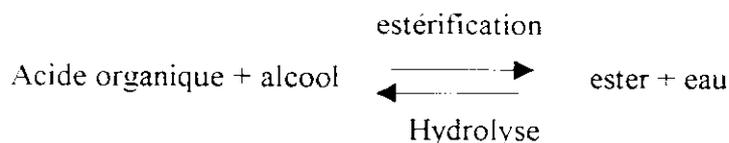
Dans le domaine de la lubrification, on a coutume de distinguer la corrosion par l'humidité des métaux ferreux (formation de rouille) de la corrosion par attaque acide des métaux non ferreux, en particulier des métaux cuivreux.

De bonnes *propriétés antirouille* sont recherchées pour la plupart des applications. Pour les métaux cuivreux, l'essai le plus largement utilisé est l'essai de corrosion dit à la lame de cuivre.

Pour certaines applications spécifiques, des tests mettant en œuvre d'autres métaux (molybdène, argent, etc.) servent à étudier les risques de corrosion éventuels des huiles lubrifiantes, notamment lorsqu'elles sont contaminées par de l'eau.

II.2.9 RESISTANCE A L'HYDROLYSE [3],[6]

Certains constituants des huiles lubrifiantes possédant une fonction ester peuvent s'hydrolyser en présence d'eau (réaction inverse de l'estérification) selon la réaction réversible :



Les acides ainsi formés entraînent une corrosion des métaux réactifs et plus particulièrement des métaux cuivreux.

Pour lutter contre ce phénomène, on sélectionne les bases et les additifs les moins sensibles à l'hydrolyse. Les huiles moteurs sont protégées contre le risque d'hydrolyse par l'importante réserve d'alcalinité assurée par la présence des additifs détergents à haut indice de base.

II.2.10 PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES MECANIQUES [3],[10],[11]

Ce domaine de performances des lubrifiants, que l'on désigne aussi "pouvoir lubrifiant" couvre un ensemble de propriétés telles que : les propriétés de frottement, d'onctuosité, antiusure, extrême-pression et de résistance au cisaillement mécanique.

II.2.10.1 Propriétés de frottement

On entend par propriétés de frottement :

a. Valeur de l'amplitude du coefficient de frottement, de la force de frottement ou du couple de frottement

De cette valeur dépendent :

- ◆ directement, les pertes par frottement et par conséquent le rendement mécanique de la machine,
- ◆ indirectement, l'échauffement des organes et du lubrifiant.

Il est donc important de réduire le frottement pour économiser l'énergie et prolonger la durée de vie des lubrifiants; cette réduction s'obtient de deux façons :

- **En régime hydrodynamique et élastohydrodynamique** en réduisant la viscosité à condition toutefois de ne pas descendre au dessous d'une valeur critique caractérisée par le début des contacts métal/métal ;
- **En régime de lubrification limite et mixte** par l'incorporation d'additifs nommés réducteurs de frottement, en anglais *friction reducers*, qui agissent par formation de films à faible résistance au cisaillement soit physiquement soit chimiquement adsorbés.

L'évaluation des performances antifriction en régimes limite et mixte s'effectue sur des tribomètres permettant la mesure fine de la force ou du couple de frottement.

b. Stabilité du frottement

Si l'on considère la variation du coefficient de frottement en fonction de la vitesse de glissement, tout en restant dans le domaine des régimes de lubrification limite et mixte (figure II.6), on constate que, pour des huiles de base minérales telles que A et B ne contenant pas d'additifs polaires agissant sur le frottement, la variation est descendante; c'est à dire que le coefficient statique (pour une vitesse tendant, vers 0) est supérieur au coefficient du frottement dynamique ou "cinétique".

L'abaissement du coefficient de frottement statique est obtenu par l'incorporation *d'additifs modificateurs de frottement*, en anglais *friction modifiers* ou additifs anti-broutement.

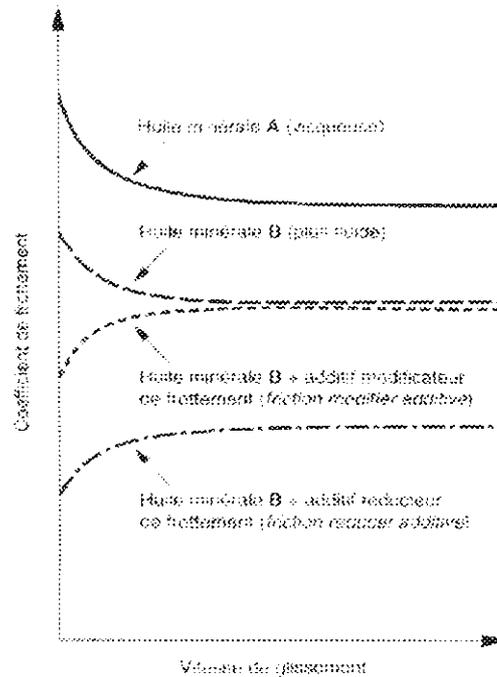


Figure II.6 : Allure des caractéristiques frottement/glissement pour des huiles avec et sans additifs agissant sur le frottement

II. 2.10.2 Propriétés antiusure

Elles sont liées essentiellement à l'aptitude des lubrifiants à protéger les surfaces métalliques contre les détériorations d'origine adhésive.

Il est à noter que le terme "antiusure" ne se rapporte qu'à l'usure adhésive des surfaces, à l'exclusion des autres formes d'usure telles que l'abrasion, la fatigue, l'usure corrosive, l'érosion par cavitation ou la corrosion de contact.

Ces propriétés sont apportées par les caractéristiques rhéologiques de l'huile à haute température (épaisseur du film d'huile) par la nature chimique de l'huile de base et surtout par l'adjonction d'additifs dont les plus utilisés actuellement sont les dithiophosphates de zinc.

II.2.11 CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET ANALYSES [3],[6],[7]

II.2.11.1 Indice de neutralisation (acidité et/ou basicité des huiles)

L'*indice d'acide* appelé encore Acid Number (AN) et anciennement Total Acid Number (TAN) est, par définition, le nombre de milligrammes de potasse nécessaire à la neutralisation des acides organiques ou minéraux contenus dans un gramme d'huile (mg KOH/g).

Les huiles de base pures de type hydrocarbure (bases minérales classiques, bases hydrotraitées, PAO, etc.) ne doivent présenter aucune acidité à l'état neuf. L'apparition d'une acidité ne peut provenir que de leur oxydation, sauf cas exceptionnel de pollution. En revanche, les huiles formulées peuvent présenter, au départ, un indice d'acide non négligeable. Celui-ci est dû à la présence de certains additifs (dithiophosphate de zinc par exemple) et ne présente aucun danger. Dans tous les cas, l'augmentation de l'indice d'acide permet de suivre le degré d'altération des huiles en service, car les produits d'oxydation des huiles ont un caractère acide.

La *basicité* d'une huile renfermant des additifs alcalins ou alcalino-terreux est caractérisée par l'*indice de base* ou Base Number (BN) anciennement désigné Total Base Number (TBN) ; En effet, afin de neutraliser tous les produits acides formés dans le moteurs soit par oxydation de l'huile, soit par formation de produits acides dans les gaz de combustion, on incorpore dans les huiles moteurs des sels alcalino-terreux (carbonates de calcium et/ou de magnésium).

La basicité, ou encore la réserve d'alcalinité de l'huile, est exprimée par le nombre de milligrammes de potasse par gramme d'huile qui aurait le même pouvoir neutralisant vis-à-vis des polluants acides.

II.2.11.2 Teneur en cendres

La teneur en cendres d'une huile est le pourcentage en masse du résidu recueilli après calcination complète de l'échantillon dans des conditions bien déterminées.

Les huiles de base pures ne donnent pas de cendres, alors que les additifs constitués de sels organométalliques conduisent, par calcination complète, à la formation de cendres contenant, par exemple, du calcium, du magnésium, du zinc, etc.

Pour les huiles moteurs, cette grandeur, exprimée en **taux de cendre sulfatées**, permet d'apprécier la qualité d'additifs détergents et anti-usure organométalliques contenue dans la formule.

II.2.11.3 Teneur en carbone résiduel

Une huile de base portée à une température élevée en atmosphère confinée, pendant un temps assez long, se décompose thermiquement en laissant un résidu de coke plus ou moins abondant et friable.

Le pourcentage de carbone transformé en coke, appelé "**résidu de carbone conradson**", en anglais *Conradson Carbone Résidu*, est une caractéristique intéressant principalement les huiles compresseurs et les fluides caloporteurs mais qui sert aussi à qualifier les huiles de base (figure II.7).

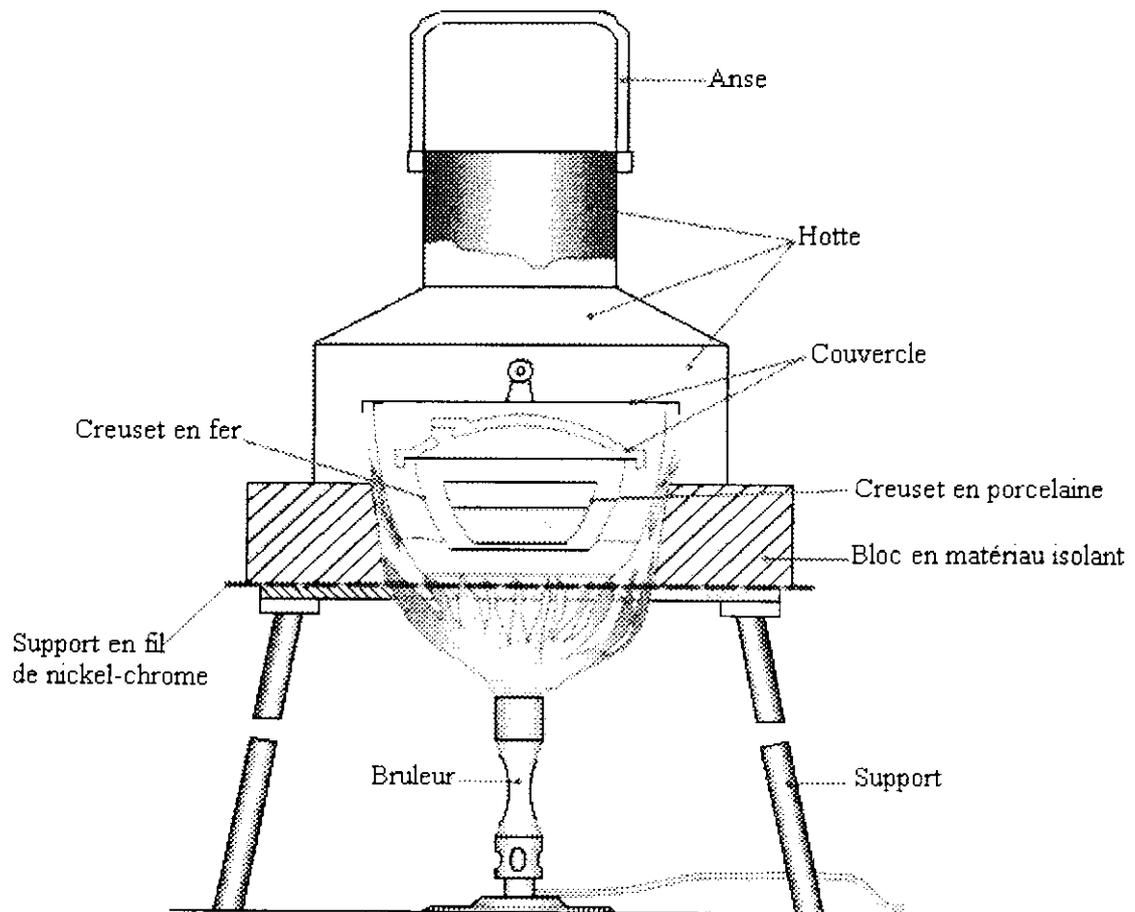


Figure II.7 : Appareillage utilisé pour la détermination du résidu de carbone Conradson d'une huile.

II.2.11.4 Teneur en eau

La contamination des lubrifiants automobiles par l'eau étant à redouter, son dosage est effectué selon différentes méthodes choisies selon la teneur en eau contenue dans les lubrifiants.

a. Dosage de l'eau par entraînement au xylène

Cette méthode appelée aussi méthode de Dean et Stark, consiste à entraîner l'eau de l'échantillon par distillation à reflux d'un solvant non miscible à l'eau, le xylène. Le seuil de détection est de 0.1% mais peut être ramené à 0.05% en doublant le volume de la prise d'essai.

b. Dosage de l'eau par colorimétrie

La méthode dite méthode " **Karl Fisher**" est utilisable pour doser les faibles concentrations d'eau, entre 50 ppm (0.005%) et 1000 ppm (0.1%). C'est une méthode assez délicate qui consiste à faire réagir de l'iode, du dioxyde de soufre (SO₂) et l'eau, en présence de pyridine pour neutraliser l'acide formé, et de méthanol comme solvant. Cette méthode est utilisée pour le suivi en service de certains lubrifiants industriels (fluides hydrauliques par exemple) mais ne s'applique pas toujours à celui des huiles moteurs contenant des additifs organométalliques.

c. Dosage de l'eau par réduction par un hydrure

Différents appareils, utilisent le principe de la réduction de l'eau par l'hydrure de calcium et la mesure du volume d'hydrogène dégagé par la réaction.

II.2.11.5 Teneur en carburant des huiles moteurs

La dilution de l'huile de graissage par le carburant (essence ou gasoil) est d'autant plus importante que:

- ◆ la segmentation est usée, donc non étanche ce qui entraîne un débit de "blow-by" important,
- ◆ les systèmes d'alimentation en carburant (carburateurs, injecteurs, pompes d'injection) sont défectueux ou déréglés,
- ◆ le moteur fonctionne à froid et en service "porte à porte" c'est à dire à richesse élevée. Une dilution excessive en carburant, par exemple 4 à 5% de gazole pour un moteur Diesel, impose une vérification du moteur.

II.2.11.6 Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

Le spectre d'absorption obtenu par spectrométrie IR constitue l'empreinte digitale d'un produit (l'huile lubrifiante par exemple) en mettant en évidence sous forme de pics caractéristiques les différentes liaisons chimiques et les groupements organiques. La plupart

des spectromètres IR fonctionnent en différentiel : le faisceau incident est dédoublé, l'un traverse, par exemple, l'huile neuve, l'autre traverse l'huile usagée (figure II.8). Seules figurent sur l'enregistrement les différences entre les adsorptions des deux faisceaux. Cela permet de mieux mettre en évidence les altérations de l'huile ainsi que les diverses pollutions (eau, glycol, dilution d'essence, huiles étrangères, etc.). Les spectromètres IR modernes à transformée de Fourier permettent, grâce aux techniques de traitement de signal, une plus grande précision dans les dosages.

La spectrométrie IR permet donc soit d'identifier une huile (contrôle de réception des produits), soit de suivre l'évolution d'une huile en service ou en cours d'essai en ce qui concerne, par exemple, la formation de produits d'oxydation, caractérisés par la bande des doubles liaisons C = O, la consommation des additifs, la contamination de l'huile. Toute modification de la composition de l'huile usagée par rapport à l'huile neuve se traduit sur le spectre différentiel par une bande d'absorption : les bandes dirigées vers le bas correspondent à l'apparition de produits nouveaux ; en revanche, celles dirigées vers le haut, décèlent la disparition de certains constituants de l'huile neuve.

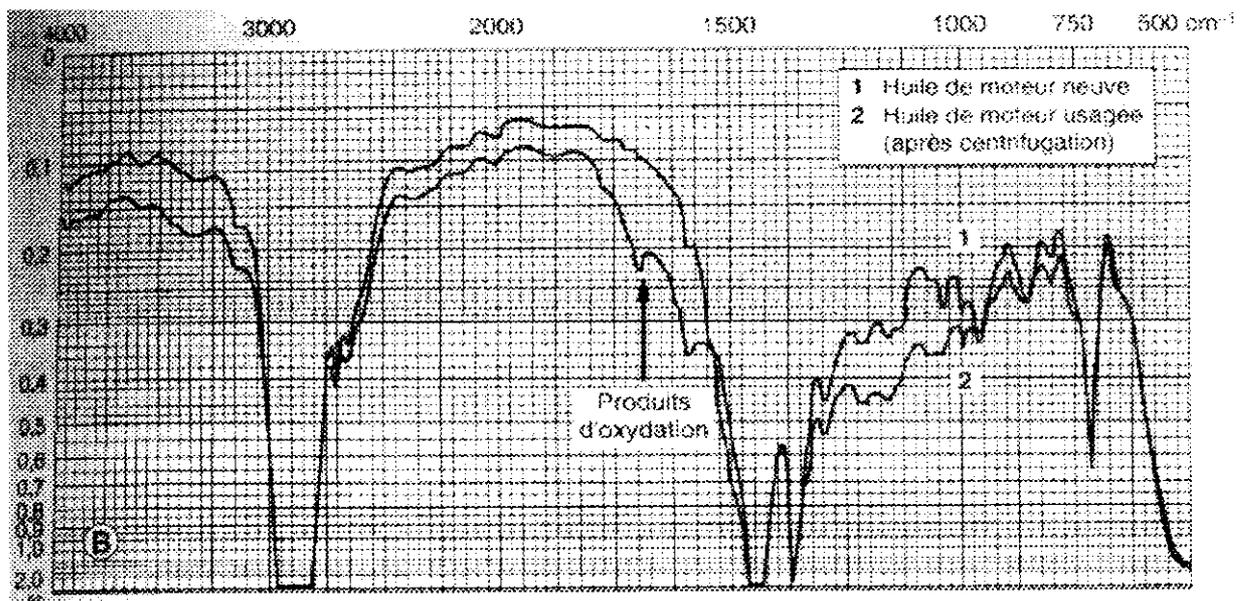


Figure II.8 : Spectre infrarouge d'une huile moteur

II.2.11.7 Analyse chromatographique

La chromatographie est une méthode d'analyse structurale séparative des diverses familles d'hydrocarbures contenus dans les produits pétroliers ; elle consiste en une migration sélective des composés d'un mélange le long d'un support solide :

- soit microporeux, agissant tel quel par absorption ou par exclusion,
- soit inerte imprégné d'un liquide absorbant.

La sélectivité repose sur les vitesses de migration différentes des divers constituants de l'échantillon, en fonction de leur affinité vis-à-vis de la phase fixe.

Les techniques chromatographiques sont nombreuses. Dans la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la phase mobile est un gaz se déplaçant soit dans les colonnes remplies de la phase fixe, soit dans des tubes capillaires dont le matériau constitutif (acier ou verre) joue le rôle de support revêtu d'une couche de phase fixe. Cette technique est utilisée pour l'analyse de formulations d'huiles moteurs usagées et pour celui des dilutions d'essence ou de gazole dans les huiles moteurs en service.

Dans la chromatographie en phase liquide (CPL), la séparation peut se faire en couche mince ou en colonne selon plusieurs processus physico-chimiques ; adsorption, partage, échanges d'ions, exclusion par taille ou exclusion stérique ou perméation sur gel poreux ; toutes ces techniques, en évolution permanente, sont surtout utilisées pour l'analyse fine des constituants (bases et additifs) des lubrifiants finis de composition inconnue.

II.3 CONSTITUTION

Les huiles de graissage modernes sont généralement constituées d'un mélange de plusieurs huiles de base et d'une quantité variable d'additifs (jusqu'à 25% en masse) selon le type d'application et la sévérité du service.

II.3.1 HUILES DE BASE [14],[15],[18],[19]

Les huiles de base peuvent être d'origine naturelle : végétale, minérale c'est-à-dire extraites du pétrole (les plus utilisées) ou d'origine synthétique

II.3.1.1 Huiles de base d'origine végétale

L'utilisation d'huiles végétales, notamment d'huiles de colza et de tournesol, connaît actuellement un regain d'intérêt pour la préparation de certains lubrifiants biodégradables ("lubrifiants verts").

Il est à noter que pour des applications à température plus élevée (transmissions hydrauliques sévères, moteurs 2 temps, moteurs 4 temps...), les lubrifiants biodégradables,

encore rares, sont formulés avec des esters synthétiques. En effet, la trop faible stabilité à l'oxydation des huiles végétales les rend pour l'instant impropres à la lubrification de ces mécanismes avec les additivations conventionnelles.

II.3.1.2 Les huiles d'origine minérale (huile de pétrole)

Les huiles minérales d'origine pétrolière sont extraites de coupes pétrolières provenant de la distillation du pétrole brut. Ces coupes, que l'on nomme des "distillats", subissent des opérations de raffinage dont la complexité dépend à la fois de l'origine du brut utilisé et de la qualité recherchée des produits.

L'origine du mot pétrole (petrus oleum : huile de pierre), a conduit à qualifier les huiles raffinées extraites du pétrole d'huiles minérales; mais ce vocable ne doit pas être confondu avec la distinction faite entre la chimie minérale et la chimie organique.

a) Les hydrocarbures contenus dans les huiles minérales

Les huiles minérales sont des mélanges d'hydrocarbures de structures et de masses molaires différentes et d'une petite quantité d'impuretés résiduelles constituées de composés oxygénés, azotés et soufrés dont la plupart sont polaires et peuvent conférer à l'huile de base de faibles propriétés antioxydante et antiusure naturelles. La teneur en impuretés dépend de l'origine du pétrole brut, elle est plus importante pour un brut lourd naphtho-aromatique ou même pour un brut paraffinique provenant du Moyen-Orient que pour un brut paraffinique léger. Elle augmente, en général, avec la viscosité de la base. Cette teneur en impuretés dépend aussi de la qualité du raffinage : les huiles hydrotraitées n'en contiennent que des traces tandis que les huiles blanches Codex en sont totalement débarrassées.

Les huiles à tendance paraffinique contiennent, en moyenne 60 à 70% de leurs atomes de carbone sous forme paraffinique, 25 à 30% sous forme naphthénique et 5 à 9% sous forme aromatique et ne possèdent que des traces infimes d'asphaltènes tandis que, pour les huiles à tendance naphthénique, les proportions de ces différents carbones sont respectivement de 50 à 60% pour les premiers, de 28 à 36 % pour les seconds, et de 7 à 14% pour les atomes de carbone contenus dans les hydrocarbures aromatiques. Certaines de ces huiles naphthéniques peuvent renfermer encore de 1 à 2% d'asphaltènes.

b) Chaîne traditionnelle de raffinage des huiles minérales

Elle comporte les étapes suivantes:

- ◆ **La distillation atmosphérique du pétrole brut** pour séparer les produits pétroliers selon leurs points de distillation en : gaz de pétrole, essences, "naphta", White Spirit, etc.

carburateur, "Kérosène", fuel-oils domestiques, fuels lourds et résidu de distillation atmosphérique qui constitue le fond de cuve. (Figure II.9)

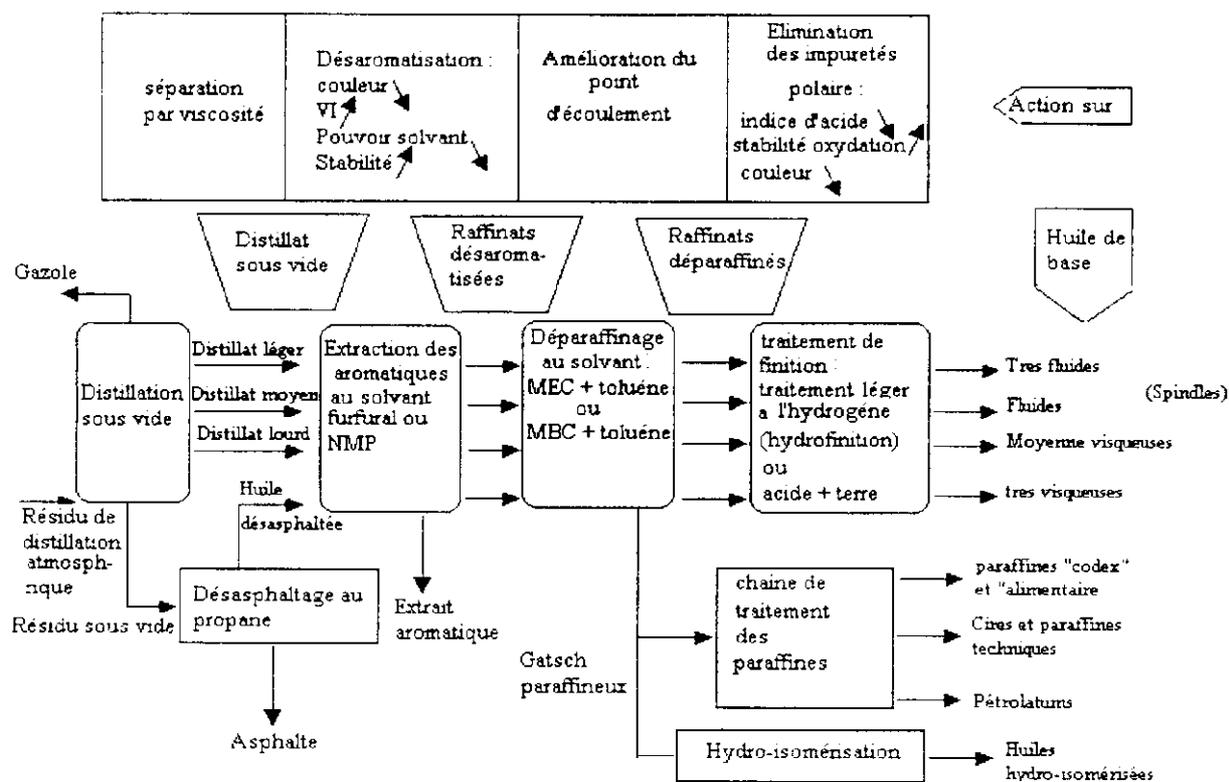


Figure II.9 : procédé de fabrication des huiles minérales classiques (schéma simplifié du procédé aux solvants)

- ♦ **La distillation sous vide** du résidu de distillation atmosphérique qui est effectuée sous vide partiel pour éviter le craquage des molécules lourdes. Elle permet d'obtenir différentes coupes : gazole sous vide en haut de la tour, puis, à différents niveaux, des bases lubrifiantes appelées "distillat sous vide" de viscosité variable (distillats légers, moyens et lourds) et enfin, tout au fond de la tour, un produit très lourd, le "résidu sous vide", destiné à la fabrication des bitumes et des huiles lubrifiantes les plus visqueuses.
- ♦ **Le désasphaltage du résidu sous vide** au propane liquide qui dissout l'huile et provoque la précipitation de l'asphalte sous forme de boue. Ce dernier sert à la fabrication des bitumes tandis que la partie huileuse, désignée DAO (*De Asphalted Oil*), séparée du solvant, va servir à la préparation des huiles de base les plus visqueuses (en anglais : bright stocks).

- ♦ **L'extraction au solvant des composés polycycliques** contenus dans les distillats sous vide et dans l'extrait huileux provenant du désasphaltage au propane permet d'améliorer la stabilité à l'oxydation et la couleur. Le solvant, autrefois le phénol, aujourd'hui le furfural (ou furfuro) ou le N-méthylpyrrolidone (NMP), solubilise sélectivement les composés aromatiques et polycycliques et les élimine sous forme d'extraits aromatiques.

Un procédé plus récent permet de substituer le traitement d'extraction au solvant par un traitement à l'hydrogène (qui transforme les hydrocarbures polycycliques et aromatiques en huiles de bonne qualité après l'opération de déparaffinage (VI = 95 à 105).

On pratiquait autrefois, et l'on pratique encore actuellement dans certains pays, un *traitement à l'acide sulfurique* suivi d'une neutralisation et d'un lavage à l'eau. L'acide réagit avec les produits polaires des distillats pour former une boue acide séparée par décantation ou centrifugation.

- ♦ **le déparaffinage** consiste en l'élimination plus ou moins poussée, selon le point d'écoulement visé, des cristaux de paraffines indésirables en dissolvant l'huile dans un mélange de solvants constitué généralement de méthyléthylcétone (MEC) ou de méthylisobutylcétone (MIBC ou en anglais MIBK) et de toluène. Le mélange huile-solvant est refroidi ; les paraffines qui cristallisent sont séparées par filtration sur tambours.

Cette étape de déparaffinage au solvant, très consommatrice d'énergie, est la plus onéreuse de toutes les étapes constituant la chaîne de production des huiles lubrifiantes dites "de base".

- ♦ **le traitement de finition** parachève éventuellement le raffinage en éliminant les derniers constituants indésirables (aromatiques résiduels, composés soufrés, azotés, oxygénés).

Deux méthodes sont employées :

- **le traitement à la terre** qui consiste à filtrer l'huile sur des terres activées (silicates d'alumine) qui retiennent les impuretés polaires par adsorption,
- **le traitement à l'hydrogène** (hydrofinition) : ce procédé plus moderne consiste à pratiquer une hydrogénation ménagée, sur des catalyseurs, des composés instables (non saturés) qui se transforment en composés saturés et des composés soufrés et azotés éliminés sous forme d'hydrogène sulfuré (H_2S) et d'ammoniac (NH_3). L'hydrogénation permet notamment de stabiliser la couleur des huiles raffinées.

On pratique quelquefois, avant l'hydrogénation, une re-distillation pour étêter certaines coupes fluides et obtenir des bases fluides moins volatiles pour huiles moteurs.

c) Procédés d'hydrotraitement

Il ne faut pas confondre les différents procédés d'hydrotraitement des huiles (hydroraffinage, hydrocraquage, hydro-isomérisation) avec l'hydrofinition. Cette dernière est un traitement de finition léger à l'hydrogène destiné à éliminer une partie des aromatiques et des impuretés, alors que les premiers sont des traitements beaucoup plus profonds d'hydrogénation et d'hydrogénolyse catalytique destinés à transformer presque complètement les hydrocarbures aromatiques et polycycliques en composés saturés et décyclisés et à éliminer pratiquement toutes les impuretés.

Il existe différents procédés d'obtention d'huiles minérales lubrifiantes par hydrotraitement profond.

L'hydroraffinage

Ce procédé particulier (figure II.10) permet d'éviter l'opération d'extraction au solvant des composés aromatiques de la chaîne traditionnelle de raffinage et de transformer sous formes d'huiles de bonne qualité, des extraits aromatiques difficilement valorisables. Il consiste à hydrogéner et à hydrocraquer, sous forte pression d'hydrogène, sur des catalyseurs opérant dans des conditions opératoires relativement sévères, une grande partie des composés aromatiques et polycycliques ainsi que certaines molécules indésirables contenues dans les coupes et dans le résidu (préalablement désasphalté) de distillation sous vide du pétrole brut. Une dernière étape de déparaffinage au solvant parachève le traitement.

Les huiles issues de ce procédé ont un indice de viscosité qui peut théoriquement varier de ≈ 100 à 130 mais, pour des raisons économiques, il est généralement limité à la plage 95-105. Ces huiles sont disponibles dans une gamme de viscosité aussi large que celle des huiles minérales classiques raffinées au solvant. Elles s'en différencient, cependant, du fait d'une proportion plus faible en composés aromatiques et d'une teneur en soufre et en azote sensiblement réduite, ces éléments indésirables ayant été en grande partie éliminés sous forme d' H_2S et NH_3 . La pureté améliorée de ces bases constitue une avancée importante en termes de protection des utilisateurs et de l'environnement. Ce sont, par exemple, les bases dites "HVI" (High Viscosity Index) que Shell produit.

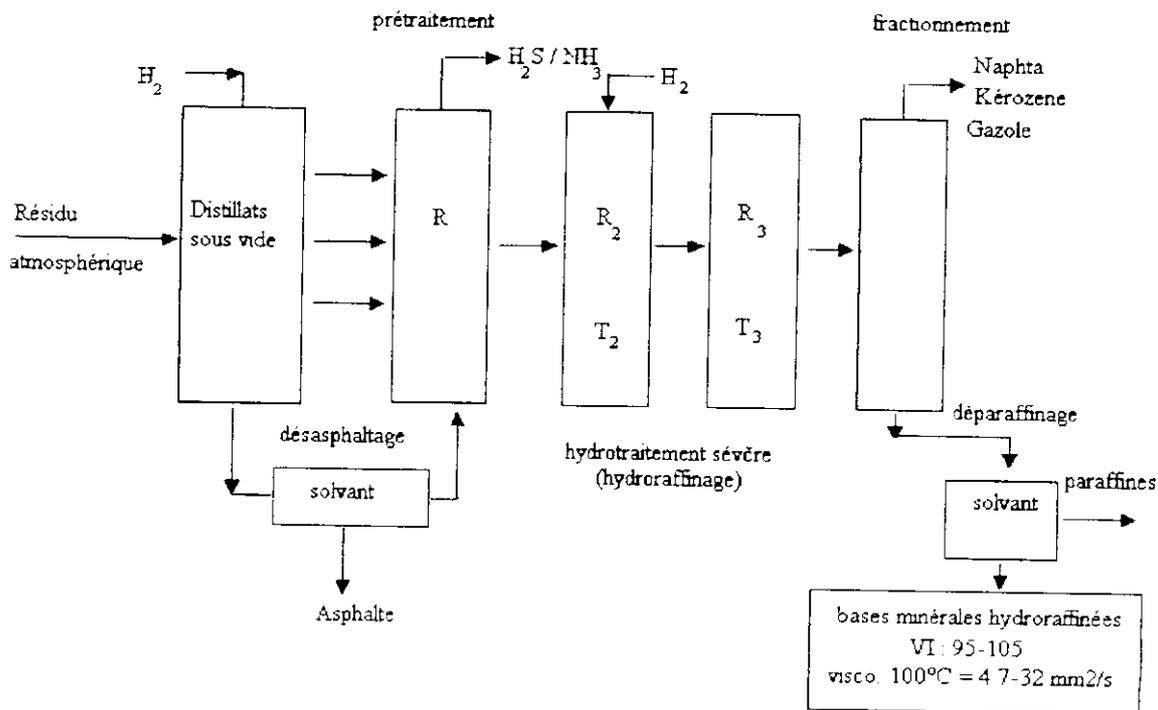


Figure II.10 : Procédé de fabrication des bases minérales par hydrosulfuration (schéma simplifié du procédé Shell, Petit-Couronne).

L'hydrocraquage

Les distillats sous vide du résidu de distillation à pression atmosphérique du pétrole brut sont prétraités puis hydrocraqués sous forte pression d'hydrogène sur des catalyseurs spécifiques. Après distillation sous vide des produits légers désirés (le gazole étant le produit visé), on récupère un fond de cuve de distillation contenant les huiles lubrifiantes hydrocraquées à purifier (figure II.11).

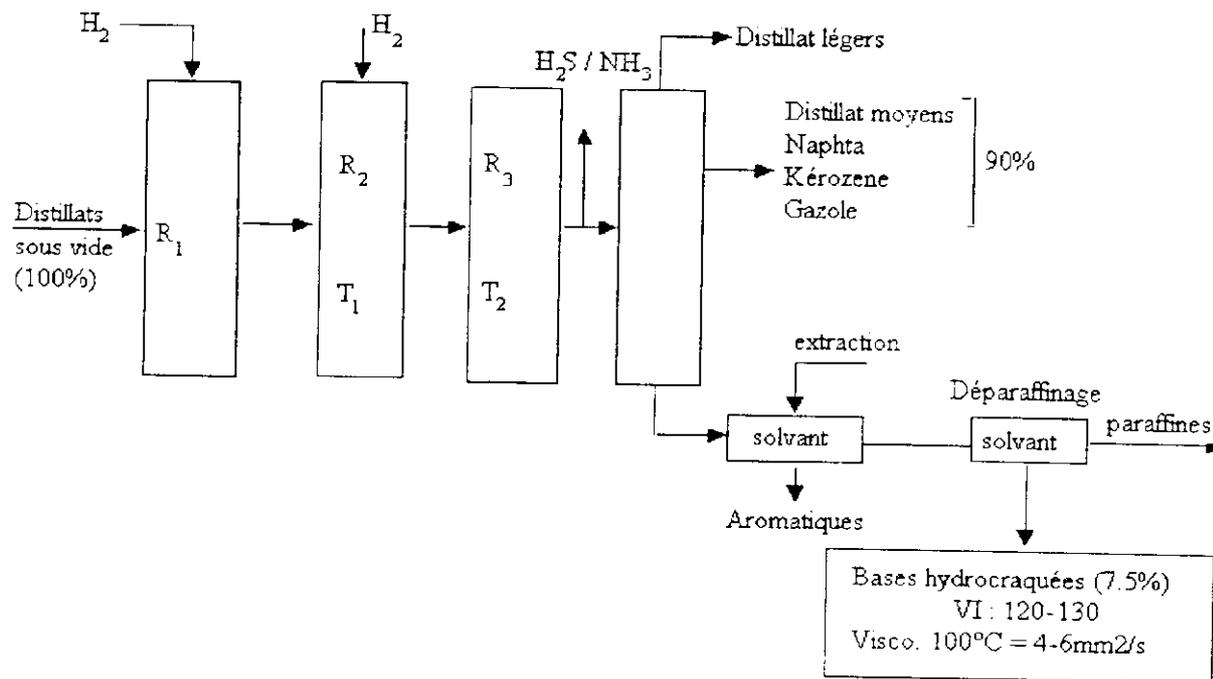


Figure II.11 : Procédé de fabrication des bases minérales hydrocraquées
(schéma simplifié du procédé BP de Lavera)

Les bases hydrocraquées possèdent des indices de viscosité en général compris entre 120 et 130, elles sont en moyenne deux fois moins volatiles que les bases minérales classiques mais ne sont disponibles que dans une gamme étroite de viscosité (3.5 à 6 mm²/s à 100°C) ce qui les destines à la formulation des huiles moteurs de faibles grades à froid (W) de viscosité SAE (grades 5W-xx et 10W-xx essentiellement). Pour des grades plus visqueux à froid (15W-xx notamment), il est nécessaire de leur associer des bases (minérales classiques ou synthétiques) plus visqueuses.

L'hydro-isomérisation des paraffines brutes

Ce procédé, représenté sur la figure II.12, met aussi en œuvre de l'hydrogène, mais cette fois la charge traitée est constituée de paraffines brutes récupérées lors de l'opération de déparaffinage des huiles minérales classiques. Les conditions de traitement très sévères à l'hydrogène conduisent à un craquage et à un réarrangement des n-paraffines en molécules essentiellement isoparaffiniques caractérisées par un très bon indice de viscosité (VI = 140 à 150) et une faible volatilité (du même ordre que celle des bases hydrocraquées). Les huiles ainsi obtenues sont disponibles dans une gamme de viscosité un peu plus large que celle des

bases hydrocraquées (4 à 8 mm²/s à 100°C) et surtout, sont beaucoup plus pures puisqu'elles ne contiennent, au plus, que 0.1% d'hydrocarbures aromatiques et moins de 5 mg/kg (ou ppm) de soufre.

Les bases minérales hydrocraquées et hydro-isomérisées, dont les VI sont compris entre 120 et 150, connaissent actuellement un fort taux d'accroissement.

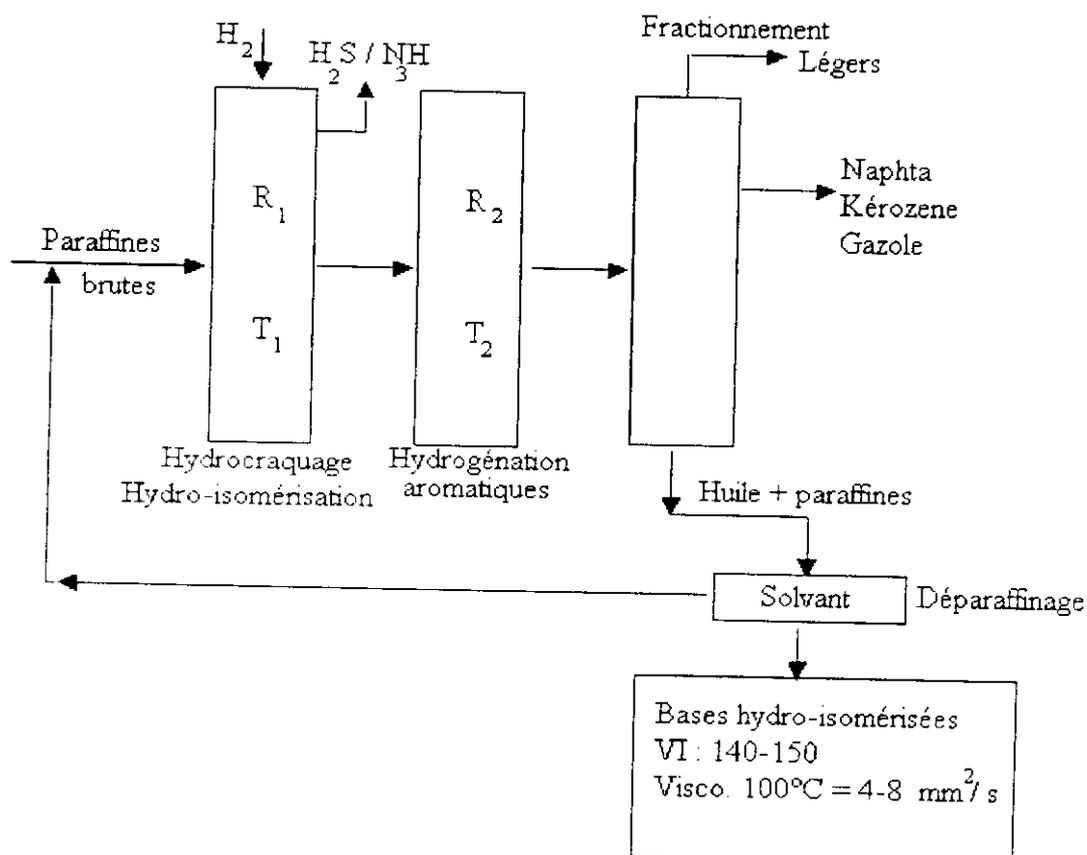


Figure II.12 : Procédé de fabrication des bases minérales hydrocraquées (schéma simplifié du Procédé BP de Lavera)

II.3.1.3 Les huiles de base de synthèse

Désignées aussi bases synthétiques, elles sont obtenues par synthèse chimique (addition d'un produit sur lui-même ou polymérisation ou addition d'un produit sur un autre comme l'estérification, l'alkylation, etc.) de composants provenant de la pétrochimie, la carbochimie, la lipochimie (ou chimie des corps gras) et de la chimie minérale tels que : oléfines, aromatiques, alcools, acides, composés halogénés, phosphorés, silicés, etc.

Certains désignent huiles de synthèse des bases minérales issues de traitements à l'hydrogène de coupes ou de fractions pétrolières (bases hydro-isomérisées, voire même hydrocraquées).

II.3.1.4 Les huiles semi-synthétiques ou partiellement synthétiques

Ce sont des mélanges d'huiles minérales et d'huiles de synthèse telles que PAO ou PIO, esters, PAO ou PIO + esters, dialkylbenzènes...

II.3.2 LES ADDITIFS POUR LUBRIFIANTS [3],[15],[16],[18],[19]

Les lubrifiants finis (huiles et graisses) contiennent en plus de l'huile de base, ou d'un mélange de plusieurs huiles de base, une certaine quantité d'additifs pouvant varier de moins de 1% pour certaines huiles industrielles à plus de 25% pour les dernières huiles multigrades pour moteurs Diesel fortement suralimentés.

Ils se présentent soit sous forme d'additifs élémentaire (composants de base) soit, surtout, sous forme de mélanges d'additifs (préformulations) désignés par "paquet d'additifs", "additifs de performance" ou par le terme anglo-saxon de *package*. Ces mélanges, très utilisés pour la préparation d'huiles moteurs, de fluides de transmissions, et de fluides hydrauliques, contiennent généralement une huile de dilution favorisant leur manutention et leur mise en œuvre. Celle-ci est, sauf exception, une huile minérale fluide, de préférence peu volatile.

La fabrication du lubrifiant fini est assurée par le pétrolier ou l'industriel du graissage qui mélange les huiles de bases et les additifs améliorant l'indice de viscosité pour satisfaire les caractéristiques rhéologiques visées puis incorpore le paquet d'additifs de performances en y ajoutant éventuellement des additifs complémentaires tels que des additifs abaisseurs de point de congélation, des additifs réducteurs et/ou modificateurs de frottement, des additifs antimousse, etc. (figure II.13)

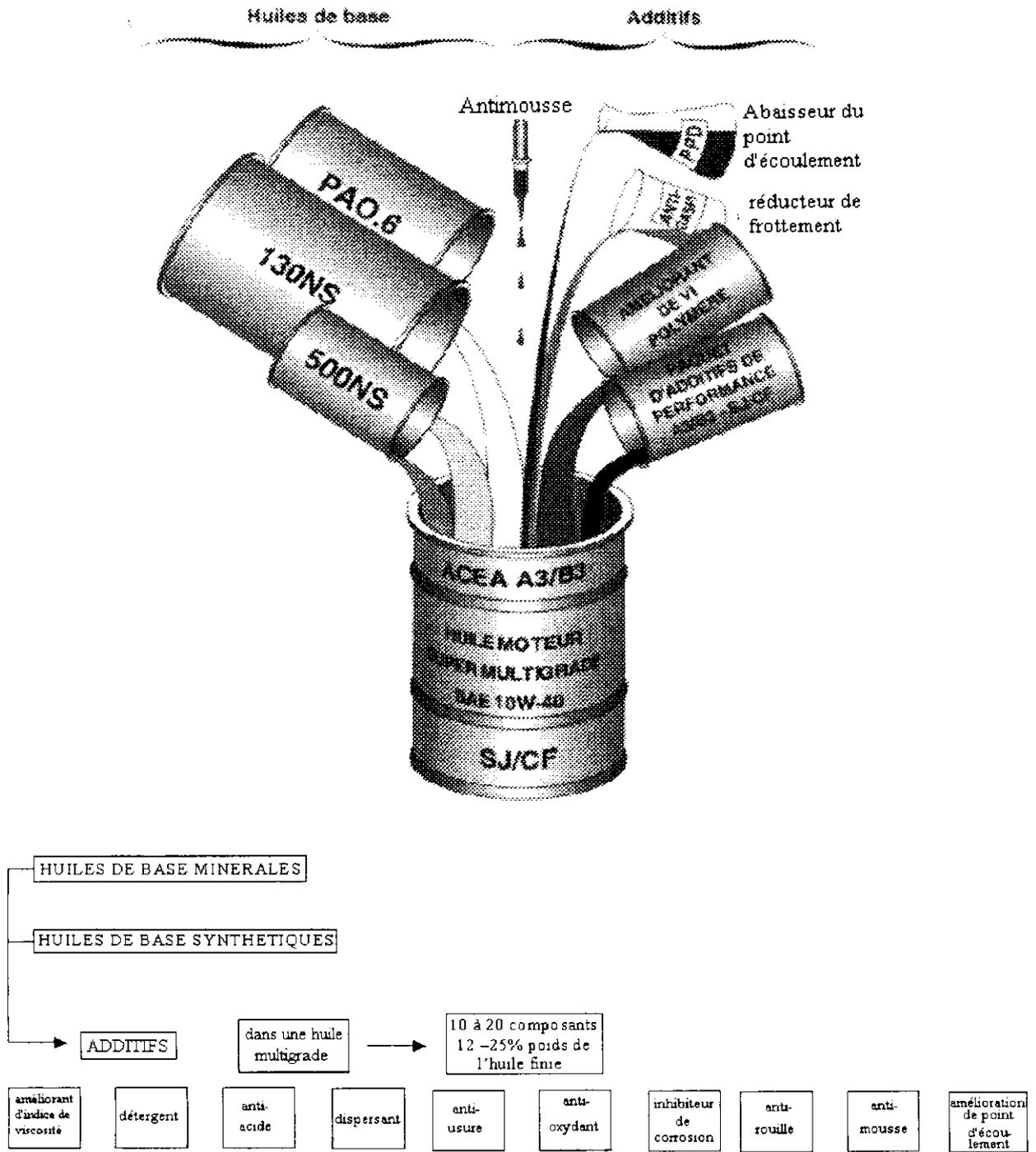


Figure II.13 : Représentation schématique de la formulation des huiles moteurs.

Les additifs sont présents dans les huiles finies :

- soit pour renforcer certaines propriétés de l'huile de base,
- soit pour apporter à l'huile de base des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement.

Un lubrifiant peut en compter jusqu'à vingt, provenant des principales familles suivantes :

- additifs améliorant l'indice de viscosité,
- additifs abaisseurs du point d'écoulement,
- additifs détergent,
- additifs dispersants,
- additifs antioxydant,
- additifs antiusure,
- additifs extrême-pression,
- additifs antirouille,
- additifs anticorrosion,
- additifs réducteurs de frottement,
- additifs modificateurs de frottement,
- additifs antimousse.

Ils peuvent également être classés selon leur mode d'action très général. On distinguera :

- Ceux qui agissent chimiquement dans la masse du lubrifiant,
- Ceux qui agissent chimiquement au niveau des surfaces,
- Ceux qui agissent physiquement dans la masse du lubrifiant,
- Ceux qui agissent de manière physique ou éventuellement physico-chimique aux interfaces liquide-solide,
- Ceux qui agissent de manière physique ou éventuellement physico-chimique aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz,
- Ceux enfin dont l'action est physiologique.

Les mélanges et les dosages des différents composés entrant dans une formulation de lubrifiant doivent tenir compte des antagonismes ou des synergies des différents produits entre eux. L'incorporation à posteriori par l'utilisateur de tout additif supplémentaire est à considérer avec la plus grande réserve.

Il existe des molécules d'additifs ne possédant qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structure souvent plus complexe, sont "multifonctionnels". C'est le cas, par exemple, des dithiophosphates de zinc, à la fois antioxydants, anticorrosifs, antiusure et légèrement dispersants suivant la longueur des chaînes organiques contenues dans la molécule. C'est aussi le cas des polyméthacrylates dispersants, obtenus par greffage d'un groupe polaire azoté sur le polymère, qui sont, à la fois, améliorants d'indice de viscosité, dispersants et abaisseurs du point d'écoulement.

Le **marché mondial des additifs**, assez difficile à connaître avec précision, était de l'ordre de 2.5 millions de tonnes en 1990. Avec un taux de croissance estimé entre 2.5 et 3% par an, il était, en 2000, compris entre 3.2 et 3.5 millions de tonnes, ce qui, comparé aux quelques 38 millions de tonnes de lubrifiants consommés par an dans le monde, entre 1995 et 2000, représente une teneur moyenne en additifs comprise entre 8.4 et 9.2%.

II.3.2.1 Additifs à action physique ou physiologique

a) Additifs agissant physiquement dans la masse du lubrifiant

a.1 Additifs améliorant l'indice de viscosité

Ces produits appelés encore additifs de VI (AVI), de l'anglais *Viscosity Index*, sont des polymères qui, en solution dans l'huile de base, l'épaississent notablement à haute température (forte interaction huile-polymère) pour éviter le contact des pièces en mouvement tout en n'ayant qu'une très faible influence sur la viscosité à basse température, (faible interaction), ce qui facilite le démarrage à froid des mécanismes en réduisant en même temps les pertes énergétiques par frottement.

A froid, les macromolécules de polymères, peu solubles dans l'huile de base, sont pelotonnées sur elle même ; leur encombrement stérique est faible, ce qui limite les frottements visqueux entre macromolécules. A chaud, en revanche, la solubilité des macromolécules dans l'huile de base augmente notablement, les chaînes polymériques se déploient, les macromolécules « gonflent » et l'écoulement visqueux est ainsi gêné par le frottement entre elles, ce qui se traduit par une augmentation sensible de la viscosité.

b) Additifs agissant physiquement aux interfaces liquide-solides

b.1 Additifs détergents organométalliques

Un des rôles majeurs des huiles pour moteurs est d'assurer la propreté des surfaces et des circuits en neutralisant ou en évacuant les produits indésirables : suies de combustion, produits d'oxydation et de dégradation thermique du lubrifiant (vernis, carbone, sédiments), boues à froid, débris d'usure, eau et liquide de refroidissement, etc., par :

- ◆ Les **additifs détergents** qui exercent leurs effets sur les parties les plus chaudes du moteur : pistons, segmentation, palier de turbine de turbocompresseurs, en empêchant les dépôts d'adhérer aux surfaces ;
- ◆ Les **additifs dispersants** qui exercent leurs effets sur les parties froides : carter d'huile, carter de distribution et pompe à huile, en maintenant en très fine dispersion les impuretés solides et liquides provenant de la pollution ou de la dégradation du lubrifiant.

Pour assurer la détergence à chaud, on utilise une association d'additifs détergent organométalliques dont le rôle est d'empêcher que les résidus carbonneux de combustion, ainsi que les composés oxydés, ne se déposent sur les surfaces du moteur, ce qui provoquerait leur gommage.

Ces additifs sont des organosels de calcium ou de magnésium. Les dérivés du baryum, en particulier, les alkylphosphonates de baryum, encore utilisés dans d'anciennes formules, sont en voie de disparition pour des raisons de toxicité, de protection de l'environnement et de stabilité thermique médiocre.

b.2 Additifs dispersants sans cendres

Renfermant presque toujours un motif dispersant azoté, ces additifs ont pour fonction de maintenir en suspension stable toutes les impuretés solides (suies, débris d'usure, poussières...), pâteuses (boues à froid, gommages...) ou liquides non miscibles (eau, glycol, produits d'oxydation insolubles...) formées ou introduites au cours du fonctionnement des moteurs. Ils empêchent notamment les résidus solides de s'agglomérer et limitent les risques de dépôts de boues (ou sludges) sur les surfaces froides des moteurs.

b.3 Additifs antirouille

Leur rôle est de protéger les métaux ferreux (aciers et fonte) contre la corrosion par l'action conjuguée de l'eau et de l'oxygène de l'air et parfois d'une atmosphère saline et, par conséquent, d'éviter la formation de rouille.

Les additifs antirouille sont souvent des additifs qui possèdent une autre fonction : détergente, antiusure, onctuosité, etc.

II.3.2.2 Additifs à action chimique

a) Additifs agissant chimiquement dans la masse du lubrifiant

a.1 Additifs antioxydants

A l'exception de quelques cas rares (lubrifiants pour graissage perdu, lubrifiants de démoulage, lubrifiants pour très basses températures), pratiquement tous les lubrifiants contiennent des additifs anti-oxydants. Désignés encore « inhibiteurs d'oxydation », ils

permettent de ralentir le processus d'oxydation selon leurs modes d'action sur les différentes étapes de la réaction d'oxydation (mécanisme radicalaire en chaîne).

b) Additifs agissant chimiquement au niveau des surfaces

b.1 Additifs antiusure pour les huiles moteurs

Les additifs antiusure universellement utilisés pour les huiles moteurs sont les dialkyldithiophosphates de zinc (ZnDTP), possédant comme pour leur propriétés antioxydantes des performances antiusure qui dépendent très largement de la nature des alcools utilisés pour leur préparation. Dans les huiles moteurs, pour assurer à la fois la protection contre l'oxydation et l'usure dans une plage de température aussi large que possible, les formulations associent judicieusement plusieurs ZnDTP de structures alkyles différentes en faisant appel, le plus souvent possible, à des ZnDTP mixtes.

II.4 CLASSIFICATION [3],[21],[23]

II.4.1 LA CLASSIFICATION EN NOMBRES S.A.E

La classification quasi internationale adoptée pour les huiles moteurs minérales pures et avec additifs est celle de la S.A.E américaine (Society of Automotive Engineers). Elle repose uniquement sur la viscosité de l'huile, à l'exclusion de toute considération de qualité ou de propriétés particulières.

Dans la classification en vigueur, du 3 octobre 1950 revissée en juillet 1952 puis en mai 1959, il y a sept nombres S.A.E. différents (5W, 10W, 20W, 20,30,40 et 50) n'indiquant pas une valeur de viscosité quelconque, mais qui sont seulement des chiffres repères arbitraires dont l'ordre de croissance varie dans le même sens que la viscosité ; à ces nombres correspondent en fait des intervalles de viscosité dont les valeurs de base fixées par l'organisme américain sont exprimées en « Secondes Saybolt Universel », qui est une viscosité relative. Ces intervalles de viscosité, pour chacun des sept nombres S.A.E., sont indiqués dans le tableau II.2.

II.4.2 VISCOSITE POUR LES HUILES MOTEURS

Tableau II.2 : Intervalles de viscosité exprimée en « Secondes Seybolt Universel »

Nombre SAE de viscosité	Intervalles de viscosité exprimée en « Secondes Seybolt Universel »			
	A 0°F, soit -18°C		à 210°F, soit 98.9°C	
	Minimale	Maximale	Minimale	Maximale
5W	-	4000	-	-
10W	6000(a)	< à 12000	-	-
20W	12000(b)	48000	-	-
20	-	-	45	<à 58
30	-	-	58	<à 70
40	-	-	70	<à 85
50	-	-	85	110

(a)=cette viscosité minimale à 0°F peut être abandonnée si la viscosité à 210°F est au moins de 40 S.S.U.

(b)=cette viscosité minimale à 0°F peut être abandonnée si la viscosité à 210°F est au moins de 45 S.S.U.

Dans le tableau II-2, les nombres S.A.E. suivis de la lettre « W » (winter, ou hiver) se rapportent plus spécialement à des huiles pour utilisation sous climat froid, d'où la température de repère des viscosités fixée à -18°C (0°F). Par exemple, une huile ayant une viscosité comprise entre 6 000 et 12 000 Secondes Saybolt Universel à -18°C est une huile « S.A.E. 10W ». De la même manière, une huile de viscosité comprise entre 40 et 45 S.S.U. à 98.9°C (210°F) et entre 12 000 et 48 000 S.S.U. à -18°C est une huile simultanément S.A.E.20 et S.A.E.20 W, c'est-à-dire « S.A.E. 20-20W ».

Les S.A.E., sans la lettre « W », s'appliquent aux huiles moteurs les plus utilisées sous le climat de l'Europe Occidentale ; Ils sont basés sur la viscosité à 98.9°C (210°F). Ainsi, une huile ayant une viscosité comprise entre 58 et moins de 70 S.S.U. à 98.9°C est une huile « S.A.E. 30 ».

Le tableau II.3 indique pour chaque nombre S.A.E. les valeurs de la viscosité absolue cinématique exprimée en centistokes obtenues par transformation approximative des viscosités relatives données par la S.A.E. ; cette même figure donne aussi les valeurs, déduites de la même façon, en viscosité « Engler », désignation d'une autre viscosité relative utilisée en Europe.

Tableau II.3 : Limites de viscosité absolue cinématique et de viscosité Engler des différents nombres SAE d'huiles moteur

Nombres SAE de viscosité	Viscosité cinématique(cSt)				Viscosité Engler			
	A -18°C		à 98.9°C		à -18°C		à 98.9°C	
	Mini	Maxi	Mini	Maxi	Mini	Maxi	Mini	Maxi
5W	-	869			-	115		
10W	1303(a)	2606			172(a)	344		
20W	2606(b)	10423			344(b)	1376		
20			5.73	9.62			1.46	1.80
30			9.62	12.93			1.80	2.12
40			12.93	16.77			2.12	2.52
50			16.77	22.68			2.52	3.19

(a)= cette viscosité minimale à -18°C peut être abandonnée si la viscosité à 98.9°C est au moins de 4.2 cSt, soit 1.32° Engler.

(b)= cette viscosité minimale à -18°C peut être abandonnée si la viscosité à 98.9°C est au moins de 5.75 cSt, soit 1.46° Engler.

II.4.3 LES NOMBRES S.A.E. DES HUILES MULTIGRADES

Les huiles « multigrades » représentent une classe particulière d'huiles pour moteurs du fait qu'elles sont désignées par deux nombres S.A.E. accolés, le premier étant affecté de la lettre « W », soit par exemple S.A.E. 10 W-30 ; leur viscosité à des limites définies, à -18°C par le premier nombre, et à 98.9°C par le second. Par conséquent, une huile multigrade répond simultanément aux exigences d'utilisation aux basses et aux hautes températures, tout au moins sous le rapport de la viscosité, et au sens où la classification S.A.E. les traduit.

Les huiles multigrades, dont la première apparition remonte à 1952-1953 sur le marché américain, sont les plus communément disponibles à l'heure actuelle en Europe sous les doubles nombres S.A.E. ci-dessous :

Tableau II.4 : Valeurs des indices de viscosité pour les huiles multigrades

Doubles nombres S.A.E d'huiles multigrades Usuelles	Indice de viscosité minimal
5 W-20	140
10 W-30	132
20 W-40	115

L'indice de viscosité minimal de cette classe d'huiles étant supérieur à 100, la plupart des formules d'huiles commercialisées contiennent des proportions variables de différents additifs agissant sur la viscosité et l'indice de viscosité.

Chapitre III :

Les huiles usagées
moteurs

III.1 DEFINITION

On désigne par huile usagée tout produit usé, semi liquide ou liquide, composé entièrement ou partiellement d'huile minérale ou synthétique. Elle est conventionnellement définie comme étant une huile qui ne remplit plus tous les rôles qui lui sont assignés ; c'est donc une huile qui a perdu certaines de ses qualités du fait de son utilisation.

L'analyse des huiles usagées montre que ces derniers renferment 15 à 20% d'impuretés et peuvent être considérés comme un pétrole très riche en fraction lubrifiante.

III.2 DIFFERENTS TYPES D'ALTERATION [31]

III.2.1 L'ALTERATION PHYSIQUE

Lorsque l'altération ne porte que sur des caractéristiques physiques nous dirons qu'elle est physique. Dans ce cas on peut revenir à l'huile neuve en utilisant des procédés physiques de séparation comme la centrifugation, la filtration, le séchage, etc.

III.2.2 L'ALTERATION CHIMIQUE

L'altération chimique est irréversible. Elle est due principalement à l'oxydation de l'huile sous l'effet de l'oxygène de l'air, de la chaleur et de certains catalyseurs (les oxydes des métaux). Dans un moteur, la détection de l'altération de l'huile se trouve entre les pistons, les segments, et les cylindres. Ceci est dû à l'exposition directe de la mince pellicule d'huile aux gaz brûlés par combustion ; la présence d'hydrocarbures non saturés dans l'huile comme les aromatiques accélère l'oxydation. En effet ces derniers commencent à s'oxyder avant 125°C en formant tout d'abord des peroxydes, qui, à cause de leur instabilité sous températures croissantes, se scindent en composés oxygénés tels que, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides de poids moléculaire de plus en plus élevé et oxygène naissant qui en se combinant avec l'hydrogène déplacé en cours de pré oxydation donnera de l'eau. L'infiltration du carburant dans l'huile augmente son altérabilité. Il lui apporte une part appréciable de produits d'oxydation et de polymérisation. L'oxydation et la polymérisation des hydrocarbures composant l'huile conduisent à la formation de dépôts composés de résines et d'asphaltènes.

III.3 LES CONTAMINANTS DES HUILES

Les impuretés d'origine extérieure à l'huile ou au carburant sont :

- ◆ **Des impuretés et des poussières de l'atmosphère** : elles s'introduisent dans les moteurs en fonctionnement par : l'admission (cas de filtre à air inefficaces ou en leur absence), l'huile et le carburant (en cas de souillure avant usage par manque de précaution en cours de manipulation ou de stockage) ;
- ◆ **De l'eau** : elle provient de condensations à l'intérieur des moteurs (par suite d'un fonctionnement à température insuffisante) et de la respiration des carters, surtout dans le cas d'atmosphère chargée d'humidité, du fait des variations de pression en marche et des appels d'air à l'arrêt. Les fuites de mélange eau et anti-gel sont encore plus nocives que l'eau seule.
- ◆ **Des abrasifs divers** : ils comprennent :
 - Le sable de fonderie qui a pu rester dans les pièces depuis la coulée ;
 - Les produits de rodage des soupapes, utilisés sous forme de pâtes ou de suspensions solides ;
 - Les poussières provenant d'opérations d'usinage ;
 - Les produits utilisés pour le sablage des bougies ;

Un nettoyage apparemment complet des surfaces internes d'un moteur neuf ou après révision laisse parfois une quantité non négligeable de ces abrasifs dans les conduites d'huile et divers recoins ou, en l'absence d'une filtration, l'huile les recueille et les met en circulation. Or, une seule particule suffisamment grosse, et pourvu qu'elle parvienne à se loger dans le jeu d'un palier, est susceptible de causer un dommage irréparable. Ces incidents ont souvent tendance à se produire lors de la mise en service d'un moteur neuf, de sorte que des pièces se trouvent ainsi affectées pour le reste de leur vie.

- ◆ **Du carbone** : il résulte du passage des produits de combustion du carburant dans l'huile du carter ; cette pollution peut atteindre des valeurs très importantes, surtout dans le cas des moteurs diesel fonctionnant, en surcharge, avec filtres à air encrassés (réduction de la quantité d'air nécessaire à la combustion), avec des injecteurs et des pompes d'injection réglés ou usés, etc.

Le carbone ou suie est à l'origine des dépôts trouvés dans les moteurs.

- ◆ **Des sels de plomb** : ils proviennent de la combustion des essences éthylées ;

- ◆ **Des carburants et combustibles** : ils s'introduisent dans l'huile par l'effet de la dilution (défaut du circuit d'alimentation, mauvaise combustion, fonctionnement du moteur à froid, etc.) ;
- ◆ **Des produits divers** : peinture ou revêtements internes des moteurs, débris de chiffon de nettoyage, pâte à joint, produits chimiques de nettoyage, etc.

Un autre groupe de contaminants est représenté par les produits d'usure des moteurs, c'est-à-dire :

- **du fer**, en provenance des pièces en fonte et en acier ;
- **du cuivre, de l'étain et du plomb**, résultant plus communément de l'usure des coussinets et des paliers ;
- **du chrome**, dans le cas d'utilisation des segments et de portées chromés, ou d'eau de refroidissement additionnée de bichromate de soude ;
- **de l'aluminium**, dû à l'usure des pistons ;
- **et d'autres métaux divers.**

III. 4 COMPOSITION ET CONCENTRATION DES CONTAMINANTS DES HUILES USAGÉES ET DES DÉPÔTS DANS LES MOTEURS [21],[23]

La composition et la concentration des produits de contamination dans les huiles usagées et les dépôts varient sensiblement avec ; les types de moteurs (à essence ou Diesel), le dessin des moteurs, les conditions d'utilisation, les règles d'entretien préventif, la présence ou non de filtre à huile, à air et de carburant, la nature des huiles et des carburants utilisés, la fréquence des vidanges.

D'après de nombreuses analyses effectuées au cours de la surveillance du graissage de moteurs en service, les teneurs en contaminants solides et liquides d'huiles détergentes usagées, de moteurs à essence et Diesel du type automobile, évoluent dans les limites indiquées dans le tableau III.3.

Tableau III.1 : Teneur en contaminants solides et liquide d'huile usagées de moteurs à essence et diesel

Teneurs en contaminants (% de l'huile)	Moteurs Diesel	Moteurs à essence
Carbone	1 à 5	0.1 à 0.2
Abrasifs	0.05 à 0.20	0.05 à 0.20
Composés de plomb	néant	0.06.1 à 0.5 (*)
Eau	0.2 à 0.5 (*)	traces à 0.5
Produits d'altération	traces à 0.5	de 1 à plus de 10
Carburant ou combustible	de 1 à 5	(teneur normale moyenne 2 à 3)

(*) En l'absence de causes accidentelles.

A l'exclusion du carburant et de l'eau, éléments malheureusement peu « filtrables », les autres polluants à retirer d'une huile usagée représentent 2 à 10% du poids de l'huile. En l'absence de filtration, la valeur moyenne de pollution pour des huiles usagées de moteurs à essence est de 8 à 10 g/l de produits divers dont la calcination donne 2 à 2.5 g/l de cendres constituées par des produits métalliques.

Les dimensions des contaminants solides dans les huiles sont évidemment très variables ; la majorité a une grosseur de l'ordre de 5 μ . Pour le carbone ou suie, les dimensions évoluent dans des limites étroites, tant que ces produits restent dispersés dans l'huile, soit de 0.1 à 2 μ .

III.5 ACTION DES CONTAMINANTS DES HUILES USAGÉES SUR L'USURE DES MOTEURS

L'utilisation d'une huile usagée fortement polluée conduit à la détérioration rapide des organes du moteur. C'est pour cela que des analyses des huiles utilisées pour différents kilométrages sont effectuées et l'évolution de l'usure des organes du moteur est étudiée. L'usure conduit aussi à l'altération de l'huile, elle représente la perte de matières solides suite à un frottement de surfaces. Elle est généralement dommageable, mais elle peut également être bénéfique, lors du rodage par exemple. Les détériorations des surfaces dans un moteur sont généralement dues à des mécanismes isolés ou simultanés dont les principaux sont les suivants :

- ♦ l'usure adhésive, par contact métal/métal due à un surchauffement ou à une mauvaise lubrification. Ceci a pour résultat la formation de micro soudures souvent un dépôt de

métal doux sur du métal dur (Al sur Fe, Pb sur acier). Par conséquent, il y a cisaillement des jonctions et transfert des particules métalliques. L'usure adhésive peut revêtir deux formes :

- sévère : formation de gros fragments d'usure métallique de 50 à 500 μ
- modérée : formation de très petits fragments d'oxydes.

L'usure adhésive peut être évitée par l'emploi par exemple des additifs extrême pression ou polaires.

- ◆ l'usure abrasive : elle consiste en un rayage d'une surface par des aspérités dures ou des particules (rouille, poussière) véhiculées par le fluide. Cette usure peut être évitée en éloignant les particules par la filtration.
- ◆ l'usure corrosive : c'est l'attaque chimique ou galvanique suivie par l'enlèvement des produits de réaction par l'action mécanique (frottement). Elle peut être évitée par l'utilisation des joints efficaces (éventuellement par certains additifs dans l'huile) ou par le remplacement des huiles devenues acides.
- ◆ l'usure par fatigue : c'est l'enlèvement des particules détachées par fatigue de contact, produites par des vibrations et des surcharges.

Chapitre IV :

Régénération des
huiles usagées
moteurs

IV.1 INTRODUCTION

Les huiles moteurs neuves génèrent après leur utilisation, des huiles usagées dont les propriétés sont très proches les unes des autres. Ces huiles usagées constituent une catégorie importante de matériaux récupérables, d'où la priorité est donnée au recyclage dont l'objectif est l'économie de matières premières ou la récupération d'énergie par la combustion de cette huile usagée.

Lorsque une tonne d'huile usagée est brûlée, elle permet une économie d'environ 0.95 tonne de fuel lourd. Il faut signaler que cette manière de faire cause des problèmes écologiques dus à l'élimination des gaz toxiques. Lorsqu'une tonne d'huile usagée est régénérée, elle permet d'obtenir 0.7 tonne d'huile de base qui aurait nécessité la consommation en raffinerie d'au moins une tonne de fuel lourd. L'économie par tonne d'huile traitée est donc d'environ 0.05 tonne de fuel lourd.

IV.2 TRAITEMENT DES HUILES USAGEES [21],[24],[35]

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

IV.2.1 LE BRULAGE

Deux types de brûlage peuvent être envisagés :

- sans récupération de calories,
- avec récupération de calories.

A partir du moment où il est possible de récupérer de l'énergie en brûlant des huiles usagées, ne pas le faire serait un non sens économique.

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

a. Brûlage des huiles usagées en l'état

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

- ◆ dangereux : l'huile usagée est un produit hétérogène qui contient très souvent, toujours lorsqu'il s'agit d'huile usagée moteur, des parties à bas point d'inflammabilité (essence, gazole, etc...). Les risques d'explosion qui en découlent ont été malheureusement confirmés par un certain nombre d'accidents dont quelques uns très graves.

- ◆ nocif : le brûlage des huiles usagées, s'il permet d'assurer la protection des sols et des eaux, ne fait en réalité que rejeter dans l'atmosphère des quantités importantes de substances nocives. Les huiles usagées moteurs, dont les quantités représentent approximativement 55% des quantités d'huiles usagées à éliminer, contiennent des métaux qui, après brûlage, se retrouvent en totalité dans les fumées ; notamment le plomb. Le brûlage, dans l'ensemble des pays de la communauté européenne par exemple, de 5 à 600. 000 tonnes d'huiles usagées moteurs, reviendrait à rejeter chaque année dans l'atmosphère entre 2000 et 3000 tonnes de plomb. Cette seule considération devrait suffire pour que soit interdite une telle pratique et, ceci, sans préjudice du fait que cette dernière se traduira, en outre, par la combustion de phosphore, de baryum et de zinc, par centaines de tonnes.

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

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

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

□ Brûlage des huiles usagées sans pollution de l'air

La seule solution permettant de brûler une huile usagée sans polluer l'atmosphère consiste à la prétraiter. Une simple décantation accompagnée de déshydratation et de filtration ne suffit pas pour retirer les métaux contenus dans l'huile, il faut en effet :

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

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

IV.2.2 LA REGENERATION

L'examen de l'analyse d'une huile usagée de moteur montre qu'elle ne renferme tout au plus que 15 à 20% d'impuretés, ce qui fait qu'à certains égards, il est possible de la considérer comme un « pétrole brut » très riche en huile lubrifiante.

Toutefois le retrait des produits d'altération et de pollution des huiles usagées de moteurs n'est pas un problème simple, surtout si le but recherché est d'obtenir un produit final non déclassé, ayant les mêmes propriétés qu'une huile de base extraite d'un pétrole brut, par les procédés classiques de raffinage.

La régénération des huiles usagées de moteurs en vue de leur réutilisation dans des moteurs est un sujet controversé depuis de nombreuses années.

En fait, des huiles moteurs régénérées sont utilisées telles quelles ou en mélange avec des huiles de base provenant directement de raffineries, ou après addition convenable, dans un cas comme dans l'autre, de divers additifs appropriés. Le résultat final dépend de la sélection des huiles usagées de moteurs, de leur traitement de régénération et des soins apportés à leur association avec des additifs utilisés. Si ces conditions sont bien remplies, il est possible d'obtenir des résultats satisfaisants.

En 1960, il a été traité en France, d'après des statistiques officielles, 50 000 tonnes d'huiles usagées permettant d'obtenir 42 000 tonnes d'huiles régénérées, dont 85 à 90% d'huiles moteurs ; ceci représente 10 à 11% environ de la consommation annuelle en huiles de cette catégorie ; ce tonnage global était traité par environ vingt usines réparties sur l'ensemble du territoire. La capacité de production de ces usines s'échelonne de 50 à 200 tonnes par mois, sauf pour l'une d'entre elles qui atteint 1200 à 1400 tonnes par mois.

IV.2.2.1 Les procédés de régénération

a) Le traitement acide et décoloration

Après dégazage thermique préliminaire qui permet d'évacuer les hydrocarbures légers et l'eau, l'huile usagée subit un traitement physico-chimique à l'acide sulfurique concentré, ce qui permet d'éliminer certaines impuretés tels que les additifs de viscosité et les agents tensioactifs. Ce traitement qui met en jeu une quantité importante d'acide (12% de la quantité d'huile traitée) a un rendement médiocre. Il conduit en outre à la formation de boues et goudrons acides. L'huile est ensuite soumise à un traitement de décoloration par passage sur terre activée. Cette opération donne comme résidu un gâteau de filtration. Après ces opérations, l'huile est distillée sous vide. Les différentes fractions obtenues sont réutilisées en tant qu'huile régénérée.

b) La régénération par ultrafiltration et traitement de finition (procédé IFP/RHONE-POULENC)

Après un traitement thermique à 150-200°C, l'huile est diluée avec de l'hexane afin d'abaisser la viscosité, puis est soumise à l'ultrafiltration sur membranes planes à pression différentielle de 2 bars, une température de 50 °C et une vitesse de recirculation de 2m/s. Un traitement de finition est indispensable pour amener l'huile aux spécifications d'une huile de base. Plusieurs solutions sont possibles. Nous avons :

◆ Le traitement acide-terre

Les spécifications sont obtenues avec 3% d'acide, 3% de terre activée et 0.5% de chaux.

◆ Le traitement à l'hydrogène avec présence d'un catalyseur,

Il sera effectué sur une huile prétraitée thermiquement et ultrafiltrée.

c) Le traitement des huiles usagées par adsorption

C'est un traitement qui fait appel à une adsorption sur une terre naturelle ou activée. Il importe, en premier lieu, de donner quelques généralités sur l'adsorption.

L'adsorption est l'une des méthodes physiques de séparation permettant à un certain nombre de composants gazeux ou liquides d'être transférés sur une surface de solide adsorbant.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide.

Nous pouvons distinguer deux types d'adsorption:

- l'adsorption statique
- l'adsorption dynamique.

◆ l'adsorption statique

Elle est effectuée dans un espace clos dans lequel l'adsorbant est mis en contact avec le mélange. Ce procédé par contact est utilisé dans l'industrie comme traitement de finition appliqué aux huiles lubrifiantes.

◆ l'adsorption dynamique - procédé par percolation

Ce procédé consiste à faire passer le mélange fluide sur un lit fixe d'adsorbant. Lorsque le mélange est liquide, le procédé prend le nom de **percolation**.

Dans tous les cas, il se déroule de façon semi-continue et cyclique: chaque cycle comprend essentiellement :

- une adsorption au cours de laquelle la charge est envoyée sur le lit (adsorbant frais),

- une désorption au cours de laquelle l'adsorbant est débarrassé de l'adsorbat.

d) Autres techniques

◆ Procédé PROP (Philips Re-Raffinage Process)

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

Le raffinage est assuré par la combinaison d'un traitement à la terre et d'une hydrogénation catalytique selon le schéma présenté sur la figure IV.1.

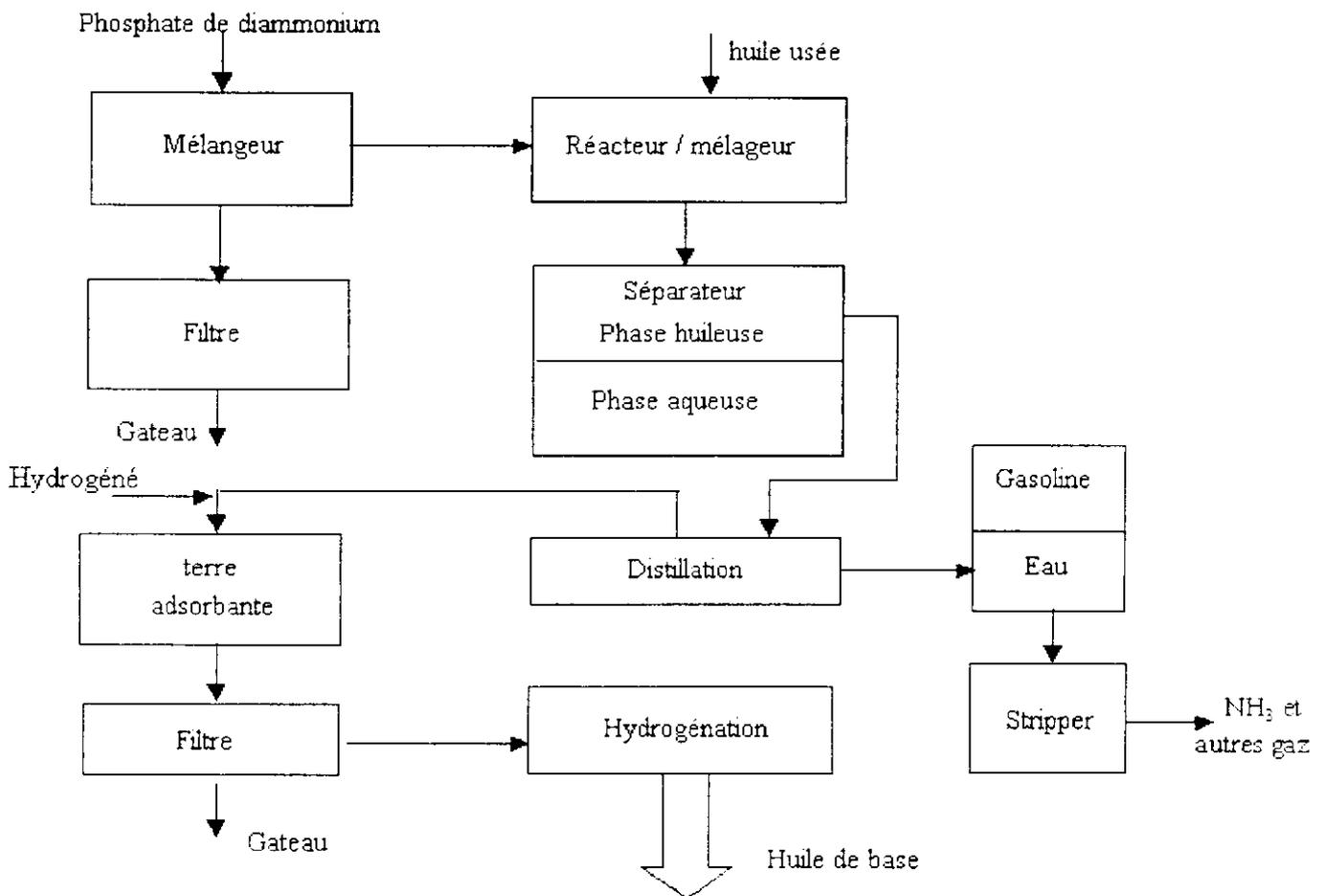


Figure IV.1: Description simplifiée du procédé PROP

◆ Procédé BERC (Bartlesville Energy Research Center)

Ce procédé est caractérisé par une étape d'extraction des métaux. Cette extraction se fait par un mélange d'alcools butylique et isopropylique et de méthyle éthyle cétone. Cette étape s'intègre dans un schéma général représenté sur la figure IV.2.

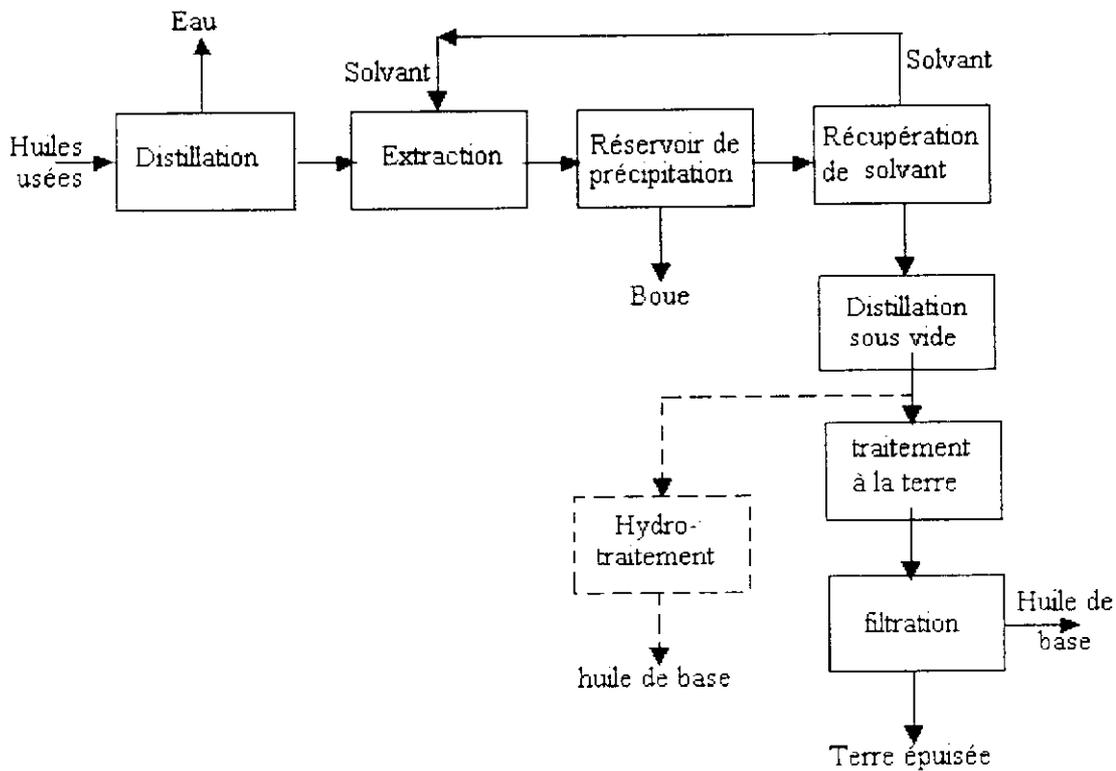


Figure IV.2 : Etapes principales du procédé BERC

◆ Procédé RTI (Ressource Technology INC)

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

◆ Procédé RECYCLON

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

IV.3 LA REGENERATION DES HUILES USAGEES EN ALGERIE [29]

La régénération des huiles usagées est un problème qui doit être traité en relation avec les besoins, les ressources et les capacités d'une région ou d'un pays. Cette activité met en œuvre des procédés onéreux et non rentables s'ils ne sont pas subventionnés par l'état. C'est pour cette raison que l'activité de recyclage n'existe pas en Algérie.

Dans le cadre de la protection de l'environnement, un réseau de collecte des huiles usées (vidangées) a été mis en place. Les huiles récupérées sont exportées par NAFTAL vers des pays qui disposent d'installations de traitement.

Au courant de l'année 1984, un contrat fut conclu concernant 8000 tonnes/an d'huiles usagées qui devaient être exportées vers la Tunisie pendant quatre ans, assurant ainsi une marche à 70% de l'unité.

Des accords ont été établis avec la Grèce en 1989 sur la base de 62 dollars US/t et d'une quantité de 10000t/an (c'est un contrat renouvelable chaque année).

Enfin, des consultations ont eu lieu avec plusieurs partenaires potentiels pour une exportation de 15 000 à 26000 t. Les prix ont varié de 30 dollars US à 65 dollars US la tonne.

IV.3.1 MOYENS MIS EN ŒUVRE POUR LA RECUPERATION DES HUILES USAGEES

IV.3.1.1 La collecte

L'entreprise NAFTAL a mis en place un système de collecte qui a permis de ramasser environ 24875 tonnes en 1990. L'évolution de la collecte des huiles usagées est représentée par le tableau IV.1.

La capacité de la collecte annuelle est de 12000 t, tandis que le taux de récupération nationale est de 5%.

Tableau IV.1: Evolution de la collecte et l'exportation des huiles usagées en Algérie

Années	Collecte (m ³)	Exportation (m ³)
1994	13411	13289
1995	8770	11809
1996	10885	8961
1997	5131	6973
1998	7240	9325

IV.3.1.2 Le stockage

Les capacités de stockage disponibles au 31.12.97 sont estimées à 40661 m³ (tableau IV-2)

IV.3.1.3 Le transport

Les opérations de collecte et de transfert sont assurées par une flotte d'une capacité de 314 m³ (41 camions). Le nombre de pompes utilisées est de 41.

Tableau IV.2 : Moyens mis en œuvre par région (1998)

Dépôt relais (m ³)	Dépôts terminaux (m ³)			Capacité de stockage (m ³)
	Alger	Oran	Annaba	
3211	12950	16000	8500	40661

IV.3.2 TAUX DE RECUPERATION NATIONAL

Le taux de récupération avoisine les 5% (tableau IV.3). Ce taux est jugé faible par rapport aux taux pratiqués dans les pays développés (50% en moyenne). Le taux algérien est différent pour les raisons suivantes:

- ◆ l'activité des huiles usagées est récente (1985),
- ◆ l'Algérie n'étant pas un pays producteur de véhicules automobiles à grande échelle, possède un parc relativement vétuste. C'est un inconvénient car les vieux moteurs consomment de l'huile dans des proportions anormales.

- ◆ le climat algérien relativement chaud diminue la récupération des huiles en favorisant l'augmentation de la température dans la culasse. Il y a dilatation du piston et des joints qui laisse brûler d'avantage l'huile,
- ◆ la région de l'extrême sud ne peut faire remonter les huiles usagées jusqu'au nord pour des raisons évidentes d'économie,

Il existe énormément de petites unités industrielles espacées et quelques fois impénétrables, donc non recensées.

Tableau IV.3 : Récupération des huiles usagées

	Réalisation					2000
	1985	1986	1987	1988	1989	
Quantités exportées (t)		1300	1700	4032	17686	28300
Incorporées au fuel (t)	540	650	900	1010	1132	25000

IV.3.3 PRODUCTION DES HUILES NEUVES

Les quantités d'huiles neuves produites de 1991 à 1994 sont résumées dans la tableau IV.4, tandis que le taux d'importation est d'environ 15%.

Tableau IV.4 : Production des huiles neuves à divers fins

	1991	1992	1993	1994	1991	1992	1993	1994
Huiles moteurs essence	37000	36200	34000	33000	31904	35649	désignation	Prévision(t)
Huiles moteurs diesel	66000	65219	652963	59618	55712	66900	21551	21551
Huiles de transmission	6300	5700	6000	5450	4466	6974	2144	2144
Huile de rinçage	-	100	100	100	131	8	3	3
Huiles industrielles	28191	20781	20503	16095	20977	19825	5945	5945
total	137491	128000	123566	114263	113190	129356	42147	42148

IV.4 LES HUILES USAGEES EN FRANCE [37]

La filière de récupération et de valorisation des huiles usagées est l'une des plus anciennes. Elle est apparue au cours de la Seconde Guerre mondiale, lorsqu'il s'agissait de contourner le manque de matières premières. Ce lien avec une économie de pénurie s'est confirmé trente ans plus tard, puisque la filière s'est à nouveau organisée à la suite du premier choc pétrolier.

Les premières grandes directives européennes sur les déchets et les huiles adoptées la même année en 1975 se situent dans ce contexte de crise et de menace pour l'approvisionnement énergétique. C'est en 1979 que la directive sera transposée en droit français et qu'une taxe parafiscale sera créée pour financer " la collecte, le traitement et l'élimination des huiles, selon la technique la plus adaptée ".

C'est ce rappel historique qui explique notamment que la " filière huile " soit plutôt bien organisée et assez bien répartie sur l'ensemble du territoire. Ce point, comme on le verra, aura de l'importance pour l'avenir.

IV.4.1 LE GISEMENT

Il existe deux types d'utilisation des lubrifiants : l'huile moteurs (voitures particulières, poids lourds, matériels agricoles, avions...), l'huile industrielle (SNCF, métallurgie...). Toutes utilisations confondues, sur un volume de lubrifiant donné, 56 % est autoconsommé et 44 % génère une huile usagée. Pour l'huile moteur, les proportions sont inversées : 47 % est autoconsommé et 53 % génère une huile usagée. La production d'huiles usagées était, en 1995, de 386.000 tonnes. Le circuit et les grandes masses sont donnés dans la présentation et le tableau IV.5 suivants :

Tableau IV.5 : Gisements des huiles usagées en France

Gisement d'huiles usagées (en milliers de litres)			
		volume	et %
		Récupérés	
Huiles moteurs			
Voitures particulières	115		
Poids lourds, cars...	87		
Matériel agricole	23		
Motos	2		
Aviation	30		
Engrenages, divers	14		
Sous-total huiles moteurs	271	224	82 %
Huiles industrielles noires	24	11	46 %
Huiles industrielles claires	91	2,5	1,6 %
Sous-total huiles industrielles	115	13,5	10,8
Total huiles	386	237,5	61 %

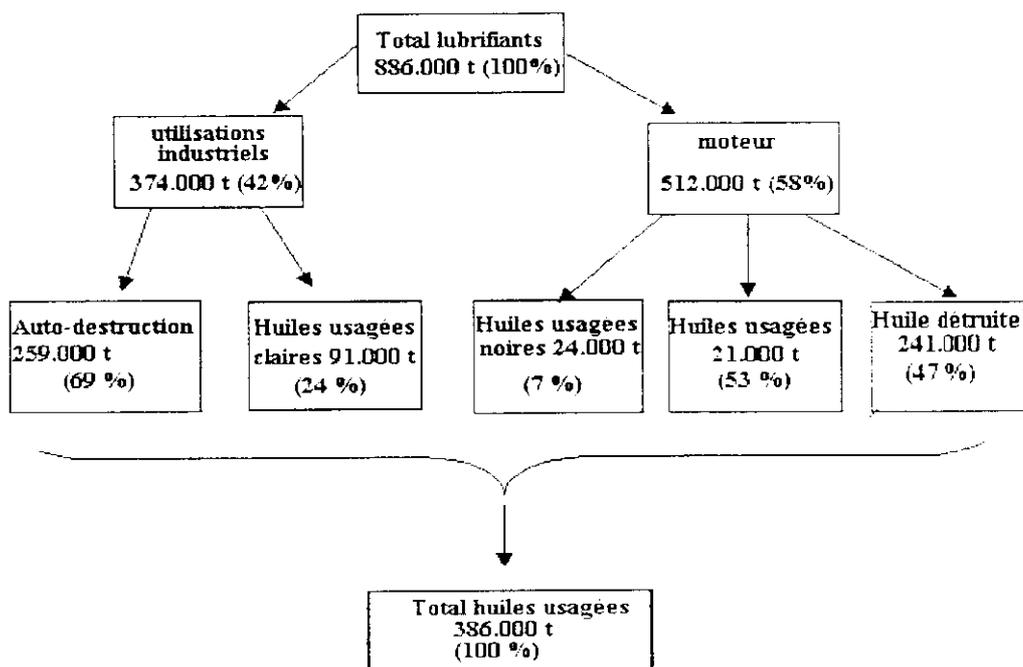


Figure IV.3 : De l'huile consommée à l'huile usagée
(en milliers de tonnes et en pourcentage du " pavé " précédent)

a) La collecte

La filière met en jeu trois partenaires successifs.

Les **détenteurs** d'huiles usagées chargés de recueillir les huiles et de les stocker (garages...).

Les **ramasseurs** d'huiles usagées responsables de la collecte des huiles usagées. Les entreprises de ramassage sont agréées par les préfets de départements. Un département peut avoir plusieurs entreprises agréées. Une entreprise peut être agréée dans plusieurs départements. Il existait soixante-dix entreprises agréées (au 30 juin 1997). La collecte est obligatoire. Jusqu'en 1999, les ramasseurs devaient procéder à l'enlèvement de tout lot d'huile supérieur à 200 litres. Ce seuil est passé à 600 litres en 1999.

Les **éliminateurs** d'huiles usagées exploitent des installations qui traitent les huiles. Les entreprises sont agréées par le ministère de l'Environnement. Le traitement prend deux formes distinctes ; la régénération des huiles usagées qui consiste à fabriquer de nouvelles huiles à partir des anciennes, et l'utilisation industrielle qui consiste à utiliser l'huile comme combustible. Il existe quarante éliminateurs (quinze par la régénération, vingt-cinq par la combustion). (figure IV.4)

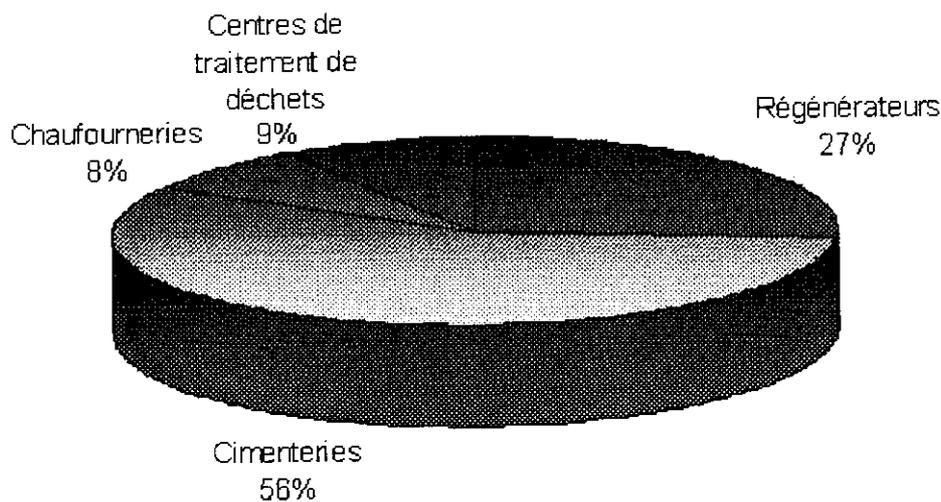


Figure IV.4 : Répartition des capacités agréées par type d'éliminateurs

Ce passage en trois étapes (détenteur, ramasseur, éliminateur) traduit aussi une transformation dans la nature même du produit. Au premier stade, l'huile usagée est un déchet et considéré comme tel.

L'utilisateur s'en débarrasse, le détenteur est obligé de la reprendre, mais la remet au ramasseur à prix zéro. A ce stade, " l'huile déchet " change de nature. Elle devient alors une matière première susceptible d'être traitée pour refaire des huiles ou d'être brûlée, en jouant sur son haut pouvoir calorifique. Par la collecte et la masse critique atteinte, " l'huile déchet " se transforme en " huile matière première ".

Les taux de collecte des huiles moteurs sont importants, de l'ordre de 82 % par rapport au gisement. L'efficacité de la collecte n'a cessé de s'améliorer depuis dix ans, puisqu'on comptait 100.000 tonnes collectées en 1986, 150.000 tonnes en 1990, 200.000 tonnes en 1994 et 237.000 tonnes en 1996, (figure IV.5).

Par comparaison, les taux de collecte des huiles industrielles paraissent très faibles, puisqu'ils ne représentent que moins de 11 % du gisement, et même 2 % pour les huiles claires. Ce chiffre est cependant trompeur car ce type d'huile fait souvent l'objet de revente directe ou d'un traitement sur place.

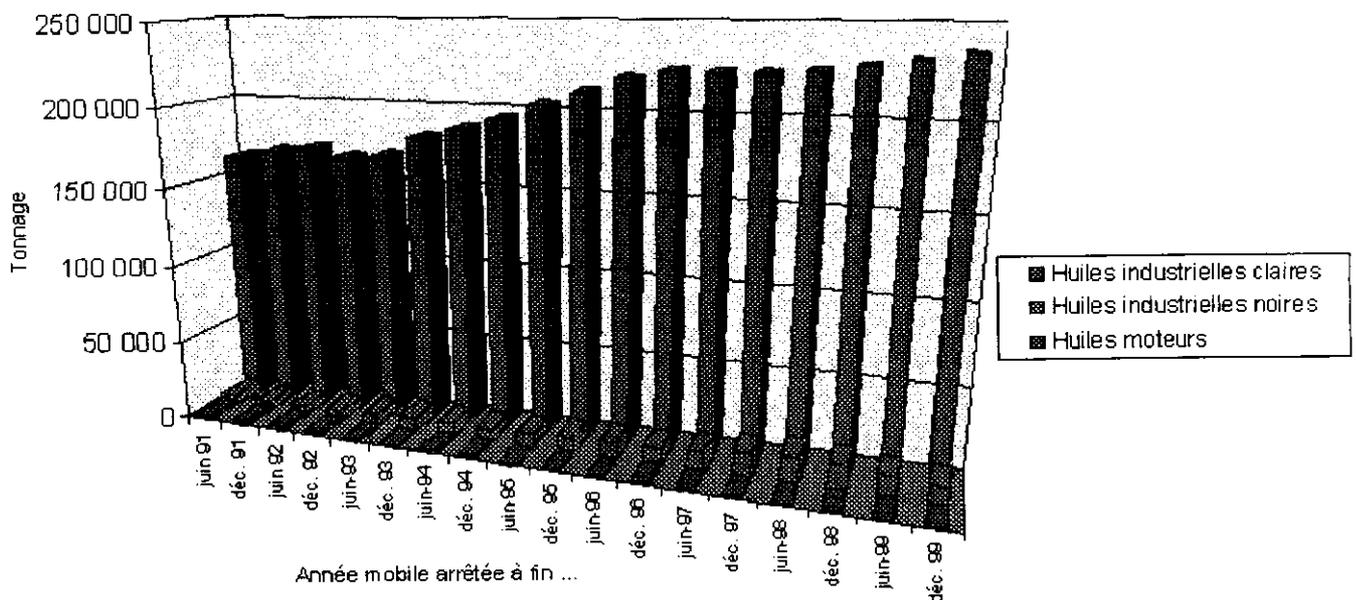


Figure IV.5 : Evolution de la collecte des huiles usagées

Les huiles usagées qui intéressent les collectivités locales sont, pour l'essentiel, des huiles moteurs. Le circuit repose, pour l'essentiel, sur les industriels qui ont organisé les structures de collecte. Près de la moitié est collectée dans les stations services. Les collectivités locales ne sont qu'un intervenant mineur puisqu'elles n'assurent que 6 % de la collecte aujourd'hui. La répartition des différents points de collecte est donnée dans le tableau suivant :

Tableau IV.6 : La collecte des huiles usagées (1996)

Détenteurs	Volume (en milliers de tonnes)	Part dans le total
Garages, stations service	115	48,5 %
Sociétés de transport	26	11 %
Industries	35	14,8 %
Monde agricole	5	2,1 %
Grosses collectivités (armée, PTT...)	13	5,5 %
Autres détenteurs	29	12,2 %
Conteneurs (déchetteries des municipalités)	14	5,9 %
Total	237	100 %

Ces bons résultats d'ensemble ne doivent pas masquer certaines lacunes. La partie non collectée, même faible, suscite notamment quelques inquiétudes. Quand il n'entre pas dans la filière de collecte traditionnelle, l'usager se débarrasse de l'huile usagée soit en la jetant, soit en la brûlant. Or, compte tenu des caractéristiques des huiles, ces deux " solutions " sont dangereuses.

b) Le traitement des huiles usagées

Les propriétés des huiles dépendent des méthodes de fabrication et des additifs, notamment les métaux lourds (plomb, phosphore, zinc, cadmium) et le chlore. Une huile contient entre 5 et 25 % d'additifs qui se concentrent dans les huiles usagées.

Citant une étude du Laboratoire national d'essais, l'ADEME estime que " la combustion non contrôlée des huiles usagées peut entraîner la mise en atmosphère de l'émission de plomb organique en faible quantité, mais qui présente un caractère toxique prononcé. "

L'épandage et la combustion sauvages multiplient les risques pour l'environnement et la santé. Or, chacun sait que de telles pratiques, sans être courantes, ne sont pas exceptionnelles. Le pouvoir calorifique des huiles est ainsi utilisé localement dans les serres, et la simple caractéristique physique des huiles est mise à profit pour absorber d'autres huiles

beaucoup plus nocives. (Les huiles des anciens transformateurs EDF comportant de l'acide, sont mélangées avec les huiles noires issues des moteurs et brûlées.) Cette fraction échappe aux circuits de collecte classiques.

Le problème repose alors sur les municipalités, tout aussi démunies devant une difficulté plus culturelle que technique.

Les huiles usagées sont traitées par trois filières :

- ♦ **La régénération** (ou re-raffinage) qui consiste, via un traitement industriel lourd, à *refabriquer une huile de base*, semblable aux huiles de base neuves (avant additifs...). Les installations de régénération d'huiles usagées sont de véritables petites raffineries en miniature comportant une succession de plusieurs cylindres de plusieurs mètres de haut dans lesquels les huiles ruissellent sous vide (déshydratation par distillation atmosphérique puis distillation sous vide). La finition des huiles est assurée par un procédé d'hydrogénation ou par un procédé de filtres composés de terres " activées ", destinés à absorber les dernières particules métalliques et hydrocarbures indésirables.

Les autres traitements destinés à *une réutilisation sous forme d'huile* sont pour la plupart basés sur des principes de distillation et/ou filtration, avec élimination de l'eau, des particules métalliques et des hydrocarbures lourds. On distingue les procédés simples de re-raffinage (reprocessing) qui consiste à faire un début de re-raffinage afin d'obtenir du fuel utilisable en combustible dans certains secteurs et les procédés de filtration fine, réservés aux huiles industrielles claires, donnant une huile utilisable en démoulage ou pour les chaînes de tronçonneuses...

L'utilisation des huiles comme *combustible*, que ce soit en cimenterie ou dans des centres d'incinération de déchets industriels spéciaux. Même si la présence de produits légers (essence) et d'eau en émulsion rendent leurs conditions d'incinération délicates, le pouvoir calorifique des huiles usagées est estimé à 98 % de celui du fuel lourd.

La première voie est, normalement, privilégiée, ainsi que l'indique clairement l'article 7 du décret initial du 21 novembre 1979 : "*Les seuls modes d'élimination autorisés pour les huiles usagées sont le recyclage ou la régénération dans des conditions économiques acceptables ou à défaut, l'utilisation industrielle comme combustible*".

En réalité, cette hiérarchie n'a pas été respectée. Les résultats en Europe sont très diversifiés, mais dans l'ensemble, décevants. Il n'y a qu'en Italie que la régénération a trouvé sa place grâce à la combinaison d'investissements importants et d'une fiscalité incitative.

puisque le prélèvement sur les huiles régénérées est moitié moindre de celui sur les huiles neuves.

Tableau IV.7 : Traitement des huiles usagées. Comparaison internationale

	Europe	France	Allemagne	Belgique	Danemark	Italie	Espagne	Russie
Régénération	32	42	41	0	0	80	13	0
Combustion	32	52	35	33	25	7	50	23
Autres réutilisations	36	6	24	67	75	13	32	77

En France, les pratiques comme l'évolution récente des conditions économiques ont renversé l'ordre des priorités. La régénération, qui s'appliquait à 70 % des volumes traités en 1990, ne s'applique plus qu'à 31 % des volumes traités en 1996.

Tableau IV.8 : Évolution en France de la répartition des traitements des huiles usagées

	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997
Volume traité	158	167	151	193	197	214	226	229
Valorisation énergétique	30 %	34 %	42 %	55 %	60 %	57 %	60 %	69 %
Régénération	70 %	66 %	58 %	45 %	40 %	43 %	40 %	31 %

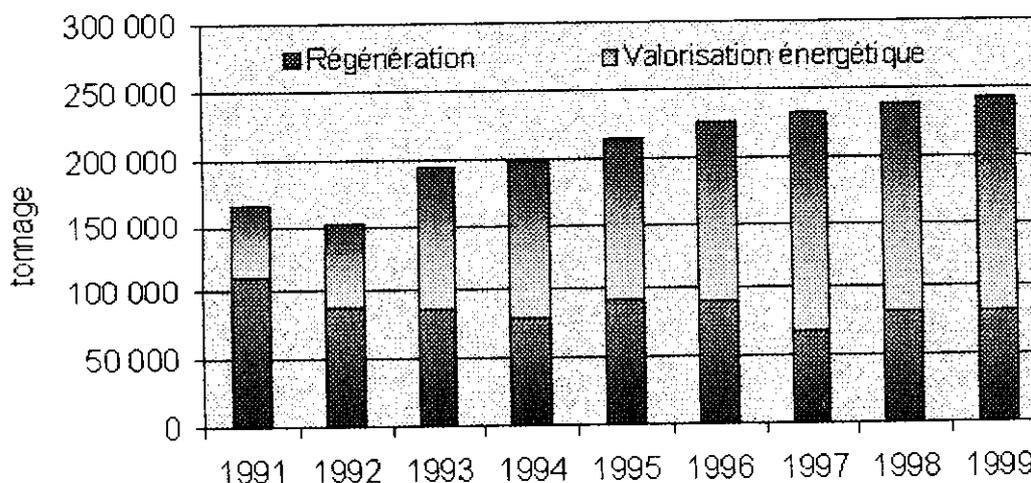


Figure IV.6 : Evolution de l'approvisionnement annuelle d'huiles noires usagées

Ces résultats s'expliquent par des raisons liées à l'environnement et par des raisons économiques. Les filières se sont montées en Europe dans une période où les préoccupations d'environnement n'étaient pas ce qu'elles sont aujourd'hui. Les techniques utilisées par la régénération des huiles usagées étaient relativement sommaires et polluantes (dégagement de soufre, terre contaminée après filtrage des huiles...). En France, les installations ont donc été progressivement fermées, soit spontanément, soit de façon autoritaire. La France comptait quatre usines à la fin des années 1980. Il n'en existe plus qu'une aujourd'hui.

Ce mouvement en faveur de la régénération s'est produit alors que le marché se transformait radicalement. La régénération des huiles, justifiée dans un contexte de pénurie, ne l'est plus dans un contexte d'excédent. Pour des raisons tenant tant à la qualité des huiles (la durée d'utilisation d'une huile a été multipliée par 5 en vingt ans), qu'aux investissements réalisés dans le monde, il y a aujourd'hui une importante surcapacité, notamment en Europe. Le marché mondial est estimé à 40 millions de tonnes. La surcapacité est de l'ordre de 10 %, soit 4 millions de tonnes, dont 2 millions de tonnes en Europe... Ainsi, en Europe, la production potentielle est de 6 millions de tonnes, la production réelle est de 4 millions de tonnes, soit une surcapacité de 2 millions, un tiers de la capacité totale.

Pendant une période, cette surcapacité a été atténuée par des exportations aux Etats-Unis et en Asie du sud-est, mais le paysage mondial a changé. Des installations modernes ont été construites (dont une unité de 600.000 tonnes aux Etats-Unis), et la crise asiatique, certes conjoncturelle, a entraîné une chute de la consommation locale. Le contexte est par conséquent très défavorable à la régénération.

Chapitre V :

Généralités sur la diatomite

V.1. LES DIATOMEES [34],[36]

V.1.1 DEFINITION

Les diatomées (ou bacillariophycées) constituent le plus vaste ensemble d'algues brunes unicellulaires ; Elles vivent libres ou en colonies. Les diatomées contiennent des pigments voisins de ceux des algues brunes pluricellulaires. Elles sont caractérisées par leur paroi constituée de deux valves de silice pure, qui s'emboîtent. Cette coque siliceuse porte le nom de frustule.

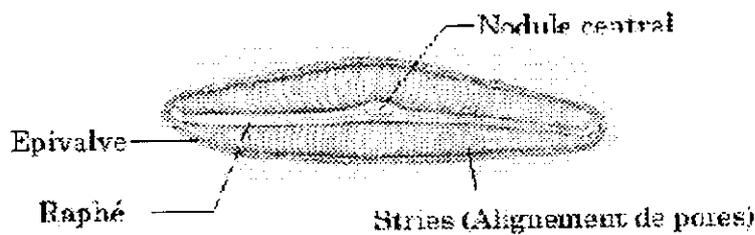


Figure V-1 : Diatomée (Frustule de navicula)

Les diatomées sont présentes dans tous les milieux aquatiques, dans les sols humides ou non, et jusque dans les sables des déserts les plus chauds. Elles constituent la part la plus importante du phytoplancton marin et d'eau douce, et sont un élément essentiel de la chaîne alimentaire des milieux aquatiques. Beaucoup d'espèces flottent en plein eau, d'autres vivent fixées aux rochers, sur divers végétaux, ou déposées sur les fonds. Elles ont besoin de lumière car ce sont des organismes photosynthétiques. Cependant, elles peuvent parfois s'en passer en utilisant des sources organiques de carbone, adoptant ainsi, de façon provisoire ou définitive, un mode de vie saprophytique.

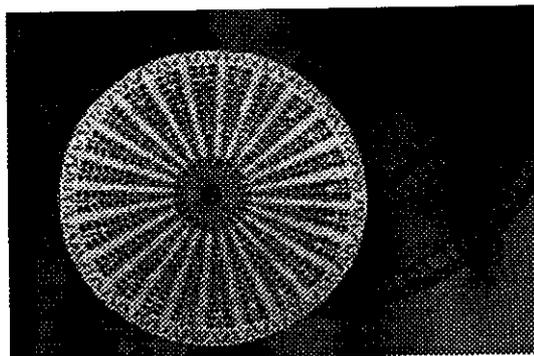


Figure V.2 : Frustule de diatomée dans l'échantillon de diatomite

V.1.2 DIMENSIONS DES DIATOMEES

Les dimensions des diatomées se déterminent au millième de millimètre, c'est-à-dire au micron. Ces dimensions varient entre 5 et 400 microns. Jusqu'à présent, on a pu en déterminer plus de 10 000 espèces, dont 400 environ vivent dans l'eau douce. Chaque espèce est de forme différente et la surface de chacune d'elles se caractérise par une ornementation spéciale.

V.1.3 LES DIATOMEES ET LE PETROLE

Les diatomées paraissent destinées, dans le plan général de la nature, à servir de nourriture aux animaux marins herbivores ; depuis quelques années déjà , on a découvert que ces algues minuscules semblent avoir joué un rôle beaucoup plus important encore. La plupart des géologues sont d'accord maintenant pour dire que les dépôts de diatomées doivent être considérés comme formant la roche mère du pétrole.

V.2 LA DIATOMITE [34],[36]

V.2.1 DEFINITION

La diatomite ou *kieselguhr* est une roche blanche, grise, verdâtre ou jaunâtres, légère (densité voisine de 1), à porosité très élevée, tendre (la seule roche siliceuse consolidée rayable à l'ongle), bien que rugueuse au toucher, formée essentiellement par l'accumulation de frustule de diatomées.

Lorsqu'elle est pure, la diatomite est composée presque entièrement de dioxyde de silicium (la silice), mais on la trouve souvent mélangée à de l'argile ou des matières

organiques. Après calcination (1000°C), granulométrie de l'ordre de 5 à 15 mm, elle possède une surface spécifique élevée.

Cette substance est très utilisée comme abrasif, matière filtrante, élément inerte des explosifs et matériau isolant pour les bouilloires et les conduites de vapeur. La diatomite est connue également sous le nom de « terre d'infusoire », de « farine fossile » et de tripoli.

V.2.2 QUELQUES CARACTERISTIQUES DE LA DIATOMITE

a) La densité absolue

La densité absolue de la diatomite varie entre 1.9 et 2.3, analogue d'ailleurs à celle de l'opale qui forme également une silice hydratée.

b) La densité apparente

La densité apparente constitue, dans beaucoup de cas, un facteur également important de la détermination de la qualité.

c) Le point de fusion

Le point de fusion des diatomites est généralement situé entre 1500 et 1600°C. Pour certaines qualités impures le point de fusion descend cependant à 1200 et 1300°C, tandis que le point de ramollissement est généralement voisin de 1100°C.

On admet qu'une diatomite de qualité moyenne n'offre aucune modification de forme, volume et aspect, jusqu'à la température de 871°C. Calcinée à la température de 6 à 700°C, la diatomite offre le maximum de porosité et son pouvoir absorbant des liquides et des gaz se trouve au point le plus développé.

Aux températures plus élevées, la diatomite se rétracte et la densité apparente augmente avec la température pour arriver à la densité absolue de 2.3 environ au point de fusion.

d) Indice de réfraction

L'indice de réfraction de la diatomite est variable, mais se trouve généralement compris entre 1.44 et 1.46.

e) Porosité et pouvoir absorbant

Une diatomite ayant un degré de porosité élevé ou un pouvoir absorbant important, est particulièrement intéressante comme isolant ou comme produit de filtration.

Dans la plupart des diatomites, les propriétés poreuses et d'absorption varient avec la densité apparente. La porosité d'une diatomite de bonne qualité varie entre 80 et 85%. Plus la densité apparente est réduite, plus le pouvoir absorbant sera grand.

f) Chaleur spécifique

La chaleur spécifique de la diatomite est en moyenne de 0.25 cal/°C.kg. Lorsque l'on élève la température de 1°C, un kilo de diatomite absorbe donc 0.25 calorie.

V.2.3 LES PRINCIPALES UTILISATIONS DE LA DIATOMITE

La diatomite se présente dans la nature sous la forme de roche fine, granuleuse ou feuilletée. Le tripoli fut le premier nom donné à cette matière. En effet, on extrayait, anciennement, en Tripolitaine, une roche calcaire que l'on utilisait comme produit à polir.

La diatomite est extraite du sol en carrières ou en galeries suivant l'importance de la découverte. Cette roche est ensuite séchée, calcinée, broyée et pour certains usages, traitée chimiquement pour la purifier.

On divise les emplois de la diatomite en quatre grandes classes :

- L'isolation;
- La filtration;
- Les mélanges au béton;
- Les usages divers.

V.2.3.1 La diatomite en filtration

La diatomite est certainement le meilleur agent de filtration connu. Son utilisation prend de jour en jour une importance plus grande.

Elle est un bon agent de filtration pour les raisons suivantes

- a) Son poids spécifique est tel qu'elle reste suffisamment longtemps en suspension dans le liquide, ce qui lui permet de rester uniformément réparti dans la masse à filtrer au moment du passage dans le filtre.
- b) Ses propriétés filtrantes sont très développées par suite même de sa porosité.
- c) Sa composition chimique la classe dans les produits inertes et elle n'a aucune influence sur les qualités physiques ou chimiques du produit à filtrer.

Comme agent de filtration, la diatomite est utilisée non seulement dans la clarification des liquides, mais également dans le but d'activer la filtration et de donner conséquemment une capacité de filtration plus grande à l'installation. Cependant, l'ennemi d'une bonne filtration est incontestablement l'argile, donc une diatomite chargée d'alumine doit être nettement rejetée.

C'est parmi les diatomées marines que l'on trouvera certainement les mélanges les mieux appropriés. Les diatomées lacustres sont pour la plupart de taille extrêmement faible. Elles contiennent généralement de l'argile en forte proportion.

Parmi les impuretés contenues dans les diatomites, il faut tenir compte non seulement de l'alumine, mais également du fer, des sels solubles et du sable. L'analyse microscopique indiquera avec certitude si la diatomite proposée convient à la filtration; cette analyse déterminera en effet le degré de pureté de la matière, ainsi que la forme des diatomées; elle fera connaître si ces diatomées sont fragmentées ou entières, mais cette analyse microscopique ne suffira point : un examen minutieux de la densité apparente de la diatomite indiquera le degré d'adsorption. La diatomite la plus légère sera donc le meilleur agent de filtration.

En utilisant la diatomite comme agent de filtration, on obtient une vitesse de filtration plus grande et, par conséquent, un rendement plus intéressant de l'installation, tout en utilisant une pression moindre.

a) Les diatomites traitées et activées

La filtration est devenue une question tellement importante dans les industries en général, que les producteurs américains d'abord et les allemands ensuite, ont étudié la possibilité de produire une qualité spéciale de diatomite qui, par son traitement et par son activation, c'est-à-dire par l'amélioration de toutes ses qualités physiques, donne à l'industrie le produit filtrant nécessaire et recherché depuis si longtemps.

Le traitement de la diatomite, qui doit être minutieusement choisi, consiste à faire disparaître les impuretés qu'elle contient, à augmenter la porosité et surtout à faire disparaître l'oxyde de fer nuisible à la plupart des filtrations.

Les principaux avantages de ce traitement sont constitués par une clarification très améliorée du produit à filtrer, une vitesse de filtration accélérée et un rendement accru de la surface filtrante.

Au point de vue physique, la formation moléculaire, la dimension des grains, ainsi que le pouvoir absorbant, la densité réelle et apparente, la porosité et la vitesse de décantation, ont une action directe sur le pouvoir filtrant.

b) La diatomite et les huiles minérales

La filtration des huiles minérales sur diatomite offre le grand avantage de débarrasser ces huiles de toutes les impuretés en suspension et d'obtenir une huile brillante.

La filtration se fait suivant la méthode normale, c'est à dire sur pellicule de diatomite, et tous les essais effectués au moyen de diatomite dans la filtration des huiles ont donné des résultats très satisfaisants, notamment dans:

- ◆ **Le déparaffinage**, où l'on obtient une accélération très grande de filtration et une qualité meilleure. Au déparaffinage, la diatomite enlève les paraffines amorphes après refroidissement à -7°C . Ces cires sont extrêmement difficiles à enlever sous le concours de diatomite, grâce à laquelle d'ailleurs on obtient un abaissement important du coût de l'opération.
- ◆ **Le traitement des huiles usagées**

Les huiles usagées peuvent être filtrées sur la diatomite suivant la méthode normale. Son emploi offre des avantages très importants en facilitant la filtration et en évitant un colmatage trop rapide du filtre, on éliminera ainsi toutes les matières en suspension, ainsi que l'eau qui sera absorbée par la diatomite. La quantité de diatomite nécessaire dans ce cas est de 5% environ du poids de l'huile.

Partie expérimentale

Chapitre I :

Analyse physico-
chimique de l'huile
moteur SAE 20W50

Les analyses physico-chimiques de l'huile neuve multigrade SAE 20W50 et de l'huile usagée de même catégorie permettent de déterminer le degré de contamination de cette dernière et éventuellement ses causes.

I.1 DEFINITION DES DIFFERENTES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES HUILES LUBRIFIANTES ET LES NORMES UTILISEES

◆ Masse volumique

La masse volumique est définie comme le quotient de la masse d'un corps par son volume, elle s'exprime en kg/m^3 . Pour les produits pétroliers, elle est généralement donnée à 15°C .

La densité

La densité d'une substance est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps de référence dans des conditions qui doivent être spécifiées pour les deux corps. En général, les corps de référence sont l'eau pour les liquides et l'air pour les gaz. La densité est donc un nombre sans dimension, qui permet de s'affranchir de l'influence de la variation de l'attraction de la pesanteur. Habituellement, la masse volumique est prise à 20°C pour le corps étudié et à 4°C pour l'eau. On désigne alors la densité par d_4^{20} .

◆ La viscosité

La viscosité est la résistance qu'oppose le fluide à tout glissement interne de ses molécules les unes sur les autres. C'est une caractéristique essentielle de tout lubrifiant.

On mesure le plus souvent la viscosité cinématique en chronométrant le temps d'écoulement de l'huile dans un tube capillaire, l'écoulement se faisant uniquement par gravité.

Dans le système CGS, l'unité est le stockes (cm^2/s) ou le centistokes (mm^2/s).

La viscosité cinématique V mesurée à l'aide d'un viscosimètre de type Ubbelohde est calculée d'après la formule suivante :

$$V = C - B/t$$

Avec C : Constante d'écoulement du viscosimètre ;

t : durée d'écoulement (en secondes) ;

B : Constante expérimentale.

La viscosité varie faiblement avec la pression mais l'incidence de la température est plus forte ; la viscosité diminue rapidement avec l'augmentation de la température ce qui entraîne

la rupture du film lubrifiant avec comme conséquence des phénomènes d'usure et de coulage du moteur (chemise et piston seront alors soudés).

♦ L'indice de viscosité

Il s'agit d'un paramètre qui est le résultat d'un calcul faisant intervenir la viscosité à 40°C et celle à 100°C. Il caractérise la capacité du lubrifiant à conserver constante sa viscosité dans une large gamme de température. Plus le nombre est élevé, moins la viscosité varie avec la température.

DEAN et DAVIS ont sélectionné deux gammes d'huiles étalons :

- l'une est H de type paraffinique ou de Pennsylvanie à laquelle ils ont assigné, par définition, $IV = 100$.

- l'autre est L de type asphaltique ou Gulf Coast qui, par convention a un : $IV = 0$.

La formule qui nous permet de calculer l'indice de viscosité est :

$$IV = L - U / D = [(L - U) / (L - H)] \cdot 100$$

Avec $D = L - H$ (L et D sont tabulées)

Où U est la viscosité de l'huile mesurée à 40°C.

Il est à noter que ce facteur est lié à la nature de l'huile. Il est élevé pour les hydrocarbures paraffiniques, moyen pour les naphthéniques et faible pour les aromatiques.

♦ Le point d'éclair

Il est défini par la température minimale à laquelle il faut porter l'huile pour que les vapeurs émises s'enflamment spontanément en présence d'une flamme dans des conditions normalisées. Contrairement à la courbe de distillation, le point d'éclair ne renseigne que sur les constituants les plus légers.

♦ Le point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation, dans des conditions normalisées.

Selon la norme ASTM D 97, l'huile, introduite dans un tube spécial, est refroidie à l'aide de bains maintenus à des températures proches de 0, -15 et -35 °C, voire inférieures si nécessaire. Le tube à essai est examiné visuellement à chaque abaissement de 3°C.

♦ Le point d'aniline :

C'est la température la plus basse à laquelle dans un mélange de volumes égaux d'échantillon et d'aniline, se manifeste une miscibilité des deux composants. Cette miscibilité est détectée par l'apparition d'un trouble net lorsqu'on chauffe lentement le mélange à une température donnée, cette dernière est le point d'aniline.

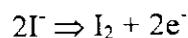
◆ Teneur en eau

Le dosage de l'eau dans les lubrifiants est effectué suivant plusieurs méthodes, soit par entraînement physique (entraînement azéotropique, centrifugation), soit par dosage chimique (méthode de Karl Fischer ou à l'hydrure de calcium).

La méthode Karl Fischer (ASTM D95) adaptée aux produits pétroliers, elle-même dérivée de la méthode générale de dosage de l'eau dans les produits chimiques est basée sur la réaction suivante :



L'appareillage que nous avons utilisé fonctionne avec génération in situ de l'Iode par oxydation électrochimique, suivant la réaction :



et l'on mesure la quantité de courant qu'il a fallu utiliser pour obtenir ce réactif. Cette quantité de courant est proportionnelle à la quantité d'eau dans l'échantillon (méthode coulométrique). Cette méthode est très sensible et permet de détecter des teneurs en eau de quelques ppm.

◆ Teneur en carbone conradson

Lorsqu'une huile est portée à température élevée en atmosphère confinée, les constituants légers se volatilisent alors que les constituants lourds se cokéfient en un résidu charbonneux, que l'on exprime en pourcentage de la masse d'huile. Ce résidu contient éventuellement les constituants métalliques dosés par la méthode des cendres.

Pour la détermination du résidu conradson, l'huile est placée dans un creuset en porcelaine, à l'abri de l'air, et chauffée pendant un temps déterminé. Les vapeurs sont enflammées, après quoi le creuset est porté au rouge cerise puis on le laisse refroidir.

◆ L'indice de réfraction

L'indice de réfraction est défini par le rapport des vitesses de transmission d'une radiation lumineuse dans le vide et dans un milieu transparent considéré. C'est un nombre sans dimension, caractéristique d'un milieu donné.

Dans un milieu différent du vide, la vitesse d'une radiation lumineuse dépend de sa longueur d'onde et de la température. Pour cette raison, les mesures d'indice de réfraction sont généralement faites pour la raie D du sodium à 20°C, l'indice de réfraction est alors noté n_D^{20} .

L'indice de réfraction varie de l'ordre de 1.35 à 1.60 pour les hydrocarbures ; celui des hydrocarbures aromatiques est supérieur à celui des naphténiques, lui-même supérieur à celui

des paraffiniques. Les lubrifiants ont un indice de réfraction qui est d'autant plus élevé que la masse moléculaire moyenne et la densité de l'huile sont élevées.

La mesure de l'indice de réfraction peut se faire avec différents appareillages ; le plus simple est le réfractomètre d'Abbe, qui est basé sur l'angle limite de réfraction.

♦ Acidité et basicité des huiles

L'indice d'acide est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser les acides contenus dans 1g d'huile.

L'indice de base est le nombre de milligrammes de potasse stoechiométriquement équivalent à la quantité d'acide nécessaire pour neutraliser les constituants basiques contenus dans 1g d'huile.

Le but de la détermination des indices d'acide et de base pour une huile neuve est de connaître ses propriétés initiales, surtout ses réserves d'alcalinité. Et pour une huile en service, de suivre son degré d'altération lié à l'augmentation de l'indice d'acide et à l'abaissement de l'indice de base.

♦ La couleur

Pour la couleur d'une huile, il faut distinguer la couleur par transparence de son reflet ; deux huiles peuvent avoir la même couleur par transparence mais des reflets différents.

La couleur par transparence correspond aux radiations lumineuses non absorbées et donc au spectre d'absorption. Quant au reflet, il correspond à la lumière qui diffuse ou au spectre d'émission.

♦ Teneurs en cendres

La norme ASTM D 482 propose une méthode de détermination des cendres sulfatées dans les huiles lubrifiantes contenant des additifs. Après refroidissement, les cendres sont traitées à l'acide sulfurique, puis portées à 775°C jusqu'à masse constante. Les cendres sont pesées à l'état de sulfates métalliques bien définis.

La limite inférieure de la détermination est 0.005% ou 50 ppm de cendres sulfatées.

Le choix de l'huile 20W50 est dû à sa grande utilisation en Algérie. Les normes utilisées pour la caractérisation des deux échantillons d'huiles sont relatives à des essais tirés de l'American Society Of Testing and Materials (ASTM 1986), et de l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

Tableau 1: Identification des différents essais normalisés

Analyses	Normes
Densité d_4^{20}	ASTM D1218
Viscosité à 40°C (cSt)	ASTM D445
Viscosité à 100°C (cSt)	ASTM D445
Indice de viscosité (IV)	(calcul)
Point d'éclair (°C)	NF M 0.7-0.11
Point de congélation (°C)	ASTM D97
Point d'aniline (°C)	ASTM D 611
Teneur en eau (%V)	ASTM D95
Résidu Conradson (%P)	NF T 60-116
Indice de réfraction (η_d^{20})	ASTM D9218
TAN (mg KOH/g)	ASTM D974
Couleur (%T)	ASTM D155
Teneur en cendres sulfatées (%P)	ASTM D 482

I.2 CARACTERISATION DE L'HUILE NEUVE SAE 20W50

I.2.1 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE NEUVE

Il est nécessaire de procéder à une analyse physico-chimique d'une huile neuve afin de déterminer le degré de contamination et l'état de pureté de cette huile.

Pour cela, nous avons déterminé les différentes caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve par le biais d'essais normalisés. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Analyse physico-chimique de l'huile neuve

Caractéristique	HN 20W50
Densité d_4^{20}	0.8770
Viscosité à 40°C (cSt)	147
Viscosité à 100°C (cSt)	46
Indice de viscosité (IV)	143
Indice de réfraction (η_d^{20})	1.4845
Couleur (%T)	95
Point d'aniline (°C)	118
Point d'éclair (°C)	221.9
Teneur en eau (%V)	190.5
Point de congélation (°C)	-19
T.A.N (mg KOH / g)	1.45
Cendres sulfatées (%)	0.6121
Résidu conradson (%)	1.16

I.2.2 COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE NEUVE

Comme il n'est pas possible de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière, on se contente de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures. Les méthodes développées sont :

♦ Méthode n.d.m de Van Nest et Van Westen (1954) [30]

Cette méthode empirique a été proposée en 1954. Pour déterminer la composition d'un groupe structural d'un produit pétrolier, il est nécessaire de connaître son indice de réfraction, sa densité et sa masse moléculaire et éventuellement le pourcentage en soufre. La méthode nécessite les calculs suivants :

Pour les fractions liquides (η et d sont mesurés à 20°C)

$$V = 2.51 (\eta - 1.4750) - (d - 0.8510)$$

$$W = (d - 0.8510) - 1.11 (\eta - 1.4750)$$

$$\text{si } V > 0 : \%C_A = 430V + 3660 / M$$

$$\text{et } R_A = 0.44 + 0.0055 MV$$

$$\text{si } V < 0 : \%C_A = 670 V + 3660 / M$$

$$\text{et } R_A = 0.44 + 0.080 MV$$

$$\text{si } W > 0 : \%C_R = 820 W - 3S + 10000 / M$$

$$\text{et } R_T = 1.33 + 0.145 M (W - 0.005S)$$

$$\text{si } W < 0 : \%C_R = 1440 W - 3S + 10600 / M$$

$$\text{et } R_T = 1.33 + 0.180 M (W - 0.005S)$$

Ces valeurs permettent d'aboutir à la connaissance de :

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

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

$$R_N = R_T - R_A$$

Avec : $\%C_P$, $\%C_N$, $\%C_A$: Les pourcentages de carbones paraffiniques, naphthéniques et aromatiques ;

R_T , R_N , R_A : Les nombres de cycles totaux, paraffiniques, naphthéniques et aromatiques ;

S : la teneur en soufre exprimée en % massique.

La masse molaire peut être calculée par la corrélation de Robert :

$$MM = 1750.45\eta + 792.93 d + 4.553 Pa - 3287$$

Après calcul, on trouve :

$$\%C_A = 8.32\%$$

$$\%C_N = 25.72\%$$

$$\%C_P = 66.03\%$$

♦ La méthode n.d.Pa de Robert

Cette méthode est basée sur la mesure de l'indice de réfraction à 20°C n_{20} , de la densité à la même température d_{20} et du point d'aniline P.A en °C. Le calcul de la composition se fait en utilisant les formules suivantes :

$$\%C_A = 1039.4 \eta - 470.4 d - 0.315 Pa - 1094.3$$

$$\%C_N = -1573.3 \eta + 840.15 d - 0.4619 Pa + 1662.2$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$$

L'application de ces formules à notre échantillon d'huile donne les résultats ci-dessous :

$$\%C_A = 0.30\%$$

$$\%C_N = 7.54\%$$

$$\%C_P = 92.15\%$$

Conclusion

Les résultats obtenus par l'application des deux corrélations révèlent une prépondérance du carbone sous forme paraffinique, ce qui nous amène à conclure que l'huile neuve a une tendance paraffinique.

Par ailleurs, la tendance paraffinique de notre huile justifie l'utilisation parmi les solvants disponibles de l'heptane. Nous avons alors dilué notre huile dans l'heptane lors de la mesure du pourcentage de transmission.

I.2.3 ANALYSE DES METAUX EN TRACES DANS L'HUILE NEUVE

La spectrométrie d'émission nous a permis de déterminer les teneurs en métaux contenus dans l'huile neuve. L'appareil utilisé est de type Perkin Elmer Modèle 1100 B.

Le mode opératoire effectué est le suivant :

Spectrométrie d'émission :

La torche à plasma est utilisée par tous les laboratoires pétroliers pour le dosage simultané de presque tous les éléments (métaux et métalloïdes sauf les gaz). Les limites de détection sont très basses. Les méthodes relatives à cette technique, ASTM D 4951 et D 5185, sont respectivement applicables aux huiles neuves et usagées, à la réserve près que certains additifs de viscosité peuvent altérer les résultats.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3, les unités sont exprimées en ppm.

Tableau 3 : Teneurs en métaux contenus dans l'huile neuve

Métaux	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Ni	Cr	Pb	Zn	Al
HN 20W50	3.683	1.228	1203.7	5.647	1.621	0.909	0.245	1.196	0.196	0.326	729.3	0.982

Les métaux présents dans l'huile neuve proviennent des additifs organométalliques. En effet on constate la présence de zinc, magnésium, calcium, phosphore et cuivre. Ces éléments peuvent entrer donc dans la composition des additifs anti-détergents, le zinc apparaît dans les additifs antioxydants et le phosphore dans les dopes antioxydants et anti-usure.

La présence dans l'huile neuve de plomb, de fer, de chrome et d'aluminium est anormale. On pourrait éventuellement expliquer cette anomalie :

- par l'étalonnage de l'appareil de détection de ces éléments,
- par les appareils ayant servi à la production de cette huile et par la nature des fûts de stockage de cette huile (phénomène de dissolution)

I.2.4 VARIATION DE LA VISCOSITE DE L'HUILE NEUVE AVEC LA TEMPERATURE

Comme pour les liquides en général, la viscosité des huiles minérales diminue lorsque la température augmente. Ceci est dû au fait que la dilatation des liquides éloigne les molécules les unes des autres, diminuant ainsi le frottement interne et les échanges de quantités de mouvement.

On constate, d'autre part, que la nature chimique des molécules influence la viscosité. C'est ainsi que les huiles naphthéniques ont une viscosité qui varie davantage avec la température que les huiles paraffiniques.

En effet le lubrifiant subit, en cours de fonctionnement du moteur, des écarts élevés de température. Il est donc impératif de connaître l'évolution de la viscosité avec l'élévation de température de 20°C à 250°C, domaine dont lequel le moteur est appelé à travailler (les essais, effectués à des températures allant au delà de 100°C, ont confirmé la continuité de la courbe obtenue [31]).

Une telle étude nous permet de voir si notre huile peut assurer correctement les tâches qui lui sont assignées pendant le fonctionnement du moteur. Les résultats sont représentés par le tableau4.

Tableau 4 : Variation de la viscosité avec la température pour l'huile neuve

T(°C)	20	40	60	80	100
V(cSt)	285	147	77	62	46

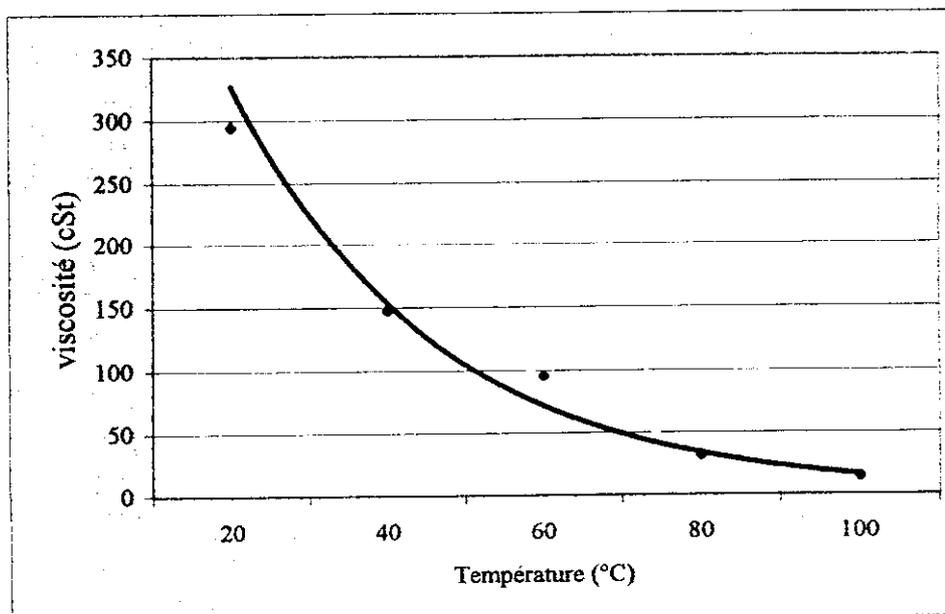


Figure 1 : Courbe de variation de la viscosité avec la température pour l'huile neuve

L'allure de la courbe : $v = f(T)$ (figure 1), est la même que celle des liquides en général ; en utilisant le logiciel « excel », la variation de la viscosité peut être représentée par l'équation suivante :

$$v (\text{Cst}) = 698 \exp. (-0.7583 T)$$

Où : $R^2=0.9815$

R^2 : coefficient de régression linéaire.

Il est nécessaire de ne pas descendre en dessous d'une certaine valeur, sous peine d'obtenir une rupture du film lubrifiant. La viscosité à 100°C est appréciée en fonction des limites SAE 50, la viscosité doit être supérieure à 16.3 Cst (ce qui est vérifié pour notre cas).

SAE 30 9.3-12.5	SAE 40 12.5-16.3	SAE 50 > 16.3
---------------------------	----------------------------	-------------------------

I.3 CARACTERISATION DE L'HUILE USAGEE

I.3.1 CARACTERISTIQUES DU MOTEUR

a. Nature du moteur

Le véhicule utilisé est une HONDA mise en service en 1999. Le moteur à essence, refroidi par eau, 4 temps, 4 cylindres en ligne (annexe 1). Il comprend quatre cylindres à arbres à cames. Les caractéristiques techniques données par le constructeur sont :

- alésage : 75 mm,
- cylindrée : 1396 cm³,
- course: 79 mm,
- puissance fiscale : 7 CV,
- carburateur à réglage électronique.

b. Régime de marche du moteur

Vitesse moyenne de fonctionnement : 80Km/h

Type de trajet : urbain et autoroute.

Kilométrage moyen par jour : 150 Km

I.3.2 PRISE D'ÉCHANTILLON DE L'HUILE USAGEE

Nous avons veillé à ce que le matériel de prélèvement et de transfert soit absolument propre, étanche, sec et exempt de toute trace de solvants de nettoyage. Les prélèvements

d'échantillons sur les lubrifiants neufs font l'objet de la norme ASTM, tandis que les prélèvements des lubrifiants en cours de service ne font l'objet d'aucune norme.

Le lieu de prélèvement variera selon ce que l'on veut rechercher. Dans notre cas, le prélèvement se fera à la base du carter. Avant de le remplir par une huile neuve SAE 20W50, nous avons procédé au rinçage du moteur avec deux litres d'huile neuve 20W50 pendant 10 minutes, et ce afin d'éliminer toute trace d'huile usagée résiduelle de la vidange précédente. En même temps, nous avons changé le filtre à huile.

Le prélèvement a été effectué après 1000Km dans les conditions citées précédemment.

I.3.3 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'HUILE USAGÉE

La détermination des caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée a été faite conformément aux normes ASTM et AFNOR. De l'ensemble des déterminations effectuées, un tableau récapitulatif (tableau5) résume l'évolution des caractéristiques physico-chimiques de l'huile usagée par rapport aux caractéristiques de l'huile neuve.

Tableau 5 : Analyse physico-chimique de l'huile neuve et de l'huile usagée

Caractéristiques	HN 20W50	HU 20W50
Densité d_4^{20}	0.8770	0.8860
Viscosité (à 40°C)	147	146
Viscosité (à 100°C)	46	44
Indice de viscosité	143	119
Indice de réfraction (η_d^{20})	1.4845	1.4879
Couleur (%T)	95	56
Point d'aniline (°C)	118	97
Point d'éclair (°C)	221.9	162.0
Teneur en eau (%V)	190.5	986.78
Point de congélation (°C)	-17	-19
T.A.N (mg KOH / g)	1.45	4.035
Cendres sulfatées (%P)	0.6121	0.9781
Résidu conradson (%P)	1.16	1.32

Commentaires

La comparaison des propriétés principales des deux échantillons d'huile nous amène aux constatations suivantes :

D'une manière générale, la totalité des caractéristiques a subi une altération. Cette dernière est probablement due aux raisons suivantes :

La densité

La densité de l'huile usagée est légèrement supérieure à celle de l'huile neuve, ceci s'expliquerait par :

- la présence de polluants tels que l'eau et les résines,
- la condensation du carburant durant le fonctionnement du moteur,
- la présence de particules d'usure provenant des différents frottements entre les pièces du moteur (voir tableau 6).

La viscosité

L'abaissement de la viscosité de l'huile usagée par rapport à celle de l'huile neuve peut s'expliquer par :

- une dilution par le carburant (essence, gazoil) qui diminue la résistance du film lubrifiant.
- par une dégradation des additifs d'IV utilisés à teneurs élevées.

Comme principales causes de dilution, nous pouvons citer ; la defectuosité du système d'injection d'alimentation, un mauvais réglage des soupapes, la defectuosité à l'admission d'air ou une compression insuffisante et une combustion incomplète due à une température de travail trop faible.

L'indice de viscosité

L'indice de viscosité d'une huile peut permettre d'apprécier la stabilité des additifs polymères qu'elle contient éventuellement. Plus cet indice est élevé, moins la viscosité varie avec la température.

Nous constatons une baisse de l'indice de viscosité qui est probablement due à la dégradation des polymères par cisaillement mécanique ou par coupure thermique ou thermo-oxydante.

Le point d'aniline

La diminution du point d'aniline est vraisemblablement due à une aromatisation secondaire des paraffines et des naphènes sous haute température, ainsi qu'à une possible désalkylation des molécules aromatiques lourdes.

Le point d'écoulement

La diminution de cette température peut trouver son explication dans le fait que notre huile a subi des conditions intenses de température et de forces mécaniques qui ont donné lieu à une dégradation des additifs améliorant le point de congélation.

Le point d'éclair

L'abaissement du point d'éclair confirme la présence d'un constituant volatil (carburant). En effet, pour une dilution de 1% le point d'éclair de l'huile s'abaisse d'une température de 5 à 7% .

La détermination de cette température est très importante car elle permet de mesurer le risque d'auto-inflammation dans le carter.

Le carbone conradson

On note une augmentation du carbone conradson, ceci peut être dû :

- aux résidus de cracking catalytique des molécules à longues chaînes hydrocarbonées ;
- a la dégradation des additifs détergents-dispersants, dont le rôle est d'éviter l'agglomération des fines particules solides et de les maintenir en suspension,
- a la présence de produits d'oxydation essentiellement les asphaltènes et les résines,
- a la présence d'autres polluants tels que les poussières atmosphériques.

L'indice de réfraction

La détermination de l'indice de réfraction a permis et ce, par application de la méthode n.d.Pa, de suivre l'évolution de la tendance chimique de l'huile usagée. L'augmentation de cet indice dans l'échantillon d'huile usagée s'explique par la présence d'hydrocarbures aromatiques, mais explique aussi l'influence de l'augmentation de la densité et de la masse moléculaire.

La teneur en eau

La présence d'eau dans l'huile lubrifiante peut former des émulsions, accélérer l'usure, provoquer le colmatage des filtres. Elle favorise l'hydrolyse de certains additifs anti-usure (dithiophosphates) et des esters, d'où une augmentation de l'indice d'acide et de corrosion.

En effet, la teneur en eau de l'huile usée augmente à cause d'une mauvaise étanchéité du circuit de refroidissement, de la condensation dans le carter de certains véhicules.

La couleur

La couleur de l'huile neuve dépend de son degré de raffinage, de sa teneur en composés aromatiques et/ou azotés et des additifs qui y sont incorporés. La réaction de certains composés aromatiques de l'huile à l'oxydation et à la nitro-oxydation ainsi que la pollution donnent des produits très colorés conduisant à un faible pourcentage de transmission pour l'huile usagée. Après dilution de cette huile dans un certain volume d'heptane, ce pourcentage devient assez faible comparativement à l'huile neuve.

L'indice d'acide

Rappelons qu'une huile formulée neuve possède en général un indice d'acide initial apporté par certains additifs incorporés et en particulier pour les dithiophosphates métalliques. L'oxydation de cette même huile sous l'effet conjugué du brassage avec l'air environnant et de la température, aboutit, entre autres, à la formation d'acides organiques.

L'acidité peut également provenir soit de l'hydrolyse des esters éventuellement présents qui, dans certaines conditions, peuvent réagir avec l'eau en donnant les acides et alcools de départ, soit des acides organiques ou minéraux provenant de la combustion, dans le cas de la lubrification des moteurs à combustion interne. L'augmentation de l'acidité d'un lubrifiant peut initier une usure corrosive.

La teneur en cendres sulfatées

En service, le lubrifiant va rencontrer un certain nombre de gaz plus ou moins agressifs issus de la combustion.

En effet, le soufre apporté par le combustible réagit avec l'oxygène de l'air au moment de la combustion pour former des gaz sulfureux. Bien que la plupart de ces gaz partent à l'échappement, une partie de ceux-ci vient au contact avec la vapeur d'eau, formée aussi au moment de la combustion pour former ainsi des produits sulfureux.

I.3.4 COMPOSITION DE L'HUILE USAGÉE

De la même manière que pour l'huile neuve, nous utilisons la méthode n.d.Pa et nous trouvons :

$$\%C_A = 1.36\%$$

$$\%C_N = 25.73\%$$

$$\%C_P = 72.90\%$$

Nous remarquons après ce calcul, que notre huile usagée qui avait une tendance paraffinique très prononcée à l'état neuf, a diminué en pourcentage, mais en gardant toujours la même tendance. Cette diminution peut être expliquée par le cracking des longues chaînes hydrocarbonées sous l'effet de l'augmentation de la température.

I.3.5 ANALYSE DES MÉTAUX EN TRACES DANS L'HUILE USAGÉE

L'un des rôles les plus importants de l'huile lubrifiante est l'élimination des particules minérales produites par usure de deux parties métalliques en frottement. Une accumulation anormale de ces éléments métalliques en frottement dans l'huile, peut nuire au bon fonctionnement du moteur. En effet, lors du fonctionnement normal, certaines pièces du moteur s'usent lentement. On trouve donc dans le lubrifiant des traces infimes des différents métaux entrant dans la composition des différentes pièces du moteur : Al, Cr, Cu, Fe, ... etc

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 6 :

Tableau 6 : Analyse des métaux pour l'huile usagée

Métaux	Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Mn	Ni	Cr	Pb	Zn	Al
HN 20W50	3.683	1.228	1203.2	5.647	1.621	0.909	0.245	1.196	0.196	0.326	729.3	0.982
HU 20W50	15.79	0.752	6.016	977.6	5.815	54.39	0.276	0.526	0.273	2604.3	839.7	2.281

En plus des éléments métalliques provenant des additifs présents en teneurs relativement importantes, l'huile usagée contient des métaux lourds qui sont le plomb, le fer, le cuivre, l'aluminium et le chrome. La dilution de l'huile par le carburant explique bien les traces de plomb dans l'échantillon d'huile usagée. La présence du fer peut être due à l'usure des pièces du moteur. Le chrome, l'aluminium et le cuivre constituent les alliages qui entrent dans la composition des différents organes du moteur. Tout comme pour le fer, leur présence confirme une usure du moteur.

I.3.6 VARIATION DE LA VISCOSITE D'UNE HUILE USAGEE AVEC LA TEMPERATURE

Cette analyse nous permettra de connaître le comportement de cette huile dans le moteur et voir si elle peut encore assurer les fonctions qui lui sont assignées.

Tableau 7 : Variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température

T(°C)	20	40	60	80	100
Viscosité de l'HN (cSt)	285	147	77	62	46
Viscosité de l'HU (cSt)	200	146	68	53	44

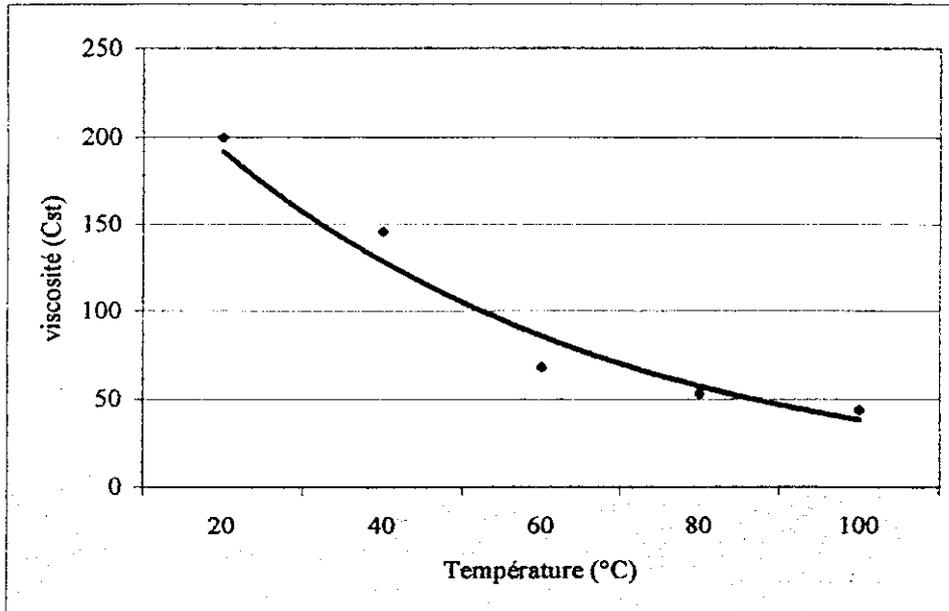


Figure 2 : Courbe de variation de la viscosité de l'huile usagée avec la température

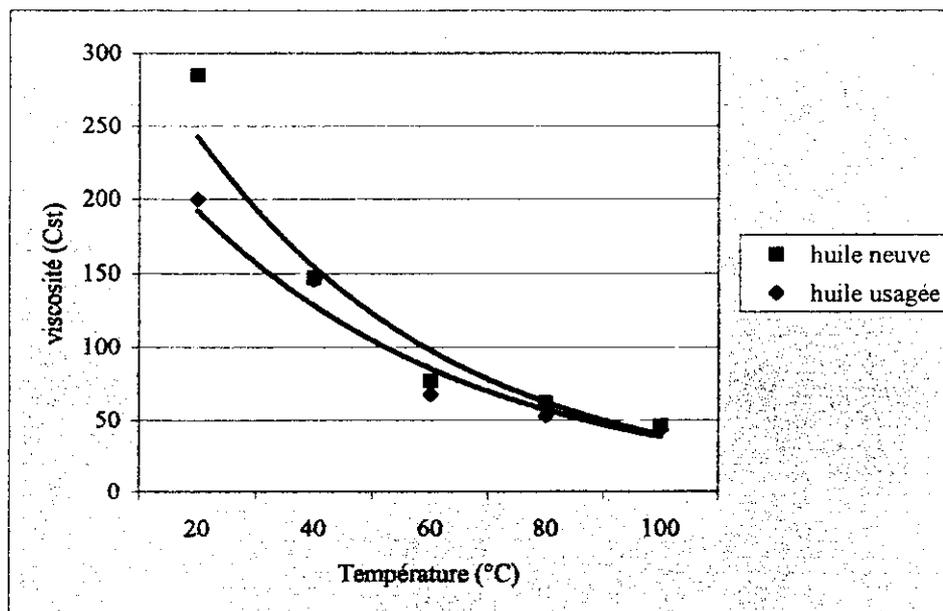


Figure 3 : Comparaison de la variation de la viscosité avec la température pour l'huile usagée et l'huile neuve

La courbe qui représente la viscosité de l'huile usagée en fonction de la température (figure2) est de même type que celle de l'huile neuve. Elle peut être représentée par l'équation suivante :

$$\nu \text{ (Cst)} = 288.2 \exp.(-0.4042 T)$$

$$\text{ou : } R^2 = 0.9437$$

En superposant nos deux courbes (figure3), nous constatons que celle de l'huile usagée se trouve en dessous de celle de l'huile neuve ; cela veut dire que la viscosité de l'huile usagée varie plus rapidement que celle de l'huile neuve. Cette différence de viscosité peut être due à la détérioration des additifs améliorant l'indice de viscosité, ce qui expliquerait le changement de la couleur de l'huile à la fin de l'étude de la variation de la viscosité avec la température, et ce, par rapport, à la couleur de l'huile initiale, ainsi que l'odeur de brûlé dégagée par notre huile.

La diatomite ou *kieselguhr* est une roche blanche, grise, verdâtre ou jaunâtre, légère (densité voisine de 1), à porosité très élevée, tendre (la seule roche siliceuse consolidée rayable à l'ongle), bien que rugueuse au toucher, formée essentiellement par l'accumulation de frustule de diatomées.

Lorsqu'elle est pure, la diatomite est composée presque entièrement de dioxyde de silicium (la silice), mais on la trouve souvent mélangée à de l'argile ou des matières organiques. Après calcination (1000°C) sous une granulométrie de l'ordre de 5 à 15 mm, elle possède une surface spécifique élevée.

L'examen des pores sous microscope électronique à balayage montre que chaque pore présente à son tour une structure fine dénommée structure secondaire, elle-même perforée de petites cavités appelées structure tertiaire. En raison des différents niveaux de structure de pores de la paroi de cellule, la surface spécifique de la diatomite se situe autour de 20 m²/g.

II.1 LOCALISATION DE L'ÉCHANTILLON DE KIESELGHUR

Le bassin de Chélif, composé de formations datées du Miocène, Pliocène et Quaternaire susceptibles de contenir des gisements de kieselguhr. Ces gisements se situent principalement dans le Nord-Ouest et dans la région de Sig et de Mostaganem.

La structure géologique du gisement de sig (d'où provient notre échantillon) est constituée par des sédiments marins du Miocène supérieur et par des formations quaternaires. Les dépôts marins du Miocène supérieur, sur ce gisement, sont représentés par une assise de kieselguhr, qui se divise en quatre niveaux. Les réserves exploitables de ce gisement ont été estimées en 1979, à environ 6 600 000 tonnes.

II.2 CARACTERISATION DE L'ÉCHANTILLON DE KIESELGUHR ETUDIÉ

Les kieselguhrs sont des mélanges de constituants minéraux et organiques. La matrice de kieselguhr est composée de quantités variables de silice hydratée provenant des carapaces des algues essentiellement siliceuses, d'oxydes de fer, d'alumine, d'eau et de matières organiques.

Leur caractérisation passera donc par l'étude de ces constituants par diverses techniques analytiques, à savoir la diffraction R-X, l'analyse par spectroscopie d'émission inductive et d'absorption atomique... etc.

II.2.1 PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Notre échantillon de kieselguhr à l'état brut a subi un séchage sous une température variant de 105 à 110°C pendant une durée de six heures.

Afin de réduire la taille de la roche, le kieselguhr a été concassé puis broyé, le broyage est une opération de fragmentation mécanique par choc ou par pression d'une masse solide. L'opération a été effectuée dans un broyeur propre utilisant des boules non métalliques.

A l'issue de ce broyage, nous avons procédé au tamisage: cette opération permet la séparation des particules selon leur grosseur. L'opération consiste à placer l'échantillon de diatomite sur des tamis comportant des ouvertures de différentes tailles. Les particules dont les dimensions sont inférieures aux dimensions des ouvertures traversent le tamis lorsqu'il est mis en vibration, alors que les particules plus grosses sont retenues.

II.2.2 ANALYSE PAR DIFFRACTION R-X :

En vue d'évaluer qualitativement les minéraux contenus dans notre échantillon, une analyse sur du kieselguhr brut a été effectuée au laboratoire RayonsX-CRD/ Sonatrach à l'aide d'un diffractomètre automatique Philips PW 1710, à radiation (1.5418 Å) Cu- α .

L'échantillon prélevé a été finement pulvérisé jusqu'à obtention d'une granulométrie inférieure à 125 μ m.

Résultats et discussion :

Les résultats d'analyse par diffraction R-X, résumés dans le tableau 8, nous ont permis d'identifier les principaux minéraux de constitution de notre échantillon. Aussi, l'estimation de ces résultats d'analyse est établie par rapport à des étalons binaires de quartz, de calcite et de dolomite. Enfin, l'identification des phases minérales de notre échantillon de diatomite a été effectuée à l'aide des tables usuelles de diffraction R-X ([32],[33]).

Tableau 8 : Principaux minéraux de constitution dans l'échantillon de kieselguhr brut

Echantillon	Minéraux non argileux								Minéraux argileux
Kieselguhr	Quartz (%)	Calcite (%)	Dolomite (%)	Feldspaths (%)	Gypse (%)	Hématite (%)	Cristobalite (%)	Phase amorphe	Illite (%)
	7	6	1	traces	-	-	-	Importante	traces

II.2.3 ANALYSE CHIMIQUE

Avant d'effectuer cette analyse nous avons déterminé au préalable les pertes au feu subies par l'échantillon à 1000 °C durant 3 heures en utilisant des creusets en platine.

Afin d'évaluer quantitativement les principaux éléments des minéraux constitutifs, l'analyse de notre minerai a été effectuée au laboratoire géochimie minérale-CRD/ Sonatrach par spectrométrie d'émission inductive et d'absorption atomique. L'appareillage d'émission inductive utilisé est muni d'un système monochromatique, d'un spectromètre optique mobile et d'un réseau holographique.

Les résultats d'analyse obtenus, exprimés en % de chaque élément, dans sa forme oxydée la plus stable sont reportés dans le tableau 9. La teneur de la forme oxydée est le produit des teneurs mesurées par le coefficient d'oxydation de chacun des éléments pris sous sa forme la plus stable. Ce coefficient d'oxydation C_0 est calculé selon la relation suivante :

$$C_0 = \frac{\text{masse molaire de la forme oxydée la plus stable}}{\text{masse atomique de l'élément}}$$

Résultats et discussion :

Les valeurs du tableau 9 semblent confirmer les résultats obtenus par diffraction R-X. Ainsi, nous notons la prépondérance du silicium dans l'échantillon analysé. Quant au calcium, aluminium, magnésium, ils se rencontrent dans cet ordre décroissant de composition.

Tableau 9 : Analyse quantitative des principaux éléments des minéraux constitutifs de l'échantillon de kieselguhr étudié

Composes	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)	PAF (%)	Total (%)
Kieselguhr	78.65	4.86	1.46	0.34	4.88	1.05	0.77	0.91	6.94	99.86

II.3 ACTIVATION DE LA DIATOMITE

II.3.1 ACTIVATION THERMIQUE

La diatomite subit tout d'abord une déshydratation sous étuve à une température comprise entre 105 et 110 °C, pour être ensuite broyée dans un mortier puis tamisée. Suite à cette opération, l'échantillon est chauffé pendant six heures à une température constante de 220°C.

II.3.2 ACTIVATION CHIMIQUE [34]

Le schéma représenté par la figure 4 décrit le montage avec lequel nous avons réalisé l'activation chimique du kieselguhr. Ce dernier est préalablement séché et broyé puis introduit dans un ballon de 1000ml avec de l'acide chlorhydrique à 10%. Le mélange est porté à une température de 98°C pendant 3 heures au moyen d'un bain d'huile.

Une fois ce temps écoulé, le produit obtenu est filtré, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acide (pH = 7), ceci est vérifié par utilisation d'un papier pH. Le gâteau obtenu est en suite déshydraté sous étuve, pour subir encore pendant 3 heures un deuxième passage à l'acide chlorhydrique à 20%.

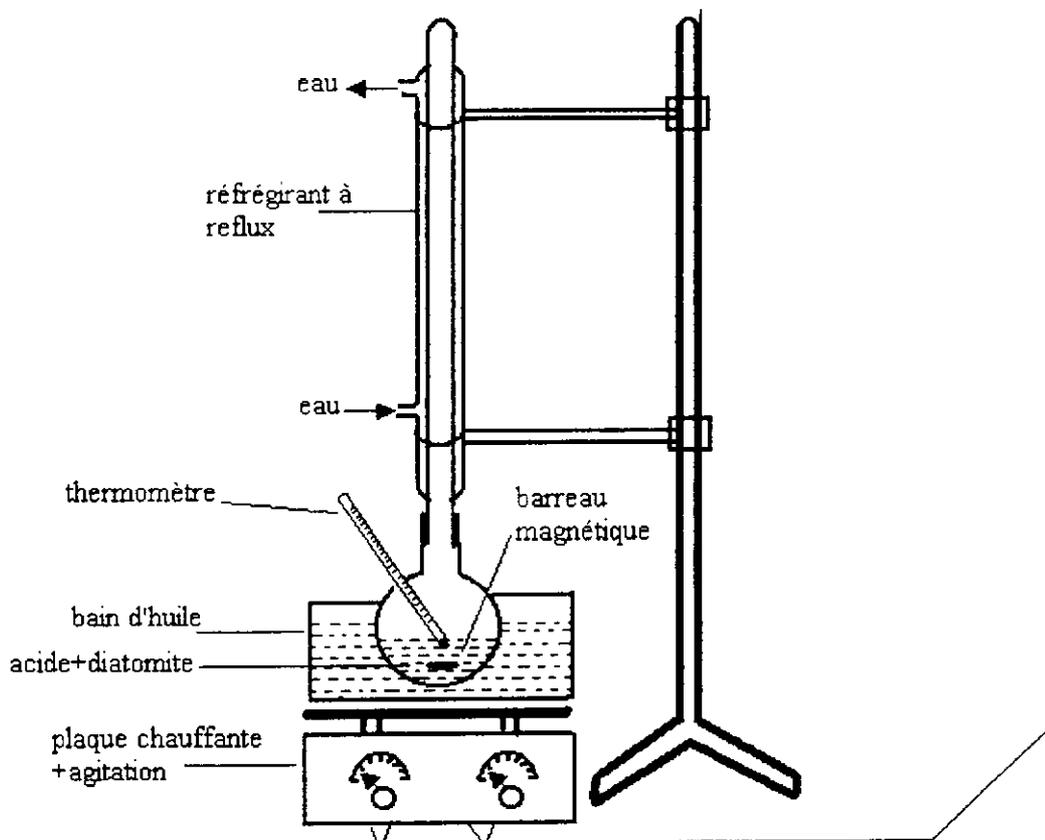


Figure 4 : Schéma représentant l'appareillage pour l'activation chimique de la diatomite

Chapitre III :

Régénération par
percolation à travers
un lit fixe de
diatomite

Très soucieux de la préservation de notre environnement, nous nous sommes penchés sur la mise au point d'une technique de régénération peu ou non polluante pouvant remplacer le traitement acide- terre, à savoir la percolation à travers un lit fixe de diatomite.

III.1 DESCRIPTION DE L'ÉQUIPEMENT

Dans le traitement des huiles usagées par percolation, la diatomite est déposée à l'état de granulé en lit fixe dans des colonnes analytiques. L'huile à traiter traverse le lit épais d'adsorbant sous l'effet de la gravitation pour donner une huile percolée débarrassée, plus ou moins des impuretés qu'elle contenait.

La figure 5 représente l'appareillage avec lequel nous avons réalisé le test de percolation de l'huile usée SAE 20W50. Il comprend une colonne en verre munie à son extrémité inférieure d'une grille métallique et d'une couche de coton afin de retenir le lit d'adsorbant qui est soigneusement tassé par couches successives. Pour des raisons de commodité le lit est surmonté d'une hauteur d'huile de 10cm.

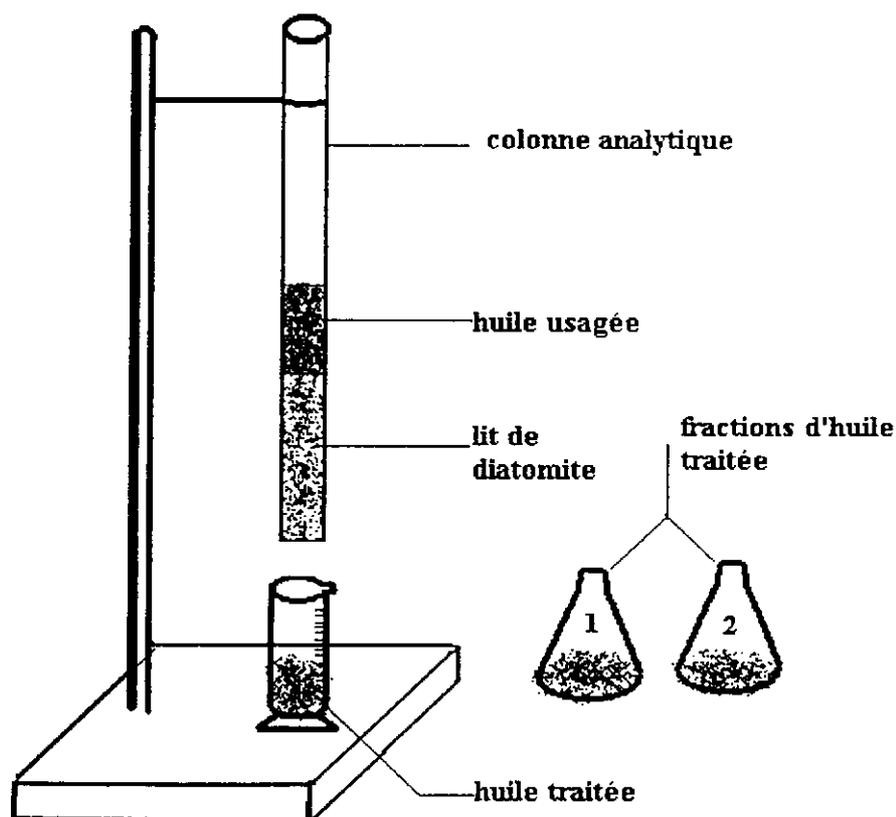


Figure 5 : Appareillage utilisé pour le test de percolation

III.2 DESHYDRATATION ET DEESSENCIEMENT DE L'HUILE USAGEE

L'huile, avant son utilisation dans les essais de régénération subit par flash à $T = 150^{\circ}\text{C}$, pendant un temps de 10 min une déshydratation et un déessencement afin d'éliminer toute trace d'eau et d'hydrocarbures légers.

L'appareillage utilisé est constitué d'une colonne à vigreux reliée à la base par un ballon de 1000ml contenant l'huile à traiter et à son extrémité supérieure un réfrigérant pour la condensation des vapeurs dégagées.

III.3 INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DE LA DIATOMITE SUR LA VITESSE DE CIRCULATION DE L'HUILE

Pour le choix d'une granulométrie adéquate donnant une meilleure percolation, nous avons effectué le test de percolation sur des colonnes de diamètres identiques (1.4 cm) en utilisant du kieselguhr brut à différentes classes de granulométrie déposé en un lit de hauteur de 10 cm.

Tableau 10: Masses de kieselguhr utilisées pour chaque classe de granulométrie

Essai	1	2	3	4
Classe (μm)	100-125	125-500	500-1000	1000-1250
m_1 (g)	4.7	4.1	3.9	3.4

◆ Résultats et interprétation

Au cours du déplacement de l'huile à percoler dans le lit adsorbant, nous avons pris pour chaque colonne, l'avancement de l'huile dans le lit à différents instants, ce qui nous a permis de tracer les courbes représentant la variation des vitesses instantanées avec le temps (figure 6).

Les vitesses moyennes de circulation de l'huile usagée dans le lit sont calculées, par la suite, à partir de la formule suivante :

$$V_{moy} = \frac{\int_0^t V_t dt}{\int_0^t dt}$$

Tel que : V_{moy} : vitesse moyenne de circulation de l'huile dans le lit (cm/mn)

V_t : vitesse instantanée (cm/mn)

t : temps de circulation de l'huile

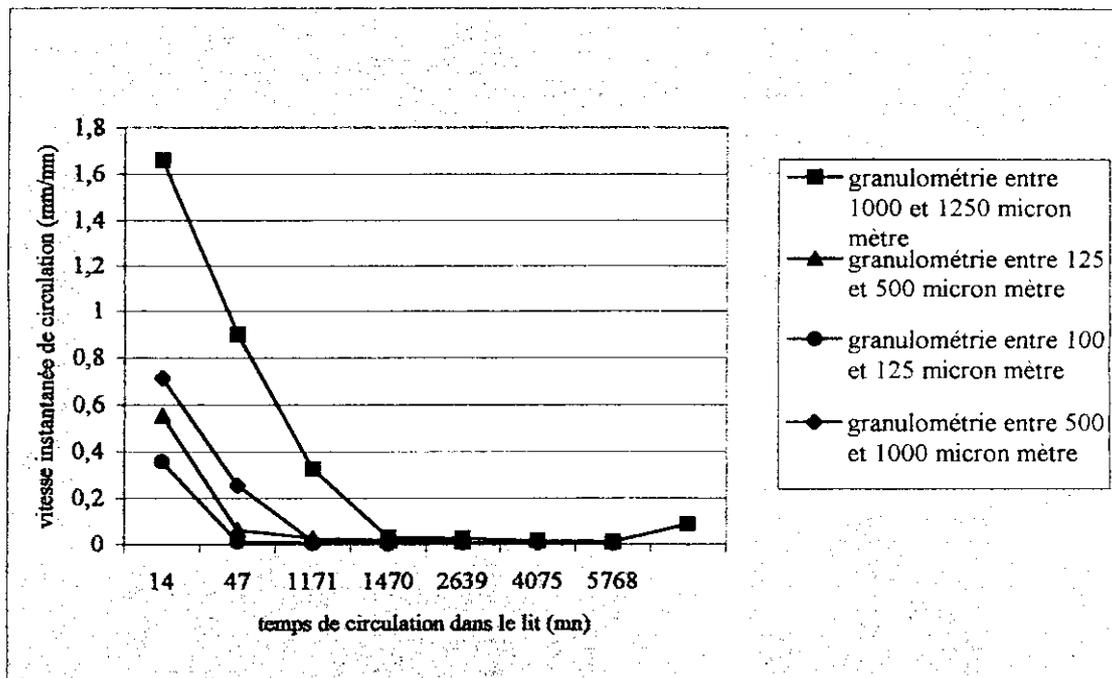


Figure 6 : variation de la vitesse instantanée de circulation avec le temps

Tableau 11: Vitesses moyennes de percolation pour chaque classe de granulométrie

Essai	1	2	3	4
Classe (μm)	100-125	125-500	500-1000	1000-1250
Vitesse moyenne (mm /mn)	0.0952	0.1459	0.2299	0.3725
Vitesse moyenne (mm /mn.g)	0.0203	0.0356	0.0589	0.1095

Il n'y a pas eu de récupération d'effluent d'huile pour ces essais. Cela est dû au phénomène de colmatage constaté au niveau de certaines zones du lit adsorbant, ce qui entraîne le ralentissement de l'huile dans le lit, et le blocage par la suite. Nous remarquons, après comparaison des vitesses moyennes par unité de gramme pour chacune des colonnes que la vitesse à travers le kieselguhr ayant une granulométrie variant de 1000 à 1250 μm est la plus importante, ce qui nous a amené à choisir celle-ci pour la suite de nos expériences.

III.4 ESSAI DE PERCOLATION AVEC KIESELGUHR MELANGE A DES BILLES DE VERRES

Pour éviter le phénomène de colmatage observé précédemment, nous avons mélangé le kieselguhr préalablement séché, broyé et tamisé sous une granulométrie de 1 à 1.25 mm, à des billes de verre de 1mm de diamètre.

A cet effet, nous avons effectué deux expériences dans des colonnes analytiques de diamètre 1.4 cm sous une température d'expérience de 20°C. Le Premier lit de 10 cm est composé de 2 cm de billes et 1cm de diatomite déposés alternativement (essai 1) ;

- masse des billes =12.31 g

- masse du kieselguhr =4.73 g

Le deuxième essai porte sur le « mélange » des mêmes quantités de kieselguhr et de billes de verre (essai 2).

◆ Résultats et discussions

Nous avons noté le temps d'apparition de la première goutte d'effluent qui est de 52 mn pour le lit mélangé et de 58 mn pour le lit alterné.

Les fractions d'huile effluente récupérée sont recueillies en notant les temps de percolation correspondants.

Les analyses physico-chimiques effectuées sont présentées dans les tableaux suivants :

Tableau 12-1 : Caractéristiques des fractions huileuses obtenues lors de l'essai 1

Caractéristiques	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	HN	HU
d_f	0.8787	0.8789	0.8810	0.8850	0.8770	0.8860
$R_{ef} (\%P)$	1.21	1.25	1.28	1.315	1.16	1.32
η_f	1.4859	1.4866	1.4870	1.4872	1.4845	1.4879
$T_f (\%)$	61	59	57	56.5	95	56

Tableau 12-2 : Caractéristiques des fractions huileuses obtenues lors de l'essai 2

Caractéristiques	Fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Fraction 4	HN	HU
d_f	0.8785	0.8788	0.8798	0.8820	0.8770	0.8860
$R_{cf}(\%P)$	1.20	1.24	1.27	1.31	1.16	1.32
η_f	1.4859	1.4864	1.4870	1.4871	1.4845	1.4879
$T_f (\%)$	63	60	58	57	95	56

♦ Commentaires

La couleur : nous remarquons une nette amélioration de la couleur pour les premières fractions recueillies de chacune des deux colonnes ; ceci s'explique par l'adsorption des particules d'oxydation (résines) qui confèrent à l'huile une coloration noire. Le pourcentage de transmission diminue en fonction du temps de percolation, suite à une saturation des sites actifs du kieselguhr.

La densité : l'augmentation de la densité en fonction du temps de percolation s'explique par la saturation de la diatomite en produits de cracking et en métaux d'usure.

Le carbone conradson : l'augmentation progressive de cette propriété se traduit par la rétention de matières carbonneuses sur les sites de la diatomite jusqu'à saturation.

III.5 TEST DE PERCOLATION AVEC KIESELGUHR ACTIVE THERMIQUEMENT

Dans le but d'étudier l'influence de l'activation thermique du kieselguhr (1000-1250 μ m) sur l'essai de percolation de l'huile usagée, nous avons choisi de travailler dans les mêmes conditions que précédemment, à savoir :

- diamètre de la colonne : 1.4 cm,
- hauteur du lit constitué du kieselguhr activé thermiquement et de billes : 10cm

($m_{\text{billes de verre}} = 12.31\text{g}$ et $m_{\text{kieselguhr}} = 4.73\text{g}$),

- hauteur de l'huile surnageant le lit : 10 cm,
- Quantité de l'huile percolée : 13 ml,

Les temps d'apparition de la première goutte pour les deux lits (alterné et mélangé) sont respectivement 49 et 45 mn.

La récupération de l'effluent se fait par fractions successives de 3 ml, l'analyse de ces échantillons recueillis a donné les résultats présentés dans les tableaux 13-1 et 13-2 :

Tableau 13-1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile effluente (lit alterné)

Fraction	V(ml)	d_f	$T_f(\%)$	$R_{Cr}(\%P)$	η
1	3	0.8785	65	1.19	1.4858
2	3	0.8787	63	1.23	1.4863
3	3	0.8790	61.5	1.27	1.4868
4	3	0.8793	60	1.31	1.4870

Tableau 13-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile effluente (lit mélangé)

Fraction	V_f (ml)	d_f	$T_f(\%)$	$R_{Cr}(\%P)$	η_f
1	3	0.8784	69	1.19	1.4858
2	3	0.8786	67	1.22	1.4861
3	3	0.8789	65	1.26	1.4865
4	3	0.8791	63	1.30	1.4869

♦ Commentaire

Les résultats obtenus lors de ces tests de percolation dénotent une nette amélioration des caractéristiques de l'huile usée. En effet, l'activation thermique du kieselguhr a permis la libération d'un nombre important de sites d'échange, ce qui signifie une augmentation de la capacité sorptionnelle du kieselguhr.

Les résultats de l'analyse des échantillons recueillis révèlent pour les deux essais une diminution du carbone Conradson et de la densité, tout en constatant que les résultats pour l'essai comportant un lit mélangé de billes de verre et de kieselguhr sont nettement meilleurs.

Cette diminution due à l'adsorption des produits d'oxydation est vérifiée par le test de couleur où l'on note une augmentation du pourcentage de transmission.

III.6 TEST DE PERCOLATION AVEC DU KIESELGUHR ACTIVE CHIMIQUEMENT

Pour tester l'efficacité de l'activation chimique de la diatomite nous avons effectué dans des colonnes de 1.4 cm de diamètre deux essais de percolation à travers des lits de 10 cm de hauteur ; l'un constitué de couches de 1 cm de kieselguhr et 2 cm de billes repartis alternativement, l'autre, utilisant les mêmes quantités mais mélangées.

- masse des billes : 12.25g,

- masse du kieselguhr : 4.75 g

Ces lits sont surmontés d'une hauteur de 10 cm d'huile à percoler(13ml). Les caractéristiques physico-chimiques des effluents récupérés sont donnés dans les tableaux qui suivent :

Tableau 14-1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile effluente (lit alterné)

Fraction	V _f (ml)	d _f	%T _f	R _{Cr} (%P)	η _f
1	3	0.8783	79	1.18	1.4850
2	3	0.8785	77	1.215	1.4857
3	3	0.8788	73	1.25	1.4861
4	3	0.8790	69	1.29	1.4863

Tableau 14-2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'huile effluente (lit mélangé)

Fraction	V _e (ml)	d _f	%T _f	R _{Cr} (%P)	η _f
1	3	0.8780	81	1.17	1.4847
2	3	0.8783	79	1.19	1.4853
3	3	0.8786	76	1.21	1.4857
4	3	0.8789	71	1.25	1.4861

◆ Commentaire

Nous remarquons d'une manière générale, une forte amélioration des propriétés physico-chimiques, comparativement au kieselguhr à l'état brut. Cette remarque s'applique en particulier pour le lit mélangé où le pourcentage de transmission passe de 56 pour l'huile usagée avant percolation à 81%, ainsi que le carbone conradson et la densité qui connaissent une baisse considérable.

Cette amélioration de la capacité sorptionnelle de la diatomite traitée par l'acide chlorydrique se traduit éventuellement par une augmentation de la surface spécifique, phénomène qu'on peut attribuer au développement de la porosité par suite de l'élimination de l'eau de mouillage, de la calcite...

La percolation avec kieselguhr activé chimiquement a donné de meilleurs résultats que celle avec kieselguhr activé thermiquement. En effet, nous préconisons l'utilisation de la diatomite activée chimiquement pour les essais qui seront effectués ultérieurement.

III.7 OPTIMISATION DE LA HAUTEUR

Vu la capacité sorptionnelle plus ou moins appréciable du kieselguhr activé chimiquement, nous l'avons alors utilisé en mélange avec des billes de verre. Pour déterminer la hauteur adéquate à une bonne percolation, nous avons choisi de travailler sur des colonnes en verre de diamètres ; 2.9, 2.1, 1.4 et 1 cm sous les mêmes conditions opératoires que

précédemment (la colonne de 1.4 cm de diamètre ayant donné les résultats que nous connaissons déjà).

Les conditions opératoires sont :

- masse du lit constitué de billes et de kieselguhr pour les 4 colonnes : 17 gr,
- volume d'huile surnageant le lit : 13 ml ,
- température d'expérience : 21°C,
- hauteurs des lits respectivement pour les diamètres 2.9, 2.1, 1.4 et 1 cm sont : 2.5 cm, 5 cm, 10 cm et 21 cm.

Les temps au bout desquels il y a apparition de la première goutte d'effluent après déclenchement de la manipulation sont portés dans le tableau 15.

Tableau 15: Temps nécessaires d'apparition de la première goutte pour chaque colonne

D_c(cm)	2.9	2.1	1.4	1
t₀(mn)	13	17	22	28

L'analyse physico-chimique des fractions d'huile effluente a donné les résultats présentés dans les tableaux 16-1, 16-2, 16-3 et 16-4 :

Tableau 16-1: L'analyse physico-chimique des fractions recueillies (D_c= 2.9 cm)

Fraction	V_f(ml)	d_f	R_{cf}(%P)	T_f(%)	η_f	t_p(mn)
1	3	0.8784	1.18	75	1.4856	22
2	3	0.8785	1.21	69	1.4860	57
3	3	0.8787	1.25	65	1.4862	95
4	3.5	0.8790	1.27	61	1.4867	120

Tableau 16-2 : L'analyse physico-chimique des fractions recueillies (D_c= 2.1 cm)

Fraction	V_f(ml)	d_f	R_{cf}(%P)	T_f(%)	η_f	t_p(mn)
1	3	0.8782	1.18	77	1.4854	32
2	3	0.8784	1.20	72	1.4858	73
3	3	0.8786	1.235	70	1.4863	120
4	3	0.8789	1.25	68	1.4467	161

Tableau 16-3 : L'analyse physico-chimique des fractions recueillies ($D_c = 1.4$ cm)

Fraction	V_f (ml)	d_f	R_{cf}	T_f (%)	η_f	t_p (mn)
1	3	0.8780	1.17	81	1.4847	45
2	3	0.8783	1.19	79	1.4853	104
3	3	0.8786	1.21	76	1.4857	162
4	2.5	0.8789	1.25	71	1.4861	210

Tableau 16-4 : L'analyse physico-chimique des fractions recueillies ($D_c = 1.0$ cm)

Fraction	V_f (ml)	d_f	R_{cf} (%P)	T_f (%)	η_f	t_p (mn)
1	3	0.8779	1.17	81	1.4846	56
2	3	0.8780	1.185	80	1.4851	125
3	3	0.8783	1.21	77	1.4857	206
4	1	0.8787	1.23	74	1.4860	250

◆ Commentaire

Sur la base de tous ces résultats, nous constatons une importante amélioration des propriétés de l'huile usagée, notamment pour les premières fractions de chaque essai. L'augmentation de la hauteur du lit favorise la rétention d'une plus grande quantité de contaminants par la diatomite. Les meilleurs résultats sont obtenus par les hauteurs 10 et 21 cm. Cependant le temps de percolation correspondant à cette dernière hauteur est le plus grand. Compte tenu de cette constatation nous pouvons dire que la hauteur optimale du kieselguhr activé chimiquement est de 10 cm.

III.7.1 ETUDE HYDRODYNAMIQUE [20]

Cette étude complémentaire va nous permettre d'apprécier l'influence des paramètres hydrodynamiques sur l'évolution du phénomène de percolation, utilisant dans ce but plusieurs calculs de paramètres caractéristiques :

a) La densité apparente

La grandeur qui nous permet d'avoir une idée sur le degré de tassement du lit est la densité apparente. Celle-ci est définie comme étant le rapport de la masse du lit au volume apparent correspondant :

$$d_a = \frac{m_l}{V_a}$$

Tel que : m_l : masse de la diatomite constituant le lit (g)

V_a : volume apparent du lit (cm³)

Ayant presque les mêmes quantités de lit de diatomite dans chaque colonne, nous calculerons la densité apparente moyenne selon le tableau 17 qui suit :

Tableau 17 : Densités apparentes des lits pour chaque colonne

D_c (cm)	2.9	2.1	1.4	1
m_l	17	17	17	17
d_a	1.0295	0.9816	1.1043	1.0307

D'où la densité apparente moyenne :

$$d_{a\text{ moy}} = 1.0365$$

b) 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 :

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

Tel que : V_a : le volume apparent

V_{ps} : volume des particules solides

La détermination de ce paramètre se fait aussi expérimentalement, elle passe par deux étapes :

- mesure de la hauteur d'huile au dessus du lit et estimation par la même de la quantité d'huile qui percole ;
- mesure de la profondeur du lit imprégné par l'huile, pour cela, nous négligerons la porosité effective des particules de diatomite devant la porosité intergranulaire.

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

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

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

Pour avoir une idée sur le degré d'uniformité du lit, nous avons tracé les courbes représentant les variations de la porosité en fonction de la profondeur du lit (figure 7-1, 7-2, 7-3, 7-4). Un exemple de calcul est donné dans l'annexe 2.

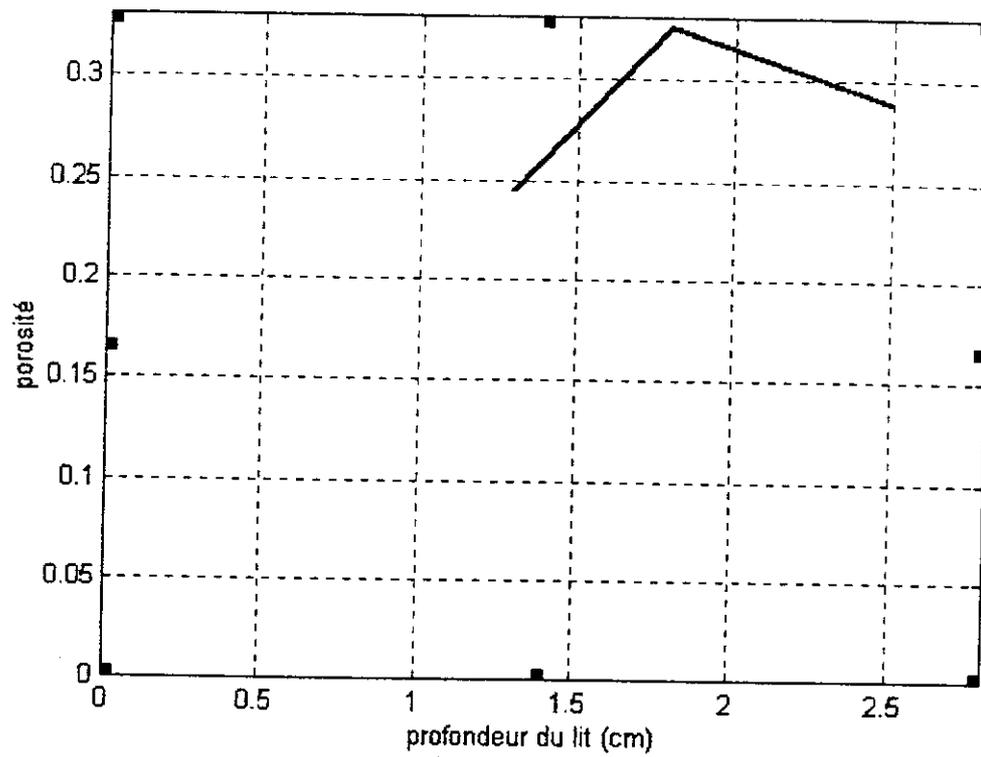


Figure 7-1 : Variation de la porosité en fonction de la profondeur du lit ($D_c=2.9$ cm)

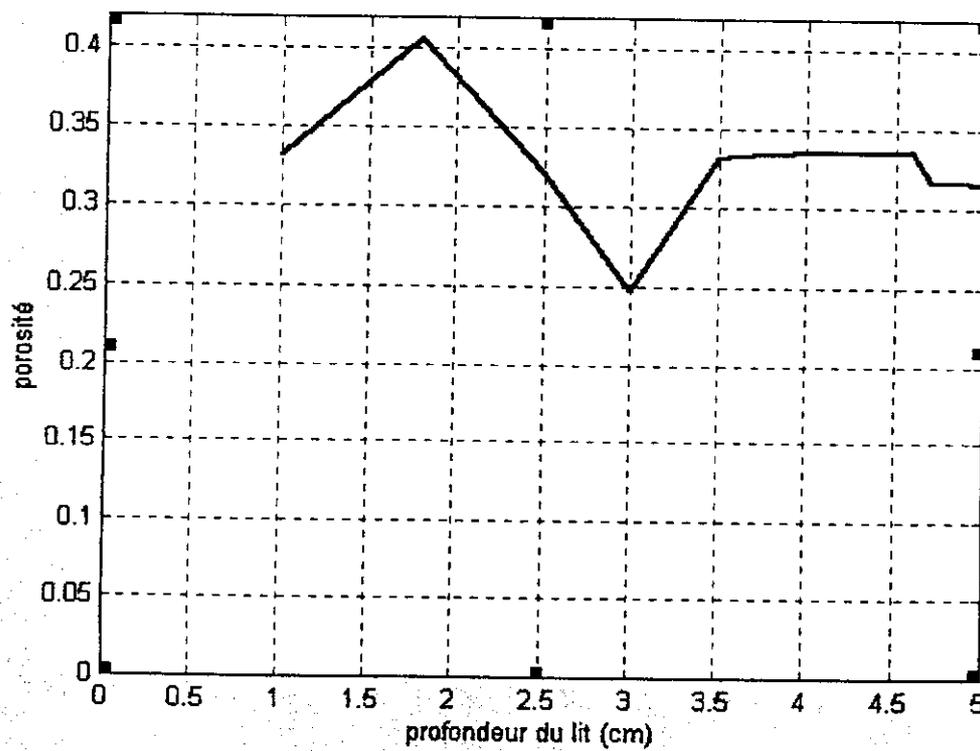


Figure 7-2 : Variation de la porosité en fonction de la profondeur du lit ($D_c=2.1$ cm)

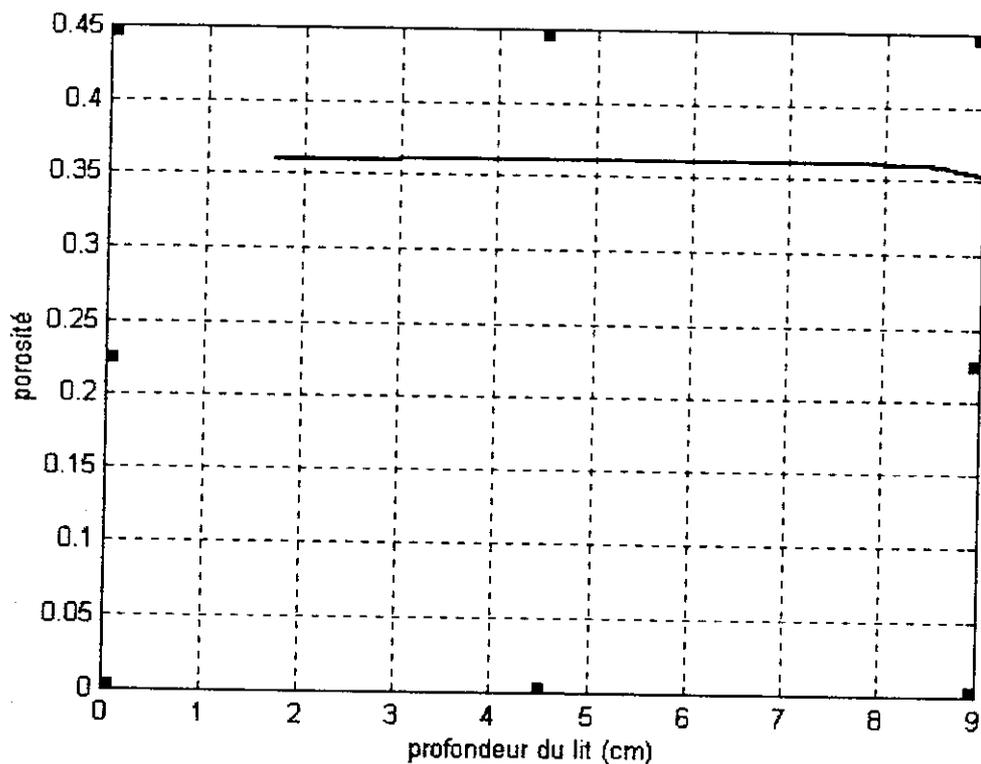


Figure 7-3 : Variation de la porosité en fonction de la profondeur du lit ($D_c=1.4$ cm)

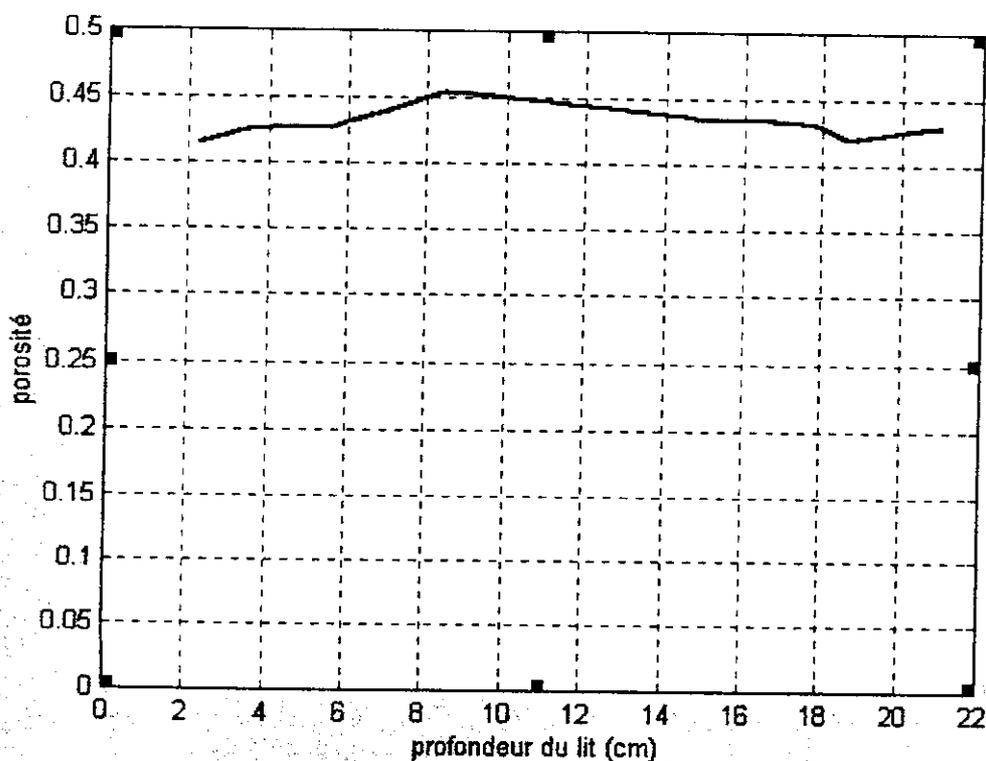


Figure 7-4 : Variation de la porosité en fonction de la profondeur du lit ($D_c=1.0$ cm)

L'allure des courbes obtenues nous indique qu'il y a une uniformité considérable du lit contenu dans la colonne de diamètre 1.4 cm et une uniformité moyenne pour les autres colonnes.

III.7.2 DETERMINATION DES DEBITS 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, la hauteur du lit,...

Ce débit se mesure selon la relation suivante :

$$Q_m = \frac{\int_{t_0}^{t_s} \frac{V_{ef}}{t_p} dt}{\int_{t_0}^{t_s} dt} = \frac{\int_{t_0}^{t_s} Q_t dt}{t_s - t_0}$$

Tels que : Q_m : débit moyen d'huile percolée (ml/mn)

V_{ef} : volume de l'effluent recueillis (ml)

t_0 : temps d'apparition de l'effluent (mn)

t_p : temps de percolation à partir de l'entrée de la colonne (mn)

t_s : temps de saturation du lit de kieselguhr (mn)

Pour le tracé des courbes, on calcule les valeurs des débits instantanés et les temps t_p correspondants. L'exemple de calcul est donné dans l'annexe 3.

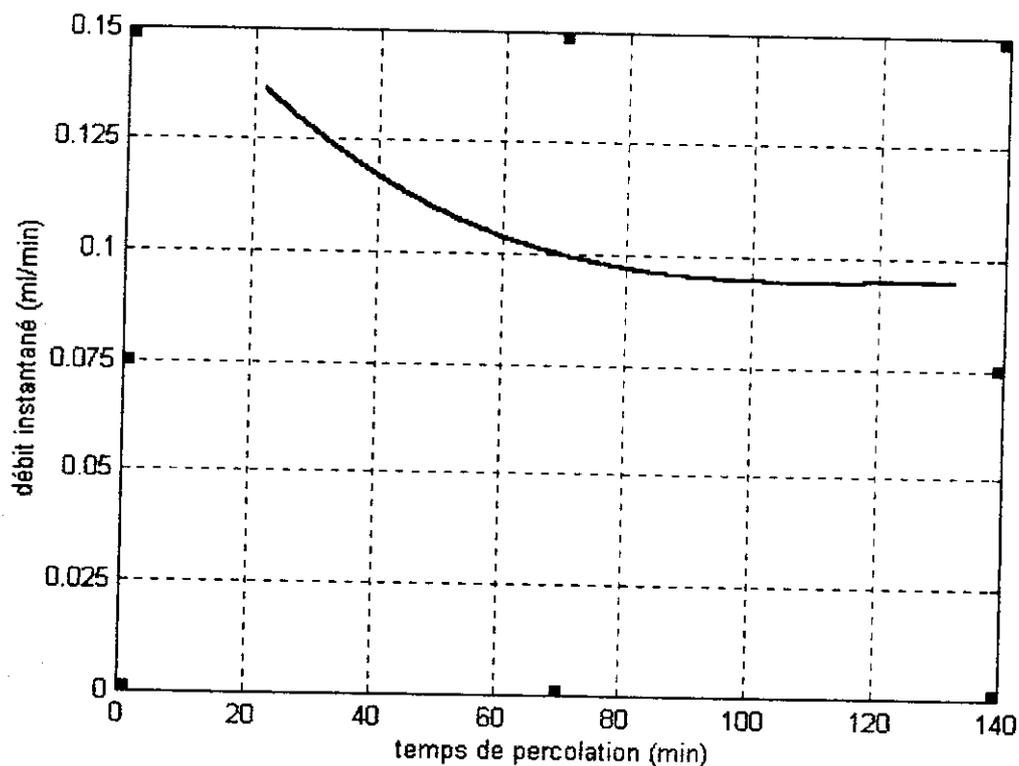


Figure 8-1: Variation du débit instantané avec le temps de percolation ($D_c = 2.9\text{cm}$)

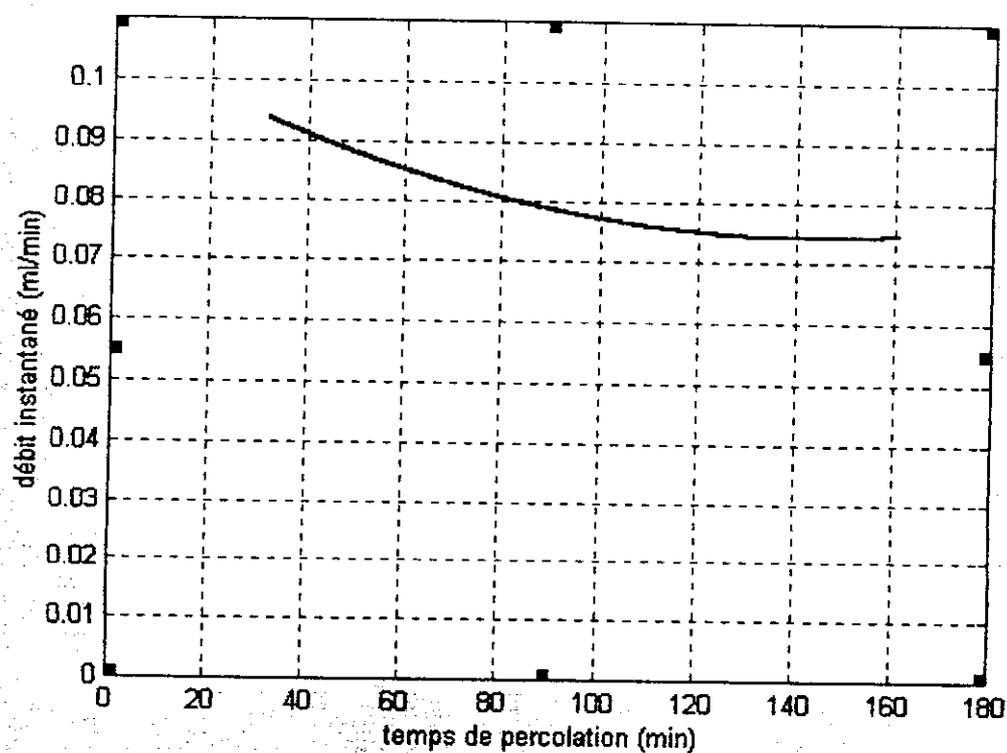


Figure 8-2: Variation du débit instantané avec le temps de percolation ($D_c = 2.1\text{cm}$)

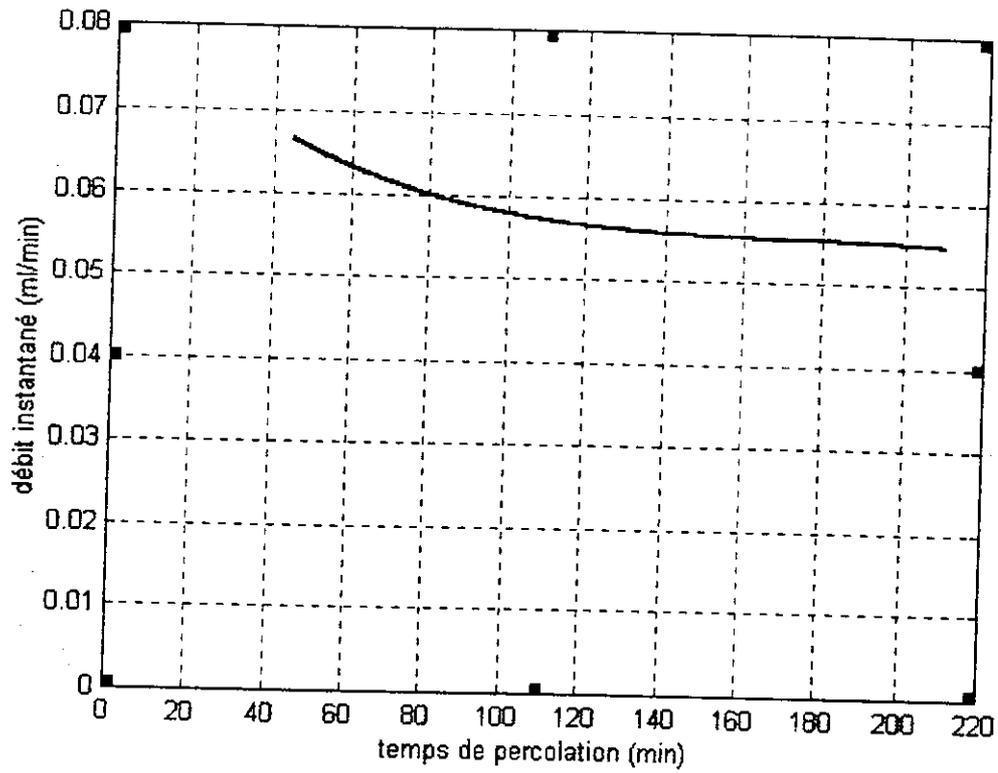


Figure 8-3: Variation du débit instantané avec le temps de percolation ($D_c = 1.4$ cm)

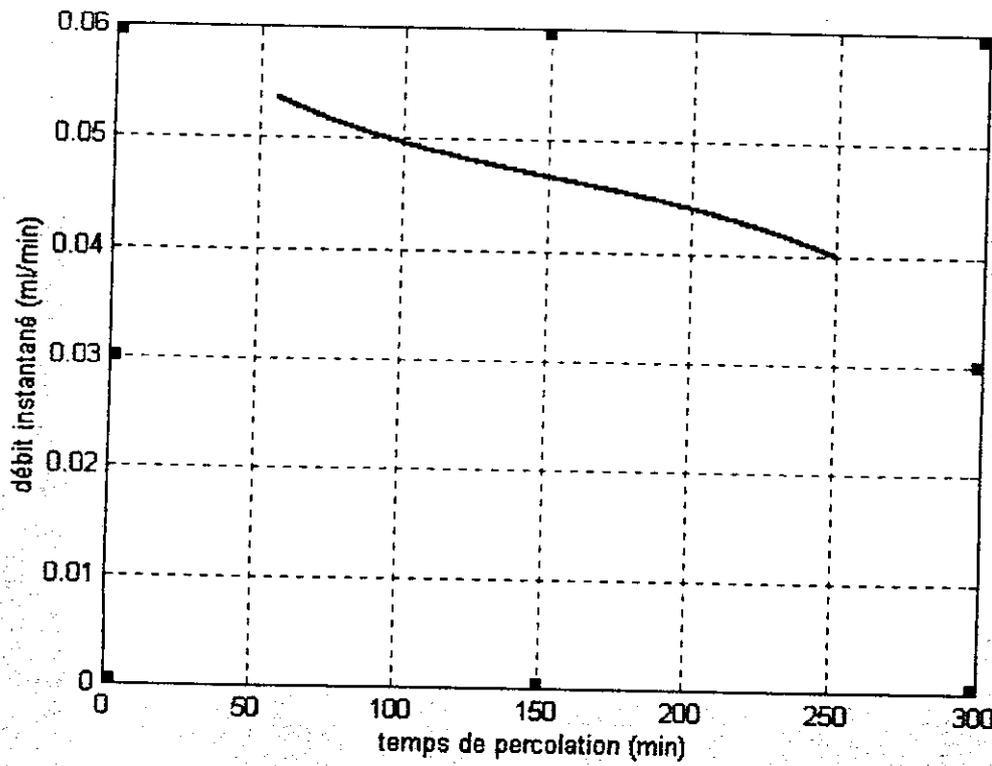


Figure 8-4: Variation du débit instantané avec le temps de percolation ($D_c = 1$ cm)

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

- la valeur de la vitesse moyenne en fût vide est calculée de la manière suivante :

$$U = \frac{4Q_m}{\pi D_c}$$

D_c : diamètre de la colonne (cm)

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

$$U_i = \frac{U}{\varepsilon}$$

Tel que : ε : porosité moyenne du lit.

Les valeurs calculées sont rapportées dans le tableau 18 ci-après :

Tableau 18 : Vitesses moyennes en fût vide et interstitielles pour chaque colonne

D_c (cm)	2.9	2.1	1.4	1
Q_m (ml/mn)	0.1102	0.0824	0.0599	0.0482
U (cm/mn)	0.0484	0.0500	0.0545	0.0613
U_i (cm/mn)	0.1691	0.1529	0.1517	0.1423

Etant donné que le débit moyen nous permet d'évaluer les vitesses de percolation pour les différentes hauteurs de lit de kieselguhr, nous pouvons dire que la percolation la plus rapide pour laquelle la vitesse interstitielle est élevée est attribuée à la colonne de diamètre 2.9 cm.

Pour la colonne de diamètre 1.4 (hauteur du lit 10 cm) et malgré une porosité appréciable, nous constatons une faible vitesse interstitielle, et vu les performances concernant les propriétés physico-chimiques des effluents récupérés pour cette colonne, nous pouvons affirmer que ce que nous perdons en temps, nous le gagnons en performance.

III.7.3 Détermination des propriétés cumul des fractions recueillies

Si l'analyse d'un effluent par petites fractions successives procure une description précise de son évolution, les propriétés du cumul sont d'un intérêt pratique plus immédiat. Celles des différentes fractions d'huile recueillies ont été déterminées par calcul. En outre, pour mieux asseoir nos résultats expérimentaux, nous avons fait appel à la transmission T. Il ne faut pas oublier qu'il existe une relation étroite entre la transmission T et le teneur en matières

charbonneuses. Cette dernière étant additive, nous admettrons, en première approximation, que le logarithme de la transmission l'est aussi. Toutes ces suppositions sont établies pour pouvoir accéder aux caractéristiques du cumul sans expérimentation.

a) Définition de la concentration en matières charbonneuses

C'est la concentration C qui prend en compte la densité de l'huile ainsi que son résidu conradson, elle est définie pour la fraction d'huile recueillie par :

$$C_f = R_{cf} \cdot 10^{-2} \cdot d_f$$

Où : C_f : concentration en matières charbonneuses de la fraction (g/ml)

R_{cf} : carbone conradson de la fraction (%P)

d_f : densité de la fraction

La concentration C étant une propriété additive, nous aurons :

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n C_f x_i}{\sum_{i=1}^n x_i}$$

avec : C : concentration en matières charbonneuses du cumul des fractions (g/ml) ;

x_i : rapport du volume de la fraction au volume du cumul ;

n : nombre de fractions.

b) Détermination de la transmission du cumul

Cette propriété est calculée à partir de l'estimation de son logarithme :

$$\ln T_c = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \ln T_f}{\sum_{i=1}^n x_i}$$

Tel que : T_f : pourcentage de transmission de la fraction ;

T_c : pourcentage de transmission du cumul des fractions ;

x_i : rapport du volume de la fraction au cumul total du cumul.

L'estimation de la concentration en matières charbonneuses de l'huile usagée est donnée par la valeur de C_0 :

$$C_0 = 1.16952 \cdot 10^{-2} \text{ g/ml}$$

Les propriétés du cumul pour les différents diamètres de colonne sont regroupés dans les tableaux ci-dessous :

Tableau 19-1: Propriétés du cumul des fractions recueillies ($D_c = 2.9 \text{ cm}$)

Fraction	V_f (ml)	V_t (ml)	x_i	T_f (%)	T_c (%)	d_f	R_{cf} (%P)	$C_f \cdot 10^{-2}$	C/C_0	t_p
1	3	3	1	75	75	0.8784	1.18	1.036512	0.88627	22
2	3	6	0.5	69	72.944	0.8785	1.21	1.062985	0.89382	57
3	3	9	0.33	65	71.443	0.8787	1.25	1.098375	0.90199	95
4	3.5	12.5	0.28	61	69.960	0.8790	1.27	1.11633	0.90896	120

Tableau 19-2: Propriétés du cumul des fractions recueillies ($D_c = 2.1 \text{ cm}$)

Fraction	V_f (ml)	V_t (ml)	x_i	T_f (%)	T_c (%)	d_f	R_{cf} (%P)	$C_f \cdot 10^{-2}$	C/C_0	t_p
1	3	3	1	77	77	0.8782	1.18	1.036276	0.88607	32
2	3	6	0.5	72	75.295	0.8784	1.20	1.054080	0.89114	73
3	3	9	0.33	70	74.310	0.8786	1.235	1.085071	0.89775	120
4	3	12	0.25	68	73.523	0.8789	1.25	1.098625	0.90275	161

Tableau 19-3: Propriétés du cumul des fractions recueillies ($D_c = 1.4 \text{ cm}$)

Fraction	V_f (ml)	V_t (ml)	x_i	T_f (%)	T_c (%)	d_f	R_{cf} (%P)	$C_f \cdot 10^{-2}$	C/C_0	t_p
1	3	3	1	81	81	0.8780	1.17	1.02726	0.87836	45
2	3	6	0.5	79	80.327	0.8783	1.19	1.045177	0.88346	104
3	3	9	0.33	76	79.529	0.8786	1.21	1.063106	0.88807	162
4	2.5	11.5	0.22	71	78.567	0.8789	1.25	1.098625	0.89357	210

Tableau 19-4: Propriétés du cumul des fractions recueillies ($D_c = 1.0 \text{ cm}$)

Fraction	V_f (ml)	V_t (ml)	x_i	T_f (%)	T_c (%)	d_f	R_{cf} (%P)	$C_f \cdot 10^{-2}$	C/C_0	t_p
1	3	3	1	81	81	0.8779	1.17	1.02714	0.87826	56
2	3	6	0.5	80	80.665	0.8780	1.185	1.04043	0.88204	125
3	3	9	0.33	77	79.991	0.8783	1.21	1.06274	0.88685	206
4	1	10	0.1	74	79.670	0.8787	1.23	1.08080	0.88878	250

III.7.4 ETUDE DES COURBES DE PERCEE

Dans le but d'étudier l'influence des différents paramètres sur la dynamique d'adsorption, nous avons fait appel aux principales caractéristiques des courbes de percée à savoir la capacité fractionnaire F et la vitesse de déplacement de la ZTM (zone de transfert de matière). Ces grandeurs nous permettront de voir si les lits sont adaptés à l'adsorption ou non.

a) Calcul de la capacité fractionnaire des lits

La capacité fractionnaire d'un lit estime l'efficacité d'élimination de l'adsorbat. Elle indique qu'elle est la fraction solide qui participe au phénomène d'adsorption. On la définit comme étant la quantité d'adsorbat effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle d'élimination de l'adsorbant à l'intérieur de la ZTM ; elle est donnée par la relation :

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (1 - C/C_0) dV}{V_s - V_p}$$

Tels que : C_0 : concentration en matières charbonneuses de l'effluent (g/ml) ;

C : concentration instantanée en matières charbonneuses de l'effluent (g/ml) ;

V_p : volume de percée (ml)

V_s : volume de saturation (ml) correspondant à une concentration de 95%.

Après avoir tracé les courbes $C/C_0=f$ (volume d'effluent), nous avons déterminé les capacités fractionnaires pour chacun des lits contenus dans les colonnes de différents diamètres :

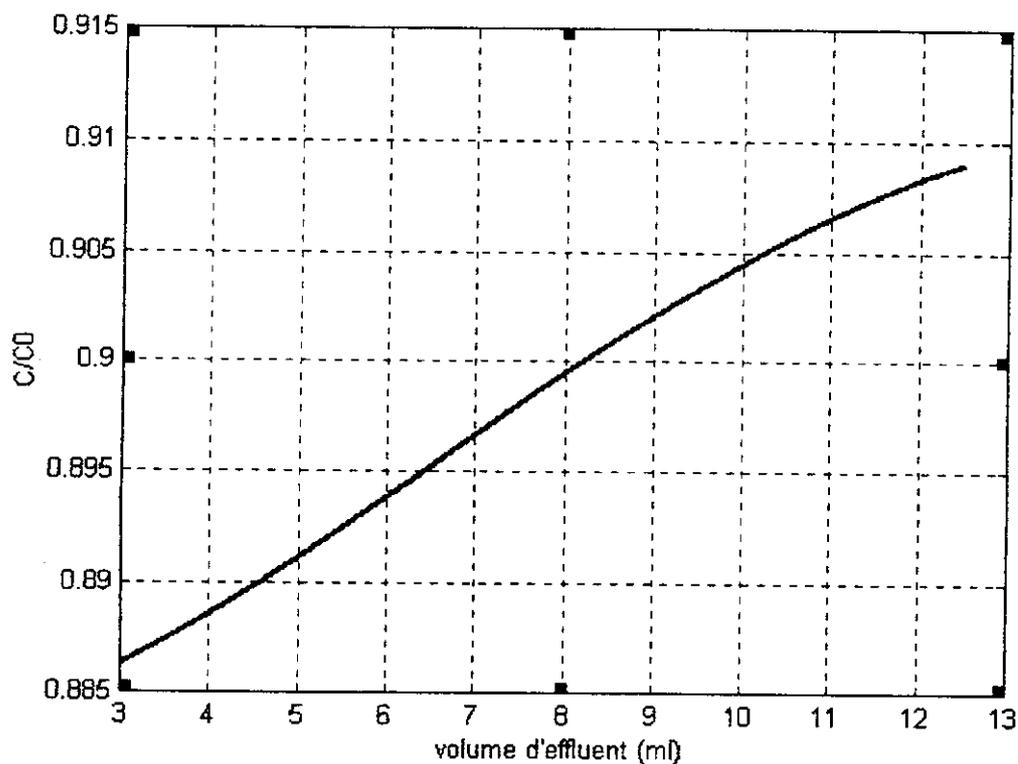


Figure 9-1 : variation de C/C_0 avec le volume d'effluent ($D_c = 2.9$ cm)

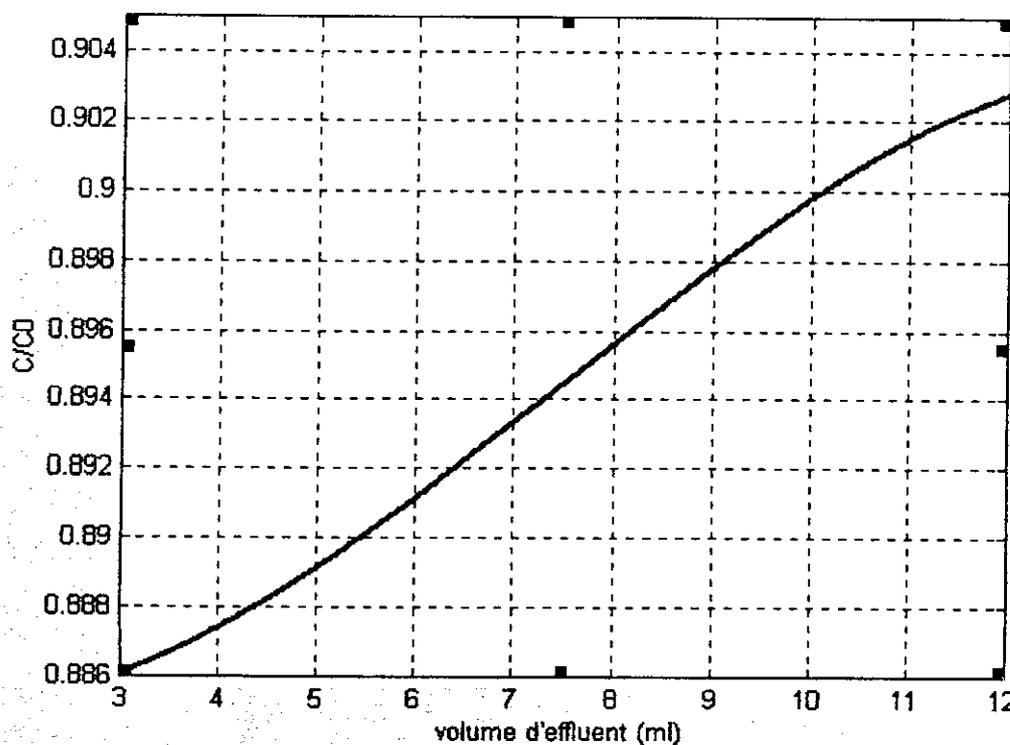


Figure 9-2 : variation de C/C_0 avec le volume d'effluent ($D_c = 2.1$ cm)

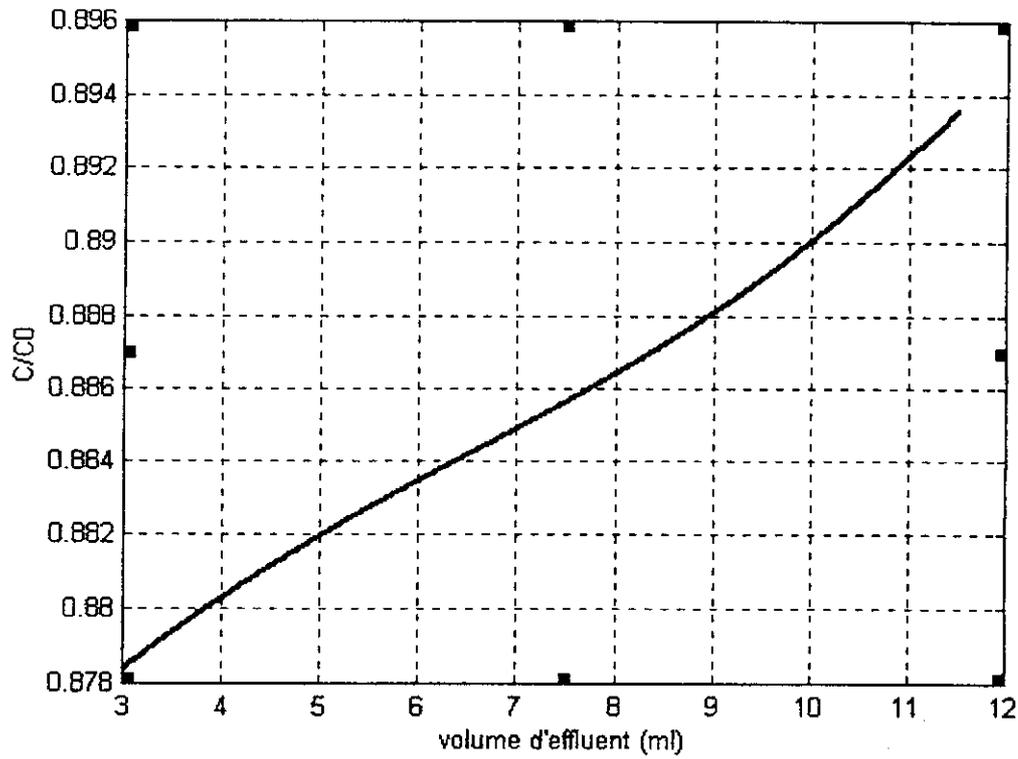


Figure 9-3 : variation de C/C_0 avec le volume d'effluent ($D_c = 1.4$ cm)

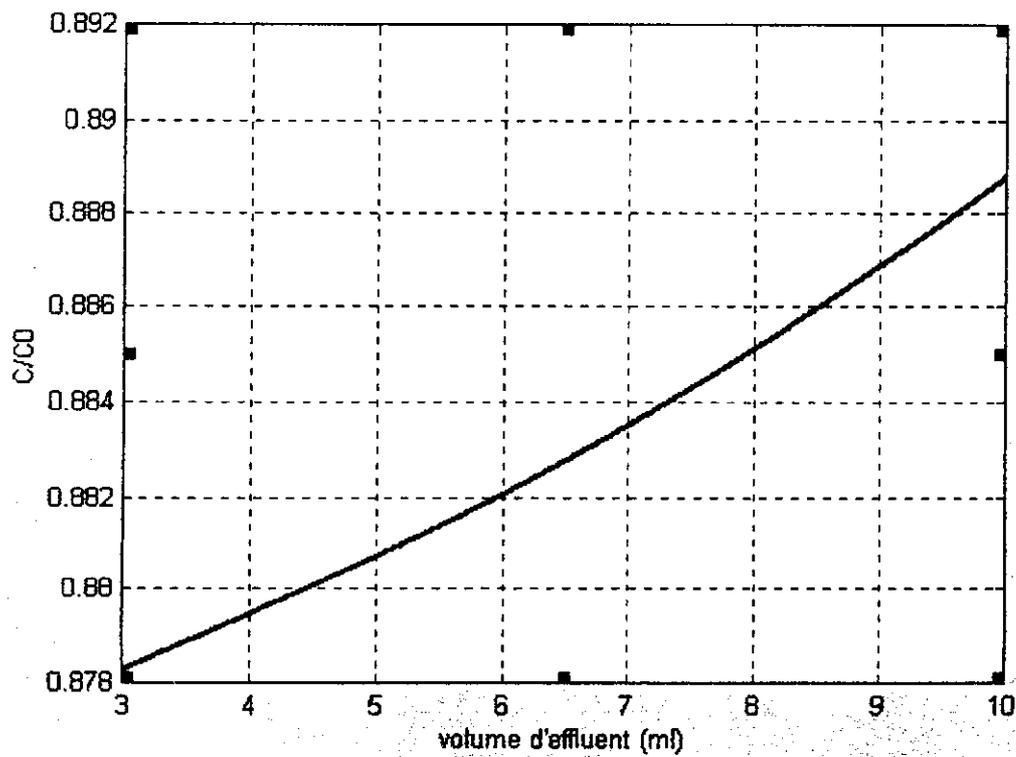


Figure 9-4 : variation de C/C_0 avec le volume d'effluent ($D_c = 1.0$ cm)

Le calcul de l'aire sous la courbe tracant la variation de C/C_0 en fonction du volume d'effluent (figure 9-1, 9-2, 9-3, 9-4) nous permet de déduire la valeur de la capacité fractionnaire dans chaque lit. Ces valeurs obtenues sont données par le tableau 20.

Tableau 20 : Capacités fractionnaires pour les différents diamètres de colonnes

D_c (cm)	2.9	2.1	1.4	1
U_i (cm/mn)	0.1122	0.1461	0.1660	0.1980
F	0.1049	0.1075	0.1157	0.1168

Un exemple de calcul est présenté dans l'annexe 4.

Nous constatons que la capacité fractionnaire du lit contenu dans la colonne de diamètre 1 cm est la plus élevée, cela veut dire que l'huile percolée est de meilleure qualité. Cependant, le temps de contact liquide/solide est aussi élevé pour ce lit que pour le lit de 1.4 cm vu les valeurs respectives des vitesses interstitielles obtenus ($U_i = 0.1980$ cm/mn et $U_i = 0.1660$ cm/mn). Ceci indique une bonne adsorption et par conséquent une bonne capacité d'élimination des produits de dégradation de l'huile.

a) Détermination de la hauteur de la ZTM et du temps de saturation

Pour avoir une idée sur la vitesse de saturation du lit, nous avons calculé la hauteur de la ZTM à partir de la formule suivante :

$$H_z = \frac{H_t (t_s - t_p)}{t_p + F (t_s - t_p)}$$

avec : H_t : hauteur du lit (cm) ;

t_p : temps de percée (mn) ;

t_s : temps de saturation(mn) ;

F : capacité fractionnaire du lit.

Les valeurs de t_s et t_p sont déduites par extrapolation sur les courbes représentant : $C/C_0=f(t_p)$, (figures : 10-1, 10-2, 10-3, 10-4).

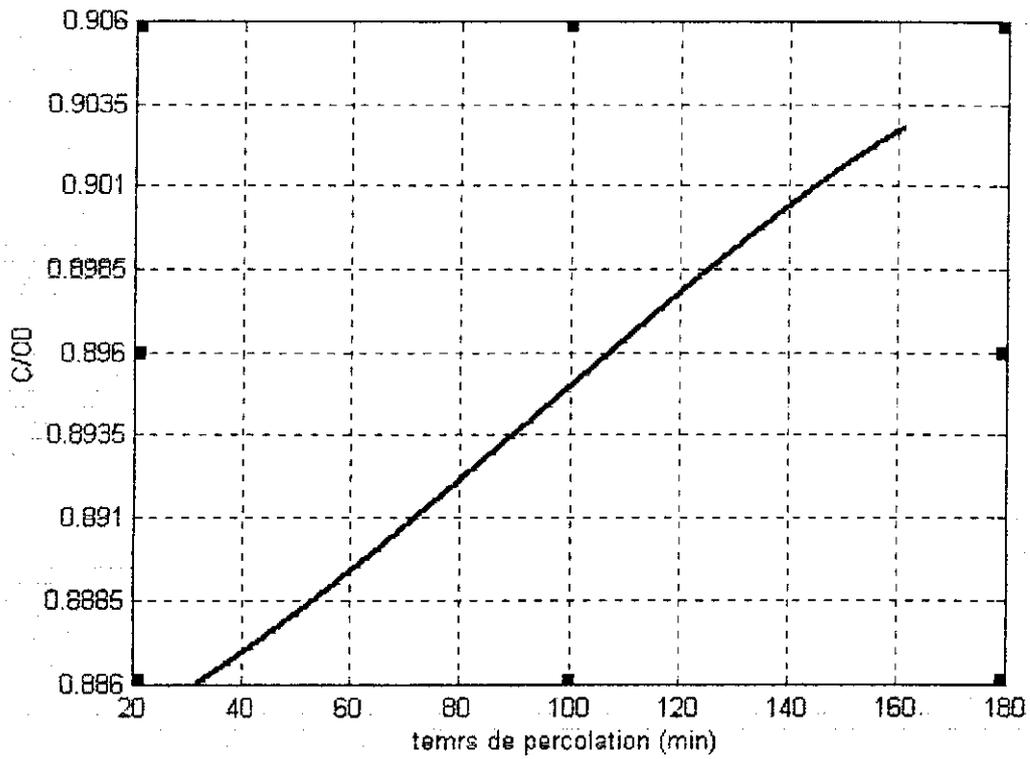


Figure 10-1 : Variation de C/C_0 avec le temps de percolation ($D_c = 2.9$ cm)

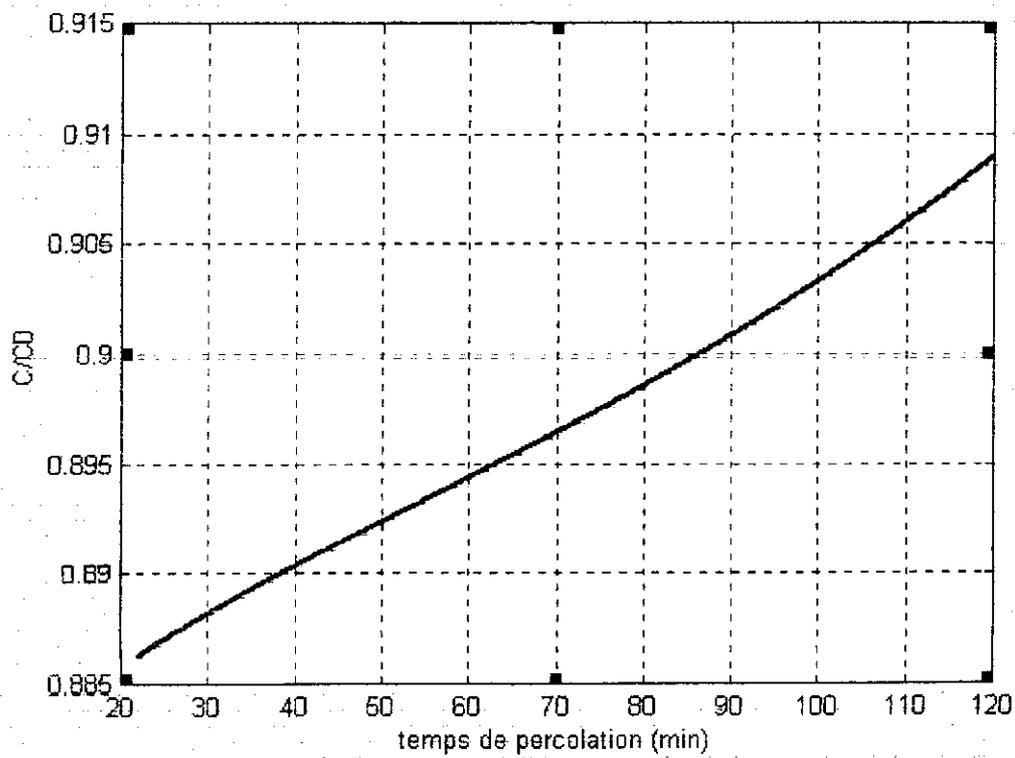


Figure 10.2 : Variation de C/C_0 avec le temps de percolation ($D_c = 2.1$ cm)

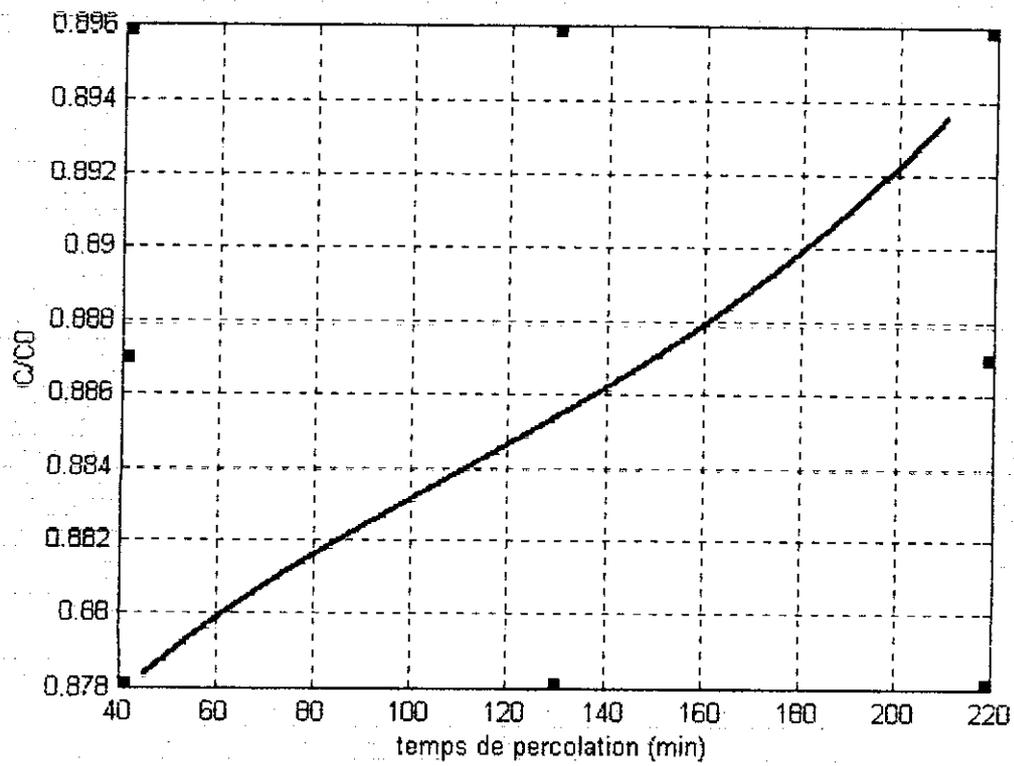


Figure 10-3 : Variation de C/C_0 avec le temps de percolation ($D_c = 1.4$ cm)

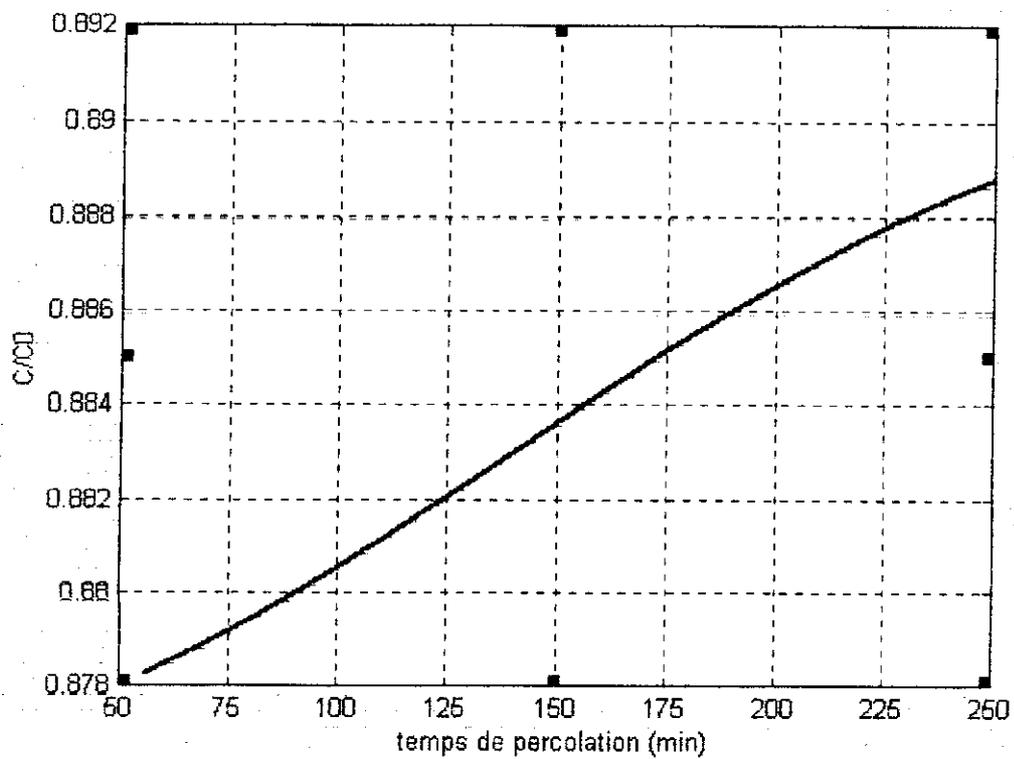


Figure 10-4 : Variation de C/C_0 avec le temps de percolation ($D_c = 1.0$ cm)

Les valeurs des temps de saturation de chaque lit ainsi que les hauteurs de la ZTM sont récapitulées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 21 : Valeurs des temps de saturation et vitesses de déplacement de la ZTM

D_c (cm)	2.9	2.1	1.4	1
H_t (cm)	2.5	5	10	21
t_s (min)	118	158	198	233
H_z (cm)	1.5770	3.1096	6.1245	12.6270

La hauteur de la ZTM est un paramètre important dans la dynamique d'adsorption, les résultats obtenus montrent que ce paramètre augmente avec la hauteur du lit. En augmentant cette variable, il y a élévation du temps de séjour des molécules dans la colonne. Si cette hauteur est supérieure à la hauteur du lit, ce dernier est alors inadapté à l'emploi pour lequel il est destiné.

b) Définition de la quantité d'huile traitée par unité de temps

C'est la grandeur T qui donne une idée sur la quantité d'huile traitée par unité de temps, elle est définie comme suit :

$$T = \frac{V_s}{t_s - t_a}$$

Tels que : V_s : volume d'huile traitée jusqu'à saturation ;

t_s : temps de saturation (mn)

t_a : temps nécessaire pour le passage de l'huile à travers une certaine quantité de diatomite (mn)

Le tableau 22 résume les valeurs des quantités traitées par unité de temps.

Tableau 22 : Quantité d'huile traitée par unité de temps pour chaque diamètre de colonne

D_c (cm)	2.9	2.1	1.4	1
T (ml/min)	0.1176	0.0876	0.0702	0.0602

Commentaire

Une bonne adsorption est favorisée par un temps de contact liquide - solide assez important, ce temps est inversement proportionnel à la quantité d'huile traitée par unité de temps. En effet la quantité d'huile traitée par unité de temps pour les colonnes de diamètres 1 cm et 1.4 cm sont les moins élevées, donc le temps de contact huile-diatomite est important dans ces deux colonnes, cela nous confirme leur performance par rapport aux autres .

III.7.5 ETUDE DES COURBES DE TRANSMISSION

Cette étude nous permet avec le tracé des courbes du % de transmission du cumul en fonction du volume d'effluent, de mettre en évidence le degré de dégradation de l'huile.

Pour apprécier les différences qui existent entre les quatres colonnes de différents diamètres, nous avons effectué le tracé sur le même graphique(figure 11). Nous avons pu par la suite en tirer les remarques suivantes :

- Les premières fractions de la colonne (1.4 et 1 cm) sont appréciables du point de vue de leurs couleurs mais en constatant tout de même que la quantité d'huile traitée dans les lits correspondants à ces diamètres de colonne est faible.
- La plus grande quantité d'huile traitée provient de la colonne de diamètre 2.9 cm, mais du point de vue qualité (%T, R_c ...), l'huile effluent issue de cette percolation semble être la moïn bien régénérée.

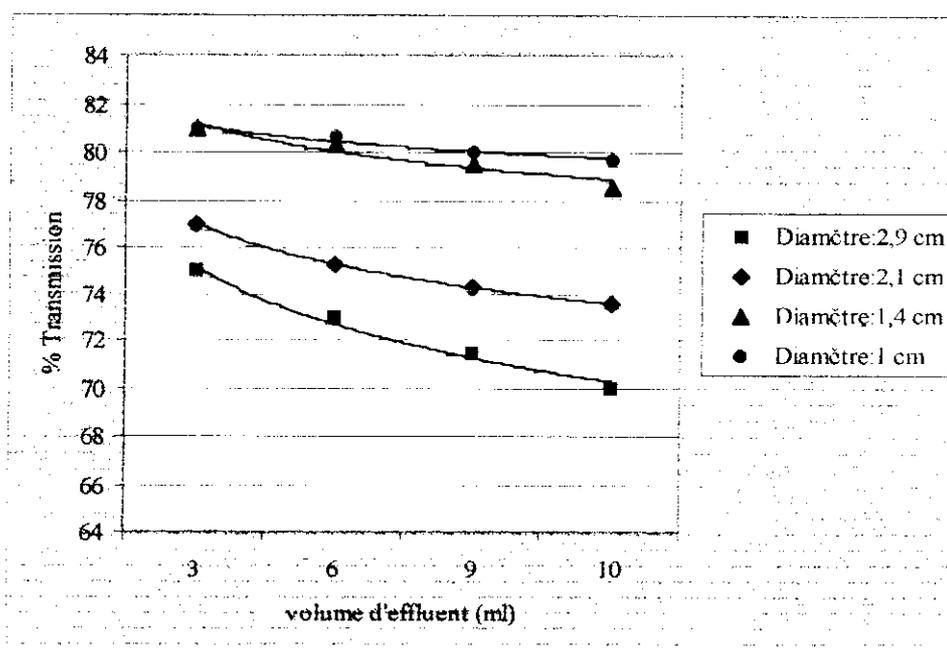


Figure 11 : Variation du % de transmission du cumul en fonction du volume d'effluent

CONCLUSION

Ce travail est une contribution à la valorisation des huiles lubrifiantes moteur 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.

Pour affiner cette caractérisation, nous avons fait appel à une méthode spectrale d'analyse : l'adsorption atomique. Cette phase a révélé une altération des caractéristiques principales de l'huile (couleur, carbone Conradson, densité, viscosité...). Nous avons remarqué une présence non négligeable de métaux d'usure et d'additivation, signe précurseur de la détérioration des additifs et de l'enveloppe dans laquelle circule le lubrifiant.

L'étude de la variation de la viscosité, un des paramètres essentiels en lubrification, avec la température, nous a permis de confirmer que la viscosité à elle seule, à une certaine température, ne permet pas de juger de la cohérence du film lubrifiant. En fait, il semble que l'apport de toutes les propriétés entraîne un meilleur comportement global de l'huile.

Dans l'impossibilité de connaître individuellement les constituants de nos mélanges complexes, nous nous sommes contentés de connaître la composition globale, en chacune des familles d'hydrocarbures, par l'application de corrélations mathématiques empiriques à nos mélanges. La tendance paraffinique a été, de ce fait, mise en évidence.

Dans l'hypothèse d'une éventuelle valorisation économique de notre échantillon huileux, nous nous sommes intéressés aux aspects technologiques d'un procédé de régénération, la percolation à travers un lit fixe de diatomite algérienne prise sous deux états différents non activé et activé.

Les tests de traitement sur colonnes analytiques de différents diamètres ont consisté en la percolation d'une huile usagée moteur, vidangée à 1000 km, à travers des lits fixes de diatomite (kieselguhr) naturelle, activée thermiquement et activée chimiquement. L'effluent huileux est ensuite recueilli sous forme de fractions successives.

Dans un premier temps, la diatomite a été utilisée à l'état naturel sous différentes granulométries. Cela nous a permis, par la suite, de choisir la granulométrie la plus adéquate pour

les essais effectués en présence de billes de verre. Ces dernières ont été utilisées pour éviter les phénomènes de colmatage inévitables.

Les percolations à travers des lits fixes de kieselghur activé thermiquement et activé chimiquement, ont permis l'obtention d'une huile un peu plus performante que celle obtenue avec du kieselghur brut. Ces activations ont favorisé la libération d'un nombre important de sites actifs et par la même l'augmentation de la surface spécifique.

La dernière étape de notre travail a consisté en une étude hydrodynamique du phénomène. De ce fait, la hauteur de la zone de transfert de matière et de la capacité de filtration ont été déterminées.

En conclusion, et pour les travaux futurs, nous pouvons suggérer les propositions suivantes :

- ◆ une distillation atmosphérique fractionnée de l'huile usagée, et refaire les tests de percolations sur ces fractions.
- ◆ une distillation sous vide de l'huile usagée
- ◆ une granulométrie plus fine pour le kieselghur préalablement activé chimiquement, afin d'obtenir de meilleurs résultats concernant les propriétés physico-chimique de l'huile percolée.
- ◆ un traitement préalable de la charge huileuse (ultrafiltration, etc....)

BIBLIOGRAPHIE :

- 1) Jean Ayel, « lubrifiant- généralités », techniques de l'ingénieur
 - 2) Site internet : www.ads.multimania.lycos.fr
 - 3) J. Ayel., M.Born, « Lubrifiants et fluids pour l'automobile », Editions technip, Paris (1998)
 - 4) Analyses et diagnostics, laboratoires Technoparc du Golf. Caen. France
 - 5) X, « Pétrole- les lubrifiants », Encyclopédie Universalis 1999
 - 6) Jean Ayel, « Lubrifiant- Propriétés et caractéristiques », techniques de l'ingénieur
 - 7) J. Denis., J. Briant., J-C. Hipeaux, « Physico-chimie des lubrifiants- analyses et essais », éditions technip
 - 8) J. Denis., J. Briant, « Propriétés rhéologiques des lubrifiants », Editions technip
 - 9) Wills J.G, « Lubrification fondamentals »
 - 10) Gessner. H, « L'analyse mécanique », Paris 1936
 - 11) Born M., Hipeaux J.-C., Parc G, « Lubrifiants extrême pression pour engrenages, aspects chimiques de l'optimisation des performances mécaniques », 1^{er} forum international physico-chimique de la formulation et applications, Nice, France, (1987)
 - 12) Chitour. C.E, « Raffinage, les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières », Tome 1, OPU, Alger (1999)
 - 13) Born M., Herman T, « Les huiles de base du futur : les réponses du raffinage et une des réponses de la chimie », Conférence AFTP, Paris-La-Défense, pétrole information (1689)
 - 14) Born M. (IFP) Fortin, Y. (Total France), « Quelles huiles de base pour les lubrifiants du futur », pétrole informations N° 1689 (1992)
 - 15) Gauthier, C., Gauthier. Th, « L'huile moteur, un produit technique », pétrole et techniques N°362 (1991)
 - 16) Soul D. M, « Lubricant additives », In : Industrial tribology-M-H. Jones and D. Scott editors. Elsevier Publisher Amsterdam, Holland
 - 17) Van Nest, K. et Van Westen, H. A, «Aspects of the constitution of mineral oils», Elsevier publishing, Co, Inc., New York (1954)
 - 18) Wauquier. J- P, « Pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication, le raffinage du pétrole», publication de l'institut français du pétrole, Editions technip, Paris (1994)
-

- 19) X, « Lubrifiants-constitution », techniques de l'ingénieur
- 20) Whuitier. P, « Le pétrole, Raffinage et Génie Chimique », Tome I, Edition technip, Paris (1971)
- 21) Schilling. A, « Les huiles pour moteur et le graissage des moteurs », Editions technip, Paris (1975)
- 22) « Les lubrifiants moteurs, pertes par frottement et usure », Collection colloques et séminaires, 33. Editions technip, Paris (1979)
- 23) Groff, J.L.E, « ABC du graissage », Editions technip, Paris 1968
- 24) Sulpice, P-, « Pollutions des fluides hydrauliques et de lubrification, causes, effets et remèdes », Les états généraux de la lubrification, symposium d'information scientifique, techniques et technologiques, tome2
- 25) Verlinden. A, « Le contrôle des lubrifiants en service », Les états généraux de la lubrification, symposium d'information scientifique, techniques et technologiques, tome1
- 26) Site internet : www.thurlo.force9.co.uk
- 27) Madirov, N.K, « Bases théoriques de l'activation et mécanisme de l'action des sorbants naturels dans le processus de décoloration des huiles végétales », Moscou, (1973)
- 28) Alekperova, S.B: «Activation acide des sorbants naturels», Journal, chim. Azerb, (1977)
- 29) Entreprise NAFTEC, Direction de Commercialisation, Département Programmation, « Bilan statistique des quatre années en lubrifiants (1991-1994) »
- 30) VAN NEST, K. et VAN WESTEN H.A, «Aspects of the constitution of mineral oils», Elsevier Publishing, Co., Inc., New-York, 1954
- 31) N. Harbi., R. Hadjoudj, «Etude de la régénération des huiles usagées moteurs », Projet de Fin d'Etude, Juillet 1997, ENP
- 32) G.W. Brindley, G.Brown, «Crystal Structures of Clay Minerals and their X- Ray Identification », Eds. Mineralogical Society, London, (1980)
- 33) Fichiers JCPDS (ICDD) (Joined Committee on Powder-Diffraction Standards- International Center of Diffraction Data), sous logiciel PC-APD (Philips)
- 34) O.Hadjadj-Aoul, « Etude de supports de colonnes chromatographiques à base de matériaux locaux algériens », thèse de Doctorat d'Etat., Avril 2000

35) F. Mohellebi, «Analyse et régénération des huiles usagées », thèse de Doctorat d'Etat.,
Juin 2001

36) Site internet: www.fba.org.uk

37) Site internet: www.ademe.fr

38) Site internet: ac-nice.fr



Symboles et abréviations



LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

HN : huile neuve

HU : huile usagée

d_f : densité de la fraction

R_{cf} : carbone conradson de la fraction

η_f : indice de réfraction de la fraction

$\%T_f$: pourcentage de transmission de la fraction

$\%T_c$: pourcentage de transmission du cumul des fractions

D_c : diamètre de la colonne

V_f : volume de la fraction

d_a : densité apparente du lit

m_l : masse du lit de diatomite

V_a : volume apparent du lit de la diatomite

ϵ : porosité moyenne du lit

V_{hp} : volume d'huile qui percole

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

IV : indice de viscosité

t_0 : temps d'apparition de la première goutte

t_s : temps de saturation du lit du kieselguhr

t_p : temps de percé

t_{pe} : temps de percolation à partir de l'entrée

V_{ef} : volume cumul de l'effluent

V_s : volume de saturation

V_p : volume de percé

Q_m : débit moyen d'huile percolée

U : vitesse moyenne en fut vide

U_i : vitesse interstitiel

C_f : concentration en matière carbonneuse de la fraction

C : concentration en matière carbonneuse du cumul des fractions

C_0 : concentration en matière carbonneuse de l'huile usagée

x_i : rapport du volume de la fraction au volume du cumul

F : capacité fractionnaire du lit de diatomite

ZTM : zone de transfert de masse

H_Z : hauteur de la zone de transfert de masse

U_Z : vitesse de déplacement de la ZTM

H_t : hauteur du lit de la diatomite

T : quantité d'huile traitée par unité de temps

ν : la viscosité cinématique (Cst)

%p : pourcentage en poids

ANNEXES :

ANNEXE1 : Moteur à essence à 4 temps

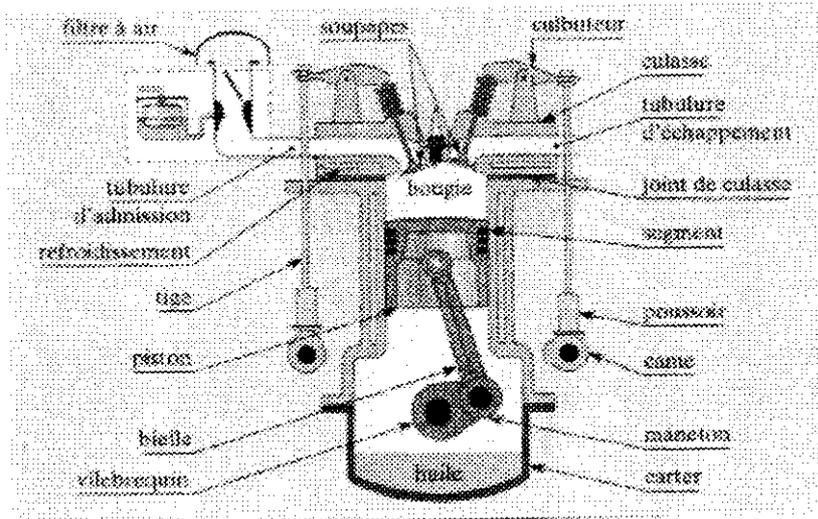
ANNEXE2 : Exemple de calcul de la porosité moyenne

ANNEXE3 : Exemple de calcul du débit moyen

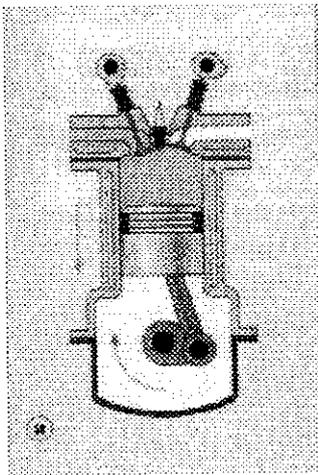
ANNEXE4 : Exemple de calcul de la capacité fractionnaire du lit

ANNEXE 1

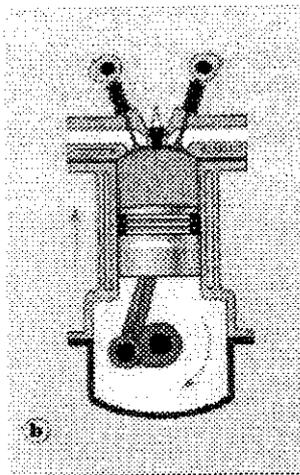
LE MOTEUR A ESSENCE A QUATRES TEMPS



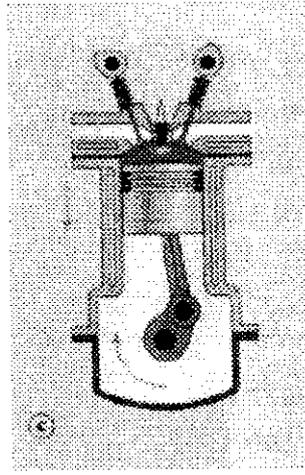
Les quatre temps du fonctionnement d'un moteur à explosion (essence) sont décrits ainsi :



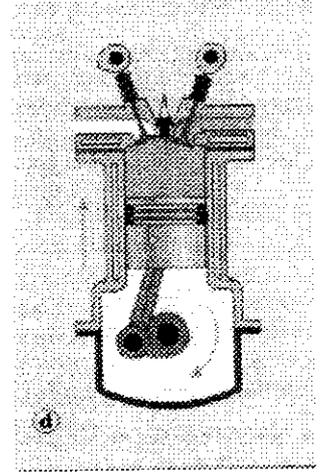
L'admission



La compression



la combustion et la détente



L'échappement

ANNEXE 2

EXEMPLE DE CALCUL DE LA POROSITE MOYENNE

On donne l'exemple de la variation de la porosité en fonction de la profondeur du lit contenu dans la colonne de 2.1cm, les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

profondeur du lit (cm)	Porosité
1	0.3319
1.8	0.4059
2.5	0.3219
3	0.2479
3.5	0.3319
3.7	0.3339
4.6	0.3359
4.7	0.3179
5	0.3149

Etant donné que les écarts entre les porosités sont petits on peut considérer ce qui suit :

$$\varepsilon_{\text{moy}} = (\sum \varepsilon_i) / n$$

Tel que : n est le nombre de points expérimentaux

Dans ce cas on trouve une porosité égale à 0.3269 :

$$\varepsilon_{\text{moy}} = 0.3269$$

ANNEXE 3

EXEMPLE DE CALCUL DU DEBIT MOYEN

On donne l'exemple de calcul du débit moyen circulant dans le lit contenu dans la colonne de 1.4 cm de diamètre.

Les résultats obtenus sont donnés par le tableau suivant :

Volume de l'effluent (ml)	Temps de percolation (mn)	Débit instantané (ml/mn)
3	45	0.0667
6	104	0.0577
9	162	0.0555
11.5	210	0.0548

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

$$I = \int_{t_0}^{t_s} Q_i dt$$

La valeur de cette intégrale est déterminée par le calcul de l'aire sous la courbe représentant la variation du débit instantané en fonction du temps.

On trouve après calcul : **I = 10.5375**

$$Q_m = 10.5375 / (198 - 22) = 0.0599 \text{ ml/min}$$

$$Q_m = 0.0599 \text{ ml/min}$$

ANNEXE 4

EXEMPLE DE CALCUL DE LA CAPACITE FRACTIONNAIRE DU LIT

La courbe qui représentant la variation de C/C_0 en fonction du volume d'effluent pour la colonne de diamètre de 2.9 cm nous permet de déduire les valeurs suivantes :

Le volume de percé correspondant à un rapport de concentration C/C_0 égal à 0.05 est de 0.65 ml.

Le volume de saturation correspondant à un rapport de concentration C/C_0 égal à 0.95 est de 12.35 ml.

La détermination de la capacité fractionnaire se fait graphiquement à partir de la relation suivante :

$$F = \frac{\int_{V_p}^{V_s} (1 - C/C_0) dV}{V_p - V_s} = \frac{I}{V_p - V_s}$$

I : représente l'aire sous la courbe : $C/C_0 = f(V)$, il est égal à :

$$I = 10.4720$$

D'où ; $F = 11.7 - 10.4720 / 11.7$

$$F = 0.1049$$