République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etudes pour l'obtention du diplôme de **Master** en
Génie des Procédés

Spécialité : **Génie Procédés Pharmaceutiques**

THEME

Analyse et Régénération des Huiles Usagées

Proposé et dirigé par :

Dr. A.BELHADJ

Étudié par :

Mme. Nabi Amina

Promotion 2013- 2014

Résumé

Les huiles usagées font partie de notre quotidien, elles posent un immense danger sur l'environnement et sur la vie de l'être humain. Beaucoup de travaux ont été réalisé sur les huiles provenant de différentes sources. Elles sont régénérées aux échelles du laboratoire et industrielle par des procédés complexes et distincts.

L'objectif de cette étude est de collecter des huiles noires usées et les analysées puis utiliser un procédé de régénération (acide-terre) afin de déterminer la quantité d'huile de base obtenue.

Ce travail est donc dédié à la caractérisation d'huiles usagées collectées au port d'Alger (PORTUAIRE), mesuré la densité, la viscosité et son indice à différentes températures dans un premier temps. La filtration, déshydratation et décantation font l'objet d'un second temps. La question fondamentale de la détermination de la teneur en métaux est examinée dans cette étude.

Abstract

Waste oils are part of our daily lives; they pose a great danger to the environment and the lives of human beings. Much work has been performed on oils from different sources. They are regenerated in the laboratory and industrial scales by complex and distinct processes.

The objective of this study is to collect waste black oils and then analyzed using a regeneration process (acid-land) to determine the amount of base oil obtained.

This work is dedicated to the characterization used oils collected at the port of Algiers (PORT), measured density, viscosity and its index at different temperatures in the first place. Filtration, decantation and drying subject in the second time. The fundamental question of the determination of metals, other content is examined in this study.

ملخص

الزيوت المستعملة هي جزء من حياتنا اليومية، وهي تشكل خطرا كبيرا على البيئة وعلى حياة الانسان. وقد تم تنفيذ الكثير من التجارب على الزيوت المستعملة من مصادر مختلفة. وقد تم اعادة تكرير هذه الزيوت في المخابر والمصانع من خلال عمليات معقدة ومتميزة.

الهدف من هذه الدراسة هو جمع الزيوت المستعملة السوداء ثم تحليلها باستخدام عملية تجديد (حمض- تربة) لتحديد كمية الزيت الاساسي الذي تم الحصول عليه .

وتكرس هذا العمل إلى تحليل الزيوت المستعملة التي تم جمعها من ميناء الجزائر العاصمة في المقام الأول, بقياس الكثافة، اللزوجة ومؤشر الكثافة عند درجات حرارة مختلفة في المقام الأول, الصفق, الترشيح، والتجفيف في مرة ثانية .

لتحديد المعادن، تم فحص كمياتها في هذه الدراسة.

Mots clés :

Huile noire usagées, environnement, la collecte, régénération, procédé (acide-terre), Betonite (terre décolorante), huile de base.

Remerciements

Louage à ALLAH Miséricordieux pour m'avoir aidé et parvenir à ce stade du savoir et de la connaissance après tant d'effet voir venu le moment attendu, pour ma récompense, et qui me permettra de réussir dans ma vie futur.

Je remercie vivement mon promoteur Dr A BELHADJ pour son suivi, ses précieux conseils et encouragement pour la réalisation de ce projet.

Ainsi les personnels de CRD BOUMERDES en particulier Mr OMENSOR.

Je tiens également à remercie les laboratoires de chimie au niveau du hall technologie de l'université de MEDEA.

Je partage aussi ma joie et ma fierté avec l'ensemble de mes professeurs depuis l'école primaire jusqu'à la fin du cursus universitaire, pour les quels j'exprime un très grand respect.

Je remercie aussi, tous les membres du jury qui ma fait l'honneur de participer à l'examen de ce travail.

En fin, un grand merci à tous ceux qui ont participe de près ou de loin, au bon déroulement de ce travail et à l'élaboration de ce travail.

Sommaire

Résumé

Remerciements

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction Générale…….. 01

Chapitre I: Recherche Bibliographique

I. Généralité sur les lubrifiants

I. 1. Définition et description générale…… 04

I. 2. Classification des lubrifiants…… 04

I. 3. La fabrication des huiles neuves……. 06

I.3.1 Huile de base minérale…… 06

I. 3.2 Les huiles synthétiques. …….. 08

I. 3.3 Additifs…… 09

I.4 Les tendances chimiques des huiles de base……. 10

II- La cotamiation des huiles usagées 12

II.1 La contamination des huiles usagées…… 12

II.1.1 Sources et origine ……..... 13

II.1.2 Contamination des huiles en service ……..….. 15

II.1.3. Effet des contaminants sur l'huile…… 15

II. 2 La collecte ……. 15

II.2.1. La collecte des huiles usagées dans certains pays de l'UE ……. 16

EnAllemagne ……..... 16

En Italie ……..... 17

Au Portugal …… 17

II.2.2 La collecte des huiles usagées en Algérie …… 18

II. 2. 3 Aspects réglementaires …….. 19

III – Les risques environnementaux des huiles usagées

III. 1. Cinq pratiques non écologiques …… 20
III. 2. Toxicité vis-à- vis de l'homme ……... 21
III. 3. Toxicité vis-à-vis de l'environnement …….. 22

IV- Les procédés de régénération des huiles usagées

IV. 1. la récupération par recyclage des huiles claires …… 24
IV. 2. La récupération des huiles usagées noires…… 24
IV. 2.1 La valorisation énergétique…… 24
IV.2.1.1 Combustion des huiles usagées dans les fours à cimenterie…… 25
IV.2.1.1 Combustible avec un mélange d'huile usagée et du fuel lourd…….. 25
IV. 2.2 la régénération……..…….. 26
IV.2.2.1 L'intéret économique de la régénération…….. 26
IV.2.2.2. Les huiles régénérables…….……. 26
IV.3. Les étapes de traitement nécessaires……..…….. 27
I.V.3.1 Les traitements primaires……...……. 27
IV.3.2 Les traitements de separation…….. 28
IV.3.3. Les traitements de finitions……..... 30
IV.4. L'évolution des schémas de réraffinage …….. 31
IV.5. Les principaux procédés proposés de régénération……..... 34
IV.5.1. Technologie KTI ……..... 34
IV.5.2 Processus de distillation sous vide et hydrogénation……. 34
IV.5.3 Technologie IFP (Procédé de distillation sous vide et hydrogénation) …….. 35
IV.5.4 Technologie Meinken (Processus de traitement en acide / terres) …….. 35

Chapitre II: Analyses et détermination des contaminants des huiles usagées

II.1Techiques experimentales et lubrifiants de l'étude …… 37
II.2. Matériels utilisés ……..... 37
II.3. Techniques de caractérisations …….. 38
II.3.1. La densité ……..…… 38
II.3.2Viscosité cinématique ASTM D445…… 38
II.3.3Indice de viscosité (V.I) ASTM D2270……..... 38
II.3.4Point d'éclaire ASTM D92……. 39

II.3.5.T. A. N (total acid number) ASTM 974…… 39
II.3.6.Le point de congélation ASTM D97…… 39
II.3.7.Teneur en eau …….. 40
II.3.8. Teste de tache…… 40
II.2.9. Détermination de la teneur en métaux …… 41
II.4. Modes opératoires ……. 41
II.4.1 Analyses et détermination des contaminants des huiles usagées …… 41
II.4.2 Détermination de la teneur en métaux ……... 42
II.4.3. Variation de la viscosité enfonction de la température …… 42
II.5. Résultats et discussion ……..... 42
a. Teneur en eau …….. 44
b. La densité La viscosité ASTM D 445 ……..…… 44
c. l'indice de viscosité …… 45
d. Point d'éclair …….. 45
e. point d'écoulement …… 45
f. T.A.N (total acid number) …….. 45
g. test de tâche …… 46
II. 6. La teneur en métaux …….. 47
II .7 . L'effet de la température sur la viscosité…… 48

Chapitre III: Le procédé de régénération

II.1. Application du procédé de régénération terre-acide …… 51
II.1.1. Filtration ……..... 51
II.1.2. Décantation…… 52
II.1.3. Déshydratation (pré flash) ……..…….. 52
II.1.4. Passage à la terre ……..... 52
a. Généralité sur la bentonite ……. 52
b. Activation de l'échantillon de la bentonite…….. 53
c. Mécanisme d'adsorption ……..... 53
II.1.5. Le mode opératoire du passage à la terre……..…… 54
II.1.6. Filtration…… 55
II.2. Analyse des huiles régénérées……..…….. 56
II.2.1 Analyses physico-chimiques ……. 56

II.2.2. Discussion générale des résultats…….. 56
II.2.3 Analyse des métaux……..……. 57
II.3. L'effet du temps de décantation terre-huile……. 58
II.4 . La qualité des huiles régénérées obtenues……. 60
II.5. Le rendement du procédé pour l'essai de 1,5% H_2S0_4…….. 62
II.6. Déchets et résidus…….. 63
II.7. La possibilité d'utiliser le résidu bentonite…… 63
Conclusion Générale……. 65

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

Liste des figures:

Figure **page**

Figure I.1 : Procédés de production du liquide de base à partir du pétrole brut……6

Figure I.2 : Schéma de fabrication des huiles minérales de base conventionnelles……..7

Figure I.3: Schéma de fabrication des huiles minérales de base non conventionnelles……8

Figure I.4 : Classification des contaminants des huiles usagées……...…… 14

Figure I. 5: Schéma de la récupération des huiles usagées…….. 27

Figure I.6: Évaluation des schémas de réraffinage……. 33

Figure II.7: Mesure de point de congélation…….. 39

Figure II.8: Dosage de l'eau dans l'huile usagée…….. 40

Figure. II.9: Le teste de tâche……. 41

Figure II.10 : Le Spectroil M pour la détermination de la teneur en métaux……..... 41

Figure II.11: L'effet de température sur la viscosité de l'huile neuve…….. 49

Figure II.12: L'effet de température sur la viscosité de l'huile usée……. 49

Figure III.13: schéma de procédé terre-acide utilisé…… 51

Figure III. 14: Filtration par un tamis……. 51

Figure III.15: Le montage pour une filtration sous vide……..……. 52

Figure.III. 16: Histogramme de la viscosité de l'huile de base obtenue au cours de cette étude en fonction de la viscosité au cours des additions de l'acide sulfurique à différents taux…….. 61

Figure III. 17 : Histogramme des points d'écoulement de l'huile de base obtenue au cours de cette étude en fonction des additions de l'acide sulfurique à différents taux…….. 61

Figure III.18 : Bilan de matière approximatif relatif au schéma de régénération par le procédé Terre-acide à 1.5% acide

Liste des tables

Tableau 01 : Récapitulatif des différents types d'additifs avec leurs fonctions……10
Tableau 02 : Principaux contaminants et leurs origines……13
Tableau 03 : Les caractéristiques physico-chimiques des huiles usagées prélevées et d'une huile neuve 20W50. ……...…..42
Tableau 05 : Les analyses sur les echantillons L'huile usagée du bac…… 43
Tableau 06 : Les analyses sur les echantillons L'huile usagée du vidange……. 43
Tableau 07: Description de teste de tache…… 46
Tableau 08: la teneur en métaux en ppm……. 47
Tableau 09: Les résultats des essais……. 55
Tableau 10: Les analyses principales de l'huile usagée……... 56
Tableau 11: La teneur en métaux en ppm des huiles régénérées partant d'une l'huile usagée……57
Tableau 12: le taux d'élimination des métaux……..58
Tableau 13: L'analyse des huiles régénérée produites avec différents temps de contact huile-terre……...59
Tableau 14: Les caractéristiques des huiles de base fabriqué à la raffinerie d'Arzew et les huiles régénérées……..... 60

Liste des abréviations

Symbole	signification
ADEME	Agene de l'Evironnement et de la Matière de l'Eergie
API	American Petroleum Institute
ASTM	America Society of Testing Materials
CNTPP	Centre national des technologies de production plus propre
HT	Huile traitée
ID	Indice de dispersait
IFP	Institut Français du Pétrole
IV	Indice de viscosité
KTI	Kinetics Technology International
PAO	Polyalphaoléfines
PCB	polychlorobiphényles
ppm	partie par million

Introduction Générale:

Les huiles font partie de notre quotidien. La recherche scientifique sur les lubrifiants est variée et aussi ancienne que l'histoire de l'humanité qui nous a été transmise.

Les Chinois tiraient déjà profit en 3500 avant Jésus-Christ de l'effet de lubrification de l'eau, les Égyptiens utilisaient en 1400 avant Jésus-Christ de la graisse animale ou de l'huile d'olive mélangée avec de la chaux pulvérisée pour leurs chars de guerre; en 780 avant Jésus-Christ. Les Chinois découvrirent les propriétés antifriction d'un mélange d'huile végétale et de plomb, et ce, depuis plus de 100 ans.

Dans la définition moderne, le terme "lubrifiant" comprend des produits qui sont utilisés pour le graissage d'éléments glissants et roulants. Cependant, le terme lubrifiant est attribué également à des produits apparentés qui sont identiques dans la composition, la fabrication et les propriétés, mais servent à la transmission de la force, à la conduction de la chaleur, au refroidissement en tant qu'huiles isolantes, produits anticorrosion ou de produits auxiliaires pour les processus industriels sous le nom de "huiles de procédé"[1].

Les huiles sont des liquides gras à température ambiante et qui ne se mélange pas à l'eau, visqueux, d'origine animale, végétale, minérale ou synthétique. Elles se différencient des graisses qui sont pâteuses dans les conditions normales d'utilisation. Les huiles minérales sont obtenues par distillation du pétrole, et servent essentiellement comme lubrifiants des organes mécaniques des machines et des moteurs. Elles sont également souvent utilisées dans l'industrie de peinture, de savonnerie, de pharmacie et dans les produits cosmétiques [2].

Nous sommes entourés des machines qui utilisent de l’huile, que ce soit pour leur lubrification dans les moteurs des voitures, pour son pouvoir isolant dans les transformateurs électriques ou bien pour la puissance qu’elle peut développer dans les engins de levage et du manutention. Mais comme tout produit de consommation, il faut la renouveler fréquemment.

Comme la plupart des produits de consommation, les huiles lubrifiantes ont une durée de vie limitée. On trouve de l’huile usagée sur tout le territoire : dans chaque garage, concessionnaire automobile, aérodrome, port, restaurant *etc.* Cette huile est bien souvent

considérée comme un déchet, ne doit être ni abandonné, ni brûlé à l'air libre, et il ne doit pas être déversé dans les réseaux d'évacuation d'eaux usées, ni rejeté dans le milieu naturel ou avec les ordures ménagères. Cependant, un litre d'huile déversée dans l'évier peut contaminer jusqu'à 1 million de litres d'eau, autrement dit la quantité nécessaire pour répondre aux nécessités d'un être humain pendant 14 ans. Quand on éparpille de l'huile dans la nature, la pollution des sols et des ressources d'eau est spontanée. Les matières organiques diminuent le taux en oxygène dans l'eau et engendrent l'asphyxie des organismes vivant dans l'eau, causant de façon directe la mort de nombreux poissons.

De même, rejeter de l'huile dans les égouts n'est pas non plus une solution à prendre en considération puisque le coût de traitement des eaux usées dans les stations d'épuration est alors revu à la hausse. La prise de conscience mondiale dans le domaine de l'écologie, illustre par la Conférence de Rio en 1992 [3], a incité de nombreux pays fixant une politique de traitement des déchets. Protéger l'environnement, lutter contre le gaspillage de l'énergie et exploiter des ressources inutilisées. Aujourd'hui, la conjoncture économique difficile commande de réduire le gaspillage de matières premières et d'énergie que représentent ces énormes quantités de résidus rejetés. Les huiles usagées constituent une catégorie importante de matériaux récupérables. La priorité est donnée au recyclage, dont l'objectif est l'économie de matières premières ou la récupération d'énergie par la combustion de ces huiles usagées [3].

En Algérie, la quantité moyenne des huiles usagées récupérées par NAFTAL, est de 12 000 tonnes par ans, ce qui représente 27 % de la quantité des huiles usagées générées sur la vente de l'entreprise en question. Ce taux a été doublé par rapport aux années précédentes où la collecte représente uniquement 14 %. Les capacités de stockage sont estimées à 12 426 m^3 (3476 m^3 pour les dépôts primaires et à 8 950 m^3 pour les dépôts portuaires). On évoque moins souvent les problèmes des déchets de l'automobile qui, dans notre pays, sont devenus un véritable problème.

Selon des sources du Centre national des technologies de production plus propre (CNTPP), les huiles usagées peuvent suivre différentes filières de traitement. La valorisation énergétique consiste à utiliser l'huile usagée, éventuellement prés-traitée comme combustible dans les cimenteries et les chaudières. Le pouvoir calorifique d'une huile usagée est équivalent à celui d'un combustible traditionnel.

Le recyclage est une forme de valorisation en raffinerie qui consiste à injecter une partie d'huiles usagées dans le résidu atmosphérique. Afin qu'elles soient soutirées avec les distillats sous vide du brut. Ensuite, utiliser comme charge catalytique et la régénération consiste à retraiter les huiles usagées en vue de produire des huiles de base [5].

Le document présenté est organisé en trois chapitres encadrés par cette introduction et la conclusion générale :

- ✓ Le premier chapitre est destiné à la découverte et à la présentation des huiles usagée. Il débute par une présentation sommaire des huiles sur lesquelles nous travaillons. Il permet de fixer quelques termes de vocabulaire et de mettre en évidence les applications actuelles ou envisagées pour les huiles usagées.
- ✓ Pour la réalisation de cette étude, nous avons eu recours à des techniques expérimentales et analytiques diverses et variées qui sont décrites dans le second chapitre, Afin de permettre la détermination des contaminants d'huile usagée et connaitre la cause de ses éventuelles dégradations.
- ✓ Le troisième chapitre est entièrement consacré pour l'étude de la méthode de régénération des huiles lubrifiantes usagées peu ou non polluantes à l'acide sulfurique et à la terre activée ainsi réalisée.

Ce chapitre débute par une présentation sommaire des huiles sur lesquelles nous travaillons. Il permet de fixer quelques définitions et termes de vocabulaire, de recenser les principaux procédés de fabrication et de mettre en évidence les applications actuelles ou envisagées pour ces huiles.

I. 1. Définition et description générale :

Un lubrifiant, du mot latin « lubricus » à savoir glissant, est un produit qui, interposé entre les surface flottantes d'un mécanisme, en facilite le fonctionnement.

Les fonctions primaires des lubrifiants sont la réduction des frottements et de l'usure, la dissipation thermique ainsi que l'élimination des particules en suspension provoquées par le fonctionnement des systèmes mécaniques. Bien que la partie la plus importante d'utilisation en lubrifiant réside dans les moteurs à combustion, les boîtiers de vitesse, les compresseurs, les turbines ou encore les systèmes hydrauliques. Il existe cependant un nombre conséquent d'autres applications qui nécessitent dans la plupart des cas une formulation spécifique du lubrifiant. Entre 5000 et 10000 huiles différentes sont donc présentes sur le marché pour satisfaire plus de 90% de toutes leurs utilisations possibles.

I. 2. Classification des lubrifiants:

Les lubrifiants peuvent être spécifiés selon leur origine, animale, végétale, minérale ou synthétique, ou selon leur présentation, liquide, pâte ou solide.

a. Lubrifiants d'origine animale :

Les lubrifiants d'origine animale sont constitués essentiellement d'esters résultant de la combinaison d'acides gras avec la glycérine. Les différents types des lubrifiants d'origine animale sont :

- liquides : oléines, huiles de lard, de pied de bœuf ou de mouton, etc., très onctueuses, huiles de poisson, de baleine, de phoque, glycérine autrefois utilisée pour son point de congélation très bas ;
- pâteux : oléostéarines, suifs (qui deviennent très acides par oxydation), suintines et brais résultant du traitement de la laine, lanoline très utilisée dans les produits antirouille car elle absorbe d'eau ;
- solides : stéarine, dont l'usage est restreint à la formulation de graisses très dures.

b. Lubrifiants d'origine végétale:

Ce sont en général des combinaisons d'acides gras peu ou pas estérifiés. Certains sont encore largement utilisés en addition dans les huiles de pétrole ou dans les graisses :

- liquides : huiles semi siccatives (s'épaississant par oxydation) de coton, de colza, huiles non siccatives d'arachide, d'olive, et surtout de ricin intéressante par sa forte viscosité et la possibilité de l'utiliser dans une large gamme de températures ;
- pâteux : huiles de palme, de coco et de coprah, liquides aux températures tropicales mais pâteuses dans les pays froide;
- solides : résines et colophanes tirées du pin, pouvant résister à l'eau.

c. Lubrifiants d'origine minérale:

- Liquides: huiles de houille, de schiste, utilisables comme produits de remplacement, et surtout huiles de pétrole;
- Pâteux : Vaseline;
- Solides: soufre utilisé autrefois pour sauver les paliers endommagés, talc, mica, bisulfures de molybdène et de tungstène, graphite, sulfure de plomb, oxyde de zinc.

d. Lubrifiants d'origine synthétique:

- Liquides : silicones, polyglycols, esters phosphoriques, esters aliphatiques, polyoléfines, métaux liquides ;
- Pâteux : verres, borates et oxyde de bore B_2O_3 (pâteux à chaud), graisses silicones ;
- Solides : polyéthylènes, polytétrafluoroéthyène (PTFE), savons (stéarates de zinc, de calcium, d'aluminium, etc.), oxyde de plomb (PbO), disulfure de tungstène, phtalocyanine, fluorure de graphite, fluorures de calcium, de baryum et de lithium, nitrure de bore.

I. 3. La fabrication des huiles neuves:

Les huiles neuves sont des mélanges d'une huile de base (minérale ou synthétique) et des additifs (15–25%).Le pétrole brut est le produit de base pour tout lubrifiant, indépendamment du fait qu'il soit à base d'huile minérale ou synthétique.

Le principe de base, des procédés de production des huiles à partir du pétrole brut se fait selon quatre axes nécessaires, est représenté dans la figure 01.

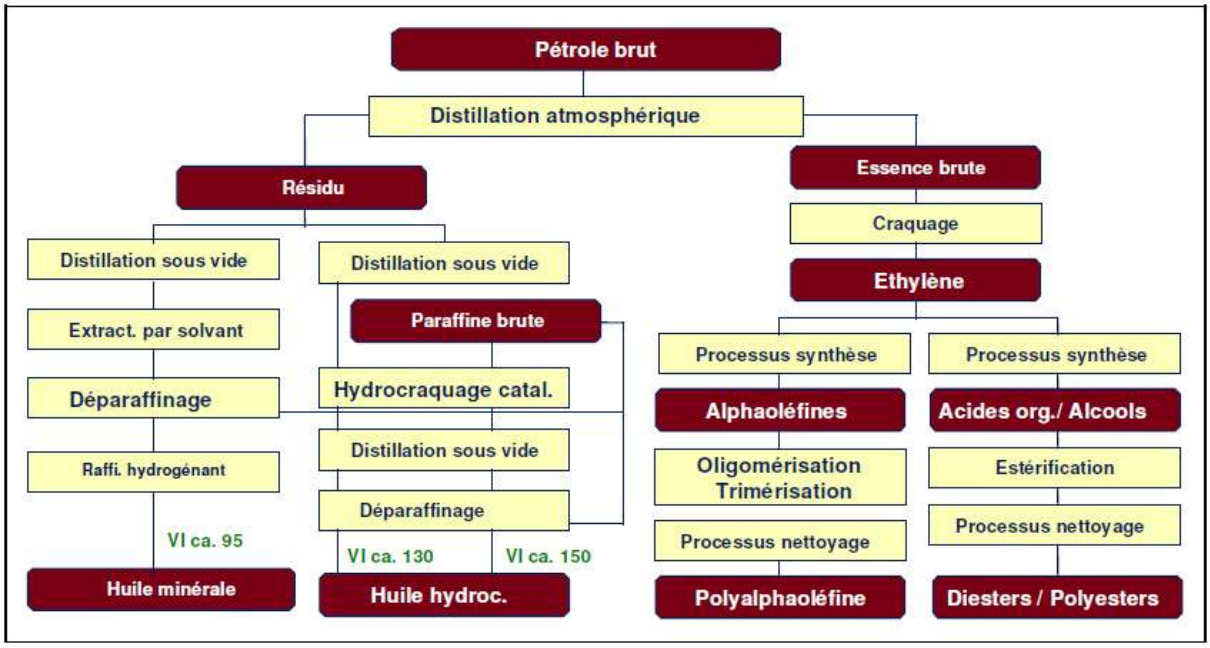


Fig 01 : Procédés de production du liquide de base à partir du pétrole brut [1]

I.3.1 Huile de base minérale

a. Les bases minérales conventionnelles

La gamme de viscosité recherchée pour lubrifier les moteurs implique de prélever sur le pétrole brut qui alimente la raffinerie une fraction se situant entre le gazole et la fraction résiduaire, l'huile ne devant être ni trop volatile, ni trop visqueuse. En pratique, la fraction huiles est obtenue et séparée en coupes au niveau de la colonne de distillation sous vide, qui est alimentée par le résidu de la colonne « atmosphérique ». L'huile présente dans la fraction résiduaire est obtenue par un désalphatage au propane, qui correspond à la fraction d'huile la plus visqueuse récupérable. Les distillats sous vide ainsi obtenus ne peuvent convenir en l'état et doivent subir les traitements suivant:

- Afin de diminuer la variation de viscosité de l'huile avec la température, on procède à une extraction partielle des structures aromatiques par un solvant : phénol, furfurol, ou encore la méthyl-2-pyrrolidone.
- Les structures paraffiniques à longues chaines étant responsables de points d'écoulement trop élevés, on procède à l'élimination de celles-ci soit par l'opération de déparaffinage, soit par un traitement catalytique.

- Les caractéristiques viscosimétriques et de point d'écoulement étant acquises, un traitement de finition est généralement appliqué mettant en œuvre une hydrogénation catalytique douce [7].

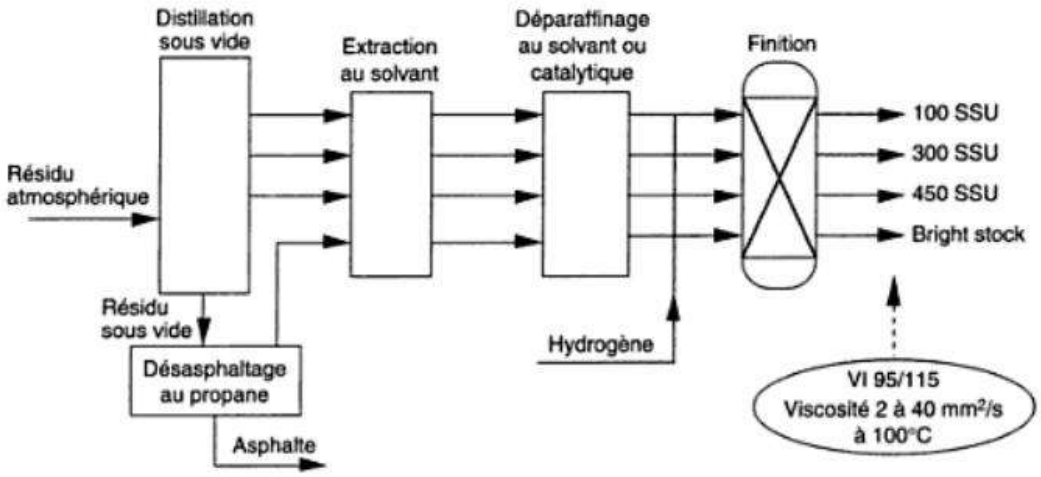


Fig 02 : Schéma de fabrication des huiles minérales de base conventionnelles [7].

b. Les bases minérales non conventionnelles :

On désigne par non conventionnelles les huiles minérales obtenues par hydrotraitement (et déparaffinage) en substitution du procédé d'extraction au solvant. Un avantage immédiat résulte de l'amélioration du rendement en huile, puisque l'hydrotraitement permet d'obtenir les propriétés viscosimétriques recherchées (indice de viscosité supérieure à 95 et pouvant atteindre 130 à 140) par la transformation partielle des molécules, sans que l'on ait à extraire une fraction du produit.

L'objectif est d'obtenir un bon indice de viscosité (VI) avec le minimum de longues chaines paraffiniques qui sont éliminées au niveau du déparaffinage. L'hydrotraitement permet par ailleurs, de réduire fortement la teneur en soufre et en azote qui sont éliminés sous forme d'H_2S et NH_3 [7].

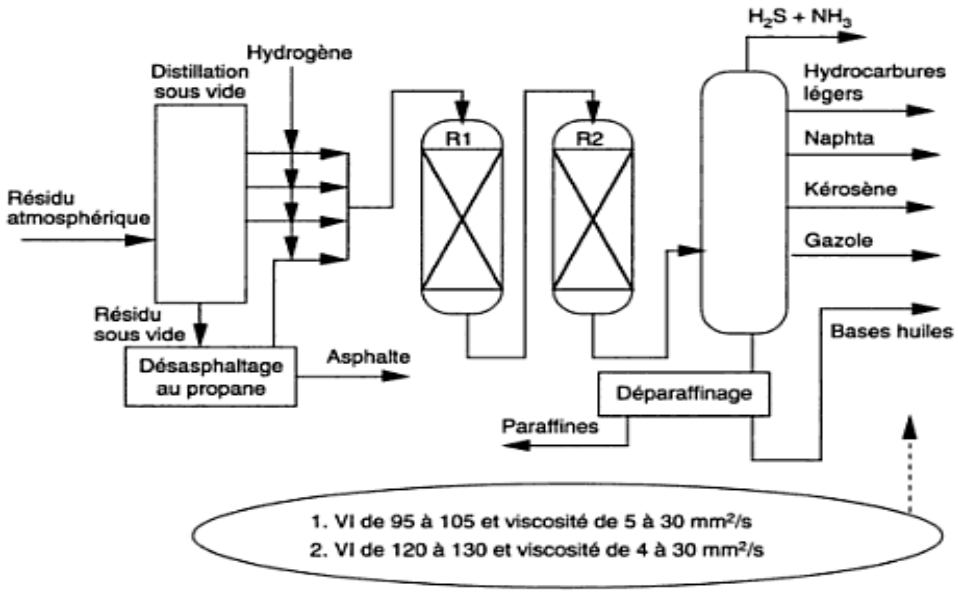


Fig 03: schéma de fabrication des huiles minérales de base non conventionnelles [7]

c. Les huiles minérales provenant de la régénération (ré-raffinage):

Les huiles usagées, en stations-service et chez les gros utilisateurs, peuvent être régénérées en éliminant les 15 à 20 % d'impuretés et additives qu'elles contiennent. Ces bases minérales régénérées ont des caractéristiques comparables à celles des bases minérales conventionnelles lorsque le traitement a été convenablement conduit [8].

I. 3.2. Les huiles synthétiques:

Les huiles synthétiques sont fabriquées par voie chimique par la confusion de molécules spéciales d'hydrocarbures dans le cadre d'un processus à plusieurs étapes. À partir de là, on peut composer un produit de structure moléculaire et de longueur de chaîne quelconques avec des propriétés remarquables et toujours uniformes. Dans le cas d'huiles de synthèse, on utilise principalement des polyalphaoléfines (PAO), appelés souvent également hydrocarbures synthétiques, ou des esters [1].

a. Polyalphaoléfines (PAO) :

Dans cette classe de composés, on trouve des substances liquides et identiques à la paraffine, qui se composent seulement de carbone et d'hydrogène et présentent une certaine viscosité, un indice de viscosité élevé et un point d'écoulement bas en raison de la longueur de chaîne, du degré de ramification et de la position des ramifications.

b. Esters organiques :

Contrairement aux polyalphaoléfines, les esters contiennent également de l'oxygène et sont obtenus par la réaction d'un alcool avec un acide organique. Pour fabriquer des lubrifiants, on utilise surtout des esters d'acide carboxylique, que l'on peut subdiviser à leur tour en diesters et polyolesters sur la base de leur structure chimique. Les propriétés de ces esters sont donc également différentes, mais en général, les deux types présentent une bonne tenue viscosité-température, un faible point d'écoulement et une excellente résistance au vieillissement.

Ces quatre produits de base sont utilisés aussi bien sous une forme pure que dans différents mélanges entre eux comme liquides de base pour la fabrication des lubrifiants.

I. 3.3 Additifs :

Les exigences élevées imposées aux lubrifiants ne peuvent être satisfaites que par des huiles ou des graisses avec des additifs spéciaux. Des additifs sont ajoutés aux lubrifiants afin de modifier ou d'améliorer leurs propriétés naturelles et de leur conférer des domaines d'usages qu'ils n'ont pas de façon naturelle. La nature et la quantité des additifs concernés peuvent être adaptées exactement à l'application respective. La fraction d'additifs peut être inférieure à 1% et aller jusqu'à 30%.

Le tableau 1 récapitule les importants types d'additifs avec leurs fonctions.

N°	Additifs	Fonction
1	Détergent	Empêcher ou diminuer les dépôts sur les surfaces
2	Dispersant	Éviter l'agglomération des dépôts décollés des parois et maintenir les particules en suspension dans l'huile
3	Antioxydant	Bloquer ou retarder les réactions chimiques de l'oxygène avec les huiles
4	Anticorrosion	Empêcher la formation de la rouille par neutralisation des éléments acides contenus dans l'huile
5	Anti-usure	Améliorer les conditions de frottements pour les contacts métal - métal
6	Améliorant l'indice de	Limiter la variation de viscosité en

	viscosité	fonction de la température
7	Améliorant le point d'écoulement	Modifier les propriétés d'écoulement de l'huile à basse température
8	Anti- mousse	Résorber la formation de mousse
9	Améliorant l'onctuosité	Renforcer la formation du film d'huile
10	Rodage	Favoriser et accélérer le processus de rodage

Tableau 01 : Récapitulatif des différents types d'additifs avec leurs fonctions.

Les principaux additifs sont décrits brièvement ci-dessus dans le tableau 01. Si l'on considère leur mode d'action, on peut classer ces additifs en trois groupes.

- Additifs protégeant la surface (de 1 à 5) ;
- Additifs améliorant l'huile (6 et 7) ;
- Additifs protégeant l'huile (8 à 10) [1].

I.4. Les tendances chimiques des huiles de base:

Dans le souci de mieux définir les particularités des huiles de base, les premiers points sont expliqués en détail dans les trois sections suivantes :

a. Les huiles paraffiniques :

Ces types d'huile sont produits soit par hydrocraquage ou par un procédé d'extraction. La plupart des molécules hydrocarbonées d'huiles de paraffine ont non structure en anneau à longue chaîne. Les huiles paraffiniques sont relativement visqueuses et résistantes à l'oxydation.

Les huiles paraffiniques possèdent un point d'éclair élevé et point d'écoulement élevé. Les huiles paraffiniques sont utilisés pour la fabrication d'huiles de moteur, les lubrifiants industriels et en tant que traitement d'huiles dans les industries de caoutchouc, de textile et du papier.

b. Les huiles naphténiques:

Elles sont fabriquées à partir de distillats de pétrole brut. La plupart des molécules d'hydrocarbures d'huiles ont une structure cyclique saturée.

Huiles naphténiques possèdent une faible viscosité, point d'éclair et un point d'écoulement bas et disposent d'une faible résistance à l'oxydation. Les huiles naphténiques sont utilisées

dans des applications à des températures modérées, principalement pour la fabrication d'huiles de transformateurs.

c. Huiles aromatiques:

Les huiles aromatiques sont produites de processus de raffinage dans la fabrication des huiles de paraffine. La plupart des molécules d'hydrocarbures aromatiques des huiles non saturées ont une structure en anneau.

Huiles aromatiques sont sombres et ont un point d'éclair élevé. Elles sont utilisées pour fabriquer les composés d'étanchéité, les adhésives comme le caoutchouc et la production d'asphalte [9].

II.1 La contamination des huiles usagées:

II.1.1 Sources et origine :

Les huiles usagées sont des huiles de source industrielle ou non industrielle qui sont devenues impropres à être utilisées pour leurs fonctions premières en raison de la présence d'impuretés ou de la perte de leurs propriétés d'origine. Les huiles usagées ne comprennent pas l'huile brute ou le mazout déversé sur les terres ou sur l'eau et les déchets des opérations de raffinage du pétrole.

Typiquement, les huiles usagées sont celles qui proviennent du secteur alimentaire des véhicules, des moteurs ou d'autres équipements mécaniques et qui appartiennent habituellement à l'une des catégories principales d'huiles usagées suivantes :

- ✓ les huiles noires, fortement dégradées et contaminées, qui comprennent les huiles de moteurs et certaines huiles industrielles (huiles de trempe, de laminage, de tréfilage,…)
- ✓ les huiles claires, peu contaminées et chargées en général d'eau et de particules, qui proviennent des transformateurs, des circuits hydrauliques et des turbines [10].

Il convient de distinguer les éléments déjà contenus dans l'huile avant usage, et provenant des additifs, des éléments résultant de pollution externe et des métaux d'usure les origines des principaux éléments sont données dans le tableau 02 [7].

Tableau 2. Principaux contaminants et leurs origines.

Éléments venant des additifs				Métaux d'usure et pollution externe		
Éléments	**Concentrations habituelles totales, ppm**	**Composés d'origine**	**Additifs d'origine**	**Éléments**	**ppm**	**Provenance**
Al	5 à 30	Stéarate ou hydroxystéarate	Graisse	Al		Usure piston et coussinets Al-Sb
Ca	2 000 à 3 000	Sulfonates, phénates, salicylates, savons de calcium	Additifs détergents et antioxydant Inhibiteurs de corrosion, graisse	Ca		Poussières atmosphériques, eau dure du circuit de refroidissement
Cl	300 à 600	Paraffines chlorées, PCB	Agent antiusure, fluides hydrauliques Isolants, caloporteur, huiles extrême pression	Fe	50 à 100	Usure et corrosion des aciers et des fontes
B	75 à 100	Borax ou esters, borates, acide borique	Additif antiusure, extrême pression, antioxydant dispersant, réducteur de frottement	B		Inhibiteur de corrosion provenant de l'eau de refroidissement
Cu	25 à 40	Dithiophosphates, naphténates	Additifs antioxydant, antiusure	Cu		Usure et corrosion des coussinets et des métaux cuivreux
Mg	100 à 300	Sulfonates, phénates, salicylates	Additifs détergents - inhibiteurs	Mg		Usure et corrosion d'alliages légers au Mg
N	700 à 900	Succinimides, amines, polyurée	Additifs dispersant, antioxydant, graisses	Ni	3 à 5	Usure et corrosion de certaines fontes et aciers alliés
Na	50 à 100	Sulfonates, stéarates	Additifs antirouille, savon de graisse	Na		Présence sous forme de NaCl
P	800 à 1 200	Phosphates, phosphonates, phosphites, dithiophosphates	Additifs antiusure, antioxydants, anticorrosion Fluides hydrauliques ininflammables	P		Usure et corrosion des fontes à chemises et à segments
Pb	50	Dithiophosphate, naphténates	Additifs extrême pression, savon de graisse	Pb		Dilution par le carburant, usure et corrosion de revêtements de coussinets
S %	0,7 à 0,9	Phénates sulfure, sulfonates, dithiophosphates, thiophosphonates dithiocarbamates, polysulfures	Additifs détergents, antiusure, extrême pression, antioxydant			
Si	30 à 120	Silicones	Huiles de base et additifs antimousse	Si		Poussières atmosphériques, usure et corrosion des aciers siliciés, anticorrosif de l'eau de refroidissement
Zn	1 000 à 1 200	Dithiophosphates et dithiocarbamates	Additifs antiusure, antioxydant, inhibiteur de corrosion			
Mo	5 à 20	Sulfure de molybdène, dithiocarbamates et phophates	Additifs antiusure, extrême pression			

II.1.2 Contamination des huiles en service :

Par des analyses régulières du lubrifiant ; il est possible d'avoir des informations non seulement sur son état mais aussi sur l'état du moteur et ses principaux auxiliaires.

Pendant son utilisation, l'huile se charge en impuretés (voir figure 04)

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

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

- La perte des propriétés apportées par;
- La pollution par un certain nombre de contaminants internes ou externes au;
- La consommation du lubrifiant [10].

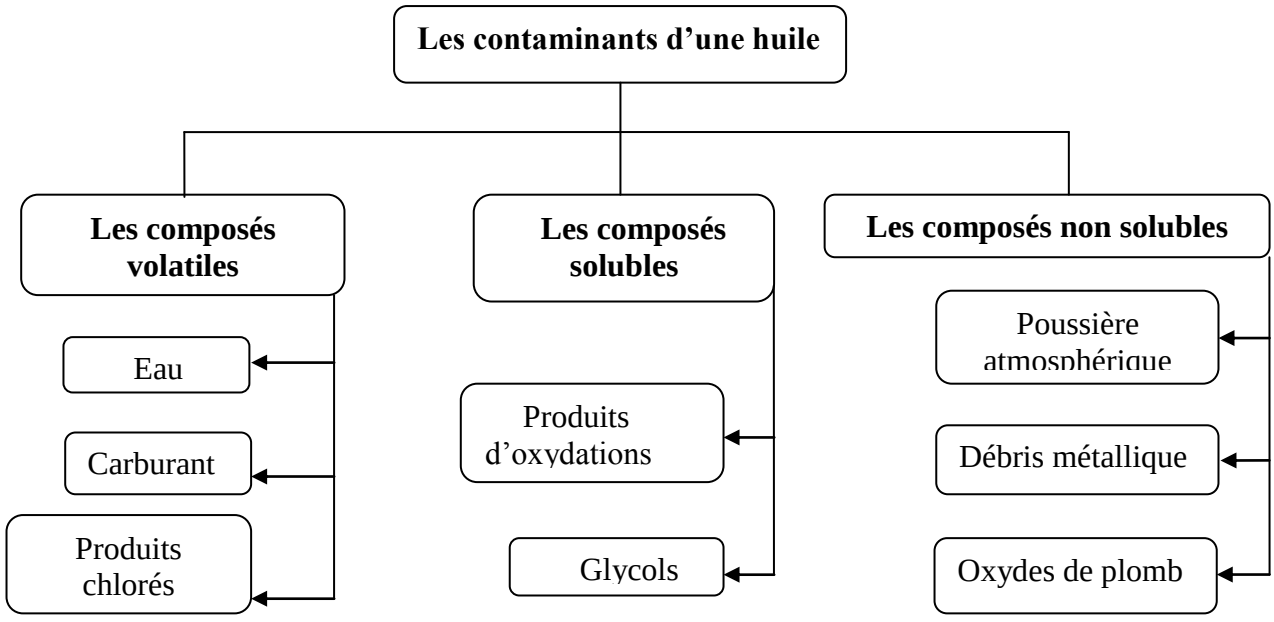


Fig 04 : Classification des contaminants des huiles usagées.

II.1.3. Effet des contaminants sur l'huile

Les propriétés de l'huile de lubrification sont affectées par les contaminants qui peuvent se produire pendant le fonctionnement du moteur. Les effets des contaminants sont les suivantes :

a. L'eau

Même en petite gouttes, l'eau cause le rouillement du fer ou de l'acier. L'eau se traduit également dans la formation d'émulsion, qui peut obstruer le passage d'huile, des vannes de la pompe et d'autres équipements de manutention d'hydrocarbures. L'eau contribue également aux problèmes écumant.

b. Particules de solide

De la saleté, de la poussière, de la granulation et des fragments métalliques, qui ont été dispersé par lubrifiant : ces contaminants provoquent une usure excessive, marquage de la surface de roulement, et l'échec possible en raison de la saisie de la fatigue du métal.

c. Les contaminants liquides

Tels que le carburant non brûlé des moteurs diluent l'huile de lubrification et réduire probablement leur viscosité au-delà d'une charge sure. Contaminants du lubrifiant avec de l'huile lourd augmente la viscosité d'huile et interfèrent la circulation d'huile. Ce qui affecte la vanne et de la capacité de transfer de chaleur de lubrification [12].

II. 2 La collecte :

Le décret modifié n°79-981 du 21 novembre 1979 portant la réglementation de la récupération des huiles usagées, dont le rejet dans le milieu naturel est interdit.

Il est important de souligner que la collecte constitue la première étape du processus de récupération des huiles usagées.

Les dispositifs de la récupération des huiles usagées sont décrits comme :

a. Détenteurs :

les personnes physiques ou morales qui accumulent, dans leur propre établissements, des huiles usagées en raison de leurs activités professionnelles ; ils doivent recueillir les huiles usagées provenant de leurs installations et les stocker dans des conditions de séparation satisfaisantes, évitant notamment les mélanges avec de l'eau ou tout autre déchet non

huileux, ils doivent dispose d'installations étanches permettant la conservation des huiles et qui doivent être accessibles aux véhicules qui assurent le ramassage.

b. Ramasseurs :

Toutes personnes physiques ou morales qui assurent la collecte auprès de détenteurs d'huiles usagées et le transport jusqu'au point d'élimination [13].

Les ramasseurs agrées sont responsables de la collecte de toutes les huiles usagées produites dans la zone pour laquelle ils ont reçu l'agrément. Ils doivent procéder dans un délai de quinze jours à l'enlèvement de tout lot d'huiles usagées d'un volume supérieur à 600 litres qui leur proposé. De plus, ils ne peuvent« exiger du détenteur une rétribution pour l'enlèvement des huiles qui ne contiennent pas plus de 5% d'eau pour les qualités moteurs ».

c. Éliminateurs :

Toutes personnes physiques ou morales qui exploitent une installation de traitement d'huiles usagées, pour laquelle un agrément leur a été délivré par le ministère de l'environnement [14].

II.2.1. La collecte des huiles usagées dans certains pays de l'UE :

a- En Allemagne :

Collecte des huiles usagées issues des particuliers

Les huiles usagées des ménages (huiles de moteurs et de boites de vitesse) sont reprises gratuitement dans des points de collecte mis en place par les distributeurs. Les distributeurs financent ensuite la collecte et le traitement des huiles.

Collecte des huiles usagées des entreprises

Les entreprises peuvent confier leurs huiles de moteurs et de boites de vitesse aux distributeurs, ces derniers assurant le financement de leur collecte et leur traitement.

En revanche, les entreprises doivent elles-mêmes prendre en charge la gestion de leurs autres huiles usagées.

En 2008, 1 079 576 t d'huiles ont été mises sur le marché allemand. D'après le ministère fédéral de l'environnement, 493 000 tonnes d'huiles usagées ont été collectées en 2008, dont 200 000 tonnes d'huiles de moteur et 67 000 tonnes d'huiles de boite de vitesse.

b- En Italie :

La collecte des huiles usagées des particuliers

La collecte des huiles usagées des particuliers est assurée gratuitement dans les points de collecte mis en place par les municipalités. Les particuliers ont l'obligation de remettre leurs huiles usagées dans ces points de collecte.

La collecte des huiles usagées des entreprises

Le Consortium obligatoire des huiles usagées (COOU) gère entièrement la collecte et le traitement des huiles usagées en Italie. Les principales missions du COOU sont les suivantes :

- ✓ Garantir une collecte et une gestion des huiles lubrifiantes usagées ;
- ✓ Informer et sensibiliser l'opinion publique sur la gestion appropriée de ces déchets dangereux.

L'activité du COOU s'articule en quatre étapes :

- ✓ La collecte,
- ✓ Le stockage,
- ✓ L'analyse et la classification,
- ✓ Le traitement : régénération, incinération avec valorisation énergétique, destruction.

Les détenteurs d'huiles usagées contactent le COOU qui se charge de faire assurer le service de collecte ou de recommander la solution appropriée.

La collecte des huiles usagées des entreprises est assurée par les collecteurs qui vont remettre physiquement leurs huiles usagées au COOU ou les remettre directement à l'éliminateur en informant le COOU des quantités concernées et de leur destination.

Après la collecte, les huiles usagées sont stockées dans les centres de stockage agréés.

La majorité de ces centres sont directement connectés aux centres de traitement par un système de canalisations [15].

c- Au Portugal :

Le Portugal a établi un système de REP. Un système intégré de gestion a été mis en place avec l'organisme SOGILUB sous le nom ECOLUB, qui prend en charge la coordination de tous les acteurs intervenant dans la filière des huiles usagées.

Collecte des huiles usagées des particuliers

Les particuliers sont pour obligation de se débarrasser convenablement de leurs huiles usagées. Pour ce faire, ils peuvent les remettre à la déchèterie la plus proche « Ecocentro » qui les accepte gratuitement.

SOGILUB n'a aucune obligation de prendre en charge la création des points de collecte pour les municipalités, mais l'éco-organisme a néanmoins pour projet d'inciter les municipalités à accroître le réseau des points de collecte. La collecte des huiles usagées des « Ecocentro » est assurée gratuitement par SOGILUB.

Collecte des huiles usagées des entreprises

Les entreprises sont responsables du stockage des huiles usagées et de leur remise dans le circuit de gestion des huiles usagées. Elles peuvent adhérer au système ECOLUB, afin qu'il assure la collecte gratuite de leurs huiles usagées. En pratique, lors de la première collecte effectuée, les détenteurs signent un protocole avec ECOLUB pour devenir membre du système.

En 2008, 93 576 tonnes d'huiles ont été mises sur le marché portugais, dont 77 135 tonnes d'huiles soumises à la contribution, soit environ 82 % du total des huiles vendues, 14 044 tonnes d'huiles ont été exemptées de la contribution car elles sont entièrement consommées durant leur utilisation et ne produisent pas de déchets enfin de vie ainsi que 2 388 tonnes de graisses, également exemptées de la contribution [15**]**.

II.2.2 La collecte des huiles usagées en Algérie :

En Algérie, la problématique des huiles usagées se pose sérieusement, pour la protection de l'environnement. Cette matière avec ses deux catégories, "les huiles noires qui comprennent les huiles moteurs et certaines huiles industrielles (huiles de trempe, de laminage...), des huiles fortement dégradées et contaminées", ainsi que "les huiles claires qui proviennent des transformateurs, des circuits hydrauliques et des turbines peu contaminées et chargées en général d'eau et de particules", représentent un grand danger sur la nature. En effet, selon les experts, un litre d'huile usagée peut polluer un million de litres d'eau, alors dans ce cas on peut imaginer le degré de la catastrophe écologique que risque notre pays en stockant cette matière sans collecte ni traitement.

Par ailleurs, "le marché algérien des lubrifiants neufs avoisinerait 180 000 tonnes". La répartition des consommations se présente comme suit : lubrifiants moteurs 60 à 70%, lubrifiants industriels 30 à 40%. L'usage de ces lubrifiants générerait, selon les normes admises, environ 110 000 tonnes d'huiles usagées dont 85 000 tonnes d'huiles moteurs (le taux de collecte peut atteindre 80%) et 25 000 tonnes d'huiles industrielles (le taux de collecte n'est que de 10%).

Selon les pratiques internationales en matière de collecte, on pourrait récupérer environ 70000 tonnes. Concernant la collecte, il n'existe aujourd'hui en Algérie, aucune structure professionnelle organisée, agréée et dédiée spécifiquement pour la collecte. Le seul opérateur dans ce domaine est le groupe NAFTAL, opérateur historique dans la distribution des produits pétroliers, qui récupère une partie des huiles usagées. La meilleure manière de traiter ces huiles usagées serait leur régénération [16].

II. 2. 3 Aspects réglementaires :

Du côté de la réglementation, "le dispositif réglementaire mis en place à ce jour est très insuffisant", juge le responsable. Depuis le 1er janvier 2006, la loi de finances 2006, a institué en son article 61, une taxe sur les lubrifiants importés, laquelle fixée à 12 500 DA la tonne, ou fabriqués sur le territoire national et dont l'utilisation génère des huiles usagées. Les revenus annuels de cette taxe estimés 2 250 000 000 DA pour un marché de 180 000 tonnes sont répartis comme suit : 15% au profit du trésor public ; 35% au profit des communes ; 50% au profit du Fonds national de l'environnement et de la dépollution (FNDEP). [16]

II. 1. Techniques expérimentales et lubrifiants de l'étude :

Le but de ce travail, consiste dans un premier temps à effectuer des analyses sur les huiles usagées afin de nous permettre la détermination des contaminants et de connaître les causes de son éventuelle dégradation.Dans un second temps, nous allons étudier la méthode de régénération des huiles lubrifiantes usagées peu ou non polluantes avec l'addition de l'acide sulfurique et la terre activée.

La réalisation de ce travail a nécessité l'utilisation de diverses types d'huiles usagées dont de l'huile neuve ainsi que des techniques expérimentales en chaque étape.

II.2. Matériels utilisés:

- une étuve dans le but d'éliminer l'humidité des flacons ;
- flacons propre et sec qui sont conservés dans desachets hermétiques ;
- le flacon de prélèvement ne devra être rempli qu'aux deux tiers ;
- deux différentes huiles usagées ;
- bentonite (terre décolorante) : la fiche technique est présenté dans l'annexe 01;
- fiches techniques des huiles neuves [3] ;
- papiers filtre ;
- ampoule à décanter ;
- tamie sur lequel il repose une grille de 250 µm ;
- dispositif de filtration sous vide ;
- thermomètre ;
- acide sulfurique ;

L'échantillon d'huile usagéeprovient du bac de stockage final avec une capacité de (4000 m^3), qui reçoit et regroupe l'ensemble des huiles usagées provenant de différentes sources.

Afin de pouvoir faire une approche réele sur les huiles usagées récupérées par le système de collecte actuel et déterminer réellement la source de la contamination, un deuxième échantillonnage à été récupérer d'une station de service. Cette dernière découle des vidanges des voitures de différentes motorisation dont diesel ou essence.

II.3. Techniques de caractérisations :

Les essais physiques et chimiques sur le produit standar dont été employés pour évaluer la nature et l'abondance des contaminants dans les huiles usagées utilisées. Les échantillons ont servis des mesures suivantes :

II.3.1 La densité :

Les valeurs courantes des densités pour les huiles de pétrole varient entre 0,85 et 0,95 et elles dépendent de l'origine des produits mères. La mesure à été effectuée à 15 °C par rapport à l'eau.La densité d'une huile est le rapport de la masse d'un certain volume de cette huile à une température donnée (généralement 15 ou 20^{0}C) à celle du même volume d'eau à 4^{0}C. Elle est désignée par d_4^{15} ou d_4^{20}et elle n'a pas d'unité [8].

$$d_4^{15} = \frac{\text{Masse d'un volume de l'échantillon à 15°C}}{\text{Masse de même volume d'eau à 4 °C}}$$

II.3.2. Viscosité cinématique ASTM D445 :

Pour tout système de lubrification à l'huile, sa viscosité est considérée comme le paramètre le plus important qui indique l'état et l'épaisseur du film d'huile. Elle permet aussi de connaître la résistance de l'huile à l'écoulement sous des températures données. Autant que l'huile est visquese, savaleur de viscosité est élevée.

La mesure de la viscosité de l'huile est faite en utilisant un viscosimètre, et effectuée aux températures de 40 et 100 ^{0}C [27].

II.3.3. Indice de viscosité(V.I) ASTM D2270 :

L'indice de viscosité est un nombre empirique qui indique l'effet de changement de la température sur la viscosité d'une huile. Pour une valeur faible ceci signifie un changement relativement important de la viscosité en fonction de la température.
Cet indice est calculé dans un intervalle de température comprise entre 40 et 100°C. La procédure de son calcul est décrite dans la méthode ASTM D2270,en utilisant un programme numérique [28].

II.3.4. Point d'éclaire ASTM D92 :

Le point d'inflammabilité est la plus basse température à la quelles les vapeurs en air bruleront momentanément si mis à feu par la flamme ou l'étincelle. Cette propriété est intéressante particulièrement dans les régions à climat froid, une diminution de point d'inflammabilité indique la contamination par dilution d'huiles de graissage avec du carburant non brulé.

L'augmentation du point d'inflammabilité indique l'évaporation des composants légers de l'huile [8].

II.3.5. T. A. N (total acid number) ASTM 974 :

L'indice d'acidité est la quantité de base (KOH) nécessaire pour neutraliser les produits acides présents dans le lubrifiant. Il est exprimé en quantité de KOH en mg par unité d'huile neutralisée.

L'acidité révèle si l'huile n'est pas oxydée suite à des températures trop élevées, une forte humidité ou, tout simplement, si l'huile n'est pas en service depuis trop longtemps [16].

II.3.6. Le point de congélation ASTM D97 :

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. Pour l'utilisation d'huile moteurs et transmission, cette caractéristique ne constitue pas un critère déterminant.

En revanche, elle est primordiale pour le choix des huiles de base [8].



Fig 07: Mesure de point de congélation.

II.3.7. Teneur en eau

Ce test est basé sur le principe qui consiste à distiller l'eau à partir de l'huile par l'action d'un solvant appelé xylène qui forme un azéotrope avec de l'eau.

On mélange 100 ml d'huile usagée plus 100 ml de solvant non miscible à l'eau, dans un ballon équipé d'un réfrigérant. A l'aide d'un chauffe ballon, le mélange est chauffé à reflux pendant une heure.Le distillat est condensé puis le volume d'eau est noté [28].



Fig 08: Dosage de l'eau dans l'huile usagée.

II.3.8. Teste de tâche :

En complément de la descriptiondes différentes techniques de dosage des charbonneuses, il est nécessaire de mentionner le contrôle du pouvoir détergent-dispersant d'une huile en service, et ce par le teste de tâche. Cet essai a pour but de contrôler et d'apprécier la réserve dispersante des huiles vis-à-vis des polluantsolides et en particulier des matières charbonneuses.

Une goutte d'huile usée déposée sur une le papier filtre chromatographique et placée dans une étuve, pendant 1h sous une température de 80 ^{o}C. D'autres recherchent ont été faites et qui proposes un temps de diffusion de l'huile usée de 24 ou 48h à la température ambiante [21].

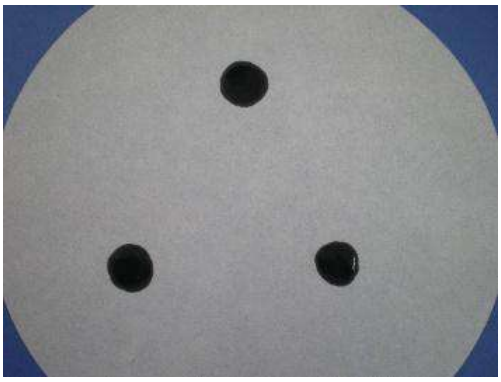


Fig. 09: Le teste de tâche.

II.3.9. Détermination de la teneur en métaux :

LE SPECTROIL M a été utilisé pour la détermination de teneur en métaux en trace (métaux d'additivation et d'usure), suivant la norme ASTM D 6595. Ce dernier fournit une analyse rapide et précise des lubrifiants et de carburants. L'échantillon d'huile possédant un volume de 2 ml va servir à l'analyse par l'intermédiaire d'une électrode tournante de disque de graphite. Un arc électrique crée dans l'espace entre l'électrode de disque et une contre-électrode de tige va permetre d'évaporer complètement l'échantillon en créant un plasma qui émet une lumière caractéristique des éléments constituant l'huile.
L'opération est extrêmement simple et prise d'analyse durent approximativement 30 s.



Fig 10 : Le Spectroil M pour la détermination de la teneur en métaux

II.4. Modes opératoires :

II.4.1 Analyses et détermination des contaminants des huiles usagées :

Dans cette partie de l'étude, premièrement on a effectue les analyses nécéssaires sur les deux échantillons d'huiles usagées, puis on a fait une comparaison entre nos échantillons et l'huile neuve.

II.4.2 Détermination de la teneur en métaux :

Un des rôles, les plus importants des huiles lubrifiantes, est l'élimination des particules minérales produites par usure de deux parties métalliques en frottement. L'usure du mécanisme se traduit par une libération de fine particule métallique, qui sont entrainées par l'huile et dont les plus nombreuses et les fines peuvent être détectées par la spectrométrie d'émission.

Les plasmas permet d'exciter suffisamment les atomes métalliques pour qu'ils émettent des radiations. La longueur d'onde est la spécification de l'élément métallique à doser. Aussi, l'intensité est proportionnelle à la population atomique de l'élément considéré.

II.4.3. Variation de la viscosité enfonction de la température :

La température exerce une influence importante sur la viscosité des huiles.

Il nous a paru intéressant d'étudier la variation de la viscosité de l'huile uagée et neuve en fonction de la température.

La viscosité est mesurée à différentes températures :20, 40, 60, 80, 100, 150 et 250°C.

II.5. Résultats et discussion :

Les paramètres physico-chimiques mesurés sont récapitulés dans le tableau 03.

caractéristiques	Huile neuve 20W50[3]	L'huile usagée du bac	L'huile usagée de vidange	La norme ASTM
Teneur en eau %	Trace	> 5	Trace	ASTM D 95
Densité d_4^{20}	0,8793	0,9125	0,8795	ASTM D 1298
Viscosité à 40°C	153,84	140,43	78,13	ASTM D 445
Viscosité à 100°C	17,04	17,23	10,42	ASTM D 445
L'indice de viscosité	114	134	118	ASTM D 2270
Point d'éclair (°C)	282	218	178	ASTM D 92
T.A.N (mgKOH/g)	2,40	2,43	4,86	ASTM D 974
Point d'écoulement	-22	-18	-21	ASTM D 97

Tableau 03 : Les caractéristiques physico-chimiques des huiles usagées prélevées et la neuve 20W50.

Des mesures sur le même type d'huile ont été réalisés et ce afin de vérifier la reproductibilité des résultats expérimentaux.

caractéristiques	L'huile usagée du bac Echantillon 1	L'huile usagée du bac Echantillon 2	L'huile usagée du bac Echantillon 3
Teneur en eau %	> 5	> 5	> 5
Densité d_4^{20}	0,9125	0,9124	0,9126
Viscosité à 40°C	140,43	140,42	140,43
Viscosité à 100°C	17,23	17,22	17,21
L'indice de viscosité	134	134	134
Point d'éclair (°C)	218	218	218
T.A.N (mgKOH/g)	2,44	2,42	2,43
Point d'écoulement	-18	-18	-18

Tableau 05 : Les analyses sur les echantillons L'huile usagée du bac.

caractéristiques	L'huile usagée de la vidange Echantillon 1	L'huile usagée de la vidange Echantillon 2	L'huile usagée de la vidange Echantillon 3
Teneur en eau %	Trace	Trace	Trace
Densité d_4^{20}	0,8795	0,8790	0,8793
Viscosité à 40°C	78,14	78,14	78,13
Viscosité à 100°C	10,40	10,43	10,42
L'indice de viscosité	118	118	118
Point d'éclair (°C)	178	178	178
T.A.N (mgKOH/g)	4,86	4,85	4,80
Point d'écoulement	-21	-21	-21

Tableau 06: Les analyses sur les echantillons L'huile usagée du vidange.

La reproductibilité des valeurs des essais de mesure sur trois échantillons montre qu'il n' ya pas d'écart. Ceci nous montre que nos échantillons sont homogènes.

a) Teneur en eau :

L'origine de l'eau dans l'huile usagée peut provenir de la condensation des produits de combustion ou d'une fuite du circuit de refroidissement (contamination interne /moteur) or la présence d'une grande quantité de l'eau dans le mélange de l'huile usagée du bac est due à un mauvais conditionnement de la collecte et de stockage de ces huiles (contamination externe / moteur : utilisé les réservoirs de stockage au niveau de station de service et lavage comme une issue pour les eaux de lavage et de la pluie).

Les conséquences de la présence de l'eau dans les lubrifiants peu :

- former des émulsions d'où l'influence sur la viscosité.
- accélérer l'usure.
- provoquer le colmatage des filtres.

b) La densité :

La densité pour les deux échantillons augmente par apport à la densité de l'huile neuve, cette augmentation est largement visible pour l'échantillon des bacs.

L'origine de cette augmentation est due à :

- L'existence de matière charbonneuse ;
- La croissance de la teneur en métaux.

c) La viscosité ASTM D 445 :

La viscosité cinématique de l'échantillon de vidange diminué par apport à la viscosité de l'huile neuve, cette diminution s'explique par les phénomènes suivant :

- Dilution par le carburent à travers la segmentation.
- Dégradation de l'additif améliorant la viscosité.

  On peut se trouver dans le cas où la viscosité augmente, cette augmentation est peut-être due principalement

- Au phénomène d'oxydation.
- A la dégradation de l'additif améliorant la viscosité

Dans le cas de la viscosité a 100°C du mélange du bac, la viscosité ne varie pas, ce c'est ne veut pas dire pour autant que l'huile n'a pas subit de modification, mais au phénomène d'oxydation et de dilution.

Les conséquences d'une variation de viscosité sont les suivantes :

- Difficulté de démarrage

- Mauvaise lubrification
- Diminutions de la détergence et de la dispersité
- L'augmentation de la consommation du carburent
- La formulation de boue noire.

d) l'indice de viscosité :

L'indice obtenu de l'échantillon de la vidange reste toujours dans la fourchette imposée par la norme ASTM D 2270, vu que la pollution de l'huile influe peu sur la viscosité par contre l'augmentation de l'indice de viscosité de l'échantillon du mélange du bac est du à la variation due viscosité.

e) Point d'éclair :

Pour une l'huile neuve il est en rapport avec la volatilité de ces composants. Pour les huiles usagées ne contenant pas au départ une quantité excessive de fraction volatile, le point d'éclair diminue. La diminution du point d'éclair dans les deux échantillons est du à :

- La dilution de l'huile par le carburent
- La dégradation de l'huile

f) point d'écoulement :

L'augmentation du point d'écoulement de l'échantillon de l'huile usagée du bac pourrait s'expliquer par la dégradation des additifs améliorent cette caractéristique.

Par contre la stabilité du point d'écoulement avec une légère variation pour l'échantillon de vidange, cette stabilité s'explique par le fait que l'additif améliorent cette caractéristique, n'a pas subi de dégradation.

g) T.A.N (total acid number) :

On remarque une légère augmentation de l'indice d'acide des huiles usagées des bacs et le double pour les huiles usagée de vidange pour les deux échantillons, cette augmentation peut être expliquée comme suit

- Oxydation de l'huile (dégradation de l'additif antioxydant)
- Présence des contaminants
- Précipitation des additifs d'alcanités (formation de produit sulfurique)

L'oxydation conduit toujours à une augmentation de l'indice d'acide plus au moins rapide ou plus au moins important selon le lubrifiant, sa protection contre l'oxydation et ces conditions d'utilisation.

Certains lubrifiants contenant des additifs (souvent additifs anti-usure ou extrême-pression) ont des indices d'acide de d'épart élevé.

h) test de tâche :

L'examen de la tache obtenue permet d'observer :

- une auréole centre contenant les produits polluant solides, en générale les matières charbonneuse et les boues.
- Une auréole extérieure correspondant à la diffusion maximum de l'huile seule sur la surface du papier.

  Le rapport des diamètres moyens de ces 2 auréoles permet de définir un Indice de Dispersait (ID)

  ID = (d/D) × 100

  Avec ***d*** : zone de diffusion des insolubles

  D : zone de diffusion de l'huile

  Les résultats corespondants aux tests de tache sont répertoriés dans le tableau 07.

L'échantillon	**La zone de diffusion des insolubles**	**La zone de diffusion de l'huile**	**L'indice de Dispersait**
L'échantillon du bac	d_1 = 1,35 cm d_2 = 3,2 cm d_{moy} = 2,275 cm	D = 5 cm	ID = 45,5 % Perte du pouvoir dispersif Forte teneur en eau
L'échantillon de la vidange	d_{moy} = 3,6 cm	D = 5 cm	ID = 72 % Moyenne perte du pouvoir dispersif

Tableau 07: Description de teste de tache**.**

II.6. La teneur en métaux :

Les résultats de la teneur en métaux présentées dans le tableau 08

Métaux	Huiles neuve 20W50 [3]	Huile usagée du bac
Fe	0,0	70,6
Cr	0,0	3,1
Pb	0,0	481
Cu	0,0	9,7
Sn	0,0	1,9
Al	0,0	9,9
Ni	/	1,5
Ag	/	0,1
Si	0,0	18,3
B	0,0	7,3
Na	6 ,0	46,1
Mg	0,0	32,8
Ca	1500	966
Ba	/	0,00
P	594	278
Zn	805	327
Mo	/	16
Ti	/	0,0
V	/	0,0

Tableau 08: la teneur en métaux en ppm

Il a été observé que les métaux et les métalloïdes présent dans l'huile neuve sont ceux qui entrent dans la composition des additifs (10 à 20 %) ajouté au l'huile de base.
Le fonctionnant correctement d'un moteur, bien entretenu et utilisant une huile adaptée, l'usure de ses différents organes est progressive et se traduit par une évolution régulière et constante des concentrations en métaux dans l'échantillon d'huile usagée prélevés. Les éléments les plus communément déterminés sont : le fer, le chrome, le plomb, le cuivre, l'étain et l'aluminium.

La présence de l'Aluminium est interprétée par l'usure de pistons ou de palier. Etant donnée que l'aluminium est en général accompagnée d'autre éléments metalliques à titre d'exemple l'etain et le magnésium.

La coexistance du fer revient à l'usure de toutes les parties du moteur (manetons, tourillons, cames, chemises, axes de pistons, pompe à huile).

On trouve le chrome dans le lubrifiant à cause des usures de la segmentation et à la présence de fluide de refroidissement contenant des chromates comme inhibiteurs de corrosion.

La présence de molybdène est due à une usure de la segmentation ; elle peut aussi provenir d'additifs.

Le cuivre et est de plomb sont en générale attribuée à une usure des coussinets des bagues en bronze plus rarement, le Cu peut provenir des additifs du lubrifiants (antioxydant), et de l'essence plombé de plomb venant de la dilution du carburants.

Les résultats de ces analyses sont en fait beaucoup plus significatifs par leur évolution que par leurs valeurs absolues. Des constructeurs et des grands utilisateurs américains ont publié listes indiquant les limites des concentrations maximales des différents éléments d'usure, les valeurs de ces limites, exprimées en ppm, sont données à titre indicatifs [12].

Métaux	**Teneur en ppm**
Plomb	5 à 40
Silice	10
Fer	40 à 200
Chrome (parvenant de l'eau)	60
Chrome (par l'usure)	30
Aluminium	15à40
Cuivre	5 à 40
Étain	5 à 15
argent	5 à 10

II.7. l'effet de la température sur la viscosité :

Le tableau 06 regroupe quelques données expérimentales données dans la littérature de l'effet de la température sur la viscosité des différentes huiles.

T (^{o}C)	20	40	60	80	100	150	250
Huile neuve 20W50	282	153.8	80.5	60	17.04	8.3	2.4
Huile usée	243	153.5	90	58.25	20.16	7.09	2.35

Tableau 09 : variation de la viscosité en fonction de la température

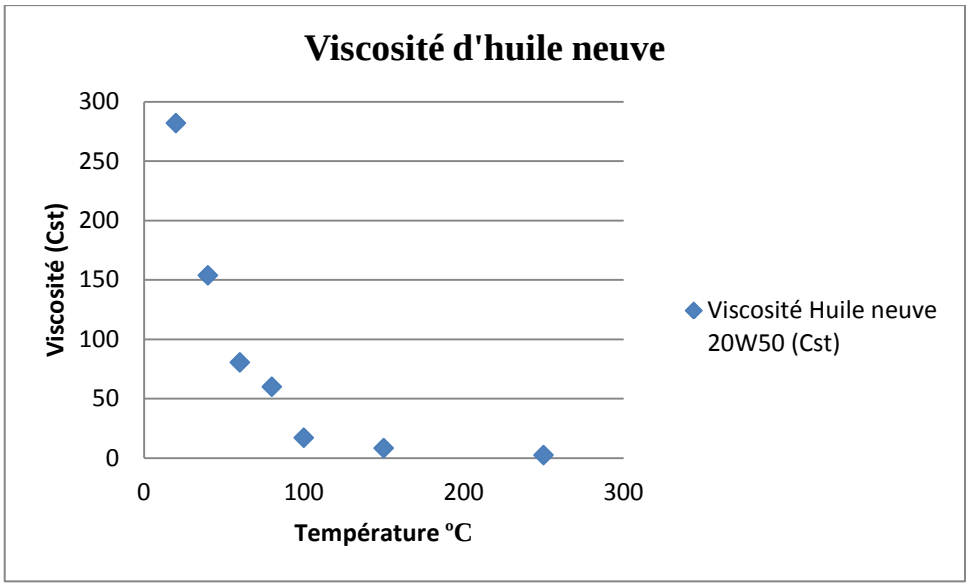


Fig 11 : L'effet de température sur la viscosité de l'huile neuve.

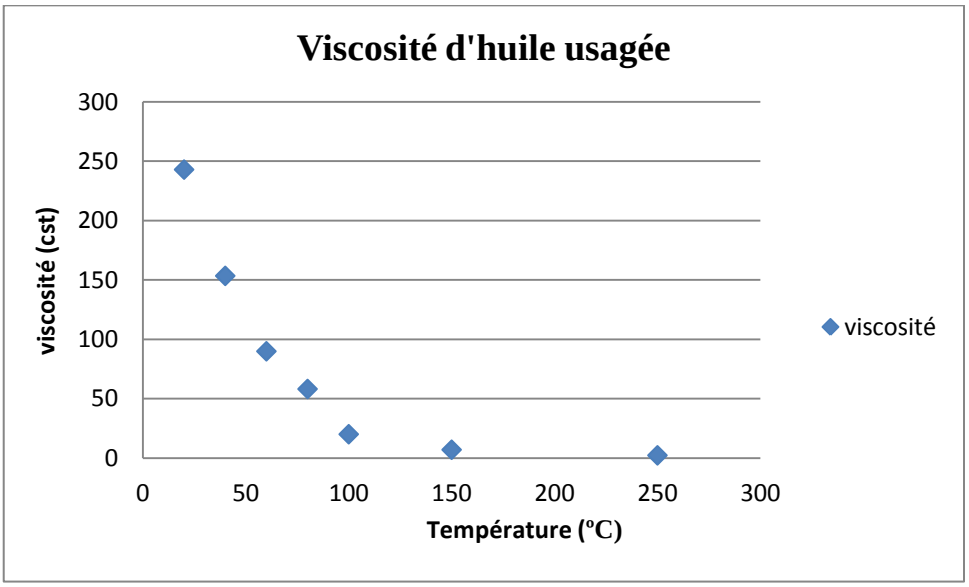


Fig 12 : L'effet de température sur la viscosité de l'huile usée.

Il nous a paru intéressant d'étudier la variation de la viscositéde l'huile en service en fonction de la température. Des courbes ont été tracées qui donnent la variation de la viscosité en fonction de la température. Les figures 11 et 12 représentes respectivement la variations de la viscosité en fonction de la température en °C des huiles neuves et usagées.

Le comportement de ces varaitions nous semble correctes, à cause que l'huile perd sa viscosité quand la température s'élève.

Cette propriété est directement liée à la cohérence du film lubrifiant ; une rupture de ce film (viscosité faible) peu créer des points chauds pouvant provoquer une usure des organes moteur.

Les résultats du tableau 09 montre que la viscosité de l'huile usagée varie plus rapidement que celle de l'huile neuve.Les risques de rupture du film lubrifiant sont alors plus grands avec l'huile en service.

Nous constatons que l'écart entre les valeurs de viscosité des 7 échantillons d'huile diminue avec l'augmentation de température.

À température élevée, les huiles usées ont des viscosités voisines, mais la lubrification n'est assurée convenablement que par l'huile neuve.

Un litre d'huile usagée peut couvrir sous forme d'une nappe flottante 1 000 m^2 d'eau et empêcher l'oxygénation de la flore et de la faune pendant des années.

Rejetée dans le réseau des eaux usées, l'huile usagée colmate les filtres dans les stations de traitement de l'eau et perturbe les processus d'épuration biologiques.

L'incinération de l'huile usagée nécessite des températures ainsi que des traitements des fumées spécifiques. Réalisée dans de mauvaises conditions, elle engendre des rejets toxiques dans l'atmosphère (dioxines et gaz à effet de serre) [17].

Il ne faut jamais disperser sauvagement des huiles usées dans l'environnement. Une ressource précieuse peut alors se transformer en un polluant irrécupérable et extrêmement nocif pour les nappes phréatiques [18].

III. 1. Cinq pratiques non écologiques :

L'huile usagée éliminée de façon inadéquate risque de nuire à l'environnement. La combustion sans permis, la mise au rebut, l'élimination directe au sol, l'écoulement par les égouts et l'épandage sur les routes sont des pratiques à éviter [19].

a. La combustion non contrôlée :

Certaines grandes industries, détenant les permis nécessaires, sont autorisées à se servir d'huiles usagées comme combustible. Elles doivent se soumettre à des contrôles réguliers afin que leurs émanations ne dépassent pas certains taux de toxicité.

Un regard particulier doit être porté sur les composés d'oxydes d'azote et d'oxydes de soufre qui contribuent à la formation des acides. La valorisation énergétique à l'échelle industrielle est donc régie selon des normes strictes.

À l'heure actuelle, le règlement québécois sur les matières dangereuses interdit l'utilisation de toute nouvelle chaudière ou fournaise de capacité inférieure à 3 MW.

Ces appareils ne possèdent généralement pas un système de purification efficace des émissions dans l'atmosphère, et la nature des émissions est directement liée à la qualité du combustible avec lequel on alimente ces appareils. Ainsi, ils pourraient éventuellement devenir, au su ou à l'insu des utilisateurs, des sources de gaz nocifs pour la santé ou pour l'environnement.

b. La mise en décharge :

Les huiles jetées avec des ordures ménagères aboutissent dans les sites d'enfouissement. L'élimination des résidus domestiques dangereux dans ces lieux, tels que

les huiles usagées, les contenants d'huile, les filtres et les peintures, est interdite. Toutefois, les quantités individuelles d'huile jetées aux ordures sont très faibles ; elles peuvent donc passer inaperçues.

c. L'élimination au sol :

L'élimination directe au sol par des particuliers et de petites entreprises n'est pas une pratique totalement éradiquée, ni en milieu urbain ni en milieu rural.

d. Les égouts :

Une proportion des huiles à moteur éliminées par les particuliers et les bricoleurs d'autos peut aussi se retrouver dans le réseau des égouts et voyager jusqu'à une station de traitement des eaux usées. Leur présence, et celle des sels de métaux qu'elles contiennent, peut perturber le fonctionnement de ces stations et altérer la qualité de l'eau résultant du traitement. Les huiles à moteur usagées jetées dans un réseau collecteur des eaux pluviales seront déversées directement dans les eaux de surface sans aucun traitement.

Les résidus d'huile éliminés directement au sol peuvent aussi se retrouver dans le réseau des égouts, étant donné le ruissellement de l'eau de pluie.

e. L'épandage d'huile usagée sur les routes pour contrer la poussière :

Les huiles à moteur usagées ont été utilisées pour lutter contre la poussière sur les routes au Canada et aux États-Unis. Cette pratique, qui risquait de contaminer les eaux de surface, a été interdite par la plupart des provinces canadiennes à partir du milieu des années 1980 [19].

III. 2. Toxicité vis-à- vis de l'homme :

Les huiles de base utilisées dans la formulation des huiles minérales neuves sont issues de la distillation du pétrole. Elles sont constituées de mélanges d'hydrocarbures parmi les quels les HAP (Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques). Famille de composés chimiques présentant deux à plus de sept cycles aromatiques. Certains HAP sont classés cancérogènes, leur principal représentant étant le Benzo a pyrène (Bap), classé C2 (substances devant être assimilées à des substances cancérogène, groupe 1, cancérogène pour l'homme) par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC).

Dans la dernière version du tableau des maladies professionnelles, concernant les affections cancéreuses provoquées par certains dérivés du pétrole, les huiles sont particulièrement mises en cause. [20]

Les risques continuent et peuvent inciter plusieurs complications:

- La présence d'hydrocarbures poly aromatiques dont certains sont reconnus cancérogènes.
- La dégradation de certains types d'additifs en cours d'usage, et l'effet allergisant des concentrés de certains additifs.
- Le développement de bactéries dans les huiles soluble de travail des métaux [21].

Les méthodes d'évaluation de la toxicité vis -à-vis l'homme sont généralement pratiqués sur les mammifères.

Les méthodes utilisées pour déterminer la possibilité d'un effet cancérigène sont les suivantes :

- La recherche des tumeurs sur la peau des rats ;
- Les essais de mutagénicité qui détectent les aberrations chromosomiques de certains gènes bactériens.

Plus généralement, la toxicité des produits est exprimée suivant certains critères décrits comme suit :

- les critères de toxicité aigües oraux, respiratoire et cutanée qui sont indiqués en termes de « DL 50 » ou dose létale (mortelle) de produit pour 50% des animaux soumis à une certaine durée d'exposition et il y a danger si « DL 50 » < 2g/kg ;
- l'irritation de l'œil [20].

Le paragraphe si après regroupe quelques principaux effets directe des huiles sur la santé :

- Irritations du tissu respiratoire dues à la présence de gaz renfermant des aldéhydes, des cétones, des composés aromatiques, etc.
- La présence d'éléments chimiques tel le Cl(Chlore), le NO_2 (dioxyde d'Azote), le H_2S (hydrogène sulfuré), le Sb (antimoine), le Cr (Chrome), le Ni (Nickel), le Cd (Cadmium), et le Cu (Cuivre), affectent les voies respiratoires supérieures et les tissus pulmonaires.
- Production d'effets asphyxiants empêchant le transport d'oxygène, dû à la présence de monoxyde de carbone, de solvants halogène sulfuré, etc.
- Effets cancérigènes sur la prostate et les poumons, dû à la présence de métaux comme le plomb, le cadmium, le manganèse, etc [22].

III. 3. Toxicité vis-à-vis de l'environnement :

L'évaluation des risques encourus par l'environnement pour un produit polluant ou une formulation chimique donnée est une procédure formelle de la détermination de la

possibilité de survenue des effets pathogènes lors d'une exposition à ce produit à partir de connaissances apportées entre autres par les outils et techniques disponibles, et en tenant compte du cadre réglementaire.

L'évaluation des risques recouvre deux aspects qui sont en général:

- *l'évaluation des expositions* : l'étude du comportement du produit polluant dans l'environnement. Cet aspect du problème a conduit à développer des méthodologies pour tenter de rendre compte de la biodégradabilité des composés et de leur dispersion dans la nature.
- *L'évaluation des effets* : l'effet du produit polluant parvenu par les méthodes toxicologiques sur les micro-organismes vivants et les écosystèmes, bioaccumulation qui évoquent des risques directs sur l'environnement depuis longtemps.

Néanmoins, il y a une insuffisance de données expérimentales sur le terrain concernant les effets pour déterminer les conséquences et les nocifs environnementaux produits par les huiles usagées [23].

Cette étude a été faite pour pouvoir régénérée des huiles usagées collectées, fortement chargées d'impurtés, en réduisant au minimum l'acide sulfurique utilisé.

III.1. Application du procédé de régénération terre-acide

Nous pouvons schématiser ce procédé par la succession des étapes ci-dessus :

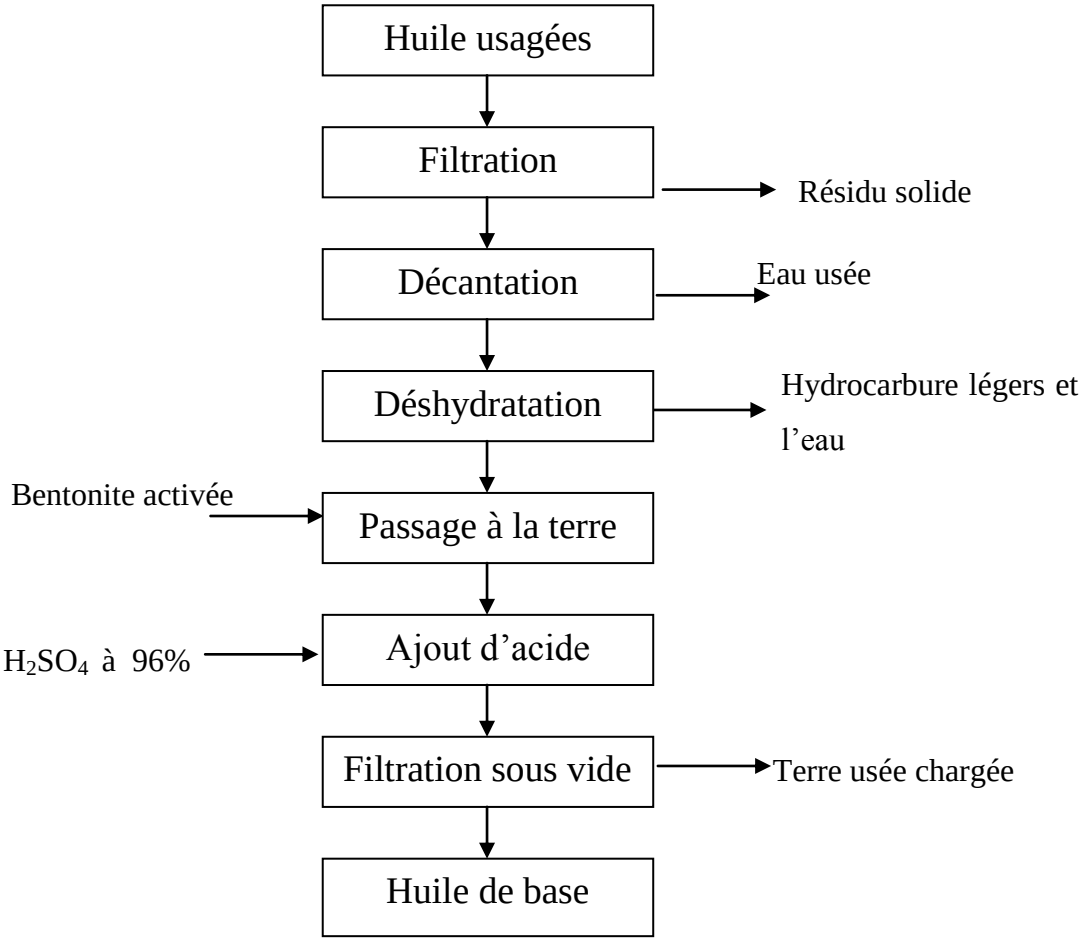


Fig 13: schéma de procédé terre-acide utilisé.

III.1.1. Filtration :

Un litre de chaque niveau du bac du stockage a été pris Pour pouvoir préparer un échantillon représentatif. Afin de filtrer avec un tamis de 250 micro (N^0 60 ; 0,0098 inch).



Fig 14: Filtration par un tamis

Il faut en premier lieu chauffer l'huile jusqu'à 60^0 C dans le but d'augmenter sa fluidité pour qu'elle puisse passer par le tamis.

III.1.2. Décantation :

L'huile usagée d'un volume V a subit la gravitation naturelle dans une ampoule graduée et ce, pendant 3 jours. Cette opération a pour but d'éliminer, les corps solides, les grosses impuretés ainsi que l'eau libre.

III.1.3. Déshydratation (pré flash) :

La charge a été chauffée pendant un temps t sous une température de 100 à 120^0C pour éliminer l'eau et toutes les traces de combustible légères se trouvant dans l'huile usagée. La température de 150 ^{0}C ne doit pas être dépassée dans le but d'éviter le craquage des molécules d'où la transformation chimique de la charge.

III.1.4. Passage à la terre :

a. GénéralitéS sur la bentonite :

La bentonite est une dénomination de la montmorillonite. Cette dernière a été découverte dans les gisements argileux situés près de Montmorillon dans la Vienne (France). Elle se rencontre dans la nature sous forme de mélanges très hétérogènes et en particulier dans les bentonites aux quelles elle confère des propriétés particulières. Les bentonites découvertes dès 1888 contiennent au moins 75 % de montmorillonite. Cette dernière provient en fait de la transformation naturelle de cendres volcaniques dont l'altération s'est produite il y a des millions d'années par lessivage acide ou alcalin [3].

La montmorillonite est un minéral argileux du groupe des smectites qui se caractérise par structure en feuillets (distance réticulaire 1.4 nm) constitués par l'empilement de trois couches tétraédriques et octaédriques selon la position de l'oxygène ou de l'ion hydroxyle (OH^-), les petits cations (Si^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}) viennent se loger dans les cavités des tétraèdres et des octaèdres.

La montmorillonite est une roche tendre, de couleur blanche ou gris claire, onctueuse au toucher [8].

Les bentonites peuvent être classées en deux groupes qui sont sodiques ou calciques :

- Les bentonites calciques ont un indice de gonflement très faible qui rend impropres à une utilisation comme additif viscosifiant des boues de forage, par contre, elles présentent une capacité d'adsorption élevée qui permet de les valoriser pour la production de terre décolorante.
- Les bentonites sodiques sont gonflement est proportionnel à la teneur en sodium. Elles conviennent alors le plus pour les puits de forage.[8]

L'intérêt porté à cette argile à base de montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes :

- une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau, lui permettant de fixer 10 à 15 fois son volume d'eau.
- une capacité de fixation de cations comparable. Celle de tous les échangeurs d'ions naturels.

Les bentonites sont couramment employées :

En chromatographie, papeterie et sucrerie comme terres absorbantes et décolorantes ;

- dans le traitement des vins, vinaigres et bières ;
- dans la fabrication des boues de forage ;
- en fonderie en mélange avec du sable
- dans l'industrie du pétrole comme catalyseurs de craquage ;
- dans la fabrication des graisses comme bentones ;
- en agriculture comme support de produits insecticides etfongicides [3].

b. Activation de l'échantillon de la bentonite:

Afin d'améliorer 1'adsorption des bentonites calciques (la terre décolorantes), ces derniers sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium ou par l'acide sulfurique puis séchées et broyées. On obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonits sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium.

Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou degranulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres [8].

c. Mécanisme d'adsorption:

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organique, etc.).

D'une manière plus ou moins réversible, il y a un transfert de la matière de la phase

aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles susceptibles demodifier l'état d'équilibre du milieu,la capacité d'adsorption du solide dépend:

- De la surface développée ou surface spécifique du matériau, ainsi certaines argiles comme les bentonites ont une surface accessible à la plupart des molécules variant de 40 à 800 m^2/g.
- De la nature de la liaison adsorbat adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface.
- Du temps de contact entre le solide et les solutés à l'équilibre, il y a un échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celle restanten solution.[23]

III.1.5. Le mode opératoire du passage à la terre:

C'est l'étape la plus importante de ce procédé de régénération présenté, ces conditions de contact huile-bentonite choisies sont les suivant:

- La quantité de la terre de l'ordre de 600 g pour 1000 ml d'huile usagées; une grande quantité de la terre utilisée pour remplacer l'utilisation de l'acide sulfurique.
- La température de contact huile-terre (120°C -170°C); une température élevée qui permet de mieux utiliser l'action catalytique de la terre activée.
- Le temps de contacte 30min.
- Agitation continue 500tr/min.

On ajoute après 30 min, l'acide sulfurique à 96% avec des concentrations différentes de [0,1;0,5;1;1,5%]. Après une décantation de 24 heures, les boues de terre se forment au fond du récipient avec une phase huileuse en surface, un changement de couleur a été constaté, de la couleur noire d'origine à une couleur marron.

III.1.6. Filtration:

L'huilesubitune filtration sous vide, un montage a été réalisé qu'est constitué des éléments suivants:

- Fioleàcolrodé.
- Filtres;
- Unepompe à vide.

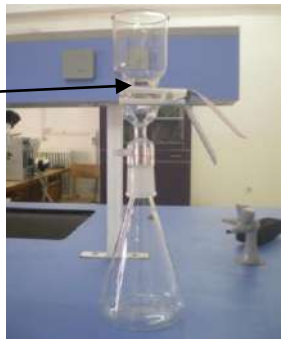


Fig 15: le montage pour une filtration sous vide.

Avant de filtrer, l'huile est chauffée à une température de l'ordre de 80°C, pour augmenter la viscosité de la charge pour permettre le passage de l'huile.

La pompe à vide fonctionne en continus pour assurer le passage de l'huile à travers le filtre, on a pu remarquer que la couleur s'améliore.

Le tableau suivant récapitule tous les essais fait en varions la concentration d'acide sulfurique.

	Essai 0.1% H_2SO_4	Essai 0.5% H_2SO_4	Essai 1% H_2SO_4	Essai 1.5% H_2SO_4
Le volume de huile après la décantation et le pré-flash (ml)	1500	1000	800	600
La masse de la terre utilisé(g)	900	600	480	380
Volume d' H_2SO_4 utilisé (ml)	1.5	5	8	9
L'huile régénérée récupérée après la filtration (ml)	260	300	250	220

Tableau 09: Les résultats des essais

III.2. Analyse des huiles régénérées:

III.2.1 Analyses physico-chimiques

Après la filtration, les analyses des différents échantillons des huiles obtenues; on été effectuées, les résultats sont donnés dans le tableau 10.

Caractéristiques	Huile usagée	Huile régénérée à 0.1 %	Huile régénérée à 0.5 %	Huile régénérée à 1 %	Huile régénérée à 1.5 %
Densité	0.91	0.87	0.87	/	/
Viscosité cinématique en cSt - à 40°C - à100°C	 140.43 17.23	 74.22 9.65	 70.79 9.33	 78.21 9.48	 69.75 9.58
Indice de viscosité	134	107	109	97	117
T.A.N (mg KOH/g)	2.43	0.12	0.25	0.28	0.29
Point de congélation (°C)	-18	-9	-9	-6	-9
Point d'éclaire	218	238	232	222	222
Teneur en eau (ml)	>5	trace	trace	trace	trace

Tableau 10: Les analyses principales de l'huile usagée.

III.2.2. Discussion générale des résultats:

on a été constaté que toutes les propriétés ont été améliorées, on partant de 1'huile usagée. Une diminution de la densité 0.91 jusqu'à 0.87 pour l'huile régénérée à 0.1% et 0.5% d'acide sulfurique pourrait s'expliquer par une élimination d'eau et de résidus (grosses particules).

D'une manière générale, l'amélioration qui est nettement présenté dans le point de congélation et le point d'éclair,c'est à cause de l'élimination de matière charbonneuses et

les composes volatiles ; cela confirme l'importance de l'attaque terre décolorante dans la régénération des huiles usagées.

III.2.3 Analyse des métaux :

Pour mettre un peu plus en évidence cette amélioration de la qualité de l'huile, l'analyse des métaux a été effectuée sur les différents échantillons de l'huile régénérée.

L'appareil utilisé le SPECTROIL M en suivant la norme ASTM D 6595.

Teneur en métaux (ppm)	Huile usagée	Huile régénérée à 0.1 %	Huile régénérée à 0.5 %	Huile régénérée à 1 %	Huile régénérée à 1.5 %
Fe	70,6	25,4	10,8	6,5	3.0
Cr	3,1	0,0	0,0	0,0	0,1
Pb	481	203	175.5	100,6	51,1
Cu	9,7	3,5	0,0	0,7	0,0
Sn	1,9	0,3	0,0	0,3	0,1
Al	9,9	3,9	2,5	1,4	0,8
Ni	1,5	0,4	0,1	0,0	0,0
Ag	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Si	18,3	8,0	15,3	7,7	4,6
B	7,3	2,1	0.0	0,0	0,2
Na	46,1	10,2	4,7	8,0	2,1
Mg	32,8	0,7	0,0	0,0	0,0
Ca	966	150,1	100,0	69,0	1,2
Ba	0,00	0,0	0,0	0,3	0,0
p	278	60,3	44,8	16,7	9,0
Zn	327	117,1	5,2	7,3	8,0
Mo	16	5,5	0,0	0,0	0,0
Ti	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0
V	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tableau 11: La teneur en métaux en ppm des huiles régénérées partant d'une l'huile usagée.

Comme le montre si bien le tableau 11, l'utilisation de la bentonite activée apermis l'élimination des métaux lourds et nocifs contenus dans l'huile. L'élimination des métaux est prèsque totale.

Le traitement de la bentonite par l'attaque de 1.5% d'acide sulfurique entraine:

- Une diminution de l'aluminium, du fer,du sodium, du magnésium et du potassium. Une disparition totale des composés de cuivre, argent et nikel.
- La teneur enpurification de l'huilerégénérée est del'ordre de 96,51 avec une couleur (marron) remarquable pour une teneur de 1,5% acide sulfurique.

Acideajouté(%)	0,1	0,5	1	1,5
Eliminationdesmétaux(%)	73,9	84,18	90,3	96,5

Tableau 12: le taux d'élimination des métaux

Cette pureté retrouvée de l'ordre de 96.51% pour 1,5% d'acide sulfurique montre clairement l'efficacité de l'utilisation de bentonite non seulement pour la décoloration d'huile susagée mais pour la purification.

II.3. L'effet du temps de décantation terre-huile :

En termes de la détermination des conditions opératoires du procédé, le paramètre le plus important à déterminer est le temps de contact (huile-terre) avant la filtration.

Dans ce sens on a procédé à la variation de temps de contacte pour 1% d'acide sulfurique avec la détermination de la qualité des huiles régénérées.

L'essai a été fait en trois étapes, qui sont les suivantes:

1er essai : la filtration après contact de 24 heures ;

2ème essai : la filtration directe après 1'attaque terre;

3ème essai : la filtration après 3 jours de contact ne figure qu'au dernière partie de notre interprétation.

Les résultats obtenus après l'analyses sont mentionnés dans le tableau 13.

Temps de contacte (terre-huile)	1er essai	2ème essai
Viscosité cinématique en cSt - à 40 °C - à100 °C	 78.21 9.48	 76.53 9.72
Indice de viscosité	97	106
T.A.N (mg KOH/g)	0.28	0.35
Point de congélation (°C)	-6	-9
Point d'éclaire	222	234
Teneur en eau (ml)	trace	trace
Teneur en métaux (ppm) **Fe** **Cr** **Pb** **Cu** **Sn** **Al** **Ni** **Ag** **Si** **B** **Na** **Mg** **Ca** **Ba** **p** **Zn** **Mo** **Ti** **V**	 6,5 0,0 100,6 0,7 0,3 1,4 0,0 0,0 7,7 0,0 8,0 0,0 69,0 0,3 16,7 7,3 0,0 0,1 0,0	 10,8 0,0 125.5 0,0 0,0 2,7 0,1 0,0 11,3 0.0 4,7 0,0 87,0 0,0 48,8 5,2 0,0 0,1 0,0

Tableau 13: L'analyse des huiles régénérée produites avec différents temps de contact huile-terre.

Le troisième essai na pas pu donner de résultat concluant, car 1'huile filtré a gardé sa couleur noir ce que peut être expliqué par le phénomène de désorption qui est la transformation inverse de l'adsorption, par la quelle les molécule sa dsorbées se détachent du substrat.

La meilleure purification de l'huile régénérée était avec le 1er essai, car l'élimination des métaux était de 90.36% avec un temps de contact de 24 heures, par contre le 2ème essai la purification était de 87.32 % .

I I . 4 . La qualité des huiles régénérées obtenues :

Après avoir subiles différentes étapes du procédé de régénération choisi et pourparfaire cette étude, les caractéristiques de l'huile de base récupérée après régénération a été comparées avec ceux des huiles de base fabriquées à laraffinerie d'Arzew.

L'huile de base obtenue a des caractéristiques physico-chimiques très proches de celles d'huiles debase SAE30 fabriqué à laraffinerie d'Arzew.

Caracteristiques	SAE 30	HT 0.1%	HT 0.5%	HT 1 1%	HT 2 1%	HT 1.5%
Densitéà15/4°C	0,8700	0,8727	0,8715	0,8722	/	/
Viscositéà40°C	91,0	74,2189	70,7934	76,5350	78,21	69,748
Viscositéà100°C	10,50	9,645	9,3338	9,7226	9,478	9,584
Indicedeviscosité	95	107	109	97	106	117
Pointd'écoulement	-12	-9	-9	-9	-6	-9
Pointd'éclaire	230	238	232	234	222	222

Tableau 14: Les caractéristiques des huiles de base fabriqué à la raffinerie d'Arzew et les huiles régénérées

Nous déduisons, après la comparaison des différentes caractéristiques que l'huile de base obtenue a des caractéristiques physico-chimique très proche de celles de huiles de base SAE30, d'où l'efficacité du procédé choisie. Les huiles usagées, ont donc retrouvé les caractéristiques convenables qui font que celle-ci ne peut plus êtres considérée comme un polluant mais devrait, normalement, être utilisée.

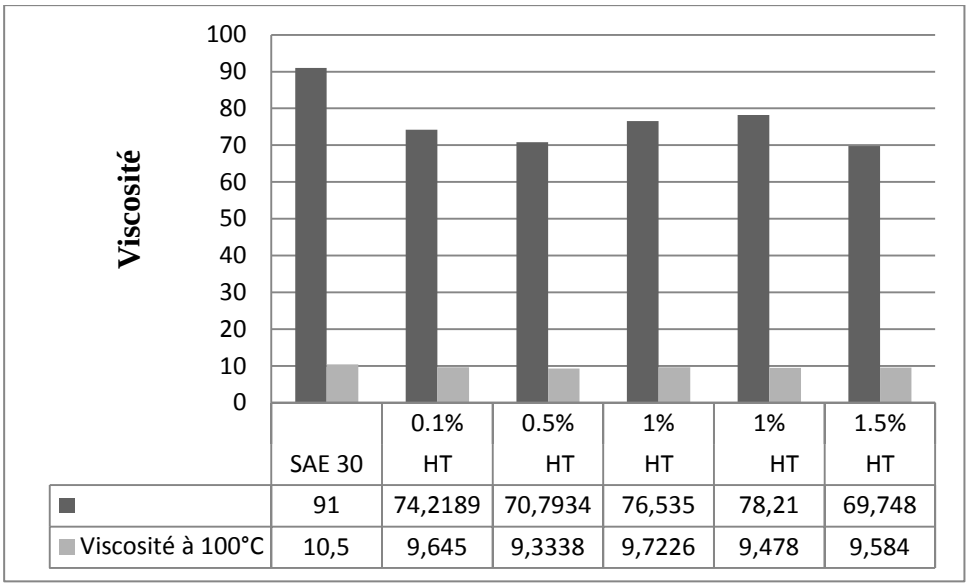


Fig. 16 : Histogramme de la viscosité de l'huile de base obtenue au cours de cette étude en fonction de la viscosité au cours des additions de l'acie sulfurique à différent taux.

Nous avons partie d'une huile usagée à régénérée, et nous avons trouvé une viscosité très proche a celle d'une huile neuve. Ceci confirme que le procédé utilisé au cours de cette étude concorde bien avec la létireture

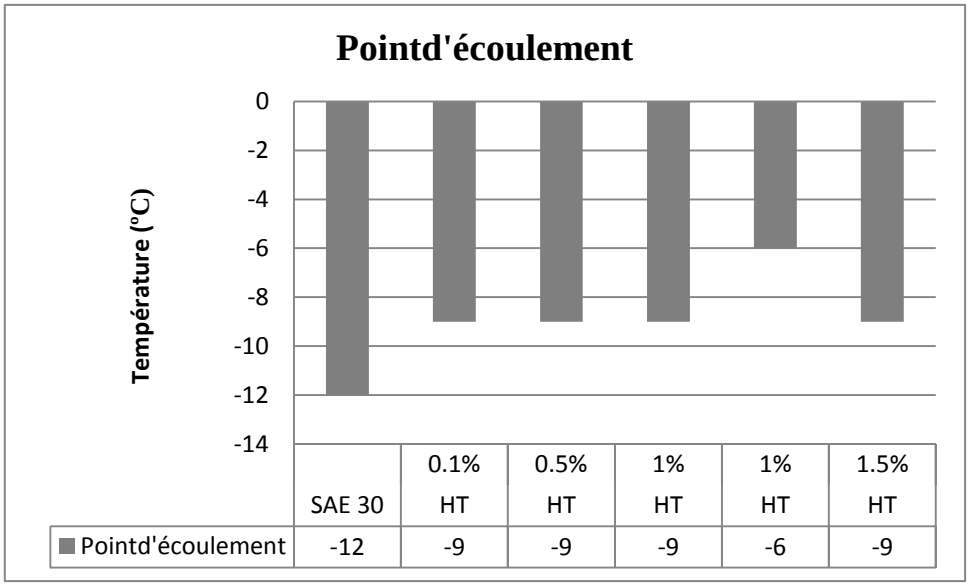


Fig 17 : Histogramme des points d'éoulement de l'huile de base obtenue au cours de cette étude en fonction des additions de l'acide sulfurique à différents taux.

Le point d'écoulement est le même pour les huiles traitées (TH 0.1%) (TH 0.5%) (TH_1 1%) (TH 1.5%), mais pour l'huile traité 1% (TH_2) le point d'écoulement est plus grand (-6 °C). on déduire que puisque le temps de contacte terre-huile est court, les impurtes reste dans l'huile, pour cette raison la température d'écoulement augmente.

III.6. Le rendement du procédé pour l'essai de 1,5% H_2S0_4

Les conditions opératoires

Le volume de l'huile usagées initial (ml) = 600 ml

La masse du tamis avant la filtration (g) = 401g

La masse du tamis après la filtration (g) = 422 g

La masse retenue qu iprésente les impuret éssolides = 21g

Le volume de l'huile après décantation et déshydratation (ml) = 600 ml

Le volume de l'eau récupéré après la décantation (ml) = 150 ml

Le volume de la terre utilisée (g) = 360 g

Le volume de l'acide sulfurique (ml) = 9 ml

Le volumedel'huilefinalerécupéré =220ml

D'où le rendement par rapport à la quantité initiale après calcule est les uivant:

$$R_t = V_f * 100 / V_i$$

V_i : volume initiale de la charge.

V_f : volume finale.

R_t = 220*100/600 = 36.66

Le rendement final pour une huile régénérée est environ 37%

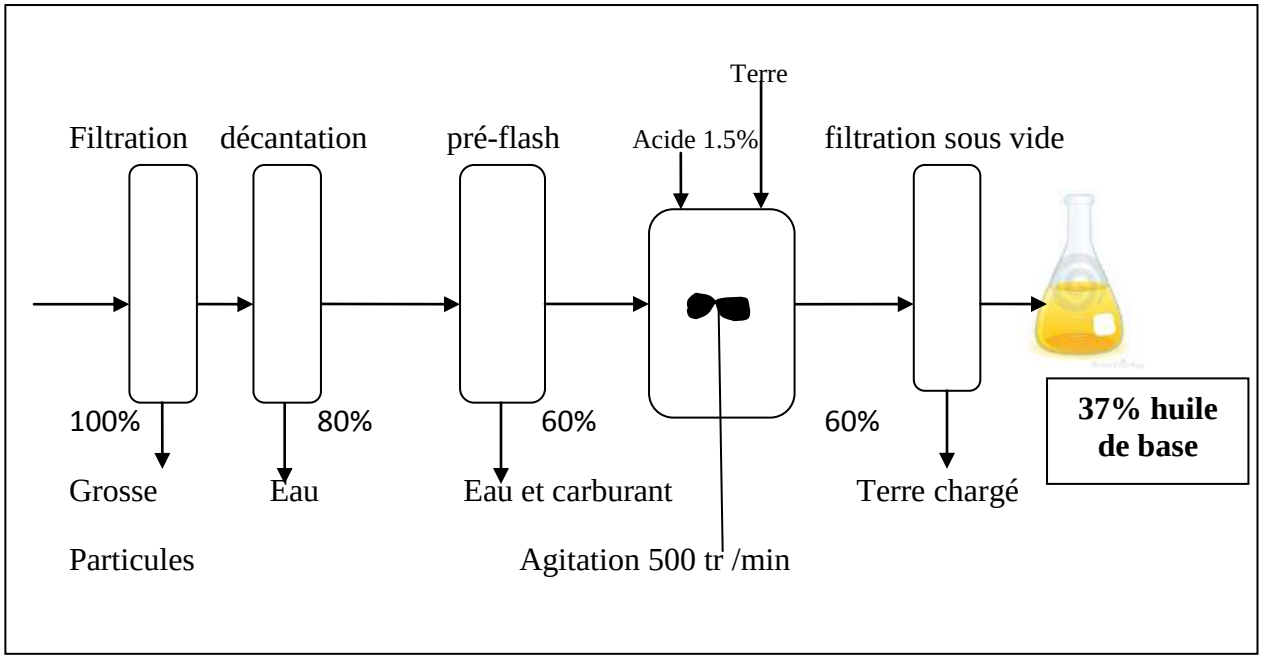


Figure 18: Bilan de matière approximatif relatif au schéma de régénération par le procédé Terre-acide à 1.5% acide

III.7. Déchets et résidus:

Pratiquement à chaque étape du procédé, les résidus lourds sont produits.

De façon systématique, les eaux sont récupérés et les résidus lourds sont utilisés comme combustible.

Dans cette étude la contribution à la régénération des huiles usagées à 1'échelle laboratoire a été effectué en adaptant le procédé classique (terre-acide) avec une teneur d'acide relativement faible, de 1'ordre de1.5% donc le but de pouvoir éliminer les boues acide.

III.8. La possibilité d'utiliser le résidu bentonite:

L'intégration du déchet de bentonite dans les compositions préparées à base des matières (mélange argiles) apermis d'obtenir un produit présentant de bonnes propriétés de séchage et de cuisson. Cependant, Il a été remarque que les conditions de façonnage des mélanges de 1% et 2% ce déchet de bentonites, à 2% les résultats sont plus allégées par rapport à celles exigées par le produit de l'unité.

Pour mieux apprécier l'impact direct sur le rendement et l'attention de l'usure des équipements de fabrication, l'utilisation de la bentonite dans la production de briques, il reste conditionné par la réalisation des essais à grande échelle.

Comptenu des résultats satisfaisants obtenus lors de l'essais industriel, le choix aporté sur le pourcentage de 1% du mélange qui présente des propriétés de séchage et de cuisson meilleures que celles de 2% de déchet bentonite ajoutées [9].

Par le passé, on éliminait les huiles usagées en les répandant sur la chaussée (ce qui est interdit à l'heure actuelle), ou grâce dans les égouts, à la mise en décharge contrôlée, au déchargement à l'incinération dans de petits générateurs industriels, ou au déversement sans discernement. De telles options d'élimination présentent des menaces évidentes pour la qualité de l'air, du sol et de l'eau.

IV.1. la récupération par recyclage des huiles claires :

Le recyclage pour les huiles claires est une forme de valorisation en raffinerie qui consiste à :

- Injecter une partie d'huiles usagées (prétraitées) dans 30 parties de résidu atmosphérique afin d'être soutirées avec les distillats sous vide du brut ;
- Utiliser comme charge catalytique.

La plupart des raffineries de pétrole sont des sites industriels complexes caractérisés par :

- des contraintes d'exploitation permanente,
- des obligations d'adapter les conditions opératoires des unités au brut traité afin de maintenir des qualités de produits finis satisfaisantes ;
- de la nécessité d'accroitre la sévérité des conditions opératoires des hydrotraitements dans la production des essences, kérosène, afin de satisfaire les normes sur le soufre et les aromatique notamment.

Les contraintes énumérées ci-dessus permettent de mieux comprendre les raisons pour lesquelles la valorisation de l'huile usagée en raffinerie est une voie à ne considérer qu'après avoir fait un examen complet de sa faisabilité. L'introduction de l'huile, ou qu'elle soit, ne doit modifier en rien les propriétés des propriétés des produits de la raffinerie ainsi que le fonctionnement normale des unités de raffinage [22].

IV. 2. La récupération des huiles usagées noires :

Il existe deux seuls modes d'élimination envisageables pour les huiles noire : la valorisation énergétique et la régénération.

IV.2.1. La valorisation énergétique :

La valorisation énergétique est l'une des possibles voies d'application des huiles usées traditionnellement, c'est l'application la plus utilisée.

L'huile obtenue après la distillation sous vide peut être utilisée comme combustible dans certains procédés de combustion, par exemple dans l'incinération des déchets, les

fours à ciment ou à chaux, les grandes installations de combustion, les installations de chauffage, les travaux chimiques, les chaudières à vapeur industrielle,
les installations céramiques, la production de briques, la production de fer et d'acier, et la production de métal non ferreux [23].

IV.2.1.1. Combustion des huiles usagées dans les fours à cimenterie:

Les huiles usagées, quand elles résultent d'un moteur à essence, peuvent également contenir des structures aromatiques imbrulées capables de réagir avec le chlore lors de la combustion de l'huile. En outre, la teneur en PCB des huiles usagées collectées est limitée à 50 ppm.

Heureusement, les conditions sévères de température et de temps de séjour dans le four à ciment provoquent la destruction des molécules organiques capables de se comporter en tant que précurseurs générant des traces de dioxines et de furanes. En effet, les conditions d'exploitation à l'intérieur du four sont comme suit:

Une flamme à 2000°C qui produit du gaz chaud à des températures supérieures à 1100°C pendant 5s dans la zone de combustion et environ 900°C dans la zone pré-calcination pendant plus de 2s. Cette zone dans le four est trop chaude pour permettre la formation de dioxines et de furanes et la température dans la section de filtration est trop faible (<200°C) pendant cette formation. Dans les zones intermédiaires, où une température de 250-350°C est atteinte, le temps de séjour est trop court pour permettre la formation de composés indésirables toxiques [23].

IV.2.1.1. Combustible avec un mélange d'huile usagées et du fuel lourd:

Les huiles usagées ont un pouvoir calorifique equivalent à 90% de celui du fuel de ce fait, c'est un bon combustible. Toutefois son utilisation doit se faire dans des installations aptes à capter tous les éléments pollutants émis lors de sa combustion.

Le fuel est un produit ayant une teneur en métaux faible. Pour cette raison le API N°1588 recommande de ne pas incorporer d'huile usagée dans une charge de craqage catalytique. En effet, la presence d'une teneur élevée de métaux dans l'huile usagée peutprovoquer une perte d'activité irreversible du catalyseur [22].

IV.2.2. la régénération:

IV.2.2.1. L'intéret économique de la régénération:

Au cour des trente ou quarente derniers années, l'indisutrie de la régénération n'a cessé de poursuivre ses recherché, de developer ses techniques et d'améliorer ses produits. En consequence, l'huile de base produite par l'industrie de la régénération est actuellement qualitativement tout à fait comparable à l'huile de base en raffinage.

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

- L'industrie de la régénération est susceptible de fournir environ 15% des besoins du marché en huiles de base.
- L'huile régénérée étant le plus souvent consommés dans le pays d'origine, chaque tone d'huile régénérée produite à partir de cette matières première qu'est l'huile usagée permettait d'exporter une tone d'huile neuve produite par l'industrie pétrolière à partie du brut.
- En cas de conflit armé, les grandes raffineries pétrolières constituent, traditionnellement, des cibles de choix, alors qu'au contraire les usines de régénération (relativement petites, disperses rt ne produisant pas de carburant) ont beaucoup plus de chance d'échapper à une destruction total et, donc de pouvoir continuer à fournir les produits necessaries à la lubrification des matériels militaries ou industriels.
- La technique de régénération une fois bien acquise permattera dans l'avenir d'exporter notre savoir faire et nos techniques vers différents pays meme les plus développés.
- Une tone d'huile usagée brulée permet de faire une économie d'environ 0,9 tonne de fuel lourd, une tone d'huile usagée régénéré permet d'obtenir 0,7 tonne d'huile de base qui aurait nécessité la consommation en raffinerie d'au moins une tone de fuel lourd. L'économie par tone d'huile usagée retraitée est donc d'environ 0,05 tonne de fuel lourd [24].

IV.2.2.2. Les huiles régénérables :

Il est important de signaler que, tous les lubrifiants ne sont pas régénérables, pour des raisons techniques. Les huiles régénérables sont celles issues des moteurs aussi bien essence que diesel et les huiles de transmission à 1'exception des spécialités automobiles, des huiles Industrielles et des graisses.

Pour pouvoir être recyclable une huile usagée se doit de presenter cetiaines caractéristiques, à cet effet, une huile usagée ne devrait pas contenir:

- Les fuels qui perturbent le point d'écoulement et diminuent le niveau du point

éclair;

- Les solvants chlorés qui corrodent notamment la colonne de distillation de l'unité de réraffinage et surtout, peuvent générer des composés gazeux d'une haute toxicité;
- L'eau dont l'excès diminue le rendement de la régénération;
- Les acides gras et huiles synthétiques qui empêchent la décantation acide. [24]

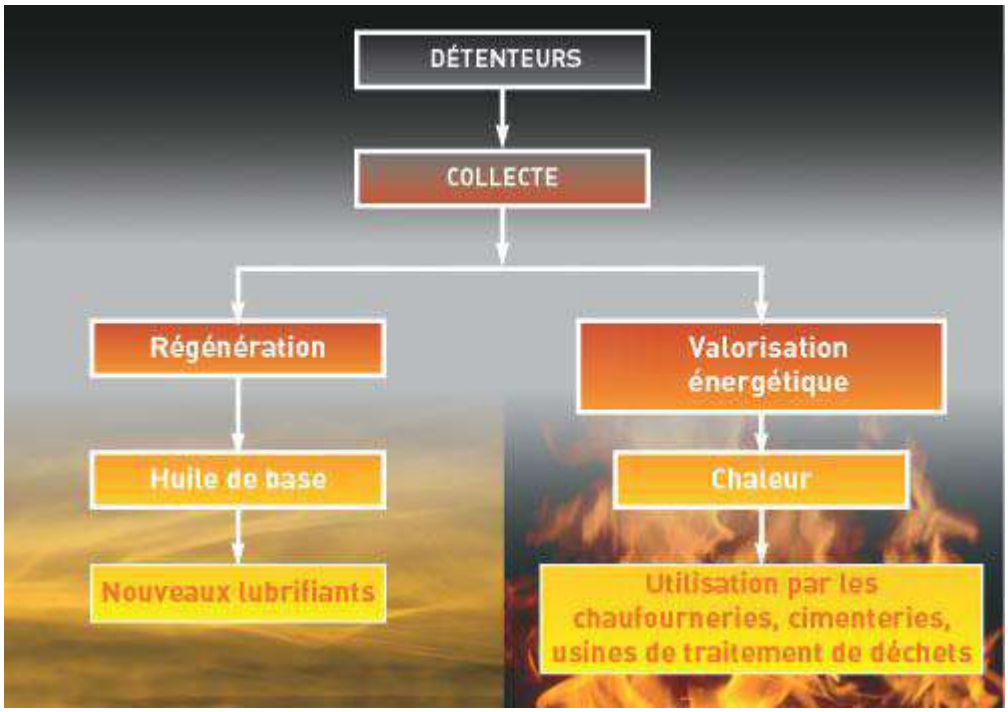


Fig 05: Schéma de la récupération des huiles usagées [14]**.**

IV.3. Les étapes de traitement necessaires:

I.V.3.1 Les traitements primaries:

(Eau, La première étape, fortement recommandée, consiste à éliminer les composés volatils essence, solvants).

On entend par traitement primaires : la décantation, la filtration et Déshydratation.

a) La décantation :

La décantation a pour but de séparer une partie de l'eau et des sédiments, étant entendu que l'on a une rétention d'eau résiduelle de l'ordre de 3 à 4% dans les bacs décanteurs, due à l'action dispersive des additifs. L'eau résiduelle n'est éliminée que dans l'étape de déshydratation en colonne. Par contre les particules finement dispersées par les

additifs (poussières, métaux d'usure, …) ne sont séparables qu'au prix de la mise en œuvre de procédés.

b) La filtration :

La filtration de l'huile, avant et après les bacs de réception, est faite au moyen de filtres sommaires qui vont de simples grilles de retenue d'objets divers, de chiffons, a des filtres calibrés à 150/250 μm, disposé généralement en parallèles et nettoyé à tour de rôle.

c) Déshydratation:

Est constitué par une colonne équivalente à quelque plateau théorique, permettant d'éliminer en tête tous les produits plus volatils que le gazole. La température de fond de colonne est de l'ordre de 160°C à 180°C à la pression atmosphérique. Cette opération se fait parfois sous un léger vide obtenu par un étage d'éjecteurs à vapeur [23].

IV.3.2 Les traitements de separation:

La deuxième étape consiste, en général, à faire une purification de 1'huile par précipitation des matières en suspension. A ce stade, l'huile contient encore des composés solubles partiellement oxydes qui doivent être éliminés par action chimique ou physique. Certains procédés combinent entre ces deux actions, les traitements de purification physiques et chimique les plus connus sont les suivants:

a) Acide sulfurique

Dans le cas de 1'huile usagée fort longtemps raffinée à 1'acide sulfurique concentré commercial à 92% (encore utilisé dans certains pays), l'objectif est de débarrasser l'huile de ses composés polaire comme les produits d'oxydation, les produits acides, les additifs résiduels et leurs drivés oxydés, les particules en suspension, etc. mais aussi de ne pas modifier les familles d'hydrocarbures présentes dans l'huile et qui ont été peu altérées pendant la période d'utilisation dans le moteur. Pour éviter les réactions de sulfonation et l'oxydation sur les hydrocarbures, la température initiale doit être modérée de l'ordre 30 à 40 ^{0}C; ensuite on veille à ne pas dépasser 45 à 50°C, en refroidissement éventuellement, compte tenu de 1'exo-thermicité de la réaction. La durée de celle-ci est de 1'ordre de 15 à 30 min, temps qui correspond aussi au temps nécessaire des traitements en amont subit par l'huile:

- 12 à 16% environ sur l'huile simplement déshydratée;

- 6 à 8 % sur la même huile déshydratée et thermiquement ;
- 3 à 5 % sur 1'huile clarifiée au propane ou ultafiltrée ;
- 2 à 3 % sur 1'huile précédente traitée thermiquement avant1'étape de purification;
- 1à 1.5 % sur l'huile précédente centrifugée avant l'action acide.

b) Distillation sous vide poussée

Tant que l'acide sulfurique était largement utilisé comme étape majeure de la régénération, la distillation sous vide était pratiquement en fin de chaine pour séparer les produits régénérés en huile légère, moyenne et visqueuse en fond de colonne.

La distillation sous vide poussée est devenue un moyen pour extraire le maximum d'huile ainsi purifiée afin de perdre le moins possible de l'huile visqueuse en fond de la colonne.

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

- Lors d'une distillation sous vide est installée en amont, les distillats peuvent être traite soit :
  - Avec 2 à 3 % de terre ;
  - Avec la terre seulement (8 à 10 %) le raffinage est légèrement inferieur au précédent;
  - hydrogénation.
- Lorsque la distillation sous vide n'est pas appliquée en amont, l'huile globale purifiée par les autres traitements décrits en deuxième étape peut demande soit:
  - 4 à 5% d'acide + 3% de terre environ;
  - Une hydrogénation catalytique un peu plus sévère que dans le cas précédent.

c) Traitement thermique:

Le choc thermique bien ajusté pourrait favoriser la précipitation à 1'acide sulfurique. L'objectif était aussi de vérifier, que c'est possible de définir des conditions de sévérité qui détruiraient la fonctionnalité des additifs dispersants et ferait peu chuter la viscosité de l'huile. Autrement dit, le but du traitement thermique est de déstabiliser les additifs dispersants, ce qui facilite les traitements de séparation permettant une réduction de la consommation d'acide de 50% environ.

d) Le désasphaltage:

Le principe de base du procédé consiste à ajouter 3 à 10 volumes de solvant (propane, butane, pentane) au produit à extraire (un résidu sous vide raffinage). On obtient, d'une part, une phase huile avec la majeure partie du solvant et une phase concentrée en asphalte avec une faible fraction du solvant. Plus le solvant est léger, plus grande est la pureté de l'huile désasphaltée [7].

e) Clarification au solvant (Propane/Butane):

Ce procède développé par l'IFP (Institut Français du Pétrole) implique un taux de solvant 10 à 15 % et est relativement couteux mais très performant et particulièrement adapté aux fractions résiduaires venant de la distillation sous vide pour la récupération de l'huile visqueuse (Bright Stock). Dans ce dernier cas, l'unité est réduite au tiers environ, ce qui rend l'ensemble du procédé très compétitif.

f) Ultrafiltration:

La filtration simple, faisant appel par exemple à des filtre particulaires de quelques µm est totalement inefficace. Pour que la filtration soit opérable avec les seuils requis, il faut faire appel à la technique de filtration tangentielle mise en œuvre en ultrafiltration, cette technique est efficace mais couteuse.

g) La flocculation:

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

IV.3.3. Les traitements de finitions:

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

a) Les terres décolorantes:

Le traitement aux absorbants est encore largement utilisés dans l'industrie de lé régénération et a même pris de l'importance avec la suppression de l'acide

sulfurique, qu'il faut compenser par une quantité plus importante d'adsorbants.

Le rôle des adsorbant est de:

- Neutraliser les huiles traitées à 1'acide en absorbant 1'acide libre, les produits résiduels oxydés et sulfurés instables, ainsi que les traces d'acides sulfuriques;
- Améliorer la résistance à 1'oxydation aux températures élevées et la stabilité de la couleur au stockage même à l'abri de la lumière.

b) Hydrotraitement catalytique :

Depuis de nombreuses années, le procédé d'hydrotraitement catalytique s'est imposé comme le traitement moderne et performant du raffinage, sur le plan du rendement et la qualité des produits finis.

Le procédé consiste à traiter sous pression d'hydrogène, une coupe pétrolière en présence d'un catalyseur solide. Sa flexibilité est telle qu'il peut s'appliquer à une gamme très large de produits, moyennant un choix convenable des catalyseurs et des conditions opératoires [7].

IV.4. L'évolution des schémas de réraffinage :

Les traitements aval ont évolué au cours du temps, à la fois, pour accroitre les rendements et pour tenir compte des contraintes écologiques. Sur la figure, nous avons représenté une succession de chaine de traitement qui illustre cette évolution.

- Le schéma **A**, correspondant au traitement à 1'acide sulfurique conventionnel, est de loin celui qui a été le plus appliqué et qui est encore mis en œuvre dans bien des pays notamment pour les faibles capacités.

- Le schéma **B** est une amélioration du **A**, le traitement thennique permet une diminution de 50% de la consommation d'acide et de 30% environ de la production du rejet correspondant avec une amélioration sensible du rendement.

- Le schéma **C** a été longtemps un bon procédé, appliqué en Italie, mais qui utilisait encore un peu d'acide. Obtenant un bon rendement.

- Le schéma **D** est caractérisé par l'installation de la distillation sous vide en amont du traitement à la terre.Celle-ci doit permettre de distiller 1'huile à une température pas trop élevée et avec un court temps de séjour en colonne. La distillation sous vide en amont a été exploitable par l'ajout d'additifs appropriés (anti dépôts, anticorrosion). Après la distillation, l'huile est séparée de ses impuretés, par

passage un de la terre décolorante, avant d'être fractionnée en coupes. L'acide est supprimé, mais il y a une perte d'huile dans le résidu sous vide qui se valorise en bitume.

- Le schéma **E** est une optimisation du précédent avec l'élimination du gazole avant la distillation sous vide poussée (1 à 10 bar) souvent coulée avec un évaporateur à couche mince. moyennant l'utilisation d'additifs appropriés, certains bailleurs prétendent se passer d'un traitement de finition. Le traitement terre réduit ou supprimé, rendement a été amélioré.

- Le schéma **F** se différencie du précédent par le désasphaltage du résidu sous vide. Du fait que l'huile visqueuse est récupérée dans cette dernière tmité, il n'est plus nécessaire de pousser autant le vide que dans le schéma D ou E. la récupération de l'huile visqueuse (Bright stock) permet d'améliorer le rendement total [7].

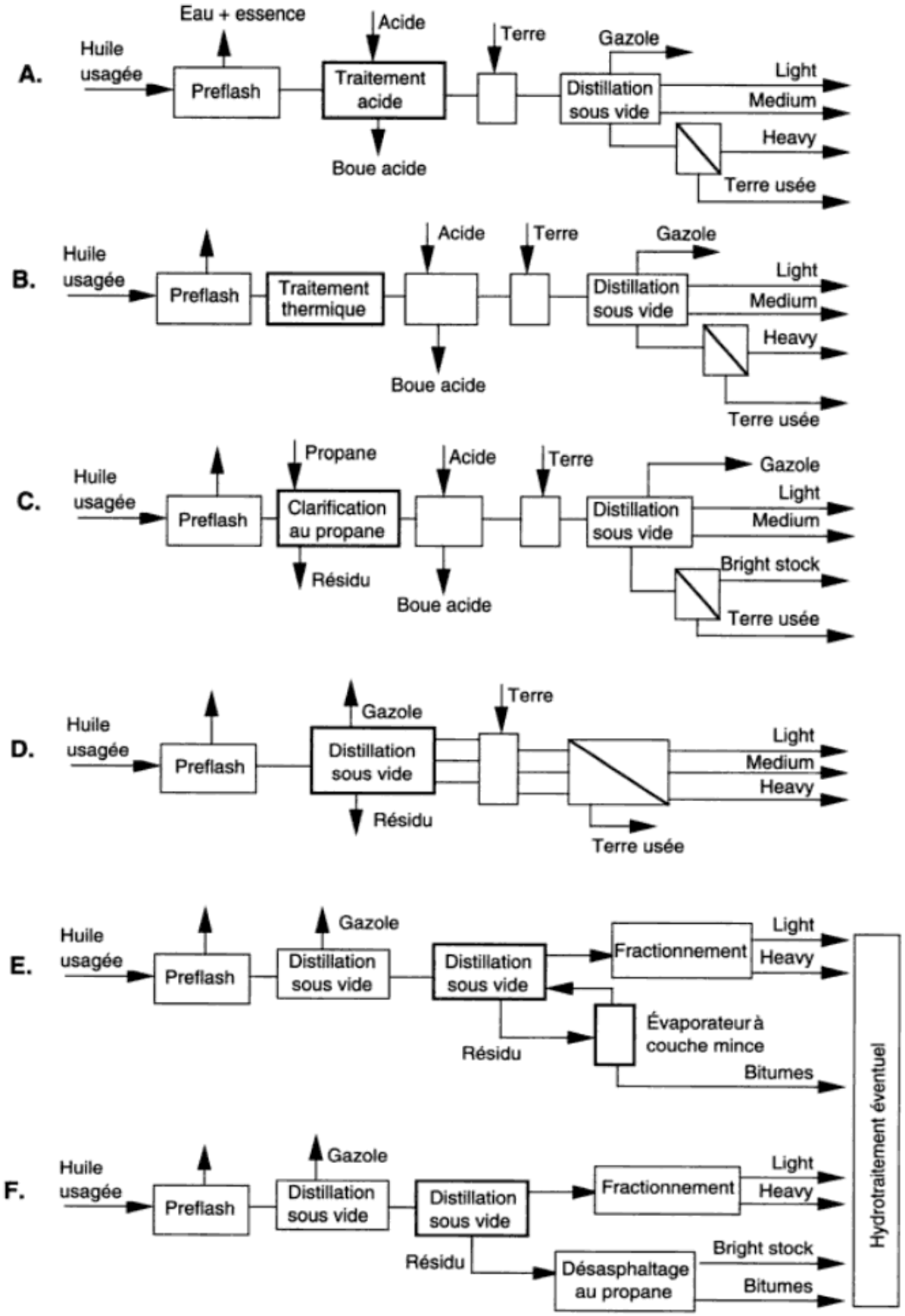


Fig 06: Evaluation des schemas de réraffinage [7]

IV.5. Les principaux procédés proposés de régénération:

Après une étude bibliographique de plus de 20 procédés existants, les procédés qui sont commercialisés dans le monde ont été choisis par les paramètres suivant :

- ✓ La meilleure qualité d'huile de base fabriquée ;
- ✓ Le traitement des résidus d'où un meilleur rendement ;
- ✓ Le respect de l'environnement.

IV.5.1. Technologie KTI :

Le processus KTI (Kinetics Technology International), mêle la distillation sous vide et le traitement d'hydrogénation afin d'éliminer la majorité des éléments polluants de l'huile usée. Voici les étapes élémentaires de ce processus :

1. Distillation atmosphérique: comprend l'élimination de l'eau et des hydrocarbures légers.
2. Distillation sous vide : le produit obtenu fait partie des huiles lubrifiantes. La température de travail ne doit pas dépasser 250 ºC.
3. Hydrogénation des produits distillés sous vide : les huiles distillées lors de la phase précédente sont soumises à un traitement d'hydrogénation afin d'éliminer les composés sulfureux, azotés, et l'oxygène. Cette phase sert également à améliorer la couleur et l'odeur de l'huile.
4. Fractionnement : l'huile hydrogénée se sépare en fractions d'huiles de base en fonction des spécifications et des exigences du produit désiré.

Cette technologie admet les PCB ainsi que d'autres matières dangereuses : on obtient un rendement de 82% d'huiles de base de haute qualité (par rapport à l'huile usée sèche traitée).

Le déchet généré lors de la phase de distillation sous vide renferme des additifs, des dérivés bitumineux, des produits oxydés et d'autres impuretés à valeur commerciale.

La première reraffinerie basée sur cette technologie a été mise en service en Grèce en 1992. Il existe également des usines de ce type en Tunisie et en Californie.

IV.5.2. Processus de distillation sous vide et hydrogénation

C'est ce type de processus qui est le plus utilisé en Italie ; ces technologies traitent 93% de l'huile collectée, ce qui représente 175 700 Tm d'huile par an. 60% des produits obtenus sont des huiles de base, et 8% sont des huiles légères. Les déchets produits au cours du processus de raffinage, déchets qui contiennent des additifs, des bitumineux, des

composés issus des oxydations et des polymérisations, des métaux et d'autres impuretés, sont détruits via des processus de combustion dans des usines prévues à cet effet.
Actuellement, l'Italie occupe la première place européenne concernant la quantité d'huile reraffinée par rapport au total d'huile produite.

IV.5.3. Technologie IFP (Procédé de distillation sous vide et hydrogénation) :

La technologie IFP développée par "l'Institut Français du Pétrole" est également connue sous le nom de Selecto propane Process. Ce procédé mêle la distillation sous vide et l'hydrogénation, mais dans ce cas, l'extraction s'effectue grâce à du propane liquide. Cette extraction est similaire
à celle réalisée dans les raffineries de pétrole brut pour séparer les asphaltènes.
Voici les étapes élémentaires de ce procédé :
1. Distillation atmosphérique : élimination de l'eau et des hydrocarbures légers.
2. Distillation sous vide et extraction de la partie huileuse via propane : l'huile issue de la distillation atmosphérique fait l'objet d'une extraction au propane liquide qui atteint une température oscillant entre 75 et 95 ºC. Lors de cette phase, on récupère les huiles de base légères et moyennes.
3. Hydrogénation : Lors de cette phase, on sépare le propane du mélange propane-huile. On sépare également les composants bitumineux, les hydrocarbures oxydés et les solides en suspension. On récupère la fraction « bright stock » présente dans le déchet issu de la distillation sous vide.
4. Phase finale d'hydrogénation de la fraction "bright stock". Il existe une différence entre le procédé IFP et le procédé Snamprogetti au niveau de la récupération du bright-stock : dans le procédé IFP, l'extraction du déchet s'effectue avec le propane issu de la distillation sous vide ; la fraction obtenue se démétallise et s'hydrogène à travers deux lits catalytiques, et on obtient le "bright stock". Dans le procédé Snamprogetti, on procède à une seconde extraction avec le propane du déchet de la distillation sous vide, qui, joint au distillat sous vide, effectue une unique hydrogénation finale.

IV.5.4. Technologie Meinken (Processus de traitement en acide / terres):

Les technologies acide/terres sont basées sur le traitement du substrat avec de l'acide sulfurique, ce qui élimine les éléments polluants, et sur un traitement postérieur avec des terres, ce qui neutralise le produit obtenu. Ainsi, le traitement avec des terres permet d'obtenir la couleur et l'odeur désirée. Il reste cependant le problème de

l'utilisation et de l'application postérieure du déchet acide généré, qui doit souvent être considéré comme toxique et dangereux (problèmes concernant son élimination dans des décharges.)

Certaines raffineries appliquent actuellement la technologie Meinken modifiée, ce qui leur permet, grâce à l'inclusion de techniques de distillation en pellicule fine et de contact, de réduire la quantité d'acide sulfurique à près de 3%, et celle des terres, à près de 3,5%. Certaines d'entre elles appliquent également l'hydrogénation [26].

Conclusion :

L'objettif principal de ce travail est la recyclage des huiles usagées en huiles de base apte à la fabrication de nouvelles huiles lubrifiantes.

En premier lieu, la détermination des caractéristiques des huiles usagées collectées en algérie avec une approche réele du parcours de la collecte de ces huiles usagées après la vidange.

Les aspects technologiques et l'évolution de la régénération dans le monde, ainsi on été étudie les procédés les plus rentables en terme de qualité de l'huile de base fabriquée.

Le travail s'est par la suite pour suivi par la mise au point d'un procédé de régénération à l'échelle laboratoire dans le but d'éliminer la production des boues acide en réduisant l'acide sulfurique jusqu'à 1.5% de la charge.

Compte tenu des résultats obtenus, le procédé utilisé montre clairement l'efficacité de l'utilisation de la bentonite de non seulement pour la décoloration d'huiles usagées mais pour la purification.

En Algérie, la perspective de faire une régénération des huiles usagées deviens une necessité, compte tenue de contexte mondiale de la récupération et l'élimination des déchets dangereux. Vue qu'elle trouve sont impact dans plusieurs domaines, mais surtout dans le domaine de protection de l'environnement et pour l'economie du pays, puisqu'elle permet de prévoir une autre source de production de lubrifiants de base.

Bibliographie

1- Castrol (Switzerland)AG,ABCdu « graissage, structure, utilisation et propriétés des lubrifiants
www.hd19.net/technique/hydraulique/ABC_du_graissage.pdf

2- Bensalem, Mehni « etude de l'incorporation de huile usagées au fuel lourd rapport » CERHYD, Mars 1987

3- F. Mohellebi1, A. Bouchekhou1, N. Harbi1, R. Hadjoudj1 et C. E. Chitour1, Étude de la purification d'huiles usagées de type «moteur» au moyen d'une argile montmorillonitique, *Oil & Gas Science and Technology Ð Rev. IFP*, Vol. 54 (1999), No. 3, pp. 403-418Copyright © 1999, .ditions Technip.

4- Kamel Derkouche, huiles usagées facteur de pollution environnementale, LE PHARE 165-166, 2013.

5- F. GUILLEY, L'EMPLOI DES HUILES BIODEGRADABLES DANS LES ECOSYSTEMES FORESTIERS EN REMPLACEMENT DES HUILES MINERALES POLLUANTESF, Rapport de Stage - ENSTIB 3 -2003 / 2004.

6- Section VI.M Les raffineries d'huiles uses, Directives sur les meilleures techniques disponibles et les meilleures pratiques environnementales 2006.

7- F .AUDIBERT, les huiles usagées réraffinage et valorisation énergétique, ditions Technip, 2003.

8- J. AYEL, M.BORN, Lubrifiants et fluides pour l'automobile, ditions Technip, 1998.

9- D. kopeliovich, classification of lubricants, SubsTech, 2012.

10- M.Decherf, 5ème Science des matériaux, le recyclage des huiles, 2010.

11- Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining Par Firas Awaja,Dumitru Pavel, 2006

12- F.Awaja, D. Pavel, Design Aspects of Used Lubricating Oil Re-Refining, Elsevier, 2006.

13- GPEM/CP, lubrifiants et produits connexes pour l'automobile ; guide pratique à l'attention des acheteurs publics de lubrifiants et de produits connexes pour véhicules terrestre à moteurs thermiques, 2000.

14- ADEME, rapport d'activité de la commission nationale des aides, filière huiles usagées, 2004.

15- V.MONIER, V.ESCALON, L.CASSOWITZ, Etude De La Gestion De La Filiere De Collecte Et De Valorisation Des Huiles Usagees Dans Certains Pays De L'UE, ADEME, Février 2010.

16- Idir Ait Meziane, Une problématique qu'il faut prendre aux sérieux, Collecte et traitement des huiles usagées en Algérie, Publié dans Le Maghreb, 2006.

17- www.ademe.fr

18- R. LAROCHE, Rôle des huiles à moteur conventionnelles et synthétiques. Québec - Ministère de l'Agriculture, des pêcheries et de l'alimentation, 2008

19- Claude Bourque, Les huiles usagées Fiches informatives, RECYC QUÉBEC, 2010.

20- INRS, estimation du potentiel cancérogène des huiles minérales- Hygiène et sécurité du travail, 227/4,5, 2012.

21- J. Denis, J. Briant, J-C Hipeaux Physico-chimie des lubrifiants: analyses et essais, p322, editions technip Paris 1997.

22- IFP, ENSPM formation industrielle « lubrification des moteurs pour groupement institue Algérien du pétrole », 2004.

23- S. BOUKHERROUBA, Mémoire de Magistère en énergétique et développement durable « Étude, Caractérisation et Mise au point d'un combustible Innovant à base des huiles de vidange » 2009.

24- Ministre des Approvisionnements et Services Canada, Loi canadienne sur la protection de l'environnement « liste des substances d'intérêt prioritaire rapport d'évaluation, huiles moteur usées, imprimerie beauregard limitée, 1994,

25- FUTURE WORLD'S OIL Étude d'impact sur l'environnement d'un projet de réraffinage d'huile usées. Rapport final, bureau d'études ENVIROTECH-Boumerdes, 1998.

26- Centre d'Activités Régionales, pour la Production Propre (CAR/PP), Plan d'Action pour la Méditerranée, Possibilités de Recyclage et Utilisation des huiles usées, 2000.

27- Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), Book of Standards Volume: 05.01
http://www.astm.org/Standards/D445.htm

28- ASTM, VISCOSITY INDEX CALCULATED FROM KINEMATIC VISCOSITY, published by the American society for testing and materials, Library of Congress Catalog Cara Number 65-24834,1965.

29- J. Marcusson, Manuel de laboratoire pour l'Industrie des huiles et graisse, parie et liège librairie polytechnique ch-Béranger, 1929

Annexe 01

FICHE TICHNIQUE DU BENTONITE DE FORAGE

Composition Chimique

SiO_2 …….. ……..55-65%

Al_2O_3 …….. 12-19 %

Na_2O ……. .1-3 %

CaO …….. 1.5-5.5 %

MaO …….....2-3 %

Fe_2O_3 ……...0-2 %

K_2O …….. 0.5-1.8 %

Caractéristiques Physiques

Humidité …….. 15% max

Gonflement …… 0.8 %

Perte au feu à 1 000 …….. ……..…….7.5 % max

Viscosité 15 ……. 15 cp min

Caractéristiques Rhéologiques

Rendement pondéral ……... 65g/l max

Volumétrique …….. $16m^3$/ T min

Yield …….. 90 U.S barrel/sh.T

Filtrat ……. …….15 cm^3 / 30min

Réparation Granulométrique

Refus Tamis 200 Mesh ……2% max

Granulométrique 100 …… 98% max

Emballage

- Sacs de 50 ou 25 kg en papier Kraft multiplie
- Palettes houssées de 1 Tonne
- Conteneurs élingués de 1 Tonne
- BIG.BAG de 1 Tonne



Domaine d'utilisation

- Forage pétrolier
- Forage hydraulique

Annexe 02 :

Les analyses des huiles de base de la raffinerie d'Arzew (source NAFTEC)

Caractéristique		Normes ASTM	Spindle (SPO)	SAE 10 (MVO)	SAE 30 (VO)	Bright stock (B.S)
Densité à 15/4 °C	**GR/Litre**	D1298	0,843	0,8505	0,8700	0,8905
Viscosité à 14°C	**cSt**	D445	15,17	28,7	91,0	500,0
Viscosité à 100°C	**cSt**	D445	2,27	5	10,50	32,00
Indice de Viscosité		D2270	95	95	95	94
Point d'écoulement	**C°**	D97	-12	-12	-12	-9
Point d'éclaire	**C°**	D92	170	220	230	306
Teneur en soufre	**% pds**	D1552	0,03	0,04	0,08	0,10
Crabone Conradson	**% pds**	D189	0,04	0,04	0,08	0,10
Couleur		D1500	1,00	1,50	2,50	4,50