

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
U.S.T.H.B.

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Des Procédés Industriels

Par : AMRANI Salah

**Modélisation, simulation et optimisation des
phénomènes de transferts de masse et de
chaleur lors de la récupération des bases à
partir d'un mélange de fluides
(Les huiles usagées).**

Soutenu publiquement le : 25/01/2010 devant le jury composé de :

M ^{me} F. BENTAHAR	Professeur à L'USTHB	Présidente
M A. BENZAOUI	Maître de Conférences/A à L'USTHB	Directeur de mémoire
M ^{me} M. AMOURA	Maître de Conférences/A à L'USTHB	Examinatrice
M Y. K BENKAHLA	Maître de Conférences/A à L'USTHB	Examineur
M ^{me} N. LALAOUI	Maître de Conférences/A à L'USTHB	Examinatrice
M N. BINASRI	Master (Rech. Développement, NAFTAL)	Invité

Résumé

La récupération contrôlée des déchets permet de régénérer l'énergie et de protéger l'environnement et l'homme contre la pollution.

Les huiles usagées sont considérées comme un déchet valorisable où la régénération de ces huiles permet aussi de donner des bases qui vont permettre de fabriquer un lubrifiant neuf. La caractérisation des huiles usagées se fait par une série d'analyses pour but d'avoir ses propriétés physico-chimique et aussi les différents contaminants.

La modélisation de procédés de pervaporation comme technique de séparation permet de contrôler la mise en marche de la méthode, et la simulation donne l'influence des différents paramètres sur le fonctionnement du procédé et permet d'optimiser ses paramètres.

L'application de cette méthode sur la déshydratation des huiles usagées par la détermination des flux de matière et de chaleur et voir la relation entre le degré de traitement et le nombre de modules (surface d'échange), de pervaporation, placés en série.

Mots clés : modélisation, simulation, huiles usagées, pervaporation, régénération.

Summary

Recovery to control waste makes it possible to regenerate energy and to protect the environment and the man against pollution.

Worn oils are regarded as a waste which may undergo beneficiation where the regeneration of these oils also makes it possible to give bases which will make it possible to manufacture a new lubricant.

The characterization of worn oils is done by a series of analyses for goal to have its properties physicochemical and also the various contaminants.

The modelling of processes of pervaporation as technique of separation makes it possible to control started of the method, and simulation gives the influence of the various parameters on the operation of the process and makes it possible to optimize its parameters.

The application of this method on dehydration of worn oils by the determination of flows of matter and heat and to see the relation between the degree of treatment and the number of modules (heat-transferring surface), of pervaporation, placed in series.

Key words: modelling, simulation, used oils, pervaporation, regeneration.

Remerciement

Avant tout je Dieu tous puissant qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Thermodynamique et Des Systèmes Energétiques de la Faculté de Physique, sous la direction de M^f. Ahmed BENZAOUI, maître de conférences à l'USTHB.

Mes remerciements s'adressent spécialement à mon directeur de thèse, M^f. Ahmed BENZAOUI qui, malgré ses activités multiples, était de même toujours à mon entière disposition par ses précieux conseils, son savoir et son expérience qui m'ont été très bénéfiques. Qu'il trouve ici, l'expression de mon profond respect et grande gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier M^{me} Fatiha BENTAHAR professeur à l'USTHB, pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma soutenance.

Mes vifs remerciements vont aussi à M^f. Khaled Youb BENKAHLA, Maître de Conférences à l'USTHB, à M^{me}. Meriem AMOURA, Maître de Conférences à l'USTHB, M^{me}. Nadia. LALAOUI, Maître de Conférences à l'USTHB, et notre invité M^f. Nabil BINASRI, Maître de recherche à NAFTAL Pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Nous tenons à remercier les membres du laboratoire AVM pour l'aide qu'ils nous ont apporté.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents.

Mes frères.

Mes sœurs.

Et à tous mes amis.

Listes des tableaux

- Tableau I. 1 : Avantages et inconvénients pour différents types des modules de pervaporation.
Tableau I. 2 : Mélange typique d'huile de graissage.
Tableau I. 3 : Propriétés typiques des différentes catégories d'huiles neuves.
Tableau I. 4 : Différents tests caractéristiques des échantillons des huiles usagées.
Tableau I. 5 : Analyse du contenu en métal de différentes huiles usées.
Tableau I. 6 : Technologies importantes de re-raffinage.
Tableau I. 7 : Quelques conditions de déshydratation (comme rapportée par différents chercheurs).
Tableau I. 8 : Fractions d'une huile noire.
- Tableau II. 1 : Densité des huiles SAE 40 et SAE 50.
Tableau II. 2 : Viscosité à 40 C° et à 100C°.
Tableau II. 3 : Indice de viscosité pour les deux huiles.
Tableau II. 4 : Point d'éclair de l'huile SAE 40 et SAE 50.
Tableau II. 5 : Points de feu pour les huiles SAE 40 et SAE 50.
Tableau II. 6 : Teneur en soufre pour les deux huiles.
Tableau II. 7 : Point d'écoulement des huiles à analyser.
Tableau II. 8 : Indices de couleurs et les couleurs des huiles neuves.
Tableau II. 9 : Teneur en cendres pour les huiles CHIFFA et NAFTILIA.
Tableau II. 10 : Densité de l'huile usagée analysée.
Tableau II. 11 : Viscosité à 40 C° et à 100C°.
Tableau II. 12 : Point d'éclair de l'huile usagée.
Tableau II. 13 : Teneur en soufre
Tableau II. 14 : Point d'écoulement d'huile à analyser.
Tableau II. 15 : Résidu Conradson pour l'huile usagée.
Tableau II. 16 : Teneur en cendres dans l'huile usagée.
Tableau II. 17: Composition en métaux de l'huile usagée.
- Tableau IV.1 : Paramètres d'optimisation de la composition massique de l'eau.
Tableau IV.2 : Paramètres d'optimisation de la surface de la membrane.
Tableau IV.3 : Résultats de simulation du procédé de pervaporation.

Listes des figures

- Figure I. 1 : Membrane de séparation
- Figure I. 2 : Schéma de distillation simple
- Figure I. 3 : Diagramme décrit la variation de la fraction de vapeur en fonction de la fraction de liquide.
- Figure I. 4 : Schéma de distillation extractive
- Figure I. 5 : Filtration avec l'utilisation d'un papier filtre.
- Figure I. 6 : Filtration sous vide.
- Figure I. 7 : Evolution de la collecte des huiles usagées (1985/2006) en Algérie.
- Figure I. 8 : Collecte par type de détenteur.
- Figure I. 9 : Schéma de base des technologies de traitement acide/terres
- Figure I.10 : Diagramme des processus de distillation sous vide et d'hydrogénation
-
- Figure III. 1 : Organigramme de l'unité de régénération.
- Figure III.2 : Principe de pervaporation.
- Figure III. 3 : Schéma de principe du contrôle du transfert de matière en pervaporation (modèle de solution-diffusion)
- Figure III.4 : Schéma de la structure d'une membrane industrielle de pervaporation (membrane hydrophile GFT-1000)
- Figure III.5 : Modélisation du procédé de pervaporation en continu
- Figure III.6 : Simplification de la géométrie du problème.
- Figure III.7 : Représente l'organigramme de la procédure de calcul de la température, du débit et le rapport massique de rétentat à fin de traitement. Ainsi que les différents paramètres. pour un seul modules.
- Figure III.8 : Plusieurs modules de pervaporation en série
- Figure III.9 : Représente l'organigramme de la procédure de calcul de la température, du débit et le rapport massique de rétentat à fin de traitement. Ainsi que les différents paramètres, pour des modules en série.
-
- Figure IV. 1 : Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour différents débits initiaux de la charge (Q_0).
- Figure IV. 2 : Température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différents débits initiaux de la charge (Q_0).
- Figure IV. 3 : Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différents débits initiaux de la charge (Q_0).
- Figure IV. 4 : Représentation de la variation de surface d'échange de la membrane en fonction du débit initial de la charge.
- Figure IV. 5 : Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes compositions initiales de l'eau X_0 .
- Figure IV. 6 : Température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes compositions initiales de l'eau X_0 .
- Figure IV. 7 : Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes compositions initiales de l'eau X_0 .
- Figure IV. 8 : Représentation de la variation de la surface d'échange de la membrane en fonction de la composition de l'eau initiale de la charge.
- Figure IV. 9 : Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes épaisseurs de membrane.
- Figure IV. 10 : Température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes épaisseurs de la membrane.

- Figure IV. 11 : Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes épaisseurs de la membrane.
- Figure IV. 12 : Représentation de la variation de la surface d'échange de la membrane en fonction du débit initial de la charge.
- Figure IV.13 Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour quatre valeurs de β .
- Figure IV.14 : Tracé de la température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour quelles que valeurs de β .
- Figure IV.15 Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour quatre valeurs de β .
- Figure IV.16 : Représentation de la variation de la surface d'échange de la membrane en fonction de β .
- Figure IV.17 : Composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane.
- Figure IV.18 : Débit de l'huile usagée en fonction de la longueur de la membrane.
- Figure IV.19 : Profil de température de l'huile usagée.
- Figure IV.20 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la composition massique initiale de l'eau
- Figure IV. 21 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la température de l'huile usagée.
- Figure IV. 22 : Variation du flux du transfert de matière en fonction de la température de la charge.(E. Cséfalvay)
- Figure IV. 23 : Flux de transfert de matière en fonction de l'épaisseur de membrane.
- Figure IV. 24 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la de l'épaisseur de membrane (E.A. Fouad et al).
- Figure IV. 25 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la composition massique initiale de l'eau.
- Figure IV. 26 : Composition massique de l'eau à la sortie du traitement en fonction du nombre de modules en série
- Figure IV. 27 : Composition massique de l'eau à la sortie du traitement en fonction de la surface d'échange.
- Figure IV. 28 : Débit de la charge à la sortie en fonction du rapport massique de l'eau à la sortie du traitement

Nomenclature

Lettres

a	: Coefficient correctif qui dépend de la température (g /mol. C°).
C	: Constante qui dépend de la température et de type de viscosimètre (mm ² /s ²).
C _p (X)	: Chaleur spécifique du rétentat (J · kg ⁻¹ · K ⁻¹).
D _p	: Coefficient de diffusion de p dans la membrane (m ² .s ⁻¹).
d ₁₅	: Densité à 15 C°.
d _{T.mes}	: Densité à la température de mesure.
d	: Diamètre de particule (m).
e	: Epaisseur de la membrane (m).
h _m	: Coefficient de transfert de chaleur dans le membrane (W/m ² .K).
h* _m	: Coefficient, corrigé, de transfert de chaleur dans le membrane (W/m ² .K).
J _p	: Densité des flux de matière (kg · h ⁻¹ · m ⁻²).
J _t	: Capacité de production (kg.m ⁻² .h ⁻¹).
J ₀	: Capacité de traitement (entrée).
g	: Accélération de la pesanteur (m.s ⁻²).
L	: Longueur totale du parcours (m).
L _p (X')	: Enthalpie de vaporisation du pervaporat (J · kg ⁻¹).
m ₀	: Masse du creuset en porcelaine vide (g).
m ₁	: Masse d'un échantillon de l'huile (g).
m _f	: Masse d'un échantillon après la calcination + creuset (g).
n	: Nombre de modules de pervaporation en série.
P	: Composé à éliminé (m).
Q	: Débit massique local de rétentat (kg · h ⁻¹).
Q ₀	: Débit massique initial de la charge (kg · h ⁻¹).
Q _t	: Débit massique final de rétentat (kg · h ⁻¹).
S	: Surface d'échange de la membrane (m ²).
T	: Température de mesure (°C).
T	: Température du liquide (K).
T ₀	: Température de la charge à l'entrée d'un module (K).
T _p	: Température de la paroi externe de la membrane (K).
T _L	: Température limite pour la quelle il est nécessaire de réchauffer la charge (K).
T _{pf}	: Température du point de feu (K).
t	: Temps (s).
V _p	: Vitesse de la chute des particules (m.s ⁻¹).
X'	: Composition massique aval de l'espèce préférentiellement transférée (kg/kg).
X	: Composition massique locale du rétentat (kg/kg).
X ₀	: Composition massique initiale de la charge (kg/kg).
X _t	: Composition massique finale de la charge (rétentat) (kg/kg).
Z	: Abscisse de la tranche d'épaisseur dz (m).

Lettres grecs

π	: Périmètre de la conduite (m).
β	: Facteur d'enrichissement (-).
Φ	: Flux thermique (W/m ²).
λ _m	: Conductivité thermique de la membrane (W/m.K).
ρ	: Masse volumique de rétentat (kg.m ⁻³).
ρ _{liquide}	: Masse volumique de liquide (kg.m ⁻³).
ρ _{solide}	: Masse volumique de solide (kg. m ⁻³).

ΔH_v : Chaleur de vaporisation ($J \cdot kg^{-1}$).
 μ : Viscosité dynamique de liquide ($kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$).

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Méthodes de séparation d'un mélange et les procédés de traitements des huiles usagées	
I.1 Méthodes de séparation.....	3
I.1.1 Pervaporation.....	3
a) Définition	3
b) Description technique.....	4
c) Applications Industrielles.....	5
I. 1 .2 Distillation	6
a) Définition.....	6
b) Distillation simple.....	6
c) Distillation azéotropique	7
d) Distillation extractive	8
I.1. 3 Décantation	8
a) Définition	8
b) Théorie de la décantation.....	8
1) <i>Principe</i>	8
2) <i>Paramètres de la décantation</i>	8
I. 1.4 Filtration.....	8
a) Filtration par gravité	9
b) Filtration sous pression réduite.....	9
I.1. 5. Approche énergétique.....	9
I.2 Recherche bibliographique sur les traitements des huiles usagées	11
I.2.1. Introduction	11
I.2.2 Caractéristiques d'huile vierge	11
a) Inhibiteur d'oxydation	11
b) Additifs de détergent et de dispersant.....	12
c) Promoteurs d'indice de Viscosité	12
d) abaisseurs de Point de congélation	12
I.2.3 Caractéristiques des huiles utilisées	13
a) Contaminants étrangers	13
b) Produits de détérioration d'huile	13
c) Effets des contaminants d'huile	13
I.2.4 Composition en hydrocarbure d'une huile usagée	13
I.2.5 Essais physiques et chimiques d'huile de graissage utilisée	14
a)Viscosité	14
b) Point de congélation.....	14
c) Point d'inflammabilité	14
d) Nombre d'acidité ou de neutralisation	14
e) Teneur en cendres	14
f) Carbone ou essai de cokéfaction	14
g) Teneur en eau	14

h) Contaminants de carburant	16
I.2.6 Processus du traitement des huiles usagées	16
I.2.7 Traitement par distillation sous vide.....	18
a) Huile usée sans traitement préparatoire.	18
b) Huile usée avec le traitement préparatoire d'extraction par solvants.....	19
I.3 Collecte et procédés de régénérations des huiles usagées	19
I.3 .1 Risques environnementaux et leurs solutions.....	19
a) Nouveau traitement, minimisation à la source.....	19
b) Reraffinage / Régénération.....	20
c) Combustion	20
I.3.2 Collecte en Algérie	20
a) Cadre réglementaire	20
b) Historique de la collecte	20
I.3.3.Processus de minimisation à la source/nouveau traitement des huiles minérales usagées.....	21
a) Distillation sous vide	22
b) Ultrafiltration	22
c) Ré-addition	22
I.3.4. Processus de re-raffinage/régénération des huiles minérales usagées.....	22
I.3.4.1 Processus de traitement en acide / terres.....	22
I.3.4.2 Processus de distillation sous vide et hydrogénation	23
I.3.4.3 Processus de distillation sous vide et traitement en terres.....	24
I.3.5 Aspects économiques.	24
Conclusion.....	26
Chapitre II : Analyses des lubrifiants et des huiles usagées	
II.1 Lubrifiant.....	27
II.1.1 Rôle d'un lubrifiant	27
II.1.2 Constitution d'un lubrifiant	27
II.1.2.1 Huiles de bases	28
II.1.2.2 Additifs et la formulation.....	28
II.2 Huiles usagées	28
II.2.1 Définition	28
II.2.2 Gisement d'huiles usagées	28
II.2.3 Echantillonnage d'huile usagée	28
II.3 Différents tests d'analyses des huiles	29
II.3. 1 Densité (ASTM - D1298)	29
II.3. 2 Viscosité (ASTM –D445 et NF T 60-100)	29
II.3. 3 Point d'éclair (ASTM D 93)	30
II.3. 4 Point de feu (ASTM D 92)	30
II.3. 5 Point d'écoulement ou pour point (ASTM 97)	30

II.3.6 Teneur en soufre (ASTM D 2622)	31
II.3.7 Teneur en eau (D 95)	31
II.3. 8 Teneur en carbone conradson (D 189)	31
II.3. 9 Métaux	31
II.4 Résultats d'analyses des huiles.....	32
II.4 .1 Résultats d'analyses des huiles neuves	32
II.4 .1 .1. Détermination de la densité	32
II.4 .1.2. Viscosité à 40 C° et à 100C°	32
II.4 .1.3. Indice de viscosité	33
II.4 .1.4. Point d'éclaire	33
II.4 .1.5. Point de feu	33
II.4 .1.6. Teneur en soufre	33
II.4 .1.7. Point d'écoulement.....	34
II.4 .1 .8. Teste de couleur	34
II.4 .1 .9. Teste de crépitation	34
II.4 .1 .10. Teneur en cendre	34
II.4 .2 Résultats d'analyses d'une huile usagée	35
II.4 .2 .1. Détermination de la densité	35
II.4 .2 .2. Viscosité à 40 C° et à 100C°	35
II.4 .2 .3. Indice de viscosité	36
II.4 .2 .4. Point d'éclaire	36
II.4 .2 .5. Point de feu	36
II.4 .2 .6. Teneur en soufre	36
II.4 .2 .7. Teneur en eau dans l'huile usagée	36
II.4 .2 .8. Point d'écoulement.....	37
II.4 .2 .9. Teste de couleur	37
II.4 .2 .10. Résidu Conradson	37
II.4 .2 .11. Teneur en cendre	37
II.4 .2 .12. TAN	37
II.4 .2 .13. Métaux	38
II.5. Interprétation des résultats d'analyses	38
II.5. 1. Viscosité	38
II.5. 2. Densité	38
II.5. 4. Indice de viscosité	38
II.5. 5. Point d'écoulement	39
II.5. 6. Teneur en soufre	39
II.5. 7. Couleur	39
II.5. 8. Nombre d'acidité ou de neutralisation (TAN)	39
II.5. 9. Teneur en cendres	39
II.5. 11. Teneur en eau	39
II.5. 12. Métaux	39
Conclusion	40

Chapitre III : Une unité de régénération des huiles usagées et modélisation des procédés de séparation

III.1 Montage d'une unité de régénération des huiles usagées.....	41
III.1.1 Bac de stockage des huiles usagées (01)	41
III.1.2 Démitallisation	41
III.1.3 Elimination d'eau	41
III.1.4 Récupération des légers (essence) par une distillation atmosphérique.....	41
III.1.5 Récupération des lourds	43
III.1.6 Hydrogénation	43
III.2. Modélisation de procédé de Pervaporation.....	43
III.2.1 Principe et historique	43
III.2.2 Phénomènes basiques et caractérisation du transfert en pervaporation.....	44
III.2.3 Matériaux membranaires.....	48
a) Membranes industrielles	49
III.2.4 Modélisation du procédé de pervaporation en continu.....	49
III.2.4.1 Hypothèses du problème	50
III.2.4.2 Bilans matières et thermique	51
a) Bilan matière global.....	51
b) Bilan matière sur le composé P.....	51
c) Bilan thermique.....	51
III.2.4.3 Expression de flux de matière J_p	53
III.2.4.4 Résolution du système différentiel par la méthode de Range-Kutta.....	54
III.2.4.5 Algorithme du programme pour un seul module de pervaporation	55
III.2.4.6 Organigramme de calcul d'un seul module de pervaporation	55
III.2.4.7 Algorithme du programme pour plusieurs modules en série	58
III.2.4.8 Organigramme de calcul de plusieurs modules en série	58

Chapitre IV : Simulation de la pervaporation et l'optimisation de la surface de membrane

IV. 1 Un seul module de pervaporation	60
IV. 1.1 Simulation de la pervaporation	60
IV. 1.1.1 Effet du débit initial de la charge.....	60
a) Influence sur le profil de la composition massique de l'eau.	60
b) Influence sur le profil de la température de la charge.	61
c) Influence sur le profil du débit de la charge.....	61
d) Influence sur la surface d'échange de la membrane.....	62
IV. 1.1.2 Effet de la composition massique initiale de la charge en eau.....	62
a) Influence sur le profil de la composition massique de l'eau.....	62
b) Influence sur le profil de la température de la charge.....	63
c) Influence sur le profil du débit de la charge.....	63
d) Influence sur la surface d'échange de la membrane.....	64
IV. 1.1.3 Effet de l'épaisseur de la membrane.....	64
a) Influence sur le profil de la composition de l'eau.....	64
b) Influence sur le profil de la température de la charge.....	65

c) Influence sur le profil du débit de la charge.....	65
d) Influence Sur la surface d'échange de la membrane.....	66
IV. 1.1.4 Effet du coefficient d'enrichissement β	66
a) Influence sur le profil de la composition massique de l'eau.....	67
b) Influence sur le profil de la température de la charge.....	67
c) Influence sur le profil du débit de la charge.....	68
d) Influence sur la surface d'échange de la membrane.....	68
IV. 1.2 Optimisation de différents paramètres	
IV. 1.2.1 Optimisation de la composition massique de l'eau (X) à la fin du traitement.....	69
IV.1 .2.2 Optimisation de la surface d'échange de la membrane	69
IV. 1 .2.3 Application de traitement sur une huile usagée.....	69
a) Profil de la composition massique de l'eau	70
b) Profil du débit de l'huile usagée.....	70
c) Profil de la température de l'huile usagée.....	71
d) Effet de la composition massique initiale de l'eau sur le flux de transfert de matière	71
d) Effet de la de la température initiale de la charge sur le flux de transfert de matière.....	72
e) Effet de l'épaisseur de membrane sur le flux de transfert de matière.....	73
f) Effet de la composition massique initiale de l'eau sur le flux de transfert de chaleur	74
IV. 2 Utilisation de plusieurs modules en série de pervaporation	74
IV. 2.1 Effet du nombre de module.....	75
IV. 2.2 Effet de la surface d'échange de la membrane.....	75
IV. 2.2 Effet de degré de traitement désiré sur la diminution de débit.....	76
Conclusion générale.....	77

Introduction

Introduction

La récupération contrôlée des déchets peut être une source de richesse en régénérant de la matière et de l'énergie et de confort en contribuant à protéger l'environnement et à éviter des pollutions dangereuses.

Les huiles usagées font partie des déchets industriels les plus importants. Les générateurs des huiles usagées sont nombreux, principalement l'industrie automobile, le transport, les usines et les ateliers. Ces déchets ne doivent pas être confondus avec les huiles usagées solubles, les autres fluides aqueux d'usinage, les huiles de friture d'origine végétale et les mélanges eaux-hydrocarbures pour lesquels les circuits de collecte et d'élimination sont complètement différents.

D'une manière générale les huiles usagées sont peu biodégradables. Elles contiennent des aromatiques qui peuvent former des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dont le pouvoir cancérigène a été démontré ainsi que la présence du chlore qui peut entraîner la formation de gaz chlorhydrique acide qui sera dégagé dans l'atmosphère. En conséquence, le rejet des huiles usagées dans la nature a des incidences néfastes sur l'environnement, en libérant des matières toxiques qui affectent l'eau, l'air, le sol, la faune et la flore, et finalement l'être humain.

La séparation à la source et la structuration des systèmes de collecte et de transport des huiles usées réduisent le coût économique et facilitent les procédés postérieurs de traitement et de récupération de l'huile usée.

Deux missions principales sont à l'origine de la récupération et l'élimination des huiles usagées, il s'agit de protéger l'environnement d'une part, et de valoriser les déchets d'autre part.

Le traitement et le re-raffinage des huiles usagées ont pour but de réaliser :

- l'allongement du cycle de vie de l'huile,
- la réduction de la quantité de déchets d'huile usée,
- l'économie d'achat d'huiles neuves.

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

Les huiles usagées sont des substances très polluantes. Elles ne peuvent pas être rejetées dans l'environnement, elles sont, en Algérie, collectées par la société NAFTAL et revendues à des prix faibles à l'étranger pour y être retraitées.

Le but de ce travail est d'étudier l'opportunité de régénérer ces huiles dans le pays. Cela permettrait l'obtention d'une plus-value intéressante à ces produits en récupérant plusieurs composants dont les huiles de base, qui seront traitées et remises sur le marché.

Pour cela, une recherche bibliographique sera présentée. Elle porte sur les différentes méthodes de séparation des constituants d'un mélange des huiles usagées suivie des procédés les plus utilisés dans le re-raffinage.

Des analyses physico-chimiques de ces huiles seront présentées dans le second chapitre, afin de connaître les différents composants. Cela nous permettra de concevoir les opérations de traitement selon une chaîne logique et optimisée.

Une des étapes dans la chaîne correspond à la recherche de déshydratation du produit. Nous avons choisi la réalisation de cette étape en recourant à la pervaporation.

Compte tenu des éléments obtenus, il nous sera possible de modéliser la chaîne de traitement. Nous présentons dans la seconde partie, la modélisation de l'étape de pervaporation, en s'appuyant sur les phénomènes de transfert de masse et de chaleur. Nous pourrions obtenir la surface d'échange de la membrane spécifique nécessaire pour le traitement et poursuivre la procédure.

Par la suite, nous présenterons la simulation de cette étape et discuterons les différentes éventualités.

Chapitre I

Chapitre I

Méthodes de séparation et les procédés de traitements des huiles usagées

I. Introduction

Avant de commencer une séparation des constituants d'un mélange, il est nécessaire de faire une recherche sur les différentes méthodes de séparation pour but de choisir le meilleur procédé.

I.1. Méthodes de séparation

La séparation des constituants d'un mélange dépend de la composition et de la nature, ces deux paramètres permettent de choisir le procédé qui convient. Parmi ces procédés, citons :

I.1. 1. La Pervaporation

a) Définition

Les procédés à membranes sont des procédés physiques de séparation. Par définition, **une membrane** est une barrière sélective, de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres d'épaisseur qui, sous l'effet d'une force de transfert, va permettre ou interdire le passage de certains composants entre deux milieux qu'elle sépare.

La force de transfert recouvre le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique. De ce fait les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structure qui forme autant de possibilités de configuration et de classification. Ainsi, il existe différents procédés de séparation sur membranes qui peuvent être regroupés en fonction des forces de transfert mises en oeuvre. Dans cette fiche, nous nous intéresserons au procédé de **pervaporation**, la force de transfert mise en jeu par cette technique étant un **gradient d'activité** (différence de pression partielle). Les procédés membranaires fonctionnant grâce à un gradient de pression font l'objet d'un document spécifique.

La pervaporation est un procédé de séparation des constituants d'un mélange liquide par vaporisation partielle à travers une **membrane dense** présentant une affinité préférentielle pour l'un des constituants. Actuellement, la pervaporation ne peut être appliquée qu'à des solutions liquides dont la **teneur en produit à extraire est faible** (inférieure à 20% par exemple pour l'extraction de l'eau des milieux organiques).

La pervaporation possède un certain nombre **d'avantages** parmi lesquels on peut citer :

- la faible consommation d'énergie de 10 à 150 kWh/m³ (par rapport à une distillation puisque seule la fraction du liquide extraite est vaporisée),
- la flexibilité et la possibilité de compacité de l'installation (modulaire),
- la pureté des produits obtenus et l'absence d'émissions polluantes,
- la simplicité de conduite et de contrôle.

Ces avantages ne permettent pas de masquer certains **inconvenients**, liés essentiellement à la jeunesse de ce procédé,

- le coût d'investissement qui peut être plus élevé que les techniques concurrentes (distillation, adsorption sur tamis moléculaire),

- le choix de membranes industrielles encore insuffisant et ne couvrant pas tous les types de séparations,
- la nécessité d'entreprendre des essais préalablement à tout dimensionnement pour caractériser l'ensemble membrane / module / produit,
- la sensibilité des membranes à la variation de la composition du liquide à traiter.

b) Description technique

La pervaporation est un procédé membranaire qui permet la séparation de composés en phase liquide par vaporisation préférentielle de certains composés à travers la membrane (dans le cas d'utilisation d'une membrane hydrophile, c'est l'eau qui passe).

Le principe de séparation repose sur une différence d'affinité chimique du matériau des membranes envers les divers constituants du mélange. Ce procédé met en jeu l'adsorption puis la diffusion d'un soluté en phase liquide au travers d'une **membrane dense**, puis sa désorption en phase gazeuse sur l'autre face de la membrane. Le composant à extraire est vaporisé à travers la membrane, puis collecté à très basse pression dans un récipient sous vide. Le perméat est ensuite condensé et évacué. La force de transfert est ici la **différence des pressions de vapeur**.

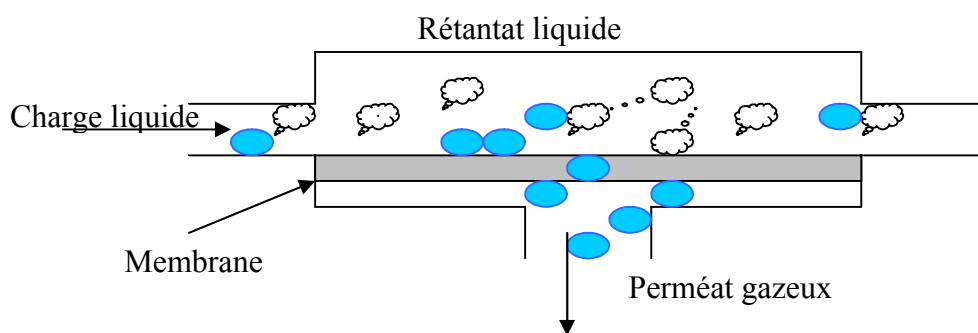


Figure I. 1 : Membrane de séparation

Les membranes de pervaporation sont des membranes **organiques denses**. Elles sont essentiellement de deux types : hydrophiles ou organophiles. Les membranes hydrophiles ont une forte affinité pour l'eau qui les traverse bien plus facilement que les matières organiques préférentiellement retenues. Elles sont donc utilisées pour déshydrater des solvants organiques. Les membranes organophiles ont une affinité pour les molécules organiques bien plus forte que pour l'eau, qui dans ce cas, est majoritairement retenue. Elles sont donc utilisées pour extraire des composés organiques dilués de milieux aqueux.

Une unité de pervaporation est caractérisée par la **sélectivité** des membranes, chiffrant la capacité du matériau membranaire à séparer un mélange de produits, et par la **densité de flux de perméat** à travers la membrane. Généralement, elle est de quelques hectogrammes à quelques kilogrammes par mètre carré de membrane.

Les modules industriels de pervaporation sont encore très souvent de forme plane (membranes GFT). Cependant quelques tentatives ont été faites avec des modules à enroulement spiralé (Texaco et membranes MTR) ou avec des modules de fibres creuses (Tokuyama Soda). Ces différents type de modules possèdent les avantages et inconvénients résumés dans le tableau suivant.

Tableau I. 1 : Avantages et inconvénients des différents types de modules de pervaporation.

Forme du module	Avantages	Inconvénients
Plans	-bonne hydrodynamique -préparation des membranes -support inerte	-faible densité de surface -importante infrastructure -montage délicat
Spirales	-autoporté -densité de surface améliorée -moindre coût	-pertes de charge et polarisation -remplacement des membranes difficilement réalisable
Fibres creuses	-autoporté -densité de surface améliorée -moindre coût -traitement de grands volumes à faibles teneurs	-pertes de charge et polarisation -remplacement des membranes difficilement réalisable -résistances des colles variables selon les milieux

Cette technique peut remplacer ou plus souvent être couplée avec une distillation. Elle n'est réellement efficace que si le composé à séparer est en quantité faible dans le flux à traiter.

c) Applications Industrielles

La pervaporation est un procédé industriel très récent puisque les premières installations datent du milieu des années 1980. Par conséquent, elle est encore couverte par de nombreux brevets très récents (moins de 10 ans) et se trouve donc dans un environnement très concurrentiel.

La pervaporation permet essentiellement deux types d'application : la déshydratation de solutions organiques ou l'extraction de solvants organiques en solution dans l'eau. Elle est donc essentiellement utilisée dans **l'industrie chimique, pétrochimique et pharmaceutique**. Jusqu'à présent, les réalisations les plus nombreuses de cette technique se trouvent dans le domaine de la **déshydratation des solvants organiques**. Tels que, les alcools (éthanol, iso propanol...), les esters (acétate d'éthyle), les éthers (éther éthylique, THF), les amines (pyridine...) qui sont les plus fréquemment traités soit au niveau de la production ou encore au niveau de la régénération en tant que solvants de procédés.

Tous ces traitements se font à l'aide de **membranes hydrophiles**, constituées principalement de polyvinylalcool, spécialement élaborées pour fonctionner dans ces milieux.

Un deuxième volet d'utilisation repose sur les **propriétés des membranes organophiles**, dont la couche active est souvent formée de silicone. Elles sont aptes à extraire les composés organiques de milieux aqueux. Elles sont mises en application pour récupérer des solvants dilués, pour extraire des arômes de milieux biologiques (méthode non dénaturante) ou pour désalcooliser les boissons (vin, bière). Actuellement, le principal domaine industriel semble être la dépollution des effluents aqueux (retrait des composés organiques halogénés) tandis que les autres possibilités d'application ont principalement fait l'objet de tests de faisabilité à travers des essais pilotes mettant en oeuvre quelques mètres carrés de membrane.

Dans un futur proche, la pervaporation sera utilisée en **couplage avec un réacteur** pour déplacer les équilibres chimiques (ex : soutirer l'eau formée lors d'une estérification) et pour **la séparation de mélanges exclusivement organiques** grâce à une nouvelle génération de membranes.

Les installations de pervaporation, qui comprenaient souvent seulement quelques dizaines de mètres carrés lors de la précédente décennie, sont actuellement de tailles plus étendues. Des installations comptant plusieurs centaines, voire plusieurs milliers, de mètres carrés sont maintenant en fonctionnement dans diverses branches de l'industrie à travers le monde (Europe, Japon, USA, Corée, Inde). Les niveaux de pureté obtenus sont généralement très élevés (couramment supérieurs à 98 ou 99 % et très souvent dans les gammes de 99,5 à 99,95 %). Les capacités de production sont typiquement de l'ordre de 1 à 30 m³ par jour. [1], [2].

I.1.2. Distillation

a) Définition

La distillation est un processus physique qui consiste à séparer en chauffant les différents éléments se trouvant dans un mélange liquide ou semi-liquide (solide). On recueille le produit sous forme gazeux. Cette vaporisation est suivie d'une condensation par refroidissement (liquéfaction). L'évaporation et l'ébullition dépendent de la pression de vapeur du liquide. Lorsqu'on chauffe un liquide, sa température augmente, sa pression de vapeur augmente aussi car elle dépend de la température. Quand celle-ci est égale à la pression atmosphérique, des bulles de gaz se forment dans le liquide on assiste alors à la phase d'ébullition. La température d'ébullition d'un liquide est la température à laquelle sa pression de vapeur saturante est égale à la pression atmosphérique au-dessus du mélange, soit 1 atmosphère ou 101,325 kPa dans la majeure partie des cas. La pression de vapeur dépend de la nature du liquide : elle est inversement reliée à l'intensité des forces d'attractions intermoléculaires. Ainsi, pour l'eau, la pression de vapeur interne du liquide est relativement faible comparativement à certains liquides organiques, comme l'éthanol et le méthanol. Le processus de vaporisation est endothermique: il faut fournir de l'énergie pour faire passer le liquide voulu, de l'état liquide à l'état gazeux. Cette énergie est la chaleur de vaporisation ΔH_v . Par conséquent, même si la température d'ébullition est atteinte, il faut continuer à chauffer pour maintenir l'ébullition constante.

Grâce à un contrôle rigoureux de la température, un liquide pourra être vaporisé d'abord, tandis qu'un autre restera dans son état premier, sa température propre d'ébullition n'étant pas encore atteinte. Ce procédé, employé pour les liquides dont les points d'ébullition sont très différents, est appelé distillation simple.

b) Distillation simple

La distillation simple était autrefois appelée simplement distillation. C'est l'**évaporation partielle** d'un liquide qui permet au mieux d'obtenir une vapeur en équilibre avec le liquide résiduel.

L'opération peut être menée dans un appareil tel que celui de la figure I.2. L'alimentation liquide **I** passe dans un échangeur **W** où elle est partiellement évaporée. Le mélange biphasique entre dans un séparateur **S** qui assure une bonne séparation du liquide et de la vapeur. La phase vapeur est condensée dans un condenseur **C** et constitue le distillat **D**. La phase liquide est recueillie au fond du ballon séparateur et constitue le résidu **E**.

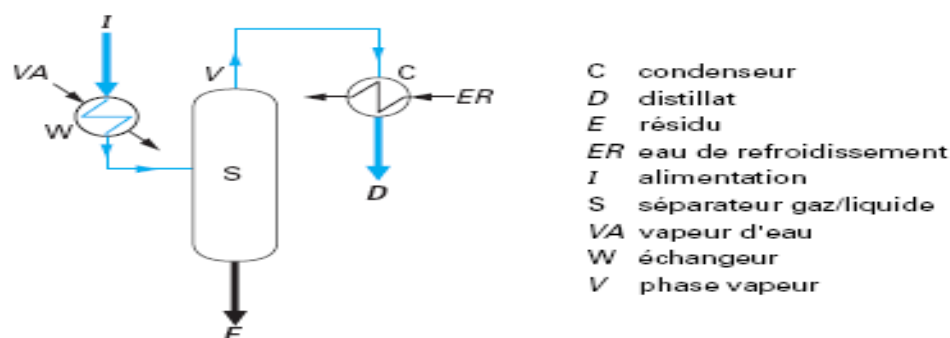


Figure I. 2 : Schéma de distillation simple

On ne peut pas attendre une très bonne séparation de ce système qui est, au plus, équivalent à un plateau théorique. Il ne présente de l'intérêt que dans le cas où l'on a à séparer un constituant très volatil ou un gaz dissous. Dans ce dernier cas, la séparation est effectuée le plus souvent sans apport de chaleur, par une détente adiabatique à travers une vanne : la chaleur de vaporisation est alors prélevée sur la chaleur sensible de l'alimentation.

La distillation simple est le plus souvent appelée évaporation quand elle se fait avec échange de chaleur, et détente (ou flash) dans le cas contraire. Dans la suite, nous utiliserons le terme de distillation (sans adjectif) pour désigner les séparations comportant plusieurs étages d'équilibre liquide-vapeur et que l'on appelait autrefois distillations fractionnées.

c) Distillation azéotrope

La distillation azéotrope est utilisée lorsque les composés à séparer ont des points d'ébullition très proche l'un de l'autre et qu'ils ne peuvent être séparés à 100% par une distillation simple. C'est le cas d'un mélange de deux corps dont les phases liquide et vapeur ont la même composition. On appelle alors ce mélange un azéotrope.

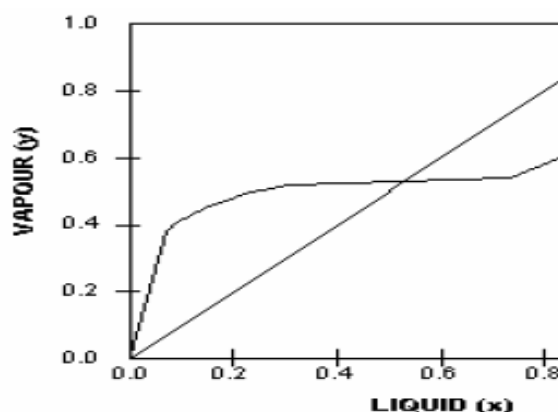


Figure I. 3 : Diagramme décrit la variation de la fraction de vapeur en fonction de la fraction de liquide.

La droite représente l'état d'équilibre. L'endroit où la courbe coupe la droite est l'azéotrope. Comme nous pouvons le constater, ce graphique démontre l'impossibilité de pouvoir isoler l'un des deux produits, car il est certain que nous allons retrouver après distillation le mélange azéotrope quelque part, soit en haut ou en bas de la colonne. Pour résoudre ce problème, on insère un troisième composé comme entraîneur. Ce dernier doit être suffisamment volatil pour être retiré du produit. La colonne de distillation azéotrope est

tout à fait semblable aux autres colonnes de distillation ; elle comporte en plus une alimentation en solvant recyclé.

d) Distillation extractive

Comme la distillation azéotropique, la distillation extractive est un procédé de séparation qui permet de séparer, dans certains cas, les constituants d'un mélange ayant des points d'ébullition voisins ou formant un azéotrope.

Le moyen mis en oeuvre est l'introduction dans le système d'un tiers corps, l'entraîneur, qui modifie les volatilités relatives des constituants. L'entraîneur est un sel ou un solvant qui a toujours un point d'ébullition élevé et entraîne avec lui un ou plusieurs des constituants du mélange. La séparation de l'entraîneur et des constituants entraînés se fait dans une colonne de distillation appelée colonne de régénération, quand il s'agit d'un solvant, ou dans un évaporateur quand il s'agit d'un sel.) [3], [4], [5], [6].

I. 1. 3. Décantation

a) Définition

La décantation est une technique de séparation des matières en suspension et des colloïdes rassemblés en flocs. La déstabilisation des colloïdes et leur rassemblement en flocc de taille suffisante permettent qu'ils se déposent. Il reste à instaurer un régime hydraulique qui permette à ces flocc très légers de se déposer dans un ouvrage d'où l'on pourra les ôter commodément.

b) Théorie de la décantation

1. Principe : Une particule abandonnée dans un fluide, a tendance à monter ou à descendre en fonction de la valeur de sa masse volumique. Lors de la décantation, les particules solides, dont la densité est supérieure à celle de l'eau, vont avoir tendance à s'accumuler au fond du décanteur sous l'effet de la pesanteur.

2. Paramètres de la décantation

Pour ces aspects technologiques, nous considérons le cas du régime de Stokes qui est de très loin le plus courant en décantation solide-liquide. Dans ce cas, la vitesse de chute des particules est proportionnelle aux diamètres de celles-ci, à la masse volumique (de la particule et du liquide), et à l'accélération de la pesanteur tandis qu'elle est inversement proportionnelle à la viscosité dynamique du liquide selon l'équation de Stokes. Ou plus simplement :

$$V_p = \frac{g \cdot (\rho_{solide} - \rho_{liquide}) \cdot d^2}{18\mu} \quad (I.1)$$

V_p : Vitesse de chute des particules (m/s).

g : Accélération de la pesanteur (m/s^2).

ρ_{solide} : Masse volumique de solide (kg/m^3).

$\rho_{liquide}$: Masse volumique de liquide (kg/m^3).

d : Diamètre de particule (m).

μ : Viscosité dynamique ($kg/m.s$). [7]

I. 1. 4. Filtration

Le but de la filtration est de séparer les constituants d'un mélange liquide -solide par passage à travers un milieu filtrant. Cette opération est beaucoup plus rapide que la sédimentation, elle est donc plus utilisée.

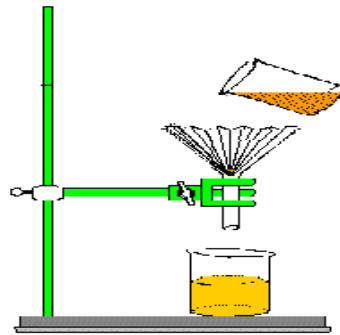


Figure I. 4 : Filtration avec l'utilisation d'un papier filtre.

On récupère après filtration soit le solide (après une cristallisation), soit le liquide (récupération d'eaux usées avant traitement et après sédimentation), soit le liquide et le solide (opération de recristallisation). On distingue :

a) Filtration par gravité :

Le mélange est soumis uniquement à la pression atmosphérique. Le liquide passe à travers le support filtrant, qui peut être du sable par exemple, tandis que le solide est récupéré sur le support filtrant.

b) Filtration sous pression réduite :

Le mélange est soumis d'un côté du filtre à la pression atmosphérique, et de l'autre côté, où sort le filtrat, à une dépression réalisée grâce à une pompe à vide.

Lors du passage d'une suspension à travers un milieu filtrant, le fluide circule à travers les ouvertures tandis que les particules sont arrêtées. En s'enchevêtrant, ces dernières finissent par former un second milieu filtrant pour les autres particules qui se déposent d'une manière continue sous forme de gâteau dont l'épaisseur va en croissant au fur et à mesure de l'écoulement de la suspension.

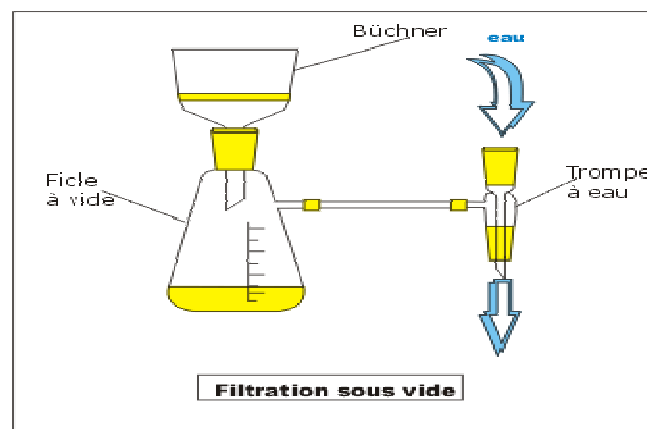


Figure I. 5 : Filtration sous vide.

I.1. 5. Approche énergétique

Grâce au choix de la membrane appropriée, la pervaporation peut remplacer avantageusement la distillation lorsque cette dernière est inefficace, par exemple, dans le traitement des azéotropes ou celui des mélanges de constituants présentant des volatilités très proches l'une de l'autre.

La technique requiert un **apport énergétique** au moins égal à la chaleur consommée pour vaporiser le perméat. Le coût énergétique de cette vaporisation est proportionnel à la quantité de perméat à extraire et est donc nettement moins élevé qu'en distillation. Cependant, contrairement au cas de la distillation, l'énergie consommée par la vaporisation du perméat est difficilement récupérable puisqu'elle est entraînée par une espèce à basse température et sous faible pression. En général, le procédé ne sera donc économiquement intéressant, comparé à la distillation, que pour le traitement de mélanges fortement disproportionnés, avec élimination du constituant minoritaire.

La consommation énergétique de la pervaporation varie de 10 à 150 kWh/m³. Pour des applications industrielles typiques, la consommation d'énergie est divisée par 4 par rapport à la distillation.

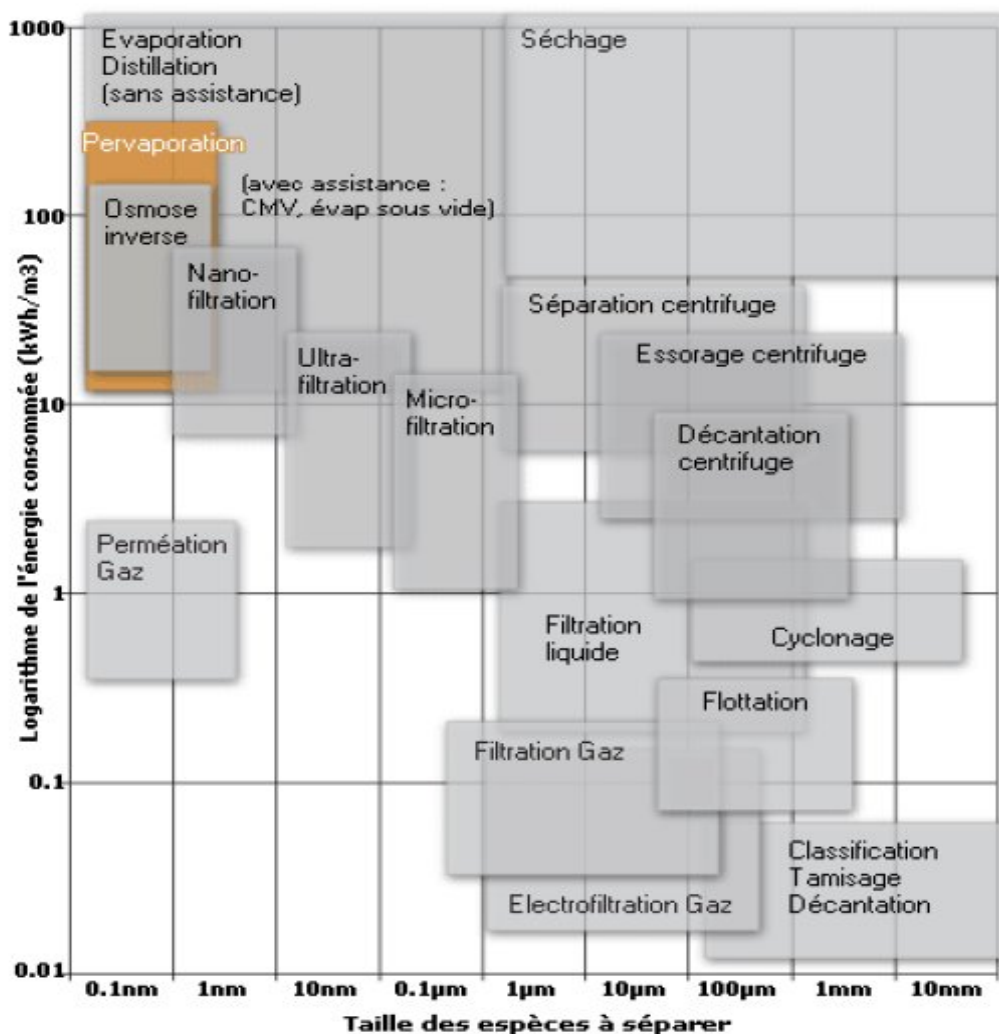


Figure I. 6 : Consommation d'énergie relative des procédés de séparation.

La pervaporation est donc avantageusement utilisée en couplage de procédés, par exemple avec une distillation pour casser un **azéotrope**, en remplacement d'une distillation avec tiers corps. Des exemples industriels ont montré que la pervaporation permet **des économies de l'ordre de 40 à 60 % sur les coûts de fonctionnement** du procédé (essentiellement des coûts énergétiques), pour un coût d'investissement identique ou légèrement supérieur.

I. 2. Etude bibliographique sur les traitements des huiles usagées

Cette étude bibliographique va nous permettre de donner une idée sur les différents travaux effectués sur les traitements des huiles usagées ainsi que leurs caractéristiques.

II.2.1 Caractéristiques d'une huile neuve

Un mélange typique d'huile de graissage est montré dans le tableau I.2. le tableau I.3 montre les propriétés typiques de l'huile vierge, selon les normes irakiennes et internationales. (Nelson, 1964 ; Forbes et Neustadter, 1972). [8], [9].

Les additifs sont employés pour augmenter les propriétés normales de l'huile de graissage et pour empêcher quelques propriétés indésirables. Les additifs principaux pour l'huile de graissage sont comme suit :

a) Inhibiteur d'oxydation

Un inhibiteur d'oxydation est employé pour empêcher ou éliminer les réactions d'oxydation de l'huile de graissage. Les conditions de réactions d'oxydation sont présentes dans le carter du vilebrequin du moteur. Ces états de réaction incluent la haute température, la présence d'air, et la présence du métal dans le moteur. Les métaux agissent en tant que catalyseur pour les réactions d'oxydation. En outre, les produits des oxydations de l'huile agissent en tant que catalyseurs accélèrent le taux d'oxydation. L'oxydation de l'huile se produit habituellement au cours d'une série d'étapes dans lesquelles des substances sont formées telles que les hydrocarbures de pétrole, les aldéhydes, des acides organiques, les substances résineuses, le matériel carboné et le coke.

La quantité d'huile de graissage qui est perdue dans les réactions d'oxydation est petite. Cependant, les produits de l'oxydation d'huile interfèrent dans la lubrification en formant le cambouis et les sous-produits corrosifs dans la mesure où l'huile doit être remplacée ou épurée. Une variété de composés chimiques organiques ont été employées comme des inhibiteurs d'oxydation tels que des composés de soufre, des composés de phosphore, des composés de sulfur/phosphor, des amines et des dérivés phénoliques.

Tableau I. 2 : Mélange typique d'huile de graissage.

Composés	Composition (%)
Huile de base	86
Promoteurs indice de viscosité (polyisobutylène, polyméthacrylate)	5
Inhibiteur d'oxydation	1
Détersif (baryum et sulfonates ou phénates de calcium)	4
Additifs multifonctionnels (le dispersant, le dépresseur de point de congélation)	4

Tableau I. 3. Propriétés typiques des différentes catégories d'huiles neuves.

(a) Normes irakiennes (Ministère irakien, 1993).

Catégorie	Viscosité (cSt) 100 °C	Point de congélation (°C)	Point d'inflammabilité (°C)	I.V.	Sp gr
10 W	4.5–6	–27	210	95	0,875
20W –20	6.5–8.5	–21	220	95	0,885
30	9.5–12.5	–18	228	95	0,890
40	13–16.5	–12	236	95	0,895
50	17–21	–12	240	95	0,898

b) Normes internationales (McKetta, 198 6).

Catégorie	Viscosité (cSt) 40 °C	Viscosité (cSt) 100 °C	Point de congélation (°C)	Point d'inflammabilité (°C)	Indice de viscosité I.V
Sw-40	55,8	9,5	–38	218	155
10W-30	61,9	9,6	–35	224	137
10W-40	96,7	14,4	–35	218	154
10 W	3,1	6,1	–33	205	108
20 W	68,8	9,0	–27	224	104
30	111,0	12,1	–21	230	98
40	114,8	14,5	–18	240	98
50	210,7	18,6	–12	245	98

b) Additifs de détergent et de dispersant

Le détergent et le dispersant sont employés pour garder la matière particulaire en suspension ou en dispersion.

La substance particulaire se compose de la suie de carburant, des résines et des produits d'oxydation d'huile. Ces produits ne veulent ni adhérer aux surfaces en métal comme vernis ou laques, ni se précipiter dans le carter de vidange de moteur comme cambouis. L'additif détersif produit également les propriétés antioxydants et anticorrosives, alors que le dispersant, étant polymère en nature, peut également améliorer l'indice de viscosité (Braithwaite, 1967). [10]

c) Promoteurs d'indice de viscosité

Indice de viscosité est très important parce qu'il indique la capacité de l'huile à lubrifier correctement à la température élevée le moteur. En même temps, l'huile de graissage devrait être modérément visqueuse pour fonctionner au commencement. Le polyisobutylène et le poly- méthacrylate sont employés en tant que promoteurs d'indice de viscosité pour l'huile de graissage.

d) abaisseurs du point de congélation

Les abaisseurs du point de congélation sont employés pour abaisser la température du point de congélation de l'huile de graissage au delà de la température de démarrage du moteur.

Les abaisseurs du point de congélation commercialement utilisés sont : les polyalkylnaphthalene, les esters de polyalkyphenyl ou les polyalkylmethacrylates. (Braithwaite, 1967). [10]

I. 2. 2. Caractéristiques des huiles utilisées

L'huile de graissage des véhicules à moteur perd son efficacité lors du fonctionnement dû à la présence de certains types de contaminants. Ces contaminants peuvent être divisés en :

a) Contaminants étrangers

Des contaminants étrangers sont présents dans l'air environnant comme les particules métalliques du moteur.

Les contaminants de l'air sont la poussière, la saleté, et l'humidité. L'air lui-même peut être considéré comme contaminant.

Les contaminants du moteur sont :

- (1) particules métalliques résultant de l'usage du moteur,
- (2) particules carbonées dues à la combustion inachevée de carburant,
- (3) oxydes métalliques actuels comme produits de corrosion des métaux,
- (4) l'eau de la fuite du système de refroidissement,
- (5) l'eau comme produit de la combustion de carburant,
- (6) carburant ou additifs de carburant ou leurs sous-produits, qui pourraient entrer dans le carter de vilebrequin de moteurs.

b) Produits de détérioration d'huile

Beaucoup de produits sont formés pendant la détérioration de l'huile. Certains de ces produits importants sont :

- (1) cambouis : un mélange de pétrole, d'eau, de poussière, de saleté et de particules de carbone. Le cambouis peut se déposer sur diverses pièces du moteur ou rester dans la dispersion colloïdale dans l'huile.
- (2) laque : une substance dure ou gommeuse qui se dépose sur des pièces de moteur en raison du cambouis de soumission dans l'huile à l'opération à hautes températures.
- (3) produits solubles dans l'huile : le résultat des produits d'oxydation d'huile qui restent dans l'huile et ne peuvent pas être filtrés.

c) Effets des contaminants d'huile

Les propriétés de l'huile de graissage sont affectées par n'importe quel contaminant qui peut se produire pendant l'opération de moteur. Les effets des contaminants sont comme suit :

- (1) l'eau : contribue aux problèmes écumants.
- (2) particules solide de la saleté, de la poussière, de la granulation et des fragments métalliques, qui ont été distribuées par le lubrifiant : ces contaminants causent l'usage excessif, marquage de la surface d'appui, et l'échec possible dû au grippage de la fatigue en métal.
- (3) cambouis et laques : les gisements de cambouis obstruent de petits passages et dégagements d'huile
- (4) les contaminants de liquide tels que le carburant non brûlé des moteurs diluent l'huile de graissage et réduisent probablement leur viscosité. Les contaminants du lubrifiant avec de l'huile plus lourde augmentent la viscosité et interfèrent la circulation d'huile. Ceci affecte la capacité de valve lubrifiante et de transfert thermique.

I. 2. 3. Composition en hydrocarbure des huiles usagées

La composition en hydrocarbure des huiles utilisées consiste principalement en composés saturés linéaires et la chaîne embranchée, paraffine, qui a au moins deux fois autant

de naphène. Les composés aromatiques comportent généralement des teneurs d'environ 10 à 15 poids de la matière première d'hydrocarbure (Wangs et al, 2000). [11]

Cotton et al (1977) [12] ont analysé 30 huiles usées différentes. Ils ont constaté que la composition de l'huile usée comporte de quatre groupes principaux basés sur l'analyse de 30 échantillons d'huile : 76,7% saturant, 13,2% le monoatomiques, 3,7% le di-aromatiques et 6,5% polyaromatiques-polaire. Ils ont employé un procédé analytique qui inclut l'analyse du spectre –de chromatographie d'adsorption de la masse.

I. 2.4. Essais physiques et chimiques de l'huile de graissage utilisée

Les essais physiques et chimiques ont été employés pour évaluer la nature et l'influence des contaminants dans les huiles de véhicules à moteur utilisés. Ces essais comportent les mesures suivantes :

a) Viscosité : l'essai de viscosité peut indiquer la présence de la contamination dans huile utilisée. Les produits d'oxydation et de polymérisation qui ont été dissous provoquent l'augmentation de la viscosité de l'huile par rapport à celle de l'huile neuve. Tandis qu'une diminution de la viscosité indique la contamination du carburant.

b) Point de congélation : le point de congélation est la plus basse température à laquelle l'huile coulerait. Plus bas de cette température l'huile se solidifie. Un faible point de congélation indique une bonne huile de graissage.

c) Point d'inflammabilité : le point d'inflammabilité est la plus basse température à laquelle les vapeurs dans l'air brûleront momentanément si, mis à feu par la flamme ou l'étincelle. Une diminution du point d'inflammabilité indique la contamination par la dilution de l'huile de graissage avec du carburant non brûlé. L'augmentation du point d'inflammabilité indique l'évaporation des composants légers de l'huile de graissage.

d) Nombre d'acidité ou de neutralisation : c'est une mesure de la quantité de **base** exigée pour neutraliser un gramme d'huile. Une augmentation du nombre acide est due à l'oxydation de huile de graissage.

e) Teneur en cendres : la cendre pleine restante, quand l'huile est complètement brûlée, est une mesure de la pureté de l'huile.

f) Carbone ou essai de cokéfaction : ceci évalue le résidu plein obtenu quand l'huile est chauffée pour accomplir la vaporisation et elle se rapporte à la quantité de dépôt formée.

g) Teneur en eau : cet essai est fait par distillation et indique la quantité de l'eau émulsionnée dans l'huile.

h) Contaminants de carburant : cet essai indique la quantité du combustible dilué dans l'huile de graissage pendant l'usage des véhicules à moteur (McKetta, 1986).[13]

Le tableau.I.4 indique que la première huile de base (ville d'Oklahoma), qui a des caractéristiques des brutes de Kirkuk, a une densité, une viscosité, un point d'inflammabilité et une teneur en eau relativement élevés. Ceux-ci indiquent que cette huile a un pourcentage élevé de composant lourdes et d'eau. En outre, elle a une teneur élevée en cendres ce qui signifie un pourcentage élevé en métal.

La deuxième base (Bartlesville, Oklahoma) a une faible densité, due à la faible teneur en eau. Néanmoins, elle a également une teneur élevée en cendres et une viscosité élevée. L'échantillon irakien numéro 1 a une teneur en cendres modérée. Il a également un point

d'inflammabilité très bas qui indique un pourcentage élevé de dilution de carburant. Les échantillons irakiens ont un contenu plus élevé de soufre que d'autres huiles usées basses dues au contenu élevé de soufre dans le pétrole brut irakien original (brut de Kirkuk).

La cinquième huile de base (NY) a le plus bas point d'inflammabilité dû à la même raison que l'échantillon irakien numéro 1. La sixième huile de base (NY, Etats-Unis) a un résidu relativement haut de carbone qui indique un pourcentage plus élevé de résidu plein après distillation (Bethea et al, 1973 ;Cotton et al. 1977 ; Mohamed et al, 1984). [14],[15], [16].

Les éléments dans l'huile de graissage qui viennent des additifs, illustrés dans le tableau I. 5, sont Ba, Ca, magnésium, P et Zn. Les éléments de Cu et de Fe viennent de l'usage du moteur, alors que l'élément de Pb vient de l'usage du moteur et des additifs de carburant (Bethea et al, 1973 ; Cotton et al, 1977 ; Mohamed et al, 1984).

Tableau I. 4 : Différents tests caractéristiques des échantillons des huiles usagées.

Propriété	Oklahoma (USA)	Bartlesville (USA)	Échantillon 1 (Iraq)	Échantillon 2 (Iraq)	Mobil Co. (USA)	NY (USA)
Densité	0,929	0,908	0,902	–	0,906	0,908
Viscosité (cSt) 40 °C	92	90	–	41.11	59	68
Viscosité (cSt) 100 (°C)	13	12,5	–	6.21	9,25	10,3
L'eau (mas %)	13,7	0,4	1,2	–	4.4	0
Cendre (mas %)	1,51	2,2	0,781	–	1,81	–
Point d'inflammabilité (°C)	207,7	185	110	–	101,7	182,2
Le point de congélation (°C)	–34	–40	–	–	–	–37,2
Résidu de carbone (mas%)	3,25	2,18	4,25	–	–	5,2
Soufre (mas %)	0,34	0,47	1,45	1,25	0,34	0,32
I.V.	154	143	–	–	166	141
Carburant (mas%)	3	1,6	–	–	–	–

Tableau I. 5 : Analyse du contenu en métal de différentes huiles usées.

Elément (ppm)	Oklahoma (USA)	Bartlesville (USA)	Iraq	Mobil Co (USA)
Ba	204	59	295	600
Ca	1295	2670	1147	1700
Mg	312	338	-	-
Na	79	69	-	-
P	1047	1341	-	900
Zn	1151	1574	590	800
Al	15	25		
Cr	12	14	-	-
Cu	31	16	107	-
Fe	212	342	-	360

K	16	29	-	-
Mn	3	4	-	-
Ni	1	1	524	-
Pb	8450	11165	-	11100
Si	15	14	-	-
Sn	3	14	-	-
V	0	0	295	-

I. 2.5. Processus de traitement des huiles usagées

Il y a un grand nombre de procédés physiques et chimiques pour la récupération, le re-raffinage et le retraitement des huiles de graissage utilisées (Whisman et al, 1978 [17] ; Reis et Jeronimo, 1990 [18] ; Omar et al, 1998[19] ; Andreev et Tolmachev, 2002[20] ; Kim et al, 2003 ; Ostrikov et Prokhorenkov, 2003 ; Bhaskar et al, 2004). [21], [22], [23]. Le premier processus est connu est le processus –acide de traitement d'argile. Ce traitement consiste à mélanger l'huile usée et l'acide sulfurique de 93 à 98%.

L'acide sulfurique agit en tant que milieu d'extraction pour le déplacement des asphaltes, des insaturants, de la saleté, des additifs et de tout autre matériel d'huile usée. L'huile traitée est mélangée par la suite avec l'argile (par exemple, la plus pleine terre), puis filtrée et réutilisée.

Les problèmes résultant du traitement de l'acide entourent des problèmes liés à la disposition du cambouis acide et de la terre épuisée, au bas rendement (45 –65%) et au déplacement inachevé des métaux. Un processus alternatif, a été trouvé en utilisant la déshydratation, la distillation et le finissage hydraulique. Il a été développé par la société nationale de rétablissement d'huile (NORCO, Etats-Unis) en 1969. L'huile d'alimentation traverse un four instantané et une tour aux fractions séparées d'eau et de l'essence. L'huile est alors chauffée jusqu'à 360 –370 °C et passée aux fractionnaires du vide fonctionnant à 400 °C et à 34 mBar. La colonne sépare l'huile des produits pétroliers légers et lourds (Snow et Delaney, 1977). [24]

Berry (1981) a développé un processus en utilisant une série d'étapes de distillation sous vide impliquant l'équipement d'une conception unique qui réduisent au minimum la cokéfaction lors du fonctionnement. Le processus n'a pas amélioré la couleur foncée du produit (Quang et al, 1976 ; Neige et Delaney, 1977).

Toutes les technologies modernes ont inclus une étape physique ou chimique de traitement préparatoire afin d'éviter ou d'éliminer ces problèmes. Les principaux processus de traitement préparatoire sont :

1. le processus de Leybold –Heraeus d'Allemagne, celui-ci inclut le traitement préparatoire de sodium dans lequel les dimensions particulières de sodium de 5 à 15 microns sont dispersées dans l'huile sèche dans les montants moins de 1%. Les contaminants dans l'huile sont transformés en composés qui ne peuvent pas être distillés comme les sels ou le polymère.
2. le processus de l'Institut Français du Pétrole (IFP) pour la séparation des extrémités lourdes. Ce processus est semblable à celui généralement employé dans les raffineries pour séparer des asphaltènes pour la préparation de l'alimentation fondante catalytique ou des nouvelles huiles de graissage (McKeagan, 1992). [25]
3. Whisman et al (1978) du ministère de l'énergie des ETATS-UNIS (centre de recherche en matière d'énergie de Bartlesville, BERCO) ont proposé une méthode pour traiter l'huile usée avec un mélange d'alcools. (2-probanol, 1-butanol).

Les étapes de base dans toutes les technologies modernes de re-raffinage de l'huile usée sont :

1. déshydratation de l'huile usée pour enlever les fractions d'essence et d'eau qui résultent de fonctionnement du moteur d'automobile.

2. traitement préparatoire chimique ou physique de l'huile déshydratée.
3. fractionnement de l'huile usée traitée préalablement.
4. finissant par un pas nécessaire pour améliorer la couleur, l'odeur, l'indice de viscosité. (Skala et al, 1991). [26] Les différences principales entre les technologies modernes de re-raffinage sont dues au traitement préparatoire et aux étapes de finissage.

Le tableau I. 6 récapitule les principales technologies pratiquées par les compagnies de re-raffinage avec leurs avantages et inconvénients (Patel, 1994). [27]

Tableau I. 6: Technologies importantes de re-raffinage.

Technologie	Prétraitement	finissage	Avantage	Inconvénients	Référence
VISCOLUBE (Italie)	Propane dissolvant extraction	Argile entrer en contact	Haute qualité et rendement	Cher et risques d'incendie	Viscolube, 2005
Institu Francais du pétrole (IFP)	Propane dissolvant extraction	Traitement hydraulique ou argile entrer en contact	Haute qualité et rendement	Cher et risques d'incendie	IFP, 2005
BARTlesville énergie centre de recherche (USA)	Keton-d'alcool dissolvant extraction	Traitement hydraulique ou argile entrer en contact	Haute qualité et rendement		BARTlesville, 2005
Technologie de cinétique.	Produit chimique (pas indiqué)	Traitement hydraulique	Haute qualité et rendement et nettoyer la perte	Coût élevé	KIT, 2005
Chemical Eng. partners (CEP, USA)					CEP, 2005
Sureté proper (USA)					
Arbre (USA)					
Mohawk (Canada)					
Recyclon leybold (l'Allemagne)	sodium	argile entrer en contact	Faible Coût	Problème d'environnement	Evergreen, 2005

Tableau I. 7 : Quelques conditions de déshydratation (comme rapportée par différents chercheurs). [28]

Température (°C)	Pression (mmHg)	Référence
173	2	Bishop and Arlidge, 1978
148	760	Gruber, 1992
148	10	Whisman et al., 1978
250	760	Scott and Hargreaves, 1991
218	760	Berry, 1981

Les chercheurs ont évalué divers rapports des systèmes ternaires et ont noté que les systèmes riches en 2-propanol conduisent à une mauvaise séparation. Tandis que les systèmes riches de butanone produisent la bonne séparation de cambouis, mais peuvent dissoudre les cendres. Par conséquent, ils ont choisi un système dissolvant de (1:2:1) de (2-propanol, 1-butanol, butanone).

Snow et Delaney ont étudié les systèmes d'extraction par solvants d'huiles usées. Les dissolvants étudiés sont le mélange 2-propanol\1-butanol, l'isobutanone méthylique, la butanone et l'acétone. Ils ont conclu qu'en ce qui concerne la réduction de résine, les meilleurs traitements préparatoires étaient le dissolvant de propanol\butanol et dissolvant d'acétone.

I. 2.6 Traitement par distillation sous vide

a) Huile usée sans traitement préparatoire.

La distillation est utilisée comme un outil pour le re-raffinage des huiles usagées du moteur (Brinkman et Dickson, (1995). [29] Whisman et al). Des expériences ont été menées sur la distillation d'huile utilisée de carter de vilebrequin par un groupe toujours avec 5 à 1 rapports de reflux dans une colonne 30 millimètres par 122 centimètres d'environ 15 plateaux théoriques. La distillation a été conduite à la pression de 10 mmHg à une température de 385 °C (la température équivalente à la pression atmosphérique). Pratiquement, aucun produit n'a été obtenu. L'huile dans la colonne de distillation a formé une masse gélatineuse. Les auteurs ont prouvé qu'il était nécessaire d'ajuster la température et la pression de 20 à de 30% afin de maintenir le résidu liquide. Même dans ces conditions, d'autres sources extérieures de chaleur ont été exigées pour maintenir le fluide de résidu visqueux. L'échantillon a été obtenu pour la qualité complète examinant par le fonctionnement à 225 °C et à la pression de 20 mmHg. La distillation de 1175 g d'huile usée a eu besoin de 12 heures. Une vitesse plus élevée aurait été possible si l'huile usée avait été d'abord déshydratée et des contaminants d'essence enlevés. Ils ont conclu que la distillation est efficace dans le déplacement des matériaux inorganiques comme montrés par le résidu de carbone, la cendre sulfatée, et le pentane insoluble. Le point d'inflammabilité de l'huile usée a mis en évidence la dilution d'essence, qui est enlevée par distillation. Les auteurs ont conclu que la présence du soufre a été associée aux composés additifs.

Des résultats expérimentaux ont prouvé que le problème le plus sérieux produit dans la distillation sous vide est la formation d'un matériel résineux qui encrassé l'équipement. Beaucoup de chercheurs ont noté ce problème. Whisman et al (1978), ont suggéré une étape de traitement préparatoire pour réduire cokéfier et encrasser dans la distillation fractionnaire suivante.

Tandis que Quang et al ont indiqué que le problème se produit quand l'huile contient quelques composants polymères qui ont été employés comme base pour différents additifs. La distillation fractionnaire concentre le lourd et les composants instables dans quelques fractions et la chaleur de la distillation cause la condensation et la dégradation. Ceux-ci mènent à l'encrassement accéléré dans des réchauffeurs et sur des plateaux de la colonne de distillation de film. Un processus de propriété industrielle pour traiter préalablement la matière de base, à cause des additifs dans l'huile usée qui cause la cokéfaction et la corrosion graves pendant le processus de re-raffinage, (Gruber, 1992). [30]

Mohamed et al (1984) ont étudié la distillation sous vide de l'huile de graissage utilisée avec une base Irakienne ; la distillation de l'huile usée a été effectuée sur une unité de distillation. Cette unité a une colonne de l'oldershaw 10- plateaux. l'eau émulsionnée est enlevée de l'huile usée par le chauffage environ à 300 °C à la pression atmosphérique, en utilisant le reflux un rapport de 3. La ligne de distillation sous vide des fractions jusqu'à 480 °C, est effectuée à une pression de 1 –10 mmHg en utilisant un rapport de reflux de 3.

b) Huile usée avec le traitement préparatoire d'extraction par solvants.

Snow et Delaney (1977) ont prouvé que la distillation sous vide des huiles noires (usagées) a comme conséquence un produit contenant les métaux négligeables, les cendres, et une réduction marquée du nombre d'acide.

Des résultats spécifiques ont présentés dans le tableau 2.7 qui fournit la gamme équivalente de point d'ébullition [24].

Tableau I. 8 : Fractions d'une huile noire

Point d'ébullition (°c)	Rendements (% volume)	Viscosité, cst (40 °C)
IBP-371	2,1	
371-404	26,4	20,0
407-427	23,6	38,0
427-463	25	
463+	14,3	
Perte	8,6	
Total	100	

I. 3. Collecte et procédés de régénérations des huiles usagées**I. 3. 1 Risques environnementaux et leurs solutions**

Dans la réglementation internationale actuelle, les huiles minérales usées sont classées comme déchets dangereux en raison de leurs éventuels effets sur la santé et sur l'environnement.

Ainsi, voici les principaux effets directs des huiles sur la santé :

a) Irritations du tissu respiratoire dues à la présence de gaz renfermant des aldéhydes, des cétones, des composés aromatiques, etc.

b) La présence d'éléments chimiques tels le Cl (Chlore), le NO₂ (dioxyde d'Azote), le H₂S (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.

c) Production d'effets asphyxiants empêchant le transport d'oxygène, dus à la présence du Monoxyde de carbone, de solvants halogénés, d'hydrogène sulfuré, etc.

Effets cancérogènes sur la prostate et les poumons, dus à la présence de métaux comme le plomb, le cadmium, le manganèse, etc.

Voici les principaux effets directs sur l'environnement:

1. Pollution des terres, des fleuves et des océans due à une faible biodégradabilité.

2. En contact avec l'eau, production d'une pellicule empêchant la circulation de l'oxygène.

La combustion non-contrôlée peut entraîner l'émission dans l'atmosphère de gaz contenant du chlore, du plomb, et d'autres éléments, aux effets correspondants.

Etant donné ces effets, des orientations sont données sur les actions à mettre en place quant à la gestion de ce type de déchets. Les lignes d'actions élémentaires sont les suivantes :

a) Nouveau traitement, minimisation à la source : Pour les huiles industrielles utilisées dans les systèmes hydrauliques, l'entreprise et le système hydraulique eux-mêmes peuvent procéder à une réutilisation après un traitement de nettoyage de l'huile. Ce traitement permet de prolonger le cycle de vie de l'huile.

b) Reraffinage / Régénération : les différents processus actuels de régénération ont pour objectif l'obtention d'huiles de base qui seront utilisées pour la production de nouvelles huiles. Les autres produits secondaires issus des processus seront destinés à d'autres applications.

c) Combustion : l'objectif final de la combustion est la valorisation énergétique pour l'obtention de chaleur, ce que l'on obtient dans des cimenteries, des centrales thermiques, des raffineries, ou la valorisation énergétique au moyen d'installations de co-génération, pour obtenir de l'électricité. Le processus de combustion est possible dès l'instant où les paramètres d'émission dans l'atmosphère sont respectés, particulièrement en ce qui concerne les émissions des métaux lourds présents dans les huiles usées. Ce processus peut se dérouler au sein d'installations dont la puissance est supérieure à 3MW.

D'après les informations recueillies auprès des différents pays, le rejet non-contrôlé des huiles usées n'est accepté en aucun cas.

I. 3. 2 La collecte en Algérie

a) cadre réglementaire

Pour se prémunir d'une telle situation, les pouvoirs publics ont pris conscience de la gravité et la toxicité de ce déchet, ce qui les a conduit à charger NAFTAL pour la mise en place d'un circuit de récupération des huiles usagées par la circulaire ministérielle n° 436 du 21 mai 1984, en sa qualité d'opérateur unique dans la distribution des lubrifiants.

Décret exécutif n° 93-162 du 10/07/1993 fixant les conditions et les modalités de récupération et de traitement des huiles usagées.

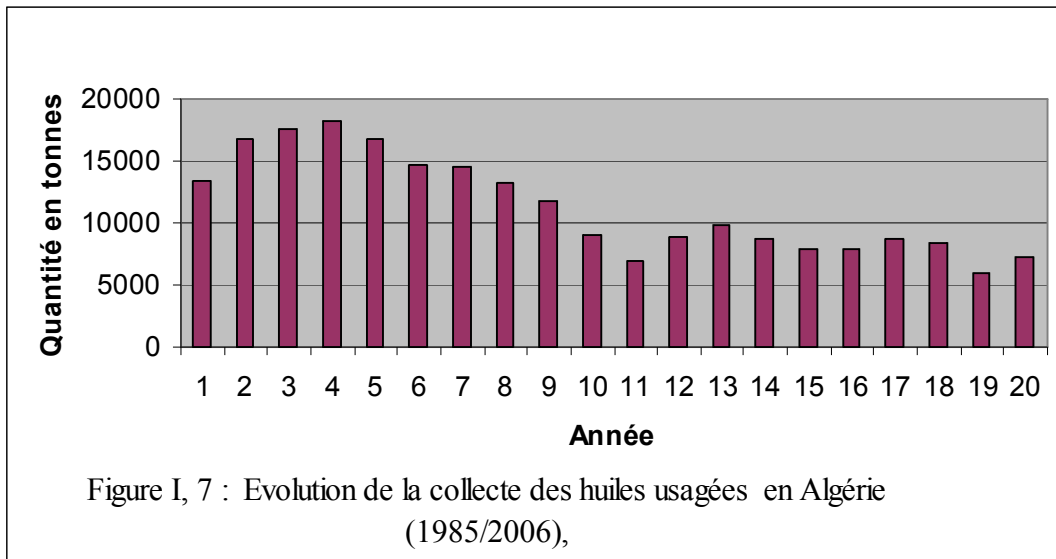
Décret exécutif n° 93-161 du 10/07/1993 réglementant le développement des huiles et des lubrifiants dans le milieu naturel.

Décret exécutif n° 04-88 du 22/03/2004 portant réglementation de l'activité de traitement et de régénération des huiles usagées.

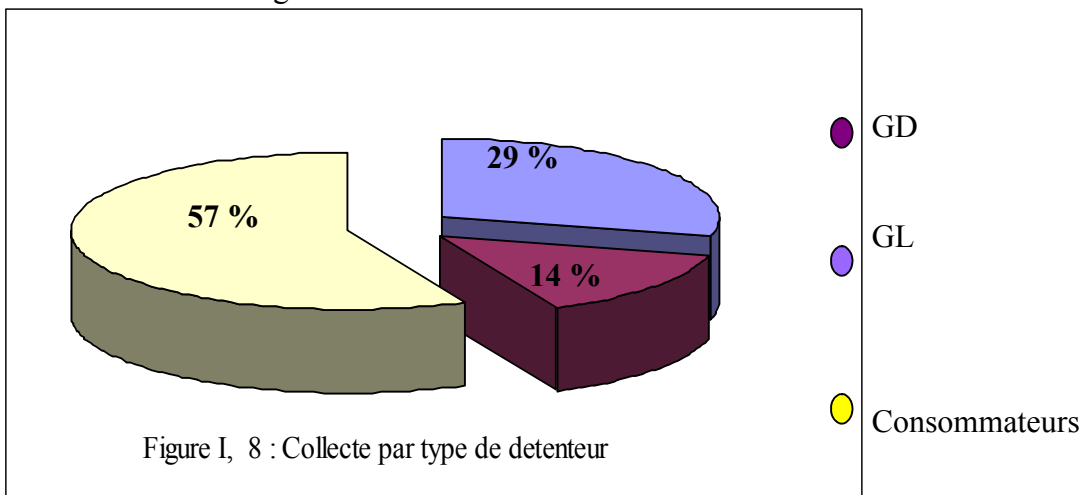
Pour mener à bien cette mission, NAFTAL a mis en œuvre un schéma de collecte à travers tout le réseau de vente. Elle a mobilisé pour cette activité plus de 35 camions citerne (actuellement réduit à 20 camions à leur état de vétusté), trois centres terminaux d'une capacité globale de 10 000 m³ au niveau de dépôts portiers d'Alger, d'Oran et d'Annaba. L'activité de récupération des huiles usagées fonctionne avec 32 agents dont 02 au niveau du siège.

b) historique de la collecte

Depuis le lancement de l'opération de la collecte en 1985, les quantités moyennes collectées ont été de 10000 tonnes annuellement avec l'existence de périodes où la collecte a atteint son maximum avec des quantités dépassant 17000 tonnes entre 1988 à 1991.



Actuellement, les tonnages collectés sont de l'ordre de 7000 tonnes ce qui représente 09 % du volume de vente de NAFTAL et seulement 5 % des quantités de lubrifiant écoulées sur le territoire Algérien.



Sachant que le gisement des huiles usagées représente 70 % des volumes vendus, il en ressort que le gisement Algérien des huiles usagées est évalué à 98000 tonnes dont seulement 7000 tonnes sont récupérés par NAFTAL et le reste, soit près de 91000, tonnes sont déversés dans la nature.[33]

I. 3. 3 Processus de minimisation à la source/nouveau traitement des huiles minérales usagées

L'application des critères de prévention et de réduction de la pollution à la source suggère comme premières options liées aux actions à mettre en place au niveau des huiles usagées celles qui visent un nouveau traitement de l'huile usagée. Cependant, ces actions sont pour l'instant très peu implantées et leur utilisation comme système de traitement dans les industries n'est pas généralisée. Un nouveau traitement suppose la récupération de l'huile usagée et sa reconversion en huile de première qualité, apte à être utilisée dans le processus de production. Ce type d'actions permet d'atteindre trois objectifs :

1. Forte réduction de la quantité d'huile usagée considérée comme déchet.

2. Au niveau de la gestion, importantes économies d'achat d'huiles neuves.
3. Prolongation du cycle de vie de l'huile grâce à la réintroduction de l'huile à nouveau traitée dans le même cycle de production.

Les processus ayant pour objectif la minimisation à la source sont basés sur les étapes suivantes :

- a) **.Distillation sous vide** : phase de déshydratation et de dégazage. Ce qui élimine également d'autres polluants volatiles (essences).
- b) **Ultrafiltration** : phase dans laquelle l'huile usée est soumise à des processus de sédimentation et de filtration afin d'éliminer les particules métalliques et les autres solides présents dans l'huile.
- c) **Ré-addition** : tout au long de ce processus, on incorpore des additifs afin d'obtenir de l'huile propre, aux caractéristiques désirées.

Avant l'introduction de l'huile dans le système, on effectue des analyses chimiques afin de connaître l'état de l'huile usée et donc de pouvoir définir l'intensité de traitement et l'addition à mettre en place pour obtenir les caractéristiques finales désirées.

I. 3. 4 Processus de re-raffinage/régénération des huiles minérales usagées

Avec l'augmentation de la variété des huiles usées ces dernières années, les procédés traditionnels de traitement des huiles, basés sur des technologies acide/terres, ne parviennent pas à produire des huiles de base aux qualités finales désirées. En outre, les inquiétudes liées aux questions environnementales rendent encore plus difficile l'obtention de processus adéquats.

Les technologies précédentes basées sur des processus utilisant de l'acide et des terres sont actuellement en voie de disparition en raison de problèmes environnementaux et économiques.

Au niveau économique, ces installations représentent un fort coût d'investissement. Au niveau environnemental, le problème est celui du traitement des terres acides générées au cours du processus.

Dans le but de résoudre ces problèmes, on a introduit des technologies utilisant des processus de distillation sous vide et d'hydrogénation.

Les processus basés sur la distillation sous vide et l'hydrogénation ont pour caractéristiques communes les méthodes suivantes :

1. Distillation d'huiles usagées préalablement déshydratées.
2. Hydrogénation des produits distillés.

Voici à présent une description des différents processus existant, regroupés en fonction des technologies à utiliser :

- a) **Technologies basées sur le traitement acide / terres.**
- b) **Technologies basées sur la distillation sous vide et l'hydrogénation.**
- c) **Technologies basées sur la distillation sous vide et le traitement en terres.** [31], [32]

I. 3. 4.1 Processus de traitement en acide / terres

Il s'agit de processus anciens actuellement en voie de disparition. Ils sont présentés dans le diagramme ci-dessous :

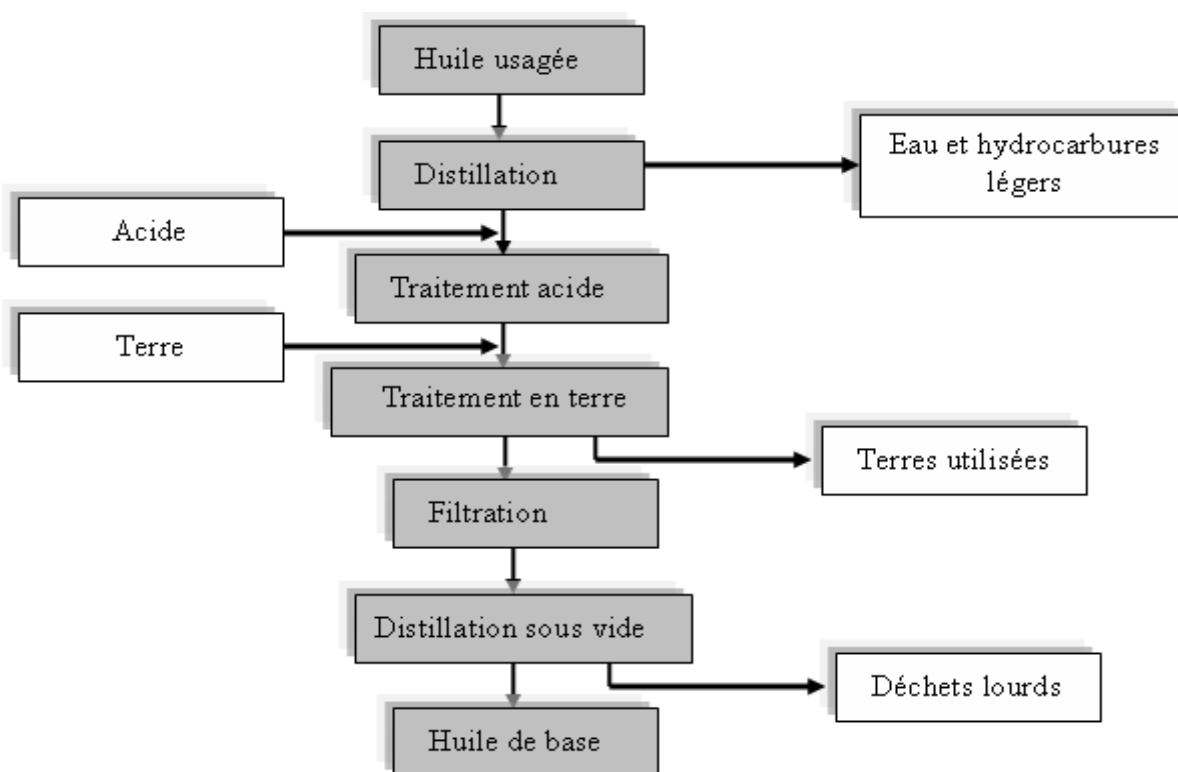


Figure I. 9 : Schéma de base des technologies de traitement acide/terres.

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 désirées. Il reste cependant le problème de l'utilisation et de l'application postérieures du déchet acide généré, qui doit souvent être considéré comme toxique et dangereux (problèmes concernant son élimination dans des décharges). [32]

**Procédé Meinken*

Cette technologie n'est plus utilisée de nos jours pour des raisons économiques, mais également en raison des problèmes générés par le traitement des terres acides. Cette technologie implique également des problèmes de corrosion interne et de rejet.

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.

Les principaux avantages de ce procédé sont les suivants :

1. faibles coûts d'investissement et d'entretien,
2. possibilité de traiter des huiles usées de très basse qualité,
3. flexibilité et facilité de manipulation de l'huile.

I. 3. 4 .2 Processus de distillation sous vide et hydrogénation

Ces technologies traitent 93% de l'huile collectée, 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.

Le diagramme ci-dessous présente le schéma général des technologies basées sur la distillation sous vide et l'hydrogénation.

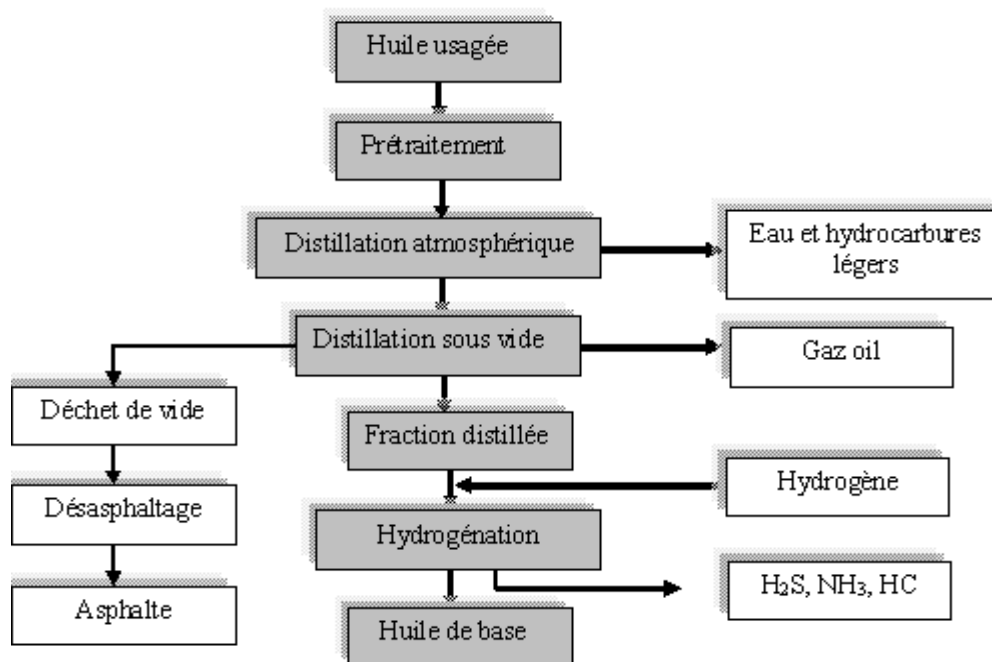


Figure I. 10 : Diagramme des processus de distillation sous vide et d'hydrogénation.

I. 3. 4 .3 Processus de distillation sous vide et traitement en terres

a. Procédé RTI (RESOURCE TECHNOLOGY INK)

L'originalité de ce procédé consiste à injecter l'huile à vitesse élevée dans une colonne de distillation sous vide « cyclonique ».

Un effet centrifuge favorable à la séparation des contaminants est alors réalisé (la séparation n'est possible que si l'huile subit au préalable un choc thermique approprié).

b. Procédé RECYCLON

Ce procédé développé par Leybold-Heraeus GmbH est caractérisé par l'action du sodium pulvérulent (5 à 10) sur l'huile, les produits de la réaction restent en fond de réaction tandis que l'huile est distillée sous vide poussé. Les problèmes posés par la manipulation du sodium risquent d'entraver à l'avenir l'application industrielle du procédé. [32]

I. 3. 5 Aspects économiques

Concernant la viabilité économique du secteur d'utilisation et de recyclage des huiles usagées, il faut faire la différence entre la collecte et le transport des huiles et leurs possibles applications en fonction des diverses technologies. Généralement, l'expérience montre que la collecte et le transport des huiles usagées est peu rentable au niveau économique. Il faut

garder à l'esprit que la production se caractérise par une importante dissémination et de faibles volumes à collecter. Afin d'obtenir une collecte et un transport efficaces, il faut mettre en place un système d'aides, de subventions ou de réduction d'impôts, de façon directe ou indirecte ; ces systèmes permettraient d'équilibrer les comptes d'exploitation des compagnies qui réalisent la collecte et le transport. En vue du traitement postérieur des huiles usagées, la séparation des huiles en fonction de leur qualité est importante; ce dernier facteur implique des frais ajoutés au système de collecte plus importants. En ce qui concerne la viabilité économique des usines de raffinage utilisant des technologies d'utilisation et de recyclage des huiles usagées, il faut tenir compte des aspects liés aux revenus de la vente des produits et aux frais entraînés par l'obtention de ces derniers.

Pour ce qui est des revenus de la vente des produits issus des usines de traitement, il faut dire que ceux-ci peuvent varier de manière significative en fonction de diverses conditions, par exemple en fonction du prix du pétrole.

Ainsi, par exemple, si le prix du pétrole brut est élevé, le prix de l'huile usagée peut également augmenter, en effet, les industries qui utilisent l'huile pour la production de chaleur sont prêtes à payer cette huile plus cher. Cette augmentation des prix signifie que les industries de recyclage/ reraffinage de l'huile usagée doivent également payer plus cher pour l'application de cette huile comme matière première, ce qui entraîne une augmentation des coûts des matières premières.

Par ailleurs, et toujours dans le cas d'un prix du pétrole brut élevé, les huiles de base produites par le biais des technologies précédemment évoquées, peuvent voir leur valeur augmenter si les huiles de base de premier raffinage sont plus chères.

Le prix de vente des huiles usagées non-traitées et des huiles usagées traitées dépend des aspects suivants :

1. Demande des industries du ciment.
2. Demande des usines de reraffinage et autres traitements.
3. Qualité de l'huile collectée et demande pour chaque qualité.
4. Prix des autres combustibles.

Conclusion

La distillation de l'huile usagée comprend quatre étapes. La première permet d'éliminer l'eau, la plupart des solvants et la fraction légère (l'essence, par exemple). L'eau résiduaire est traitée par un système d'épuration des eaux usées avant d'être rejetée dans l'environnement et la fraction organique légère sert de combustible au procédé. L'huile ainsi purifiée, passe par une étape de distillation plus poussée qui permet de séparer tout reste d'hydrocarbures par distillation sous vide dans une colonne de stripping. Au cours de ce processus, on chauffe l'huile sous vide à des températures basses. On évite de chauffer à des températures élevées pour empêcher les chaînes d'hydrocarbures de se briser ou de former un résidu solide ressemblant à du coke (matériau solide semblable au charbon). Le produit, qui ressemble au mazout, sert de combustible pour le re-raffinage. Les troisième et quatrième étapes de la distillation sont identiques et font appel à des évaporateurs à couche mince. Ces évaporateurs fonctionnent sous un vide moins poussé et à des températures plus élevées que la colonne de stripping, ce qui permet l'évaporation sous forme gazeuse des huiles lubrifiantes et, ainsi, leur séparation des salissures et des autres impuretés physiques. Dans les évaporateurs à couche mince, l'huile s'écoule dans un échangeur de chaleur à double canalisation où un jeu de racloirs à lames étend l'huile usagée contre la paroi de la canalisation intérieure, ce qui facilite l'évaporation. Les gaz obtenus sont recueillis et condensés en huile liquide. Le résidu, substance qui ne s'est pas évaporée dans les troisième et quatrième étapes d'évaporation, est vendu comme diluant pour le goudron utilisé pour la réfection des toits et l'asphaltage des chaussées.

Après la distillation, l'huile liquide est traitée chimiquement à l'hydrogène dans des conditions de température et de pression élevées, afin de remplacer tout atome d'hydrogène manquant de la chaîne d'hydrocarbures et de catalyser l'élimination efficace du soufre, du chlore, de l'oxygène et de toute autre impureté.

Le produit final est de l'huile de base d'une qualité comparable à celle de l'huile lubrifiante neuve. On peut y ajouter divers additifs de façon à obtenir des huiles à moteur, des huiles hydrauliques ou d'autres huiles spéciales.

Chapitre II

Chapitre II

Analyses des lubrifiants et des huiles usagées

II.1 Lubrifiant

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

II.1.1 Rôle d'un lubrifiant

Les rôles les plus importants d'un lubrifiant sont :

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

II.1.2 Constitution d'un lubrifiant

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

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

Une huile lubrifiante moderne « haute gamme » pour moteurs peut ainsi être constituée de trois (voir de quatre) huiles de base différentes, dans certaines applications diesel, près du quart de la masse du lubrifiant.

II.1.2.1 Huiles de bases

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

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

Cette gamme de produits de base donne au fabricant la possibilité de confectionner toute une palette d'huiles lubrifiantes (classiques, semi-synthétiques et synthétiques) bien adaptées au niveau de performances visé. [31], [32].

II.1.2.2 Additifs et la formulation

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

II.2 Huiles usagées

II.2.1 Définition

Qu'est ce qu'une huile usagée ?

La lubrification des machines industrielles et des véhicules ou engins à moteur thermique nécessite des lubrifiants élaborés. Lors de leur utilisation, une partie de lubrifiant est consommée, une autre partie peut être récupérée et collectée.

II.2. 2 Gisement des huiles usagées

On distingue deux grandes familles d'huiles usagées :

- 1) Les huiles industrielles, en provenance de secteurs divers :
 - industrie du travail des métaux ;
 - engins de travaux publics
 - engrenage et transmission, etc.
- 2) Les huiles moteurs, qui sont celles prises en considération dans ce travail.

II.2.3 Echantillonnage d'huile usagée

Après la collecte des huiles usagées par les différents secteurs agréés, NAFTAL procède au transport de cette collecte vers les points de l'exportation qui sont distribués en trois endroits sur le territoire national : Est , Ouest et Centre de l'Algérie.

La section Bitume de NAFTAL située au port d'Alger possède un réservoir (en acier) d'une capacité de 3500 m³ [33] pour stocker les huiles usagées afin de pouvoir les exporter par voie maritime vers la Grèce pour être régénérées.

L'échantillonnage a été effectué par deux prélèvements, l'un situé en haut et l'autre en bas de réservoir, un mélange de deux prélèvements permet de donner un échantillon représentable pour faire les analyses nécessaires.

II.3 Différents tests d'analyse des huiles

II.3. 1 Densité (ASTM - D1298)

La mesure de la densité est faite au moyen d'un densimètre et d'une lecture simultanée de la température de l'échantillon. La valeur trouvée est ensuite corrigée à l'aide des tables, des formules ou des abaques, pour obtenir la valeur de la densité d_{15} (à la température de 15 °C), par exemple nous avons l'équation de correction suivante :

$$d_{15} = d_{T.mes} + a (T - 15) \quad (II.1)$$

d_{15} : La densité à 15 (°C.)

$d_{T.mes}$: La densité à la température de mesure.

T : Température de mesure (°C.)

a : Coefficient correctif qui dépend de la densité de produit (g /mol. C°). [34]

II.3. 2 Viscosité (ASTM –D445 et NF T 60-100)

La norme NF T 60-100 propose une méthode de détermination de la viscosité cinématique des produits liquides opaques ou transparents ayant un comportement rhéologique idéal, qualifié de « newtonien ».

La viscosité cinématique est obtenue à partir de la mesure du temps d'écoulement du produit sous une charge reproductible et une température contrôlée dans un viscosimètre de diamètre calibré. Le produit s'écoule dans le viscosimètre sous l'effet de la pesanteur. La viscosité dynamique peut être mesurée en multipliant la viscosité cinématique du produit par sa masse volumique, déterminée avec une précision de 0,001 g/m³.

La température d'essai est au choix de l'opérateur, mais la température du bain d'essai où est effectuée la mesure doit pouvoir être régulée avec une précision de $\pm 0,01^\circ\text{C}$. Le temps d'écoulement sera mesuré avec une précision de 0,2 s et la taille du viscosimètre sera choisie de sorte que le temps d'écoulement n'excède pas 200 s.

La viscosité cinématique ν est calculée à partir de la relation suivante :

$$\nu = ct - \frac{B}{t} \quad (II.2)$$

Avec

ν : viscosité cinématique (mm²/s),

C : constante du viscosimètre (mm²/s²),

B : coefficient du viscosimètre (mm²),

t : durée du temps d'écoulement (s).

Le rapport B/t de la relation précédente est en fait un terme de correction «d'énergie cinétique», négligeable s'il est inférieur ou égal à 0,1% du terme Ct .

On utilise alors :

$$\nu = C.t \quad (II.3)$$

La méthode ASTM D 445 est techniquement équivalente à la méthode précédente, on peut cependant noter les nuances suivantes :

Elle autorise un choix plus vaste de viscosimètres (Figure II.1) qui doivent cependant répondre aux instructions de la méthode ASTM D 446;

La viscosité cinématique est calculée à partir de la relation (II.3), [35].

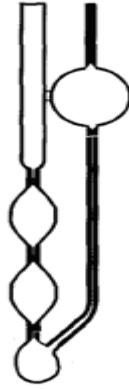


Figure II. 1 : Viscosimètre à capillaire.

II.3. 3 Point d'éclair (ASTM D 93)

Il est défini par la température minimale à laquelle il faut porter l'huile pour que les vapeurs émises s'enflamment spontanément en présence d'une flamme dans des conditions normalisées. Contrairement à la courbe de distillation, le point d'éclair ne renseigne que sur les constituants les plus légers. Le point d'éclair des huiles lubrifiantes est généralement compris entre 80 et 280°C.

Méthodes de mesure :

La norme ASTM D 93 propose une méthode de détermination du point éclair à l'aide de l'appareil Cleveland dit en vase ouvert. Cette méthode concerne les produits pétroliers dont le point éclair, déterminé selon cette méthode, est supérieur ou égal à 80°C.

La méthode consiste à chauffer l'huile d'abord contenue dans le vase ouvert rapidement (15°C/min). Puis à l'approche du point éclair, le chauffage se fera à la vitesse de 5 à 6°C/min, afin de limiter les phénomènes d'inertie thermique. La température la plus basse à laquelle la présence d'une flamme présentée à la surface de l'huile durant une seconde à chaque augmentation de deux degrés de l'échantillon, provoque l'inflammation des vapeurs émises, est considérée comme le point éclair [36].

II.3.4 Point de feu (ASTM D 92)

Le point de feu est défini par la température minimale à laquelle l'huile s'enflamme en présence d'une flamme et continue à brûler pendant un temps d'au moins cinq secondes, lorsque la flamme est retirée. Les spécifications n'imposent pas de valeur limite pour le point de feu qui se situe à 30°C environ au-dessus du point d'éclair pour les huiles minérales.

Le point de feu est également déterminé par la méthode décrite dans la norme NF T 60-118. L'appareillage utilisé est identique (vase ouvert). L'huile d'essai est chauffée avec une rampe de température de 5 à 6°C/min et la flamme d'une veilleuse est présentée à sa surface tous les 2°C durant une seconde. La répétabilité et la reproductibilité sont respectivement de 8°C et de 14°C. [36]

II.3.5 Point d'écoulement ou pour point (ASTM 97)

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle l'huile coule encore lorsqu'elle est refroidie sans agitation, dans des conditions normalisées. L'huile, introduite dans un tube spécial, est refroidie à l'aide de bains maintenus à des températures proches de 0, -15 et -35°C, voire inférieure si nécessaire. Le tube à essai est examiné visuellement à chaque abaissement de 3°C.

Les spécifications intersyndicales indiquent un point d'écoulement maximal de -9°C pour les huiles paraffiniques. Pour l'utilisation pratique des huiles dans les moteurs, cette température doit être abaissée à -25 ou -30°C par l'incorporation d'additifs, qui retardent l'évolution des microcristaux. [36]

II.3.6 Teneur en soufre (ASTM D 2622)

Cette méthode d'essai est applicable pour l'analyse du carburant diesel, kérosène, l'autre huile de distillat, naphta, huile résiduelle, l'huile hydraulique, le pétrole brut.

L'échantillon avec des niveaux plus élevés de soufre peut être analysé avec la dilution appropriée. Les matériaux volatils, peuvent ne pas rencontrer les limites indiquées de précision de cette méthode d'essai en raison de la perte sélective de matériaux légers pendant l'analyse. Quand la composition élémentaire (à l'exclusion du soufre) des échantillons diffère de manière significative des normes, les erreurs dans l'analyse peuvent se produire.

II.3.7 Teneur en eau (D 95)

L'échantillon est chauffé au reflux avec du dissolvant (xylène) non-miscible avec l'eau, dans un système de distillation. Après la condensation, l'eau s'arrange dans la section graduée du piège, et le xylène retourne au distillateur. [36]

II.3.8 Teneur en carbone Conradson (D 189)

Une quantité pesée de l'échantillon est placée dans un creuset et soumise pendant une période fixe au chauffage. À la fin de la période de chauffage indiquée, le creuset d'essai contenant le résidu carboné est refroidi dans un dessiccateur et pesé. Le résidu restant est calculé comme pourcentage de l'échantillon original, et rapporté en tant que résidu de carbone de Conradson. [36]

II.3.9 Métaux

En plus des métaux qui existent naturellement dans le pétrole brut, certains métaux sont ajoutés comme additifs aux huiles de graissage. Ces additifs en métal agissent en tant que détergents, antioxydants etc... Certains de ces additifs contiennent un ou plusieurs de ces métaux : bore, baryum, calcium, cuivre, magnésium, molybdène, phosphore, zinc, etc... plusieurs autres métaux peuvent venir de l'état actuel de l'usage du moteur en plus de ceux des additifs. Par conséquent, il est important d'avoir des méthodes d'essais qui peuvent déterminer les métaux contenus dans les huiles usagées. Quelques méthodes spécifiques d'essai sont décrites pour la détermination des métaux spécifiques, telles que les techniques spectroscopiques atomiques, la spectrométrie atomique et la spectroscopie de la fluorescence de rayon X. Elles sont populaires et largement utilisées. [36].

Principe de la méthode ASTM 6595

Le SPECROIL était utilisé pour la détermination de la teneur en métaux en trace (métaux d'additivation et d'usure). En suivant la norme **ASTM 6595**, il fournit une analyse rapide et précise des lubrifiants et des carburants. Dans l'opération typique, un petit échantillon d'huile ou de carburant (environ 2 ml) est présent pour l'analyse par l'intermédiaire d'une électrode tournante de disque de graphite. Un arc électrique créé dans l'espace entre l'électrode de disque et une contre-électrode de tige volatilise complètement l'échantillon, créant un plasma qui émet la lumière caractéristique des éléments dans l'échantillon. L'opération est extrêmement simple et les prises d'analyse durent environ 30 secondes.

II.4 Résultats de l'analyses des huiles

II.4 .1 Résultats d'analyses des huiles neuves

Pour les analyses des huiles à l'état neuf on a choisi les huiles fabriquées par NAFTAL et les plus vendues dans le marché algérien qui sont :

***CHIFFA (20 W 40) ou bien SAE 40.**

***NAFTILIA (20W50) ou bien SAE 50.**

II.4 .1 .1. Détermination de la densité

Le densimètre permet de donner la densité d'un échantillon d'huile neuve à la température de mesure $T = 24\text{ °C}$ ou bien la densité lue.

La détermination de la densité à la température $T = 15\text{ °C}$ est basée sur l'équation (II.1)

Pour confirmer le résultat on a fait deux tests de détermination de la densité qui sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II. 1 : Densité des huiles SAE 40 et SAE 50.

Type d'huile	Essai	Densité mesurée	T(°C)	a (g/mol,C°)	d ₁₅	d ₁₅ moyenne
SAE 40	1	0,8740	24	0,00064	0.8797	0.8795
	2	0,8735	24	0,00064	0,8792	
SAE 50	1	0,875	24	0,00064	0,8807	0,8802
	2	0,874	24	0,00064	0,8797	

II.4 .1.2. Viscosité à 40 °C et à 100°C

La mesure de la viscosité se fait par la détermination du temps (t) nécessaire à l'écoulement de l'huile dans une section de viscosimètre ainsi que la connaissance d'une constante C qui dépend de la température et du type de viscosimètre et cela pour les deux températures.

Tableau II. 2 : Viscosité à 40 °C et à 100°C.

Type d'huile	T (°C)	Type de viscosimètre	Section d'écoulement	C (mm ² /s ²)	t (s)	Viscosité (cst)	Viscosité moyenne (cst)
SAE 40	100	200-F765	1	0,1040	132	13,7280	13,7103
			2	0,07565	181	13,6926	
	40	350-F533	1	0,5249	250	131,4874	131,5715
			2	0,3910	336	131,5715	
SAE 50	100	200-F765	1	0,1040	157	16,3280	16,2963
			2	0,07565	379	16,2647	
	40	350-F533	1	0,5249	283	149,5655	149,4836
			2	0,3910	215	149,4018	

II.4 .1.3. Indice de viscosité :

L'utilisation de deux viscosités à 40 °C et à 100°C déterminées précédemment va nous permettre de donner l'indice de viscosité I.V, tout en utilisant un logiciel qui est disponible au niveau du laboratoire d'analyse centrale de NAFTAL (AVM), les valeurs de l'IV pour les deux huiles sont les suivantes :

Tableau II. 3 : Indice de viscosité pour les deux huiles.

Type d'huile	Indice de viscosité
SAE 40	110
SAE 50	116

II.4 .1.4. Point d'éclair

L'utilisation de l'appareil Cleveland – semi automatique et par l'échauffement, et à l'aide d'un faible feu au dessus de l'échantillon, jusqu'à ce qu'on obtienne le premier signal de la flamme permet de donner la température du point d'éclair, regroupés dans le tableau ci-après :

Tableau II. 4 : Point d'éclair de l'huile SAE 40 et SAE 50.

Type d'huile	Point d'éclair (°C)
SAE 40	269
SAE 50	246

II.4 .1.5. Point de feu

Si on continue à chauffer après la limite du point d'éclair jusqu'à ce qu'on obtienne une flamme continue pendant une durée de cinq secondes pour laquelle on note la température correspondant au point de feu.

Tableau 5 : Points du feu pour les huiles SAE 40 et SAE 50.

Type d'huile	Point de feu (°C)
SAE 40	300
SAE 50	264

II.4 .1.6. Teneur en soufre

L'introduction d'un échantillon (20ml) de l'huile usagée à analyser dans l'appareil spectromètre à rayon X donne les résultats suivants :

Tableau II.6 : Teneur en soufre pour les deux huiles.

Type d'huile	Densité du pic	% massique en soufre
SAE 40	986,1	0,2811
SAE 50	536,3	0,1467

II.4 .1 .7. Point d'écoulement

Ce point représente la limite où l'huile ne peut pas s'écouler diminué de trois degrés de température. Le tableau suivant donne les résultats des tests effectués :

Tableau II.7 : Point d'écoulement des huiles à analyser.

Type d'huile	Quantité de l'échantillon (CC)	T de congélation (°C)	Point d'écoulement (°C)
SAE 40	45	-10	-7
SAE 50	45	-12	-9

II.4 .1 .8. Test de couleur

Le test de couleur pour les deux huiles effectuée dans l'appareil de COLORIMETRE LOVIBON qui donne l'indice de couleur :

Tableau II. 8 : Indices de couleurs et les couleurs des huiles neuves.

Type d'huile	Indice de couleur	couleur
SAE 40	3,5	Couleur claire
SAE 50	2,5	Couleur claire

II.4 .1 .9. Test de crépitation

C'est un test qualitatif qui consiste à chauffer l'huile à une température supérieure à 100 °C qui permet de prévoir l'existence de l'eau.

Pour les deux huiles à analyser le test est négatif (pas d'eau).

II.4 .1 .10. Teneur en cendre

-Peser un creuset en porcelaine vide : m_0 .

-peser un échantillon de l'huile (SAE 40 et SAE 50) m_1 .

-porter à la calcination dans un four de température à 800 °C.

-laisser dans le four pendant 3 heures.

-enlever l'échantillon et refroidir pendant une heure.

-peser à nouveau m_f .

La teneur en cendre peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\% = \frac{m_f - m_0}{m_1} \cdot 100 \quad (\text{II.4})$$

Par la suite, on effectue une deuxième calcination et on pèse à nouveau si la masse ne change pas on arrête l'opération et la teneur en cendre sera le dernier pourcentage trouvé.

Les résultats de ce test sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau II.9 : Teneurs en cendre pour les huiles CHIFFA et NIFTILIA

Type de huile	m ₀ (g)	m ₁ (g)	Calcination	m _f (g)	% massique
CHIFFA (SAE 40)	30,02176	3,14321	1 ^{ère}	30,03537	0,432
			2 ^{ème}	30,03386	0,384
NAFTILIA (SAE 50)	32,50597	2,87370	1 ^{ère}	32,52203	0,558
			2 ^{ème}	32,52084	0,517

II.4.2 Résultats de l'analyse d'une huile usagée

II.4.2.1. Détermination de la densité

Le densimètre permet de donner la densité d'un échantillon d'huile usagée à la température de mesure T = 28 °C qui est égale à 0,881.

La détermination de la densité à la température T = 15 °C est basée sur l'équation (II.1)

Donc pour T = 28 °C, la valeur de a est 0,00064 g/mol. °C.

$$d_{15} = 0.881 + 0.00064.(28 - 15)$$

$$d_{15} = 0,8893.$$

Pour confirmer le résultat on a fait deux tests pour la détermination de la densité, qui sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 10 : Densité de l'huile usagée analysée

Essai	Densité mesurée	T (°C)	a (g/mol. °C)	d ₁₅
1	0,8810	28	0,00064	0,8893
2	0,8815	28	0,00064	0,8898

D'où la densité moyenne est d₁₅ = 0,8895.

II.4.2.2. Viscosité à 40 °C et à 100°C

La mesure de la viscosité est faite par la détermination du temps nécessaire à l'écoulement de l'huile dans le viscosimètre ainsi que la connaissance d'une constante C qui dépend de la température et de type du viscosimètre, et cela pour les deux températures.

Certains viscosimètres comportent deux sections d'écoulement, d'où deux constantes C, et par conséquent la viscosité de l'huile usagée sera la moyenne des deux mesures, les résultats se trouvent dans le tableau suivant :

Tableau II. 11 : Viscosité à 40 °C et à 100°C.

T (°C)	Type de viscosimètre	Section d'écoulement	C (mm ² /s ²)	Temps d'écoulement (s)	Viscosité (cst)	Viscosité (cst)
100	150-G95	1	0,03609	351	12,667	12,667
40	300-F660	1	0,2668	402	107,253	107,3835
		2	0,1980	543	107,514	

Avec : Viscosité = C. temps d'écoulement.

II.4 .2 .3. Indice de viscosité :

L'utilisation de deux viscosités à 40 °C et à 100 °C, déterminées précédemment, va nous permettre de donner l'indice de viscosité I.V. Ce dernier a été évalué à 111.

II.4 .2 .4. Point d'éclair

L'utilisation de l'appareil Cleveland – semi automatique et par chauffage de l'échantillon jusqu'à ce qu'on obtienne le premier signal de la flamme permet de donner la température du point d'éclair. Les points sont regroupés dans le tableau ci-après :

Tableau II. 12 : Point d'éclair de l'huile usagée.

Teste	Point d'éclair (°C)	La moyenne (°C)
1	115	112,5
2	110	

II.4 .2 .5. Point de feu

On continue à chauffer après la limite du point d'éclair jusqu'à ce qu'on obtienne une flamme continue pendant une durée de cinq secondes pour laquelle on note la température correspondant au point de feu.

$$T_{pf} = 236^{\circ}\text{C}$$

II.4 .2 .6. Teneur en soufre

L'introduction d'un échantillon (20 ml) pour l'analyse de l'huile usagée dans l'appareil spectromètre à rayon X donne les résultats suivants pour deux tests :

Tableau II. 13 : Teneur en soufre.

Test	Densité du pic	% massique en soufre	Moyenne
1	1043,4	0,2993	0,2988
2	1043,4	0,2983	

II.4 .2 .7. Teneur en eau dans l'huile usagée

La distillation d'un mélange de 100 ml de HU (huile usagée) et 100 ml de xylène dans un montage de distillation fonctionnant en continue permet de donner le volume de l'eau contenu dans l'huile usagée qui a été évalué à 4,2 ml.

D'où un pourcentage volumique égal à :

$$\frac{4,2}{100} \cdot 100 = 4,2\%$$

II.4 .2 .8. Point d'écoulement

Ce point représente la limite où l'huile ne peut pas s'écouler à la quelle on a retranché trois degrés de température le tableau suivant donne les résultats des testes effectués :

Tableau II. 14 : Point d'écoulement de l'huile à analyser.

Test	Quantité d'échantillon (CC)	T de congélation (°C)	Point d'écoulement (°C)	Moyenne (°C)
1	45	-24	-21	-21,5
2	45	-25	-22	

II.4 .2 .9. Test de couleur

Un échantillon de 45 cc est porté dans l'appareil de COLORIMETRE LOVIBON qui donne l'indice de couleur. Ce dernier donne une valeur supérieure à 8,5 et cela signifie que notre huile usagée a une couleur noire.

II.4 .2 .10. Résidu Conradson

-Peser un creuset en porcelaine vide : m_0 .

-peser un échantillon de l'huile usagée : m_1 .

-brûler l'échantillon à une température homogène (calcination) pendant une demie heure et peser à nouveau m_f .

Les résultats des tests sont regroupés dans le tableau II. 15 :

Tableau II. 15 : Résidu Conradson pour l'huile usagée.

Test	m_0 (g)	m_1 (g)	m_f (g)	% massique	% Moyenne
1	30,28445	3,34555	30,32802	1,302	1,295
2	32,57501	3,03666	32,61414	1,288	

Avec :

$$\%résidu.conradson = \frac{m_f - m_0}{m_1} . 100$$

II.4 .2 .11. Teneur en cendre

Même protocole que celui des huiles neuves. Les différentes mesures ainsi que les résultats de ces tests sont données dans le tableau suivant :

Tableau II. 16 : Teneur en cendre dans l'huile usagée.

Nombre de calcination	m_0 (g)	m_1 (g)	m_f (g)	% massique
1 ^{ère}	30,01972	2,67773	30,03579	0,60
2 ^{ème}	30,01972	2,67773	30,034561	0,55

II. 4. 2. 12. TAN (total acid number)

Peser à l'aide d'une balance une quantité d'huile usagée $m_0 = 1,68309$ g.

On ajoute à l'échantillon 100 cc d'un solvant titrant de TAN puis on procède au dosage à l'aide de l'appareil TAN/TBN qui donne à la fin du titrage une valeur de TAN= **2,74 mg** (NaOH) soude/g

II.4 .2 .13. Métaux

L'appareil « spectre oil » permet de donner les quantités de différents métaux qui peuvent exister dans l'huile usagée à analyser. Les résultats se trouvent dans le tableau 17.

Tableau II. 17 : Composition en métaux de l'huile usagée.

Eléments	Fe	Cr	Pb	Cu	Sn	Al
Quantité (ppm)	58,6	3,2	403	9,4	9,7	11,2
Eléments	Ni	Ag	Si	B	Na	Mg
Quantité (ppm)	0,0	0,0	21,9	7,8	32,7	43,5
Eléments	Ca	Ba	P	Zn	Mo	Ti
Quantité (ppm)	924	0,0	227	247	18,3	1,2
Eléments	V	H	C			
Quantité (ppm)	0,0	25625	32846			

II.5. Interprétation des résultats des analyses

Les essais physiques et chimiques ont été employés pour évaluer la nature des contaminants contenus dans les huiles utilisées. Ces essais comportent les mesures suivantes :

II.5. 1. Viscosité

L'essai de viscosité peut indiquer la présence de la contamination dans les huiles utilisées. Les produits d'oxydation et de polymérisation qui ont été dissous, provoquent l'augmentation de la viscosité de l'huile. Tandis qu'une diminution de la viscosité de l'huile de graissage indique la contamination du carburant comme dans notre cas, où on a remarqué qu'il y a toujours une diminution de la viscosité, après l'utilisation de l'huile et cela pour les différentes températures (100 °C et 40 °C).

II.5. 2. Densité

Nous constatons qu'il y a une faible augmentation de la densité entre les deux états d'huile, neuve et usagée. Ceci peut être expliqué par l'existence des carburants.

II.5. 3. Point d'inflammabilité (point de feu)

Le point d'inflammabilité est la plus basse température à laquelle les vapeurs en air brûleront momentanément si elles sont mises en feu par une flamme ou une étincelle. Une diminution du point d'inflammabilité indique la contamination par la dilution des huiles de graissage avec du carburant non brûlé. L'augmentation du point d'inflammabilité indique l'évaporation des composants légers de l'huile de graissage.

La comparaison du point de feu entre les deux huiles (neuve et usagée) indique une diminution du point d'inflammabilité, d'où une contamination par les carburants.

II.5. 4. Indice de viscosité

Pour l'huile SAE 40 l'indice de viscosité reste presque constant tandis que pour la SAE 50, nous avons une diminution par rapport à celui de l'huile usagée.

II.5. 5. Point d'écoulement

Le point de d'écoulement est la plus basse température à laquelle l'huile coulera. Le faible point de congélation indique la bonne huile de graissage. Une diminution du point d'écoulement indique une dilution de l'huile usagée (par exemple par l'eau).

II.5. 6. Teneur en soufre

La quantité de soufre contenu dans les huiles usagées analysées reste du même ordre de grandeur que celle trouvée dans la SAE 40, due à l'origine de la fabrication (pétrole brut).

II.5. 7. Couleur

La couleur de l'huile usagée est noire, ceci est peut être dû aux produits d'oxydation et à la corrosion pendant le fonctionnement (frottement des pièces mécaniques).

II.5. 8. Nombre d'acidité ou de neutralisation (TAN)

C'est une mesure de la quantité d'alcalinité exigée pour neutraliser un gramme d'huile. Une augmentation de nombre acidité est due à l'oxydation de l'huile de graissage.

II.5. 9. Teneur en cendres

La cendre pleine restante, quand l'huile est complètement brûlée, est une mesure de pureté de l'huile.

II.5. 10. Carbone ou essai de cokéfaction

Ceci évalue le résidu plein obtenu quand l'huile est chauffée pour accomplir la vaporisation et elle se rapporte à la quantité de dépôt formé.

II.5. 11. Teneur en eau

Cet essai est fait par distillation et indique la quantité d'eau émulsionnée dans l'huile. notre analyse permet de donner un pourcentage volumique de 4 % qui reste toujours une faible quantité mais elle est considérée comme un contaminât dangereux pour les lubrifiant.

II.5. 12. Métaux

D'après le tableau II.17, nous observons que le plomb (Pb), le calcium (Ca), le phosphore et le zinc existent en grande quantité. Cela peut être dû aux additifs ainsi qu'à la détérioration des différentes parties des surfaces frottantes lors du fonctionnement des organes.

Il a été observé que les métaux et les métalloïdes présents dans l'huile neuve sont ceux qui entrent dans la composition des additifs (10 à 20 %), ajoutés aux huiles de base.

Lors du fonctionnement correct 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 prélevée. Les éléments les plus couramment déterminés sont : le fer, le chrome, le plomb, le cuivre, l'étain, l'aluminium, et la silice.

La présence d'aluminium (Al) indique soit une usure du piston, soit une usure du palier. La présence d'aluminium est en général accompagnée de celle d'un autre élément d'alliage (Sn pour les coussinets, Si ou Mg pour les alliages métalliques de construction du moteur).

La présence de fer (Fe) peut indiquer une usure de toutes les parties du moteur (manetons, tourillons, cames, chemises, axes de piston, pompe à huile).

La présence de chrome (Cr) est liée en général à une usure de la segmentation. Elle peut aussi être due à la présence de fluide de refroidissement contenant des chromes comme inhibiteur de corrosion (peu probable).

La présence de molybdène (Mo) est due à une usure de la segmentation, elle peut aussi provenir d'additifs.

La présence de cuivre (Cu) est en général attribuée à une usure des coussinets et aussi aux additifs des lubrifiants (antioxydants).

La présence de plomb (Pb) est en général attribuée à une usure des coussinets et à la dilution des carburants.

La présence d'Etain (Sn) est probablement due à une usure des coussinets (Al/Sn).

L'origine de la Silice peut être multiple. S'il s'agit de pollution atmosphérique due à un filtre à air défectueux, la présence de silice est toujours accompagnée de celle d'autres éléments issus de l'usure abrasive (segmentation et palier).

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 des listes indiquant les limites maximales des différents éléments d'usure de moteurs de traction ferroviaire. Les valeurs de ces limites, exprimées en ppm, comme suit [37] :

Métaux	teneur en ppm
Plomb	5 à 40
Silice.....	10
Fer	40 à 200
Chrome (provenant de l'eau)	60
Chrome (par l'usure)	30
Aluminium	15 à 40
Cuivre	5 à 40
Etain	5 à 15
Argent	5 à 10

Conclusion

La caractérisation des huiles usagées a été faite par la détermination des différentes propriétés physicochimique ainsi que les différents contaminants qui peuvent exister dans ces huiles. Cette caractérisation permet de donner une idée sur les procédés utilisés dans le but de régénérer des huiles usagées, par l'obtention des huiles de base.

Chapitre III

Chapitre III

Modélisation du procédé de pervaporation

III.1 Montage d'une unité de régénération des huiles usagées

La synthèse bibliographique (chapitre I) montre qu'une unité de régénération des huiles usagées comporte plusieurs étapes. Ces dernières dépendent de la composition de l'huile usagée et de la nature des contaminants détectés par les différents tests d'analyses effectués en chapitre II, ainsi que le taux de régénération et l'influence sur l'environnement. L'unité se compose des éléments suivants :

III.1.1 Bac de stockage des huiles usagées

Les huiles usagées collectées sont transportées vers l'unité de régénération où se trouve le bac 1, figure III.1, placé spécialement pour stocker les huiles usagées qui peuvent avoir des origines diverses. Il peut s'agir par exemple d'huiles moteur, d'huile d'engrenage ou d'huile hydraulique.

III.1.2 Dé-métallisation

L'huile usagée stockée est transférée vers l'unité de dé-métallisation où elle est mélangée avec une solution aqueuse de phosphate diamine (08) dans le but d'éliminer ou au moins de diminuer les métaux lourds par la formation des phosphates métalliques qui sont éliminés par filtration. Cette dernière permet de séparer les déchets solides qui subissent des traitements préalables, de les rejeter. L'avantage de cette étape est de ramener le taux des métaux lourds à 10 ppm.

III.1.3 Elimination d'eau

Cette étape est très importante car il s'agit d'éliminer un contaminant (eau) par le procédé de pervaporation comme technique qui permet d'économiser l'énergie par rapport aux autres techniques. Elle fonctionne à une température de 100 °C à 110 °C. Elle est basée sur l'utilisation d'une membrane sélective.

La quantité d'eau éliminée par ce procédé est dirigée vers une unité de traitement afin de les stocker dans le bac 2. [38]

III.1.4 Récupération des légers (essence) par une distillation atmosphérique

A la sortie de l'unité de pervaporation, la charge est à une température environ de 70 °C à 80 °C [38].

Mohamed et al. (1984) ont montré que la température de fonctionnement de la colonne est de 300 °C, à la pression atmosphérique. Donc il est nécessaire de chauffer la charge avant de l'introduire dans la colonne par un système de préchauffage, jusqu'à une température de 250 °C. On récupère en tête de colonne les hydrocarbures légers qui peuvent être utilisés pour le préchauffage de la charge. Ils sont placés par la suite, dans le bac de stockage 3. Tandis que le reste (huile) est introduite dans une autre colonne de distillation fonctionnant sous vide. [16]

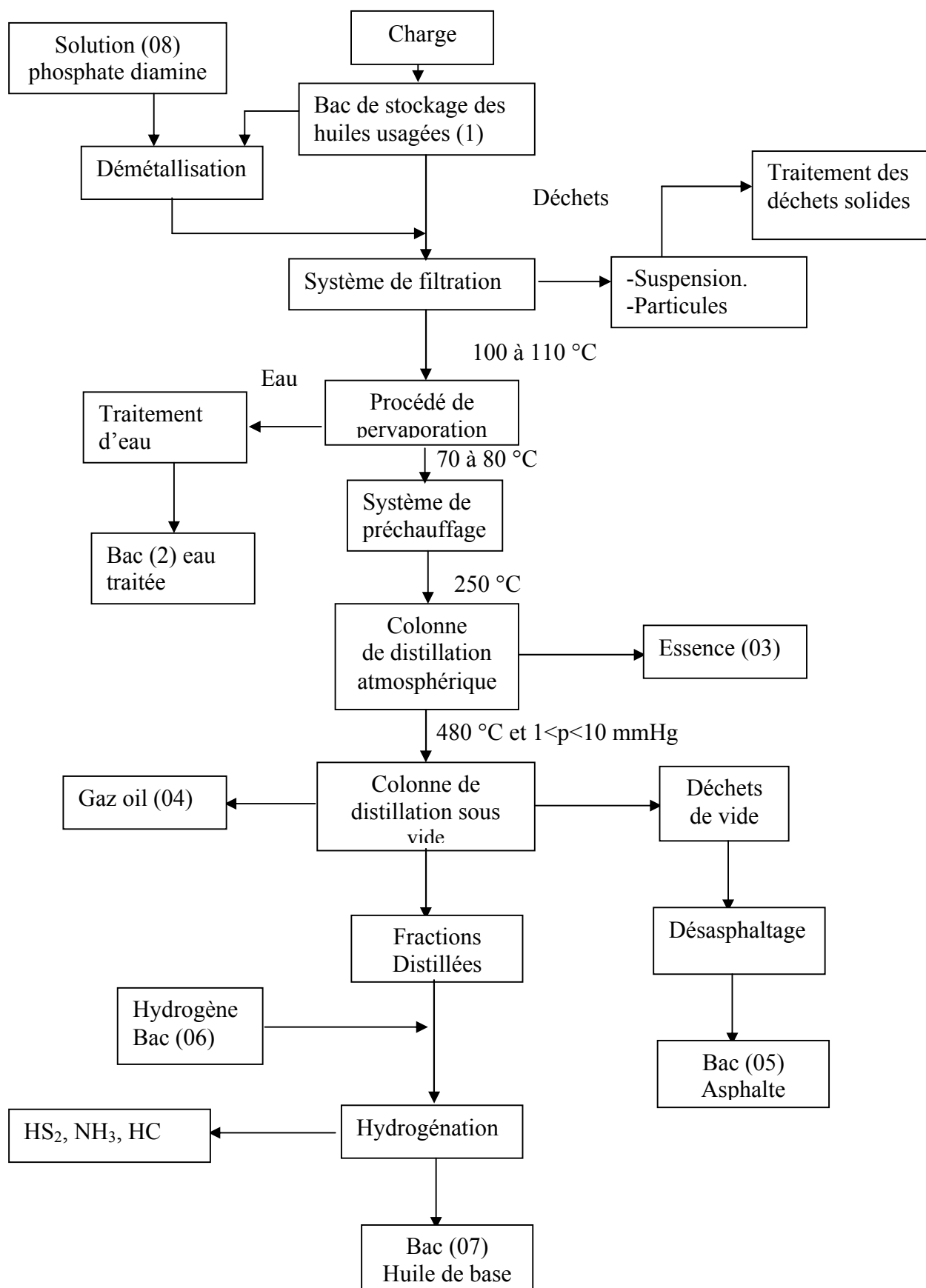


Figure III. 1 : Organigramme de l'unité de régénération.

III.1.5 Récupération des lourds

SNOWET et DELONEY ont montré que la récupération des lourds par l'utilisation de la distillation sous vide se fait à une température de fractionnement atteignant 480°C et une pression de 1 à 10 mmHg.

Ce procédé permet aussi de récupérer les asphaltes par la désasphaltage afin de les stocker dans le bac (05), et le gaz-oil dans le bac (04) tandis que les bases sont orientées vers l'unité de l'hydrogénation.

III.1.6 Hydrogénation

L'hydrogène du bac (06) est envoyé vers l'unité d'hydrogénation où les bases subissent un traitement spécial par l'hydrogène qui permet d'éliminer les impuretés. Ce qui entraîne une amélioration de la couleur et de l'odeur des produits finaux stockés en (07). D'autre part, on récupère les déchets sous forme de composés hydrogénés.

L'existence d'eau dans les huiles est considérée comme contaminant qu'il faut éliminer par l'utilisation de l'une des méthodes de séparation.

Notre choix est porté sur la pervaporation, comme technique de séparation, pour deux raisons :

- économiser l'énergie,
- protéger l'environnement contre la pollution.

III.2. Modélisation du procédé de Pervaporation

III.2.1 Principe et historique :

C'est l'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage d'une vapeur, dans le compartiment aval, de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue. Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide. Ce transfert sélectif, observé pour la première fois par KAHLENBERG en 1906 avec des mélanges d'hydrocarbures et d'alcool, a reçu sa dénomination définitive dans un article de KOBER publié en 1917.

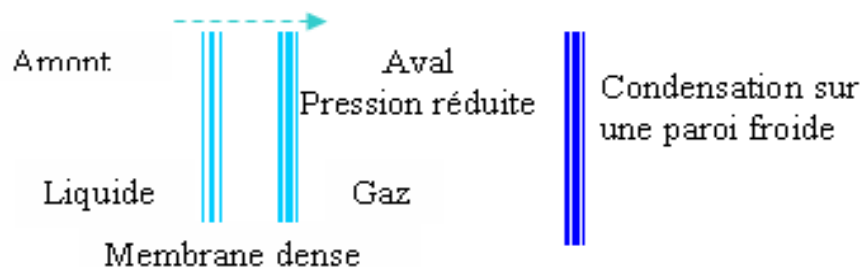


Figure III.2 : Principe de pervaporation.

Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation

, l'interposition de la membrane modifie la composition de la charge suite à l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale sorption des espèces sur la face amont de la membrane en contact avec le liquide; ce qui revient à modifier la

composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. En plus de ce facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré; il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité). Ce deuxième processus constitue le facteur limitant majeur du transfert de matière et explique pourquoi l'observation de Kahlenberg est restée à l'état latent durant plusieurs décennies. En effet, tant qu'il n'a pas été possible de préparer des films polymères d'épaisseurs relativement faibles (quelques microns), il semblait irréaliste d'envisager toute application industrielle de cette observation, tant les surfaces de membranes à mettre en jeu auraient été gigantesques.

A la fin des années 50, la mise au point, par LOEB et SOURIRAJAN, d'une technique de fabrication de membranes asymétriques disposant d'une mince couche dense superficielle a contribué à relancer les recherches dans ce domaine. En effet, à cette même époque, un groupe de recherche, de l'American Oil Company (USA), dirigé par BINNING a été à l'origine de nombreux brevets et publications portant sur la séparation de mélanges d'hydrocarbures ou sur la séparation de mélanges d'usage industriel. Cependant, malgré les bonnes qualités de certaines séparations obtenues, l'industrialisation du procédé ne s'est pas produite à la suite de ces travaux.

Le relais a été alors principalement pris, à partir des années 65 et suivantes, par l'équipe dirigée par le Pr NEEL à Nancy qui a développé des études plus fondamentales sur le procédé et a montré l'incidence de la nature des substituants portés par les matériaux polymères sur la séparation obtenue. Ce groupe a aussi établi, par des mesures systématiques et la modélisation, tout l'intérêt économique du procédé lorsqu'il s'agit d'extraire un composé minoritaire d'un mélange où lorsqu'il s'agit de déplacer un équilibre en cas de distillation difficile (azéotropie ou pseudo-azéotropie). Il apparaît alors clairement que la pervaporation constitue une technique complémentaire de la distillation et que dans certains cas, elle peut même se substituer très avantageusement à ce procédé classique de séparation.

Finalement, la sensibilité grandissante du monde industriel aux coûts de l'énergie et de la matière première aidant, les premiers pilotes sur la pervaporation se sont installés, à partir de 1982, par la firme allemande GFT (Gesellschaft für Trenntechnik). Installés au Brésil, ces unités avaient pour objectif de montrer la bonne compétitivité économique de la technique de pervaporation lorsqu'elle est utilisée pour déshydrater de l'éthanol, déjà rectifié par distillation, face au procédé de distillation ternaire. La même année, s'est tenu à Nancy le premier workshop international rassemblant une vingtaine d'universitaires spécialistes de cette méthode de séparation.

III.2.2 Phénomènes basiques et caractérisation du transfert en pervaporation

Le transfert de matière repose sur un mécanisme dit de "**solution-diffusion**" [39]. En effet, la membrane dense se comporte comme une lame solvante qui gonfle de façon sélective face au mélange liquide adjacent. C'est à dire que la composition du liquide qui entre dans la membrane, à la face amont, peut être très différente de celle de la charge liquide. Cette sélectivité de solvation constitue la première étape du transfert et va être fortement conditionnée par l'amplitude de l'affinité du matériau constituant la membrane avec les différentes entités présentes dans la charge à traiter. Cependant, chaque espèce qui pénètre dans le matériau contribue à modifier les propriétés intrinsèques de celui-ci (on parle alors de phénomènes de plastification par analogie avec les traitements qui consistent à ajouter des adjuvants dans les polymères pour en modifier les propriétés mécaniques.) Il en résulte qu'il est difficile de déduire de manière sûre les propriétés de solvation d'un film donné, face à un

mélange de deux espèces, à partir des comportements de ce polymère en présence de chacune de ces espèces considérées séparément.

La deuxième étape est caractérisée par la diffusion des espèces contenues dans le film dense, sous l'influence du gradient d'activité qui existe pour chaque entité entre la face amont et la face aval. De nouveau, la composition locale du film a une grande incidence sur la mobilité des molécules en transit et les lois de diffusion sont généralement complexes. En particulier, la diffusivité ne peut pas être considérée, en pervaporation, comme une grandeur invariante mais doit, au contraire, être envisagée comme une fonction de la composition locale. La dernière étape du transfert consiste en une désorption, sous pression réduite, des molécules parvenues à la face aval. Dans les conditions normales de fonctionnement, ce dernier processus est bien plus rapide que les précédents et il est admis qu'il ne joue pas de rôle dans la sélectivité du transfert ni dans le contrôle du flux de transfert. Sous un bon vide, les vapeurs sont pratiquement continuellement évacuées vers le condenseur sans qu'une solvataion conséquente ne puisse s'établir. On peut alors admettre que les concentrations en espèces migrantes sont quasiment nulles à la face aval. Il faut cependant noter que ce dernier processus peut devenir déterminant si l'installation de condensation est sous dimensionnée.

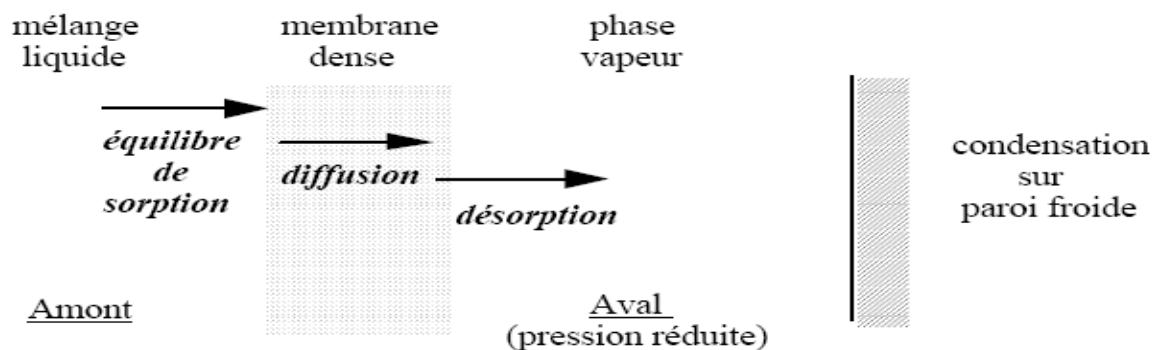


Figure III. 3 : Schéma de principe du contrôle du transfert de matière en pervaporation (modèle de solution-diffusion)

Il existe plusieurs variantes permettant d'**entretenir les gradients d'activité** (de concentration) à travers la membrane afin d'assurer un transfert de matière stabilisé :

- La plus courante consiste à établir initialement, dans le compartiment aval, une pression suffisamment réduite pour que toutes les espèces à transférer se trouvent à l'état vapeur (c.à.d, il faut que la pression de vapeur partielle de chaque espèce soit bien inférieure à sa pression de vapeur saturante à la température de fonctionnement) et à disposer dans ce compartiment aval un condenseur assez efficace pour maintenir ces bas niveaux de pressions partielles. Un pompage annexe est alors utilisé par la suite pour compenser les éventuelles entrées d'air dans le système. On désigne habituellement cette procédure par le terme de "pervaporation sous vide" (vacuum-pervaporation).

- Une deuxième forme de mise en oeuvre, beaucoup moins utilisée, consiste à assurer le gradient de potentiel des espèces à transférer en les évacuant à la face aval à l'aide d'un balayage de gaz inerte qui passe ensuite au contact d'un condenseur efficace. Cette procédure est désignée par le terme de "pervaporation sous balayage" (sweeping-gas pervaporation). Cette façon de procéder présente aussi un intérêt métrologique. Il est en effet plus facile d'échantillonner et d'analyser des vapeurs plutôt qu'un condensat, qu'il faut réchauffer avant de pouvoir l'injecter dans un appareil de mesure.[39]

Le transfert de matière s'accompagne de deux **phénomènes induits** qui sont:

- La manifestation d'une forte asymétrie de gonflement de la partie active de la membrane. En effet, la couche amont qui est au contact de la charge liquide est plus ou moins fortement solvatée par ce liquide tandis que la couche en contact avec la vapeur est pratiquement sèche. L'emploi de l'adjectif "sèche" n'est pas strictement rigoureux car le transfert de matière implique le mouvement d'une quantité non nulle. Cependant, le fort gradient de concentration qui s'établit à la face aval ainsi que la faible pression de vapeur qui fait face à la membrane autorisent cette simplification de langage. Il s'établit donc un gradient de concentration entre la face amont et la face aval d'autant plus important que le matériau est plus susceptible de gonfler dans le mélange traité. Cette asymétrie génère des contraintes mécaniques qu'il faut gérer en limitant soit le gonflement de la membrane par des modifications physiques ou chimiques de celle-ci ou en connaissant le domaine de composition dans lequel elle résiste correctement à la charge. La tendance actuelle est bien sûr, d'assurer à la membrane, au détriment du flux observé, une résistance mécanique suffisante dans tout le domaine de composition.

La vaporisation du pervaporat à l'aval de la membrane s'accompagne de l'absorption de l'enthalpie de la transformation physique correspondante. Or, la chaleur de vaporisation est essentiellement fournie par le liquide amont dont la température chute au contact de la membrane. Ce phénomène impose donc de disposer des échangeurs de chaleur dans le circuit amont afin de réchauffer la charge et maintenir l'amplitude du transfert à un niveau acceptable.

Le corollaire à ce phénomène est qu'il est beaucoup plus intéressant de réaliser une séparation donnée en pervaporant le composé minoritaire, ce qui limite la surface de membrane nécessaire et surtout l'énergie de vaporisation, puisque, contrairement à la distillation, seule la fraction transférée consomme de l'énergie.

La **qualité du transfert** est caractérisée par deux grandeurs qui sont la densité du flux de matière traversant la membrane et la composition du pervaporat. Le flux de matière, J , est le plus souvent exprimé en kilogrammes par heure et par mètre carré (kg/h/m^2). Tandis que cette donnée est une grandeur réelle pour les membranes industrielles, les laboratoires de recherche expriment souvent cette grandeur en la rapportant à une épaisseur conventionnelle proche des épaisseurs pratiquement utilisées (1, 5 ou 10 microns). Cette procédure est mise en oeuvre afin de s'affranchir du problème de variation de l'épaisseur de la couche active entre différents échantillons. [39]

La sélectivité s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré. La plus simple est la comparaison du pervaporat, X' , à celle de la charge, X .

La représentation la plus parlante est donc un diagramme liquide-vapeur analogue à ceux qui représentent les équilibres de distillation. Cette représentation a par ailleurs le mérite de permettre une comparaison directe de l'efficacité des séparations obtenues avec les deux procédés.

Une autre grandeur très souvent utilisée est le facteur d'enrichissement β qui est égal au rapport des concentrations aval, X' , et amont, X , de l'espèce la plus perméable :

$$\beta = \frac{X'}{X} \quad (\text{III.1})$$

β : Facteur d'enrichissement (sans dimension),

X : Composition massique amont de l'espèce préférentiellement transférée (kg/kg),

X' : Composition massique aval de l'espèce préférentiellement transférée (kg/kg).

Cette valeur est généralement exprimée à partir des teneurs massiques, mais le rapport des teneurs molaires est quelques fois utilisé. Cette notation est principalement intéressante pour dimensionner une installation car elle permet de calculer simplement X' à partir de la composition de la charge, à condition de disposer d'une fonction empirique reliant ces deux grandeurs.

Par analogie avec la sélectivité qui est utilisée en distillation ou en perméation gazeuse, une dernière expression peut aussi se rencontrer, il s'agit de la sélectivité (aussi appelé facteur de séparation) définie par la relation :

$$\alpha = \frac{X'}{1-X'} \cdot \frac{1-X}{X} \quad (\text{III.2})$$

α : sélectivité ou facteur de séparation (sans dimension).

Remarque: Les deux expressions α et β donnent des valeurs d'autant plus grandes que la Composition, X , du liquide d'origine est faible et l'effet est doublé pour l'expression de α qui est un rapport de rapports ; ce qui explique que l'usage de cette dernière tende à se faire plus rare, car la valeur de α est peu expressive et, de plus, s'écarte beaucoup du sens physique quelle peut avoir en perméation gazeuse.

$$\alpha = \frac{1-X}{1-\beta X} \cdot \beta \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\alpha}{1+(\alpha) \cdot X} \quad (\text{III.3})$$

Puisque le niveau d'entrée de chaque espèce dans la membrane définit les profils de concentration et par conséquent, influence les flux partiels de chaque espèce, il est évident que les **performances de la membrane** vont être fonction de la composition de la charge et de la température de fonctionnement. La caractérisation d'une membrane placée face à un mélange donné s'effectue donc en mesurant, en régime stabilisé, la composition et le flux global de pervaporat récupéré par unité de temps et de surface. Cette procédure est menée avec des mélanges liquides de différentes compositions connues. [39]

L'influence de la température se manifeste au niveau des processus de sorption et de diffusion et la variation des flux peut souvent être décrite par une loi de type Arrhénius, car les deux processus élémentaires obéissent généralement à une telle loi :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{III.4})$$

J : Densité de flux de matière ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$),

J_0 : Facteur préexponentiel ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$),

E_a : Energie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$),

R : Constante molaire des gaz ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : Température absolue (K).

Si les énergies d'activation sont équivalentes pour les deux espèces transférées, la sélectivité est indépendante de la température. Ce comportement est très souvent observé, ce qui simplifie le traitement des équations. Dans le cas contraire, il faut utiliser, à la place du flux global de pervaporat, les expressions donnant les flux partiels de chaque composant en fonction de la composition et de la température :

$$J_i = f(X_i, T)$$

Les énergies d'activation peuvent varier de quelques kcal/mole à 20 kcal/mole pour les systèmes les plus associés tels que les mélanges aqueux traités sur des membranes portant des groupes fortement polaires. Cette énergie d'activation peut donc être importante. En effet, une valeur de E_a égale à 15 kcal/mole correspond approximativement à un doublement des flux chaque fois que la température de fonctionnement s'élève de 10 °C. Une telle énergie d'activation incite évidemment à faire fonctionner le pervaporateur à la température la plus élevée possible qui soit compatible avec les propriétés de la membrane, la stabilité du mélange traité et l'optimisation économique entre les coûts de l'énergie et ceux de l'installation. Il est même habituel de faire fonctionner l'installation en légère surpression amont afin de dépasser les températures d'ébullition observées dans les conditions normales.

La surpression amont est pratiquement sans effet notable tant quelle reste voisine de quelques bars. Pour des contraintes supérieures à 10 bars, il peut y avoir intervention de deux effets antagonistes. Tout d'abord, il peut se produire une certaine compaction de la membrane qui aura pour effet de réduire le flux de transfert et, éventuellement, d'améliorer la sélectivité.

Ensuite, le deuxième effet est analogue au phénomène d'osmose inverse. Il tendra à favoriser le transfert du composé le plus soluble à travers la membrane lorsque la pression appliquée est supérieure à la variation de pression osmotique transmembranaire.

Comme cela a déjà été évoqué plus haut, la pression aval doit être maintenue en dessous de la pression de vapeur saturante du composé le moins volatil afin d'éviter d'altérer sérieusement les caractéristiques de la membrane. En effet, lorsque la pression aval augmente, les gradients d'activité diminuent et donc les flux de matière sont réduits dans les mêmes apports. De plus, la sélectivité de la membrane peut être modifiée dans des proportions encore plus importantes. L'augmentation de la pression de vapeur aval a en effet, pour conséquence d'augmenter, préférentiellement avec l'espèce la plus condensable, le niveau de sorption de la partie aval de la membrane et de plastifier cette dernière; c'est à dire de la rendre plus perméable à l'autre espèce qui conserve un gradient d'activité relativement plus favorable. Si l'espèce la plus condensable est aussi celle qui est préférentiellement transférée dans les conditions normales de fonctionnement, alors la sélectivité diminue. On doit donc être vigilant quant à la qualité de la pression appliquée à la face aval de la membrane; ce problème peut en particulier se poser lors de la mise en équilibre d'une membrane, initialement saturée par le mélange de solvants, qui peut alors présenter transitoirement un flux de pervaporat différent de celui de son niveau de régime ainsi qu'une sélectivité très réduite. [39]

III.2.3 Matériaux membranaires

Une bonne membrane est constituée par un matériau capable de donner lieu à un **flux de matière préférentiel** pour une espèce, généralement minoritaire, d'un mélange donné. Cet objectif ne peut être atteint que si ce soluté présente à la fois un bon pouvoir de solvation préférentielle et, éventuellement, une mobilité plus élevée que celle de l'espèce à maintenir dans le rétentat. En effet, plus le niveau d'entrée sera haut à la face aval de la membrane et plus le gradient de concentration sera favorable au passage de ce soluté. Les premières étapes de la recherche d'une membrane sélective consisteront donc souvent à sélectionner un polymère présentant de fortes interactions avec la molécule à transférer.

Cette démarche sera d'autant plus difficile que les deux constituants du mélange à séparer auront des propriétés physico-chimiques voisines. En revanche, s'il s'agit de séparer deux molécules de propriétés nettement différentes, par exemple un composé polaire et un autre qui ne l'est pas ou relativement peu, il existera de nombreux matériaux répondant au critère précédent. Une première approche pourra consister à comparer les paramètres de solubilité de différents polymères avec ceux des deux molécules à séparer. En l'absence de données

accessibles, des mesures de solvation préférentielle seront effectuées. Ces mesures consistent à analyser la composition des désorbats issus d'échantillons massifs de polymères, de diverses natures, maintenus au contact de mélanges liquides tests de compositions choisies. L'expérience montre que la solvation préférentielle indique presque toujours le sens dans lequel s'effectue la sélectivité de pervaporation.

Remarque : Les mélanges hydro-organiques, que l'on souhaite déshydrater, sont généralement éloignés de l'idéalité thermodynamique. En conséquence, les phénomènes précédents sont amplifiés et les séparations y sont généralement plus faciles à cause des propriétés particulières de l'eau. En effet, si la déshydratation d'un solvant à l'aide d'une membrane hydrophile s'effectue bien, ceci est dû au fait que l'eau, qui est une petite molécule, diffuse avec une vitesse qui est pratiquement deux ordres de grandeur plus rapide que celles des solvants organiques.

Cette observation s'explique en admettant que la membrane contribue à individualiser les molécules d'eau qui sont naturellement très associées en phase liquide. A l'inverse, la très grande solvation préférentielle des molécules organiques dans les membranes hydrophobes (cas des films en poly diméthyl siloxane ou PDMS) rend bien compte de la grande sélectivité de ces membranes pour le transfert des composés organiques

a) Membranes industrielles : elles doivent assurer un flux de pervaporat le plus élevé possible. Cela s'obtient en réduisant la couche active à l'épaisseur la plus faible compatible avec l'absence de défauts. En conséquence, les films industriels sont composites et sont souvent composés d'une superposition de couches aux fonctions complémentaires. La base peut être formée par un matériau inerte, de type textile tissé ou non tissé, qui assure la résistance physique du film et en particulier sa stabilité dimensionnelle. Cette première couche est trop grossière pour permettre un dépôt efficace de la couche active avec une épaisseur minimale.

Elle est donc souvent recouverte par une première membrane de type ultrafiltration dont les pores sont assez fins en surface pour éviter que le collodion ne puisse y pénétrer de façon trop importante lors de sa mise en place. Le matériau constituant cette sous couche est aussi choisi de telle sorte que ses propriétés ne soient pas antagonistes avec celles de la couche active (par exemple, on choisira un polymère hydrophile si on souhaite utiliser la membrane pour extraire de l'eau. Puis finalement la couche active superficielle, ne représentant qu'une fraction de micron (à la limite quelques microns), est fixée sur cette couche intermédiaire. [39]

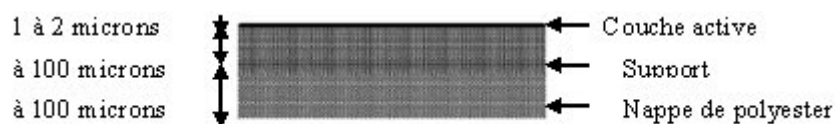


Figure III.4 : Schéma de la structure d'une membrane industrielle de pervaporation (membrane hydrophile GFT-1000) [39]

III.2.4 Modélisation du procédé de pervaporation en continu

Il existe plusieurs modèles théoriques pour rendre compte des performances des membranes de pervaporation. Citons l'approche réalisée avec le modèle thermodynamique de diffusion, l'approche phénoménologique ou encore le modèle de Stephan-Maxwell. Cependant, à ce jour aucun de ces formalismes n'est pleinement satisfaisant, car non universels et surtout ils gardent un pouvoir prédictif très limité. Ces modèles ont surtout un intérêt d'ordre fondamental lorsque l'on cherche à rendre compte des phénomènes de transfert

en essayant de faire la part de chacun des processus de base en les quantifiant dans un cadre rationnel (sorption et diffusion) ou à essayer d'expliquer le sens de variation des caractéristiques avec les paramètres de fonctionnement (domaine de la recherche).

Pour dimensionner une installation de pervaporation, il sera donc toujours préférable de disposer d'une description expérimentale des performances de la membrane mesurées dans les conditions d'utilisation. Ces caractéristiques seront exprimées sous formes de lois mathématiques, généralement complètement empiriques, rendant compte au mieux des réalités en fonction de la composition de la charge et de la valeur de la température au voisinage de la membrane. [39]

La charge liquide entre à une extrémité de l'installation avec une composition massique X_0 et en ressort à l'autre extrémité avec une composition massique résiduelle X_t ($X_t < X_0$ car cette grandeur se réfère toujours au composé le plus perméable). Le chemin parcouru par la charge peut être assimilé à un tunnel de longueur finie dont les parois sont limitées par la membrane représentant un périmètre π (de section circulaire pour un module constitué de fibres creuses ou rectangulaire pour un module équipé de membranes planes). Au fur et à mesure de la progression du liquide dans le module, il se produit simultanément un appauvrissement en composé le plus perméable et un abaissement de température dû à la vaporisation du perméat. C'est à dire que le module va être le siège de deux gradients décroissants lorsque l'on se déplace de l'entrée vers la sortie (gradients longitudinaux de concentration et de température).

III.2.4.1 Hypothèses du problème

Pour simplifier le calcul, on admettra :

1. Le module à une section circulaire.
2. les gradients transversaux de concentration et de température sont négligeables.
3. le transfert de p dans la membrane se fait sur une seule direction r .
4. la diminution de la température dans la zone de polarisation est négligeable.
5. la variation des propriétés de la membrane par rapport à la température, est faible.
6. Ecoulement unidirectionnel, stationnaire. $J_{pr} = N_p = cte$.
7. Mélange dilué $T_{pr} = 0$ (pas de transport)

A l'aide des deux expressions décrivant le flux et la sélectivité en fonction de X et de T dans le domaine d'utilisation, si on connaît la composition et la température locales, nous pouvons établir les bilans de matière et de chaleur sur une tranche transversale d'épaisseur dz située à une position z dans le module. Cette petite tranche est aussi caractérisée par un débit massique local de rétentat Q . Désignons par Q_0 et Q_t les débits correspondant à l'entrée et à la sortie du module. Trois bilans sont réalisés. Un bilan global de matière, un bilan partiel sur le composant le plus perméable (désigné par $P = \text{eau}$) ainsi qu'un bilan thermique.

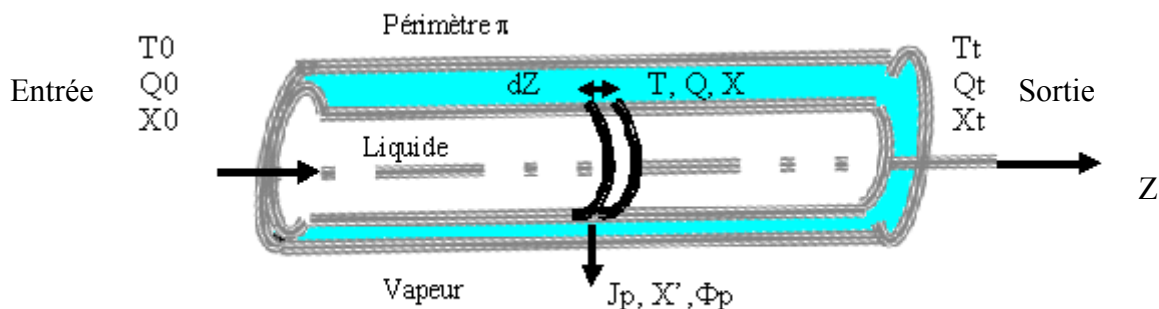


Figure III.5 : Modélisation du procédé de pervaporation en continu.

III.2.4.2 Bilans matière et thermique

a) Bilan matière global

Dans l'élément volumique considéré, la diminution du débit massique dans la charge correspond au débit de pervaporat à travers l'élément de surface, soit

$$dQ = -J_p(X, T) \cdot \pi \cdot dz \quad (\text{III.5})$$

b) Bilan matière sur le composé P

La variation de la quantité massique de P dans la charge est égale au produit du débit massique total de pervaporat à travers l'élément de surface par sa Composition en composant P (X'), soit:

$$d(QX) = -J_p(X, T) \cdot \pi \cdot dz \cdot X' \quad (\text{III.6})$$

Ce qui donne, avec la relation (III.1) :

$$d(QX) = -J_p(X, T) \cdot \beta(X, T) \cdot \pi \cdot X \cdot dz \quad (\text{III.7})$$

D'autre part :

$$d(QX) = X \cdot d(Q) + Q \cdot d(X)$$

$$Q \cdot d(X) = d(QX) - X \cdot d(Q) \quad (\text{III.8})$$

D'après (III.5) (III.7) (III.8) on obtient :

$$Q \cdot d(X) = -J_p(X, T) \cdot \beta(X, T) \cdot \pi \cdot X \cdot dz - X \cdot (-J_p(X, T) \cdot \pi \cdot dz)$$

$$d(X) = J_p(X, T) \cdot (1 - \beta(X, T)) \cdot \pi \cdot \frac{X}{Q} \cdot dz \quad (\text{III.9})$$

Avec :

X : Composition massique locale du rétentat (kg/kg),

X₀ : Composition massique initiale de la charge (kg/kg),

X_t : Composition massique finale de la charge (rétentat) (kg/kg),

Q : Débit massique local de rétentat (kg · h⁻¹),

Q₀ : Débit massique initial de la charge (kg · h⁻¹),

Q_t : Débit massique final de rétentat (kg · h⁻¹),

P : Élément à éliminer (eau),

z : Abscisse de la tranche d'épaisseur dz (m),

L : Longueur totale du parcours (m),

S : Surface utile totale de membrane (m²),

π : Périmètre de la membrane (m).

c) Bilan thermique

Si Cp(X) et Lp(X') sont respectivement la capacité calorifique du rétentat et la chaleur latente de vaporisation du pervaporat aux compositions correspondantes, la chaleur consommée par la vaporisation du pervaporat est directement perdue par la charge liquide dont la température diminue de dT; ce qui s'écrit :

$$Q \cdot C_p(X) \cdot dT = J_p(X, T) \cdot L_p(X') \cdot \pi \cdot dz \quad (\text{III.10})$$

La consommation de la chaleur dans le processus de pervaporation peut être fournie par des chauffages électriques directement liés aux membranes, comme les travaux effectués par Wnuk et Chmiel [40] et B~Sddeker et autres [41]. Mais dans la plupart des cas, la

chaleur consommée est normalement prise de l'alimentation liquide qui provoque la diminution de la température de la charge. Dans l'analogie au transfert de masse un modèle de résistance pour le transfert thermique peut être construit.

L'étape déterminante pour ce procédé est le transfert thermique dans la membrane (la plus lente).

Le transfert thermique à l'intérieur de la membrane, par conduction, peut être exprimé par une simple relation :

$$\Phi = h_m (T - T_p) \quad (\text{III.11})$$

Avec :

Φ : Flux thermique (w/m^2).

T : Température du liquide (K).

T_p : Température de la paroi externe de la membrane (K).

$C_p(X)$: Capacité thermique massique du rétentat ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

$L_p(X')$: Enthalpie de vaporisation du pervaporat ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$),

T_0 : Température de la charge à l'entrée d'un module (K),

h_m : Le coefficient de transfert de chaleur dans la membrane ($\text{w/m}^2 \cdot \text{K}$). Comme il a été indiqué par Rautenbach et Albrecht [42]. Le transfert thermique par la membrane se produit par la conduction simple, le coefficient de transfert thermique pour la membrane peut être calculé par :

$$h_m = \lambda_m / e \quad (\text{III.12})$$

e : Epaisseur de la membrane (m).

λ_m : conductivité thermique de la membrane ($\text{w/m} \cdot \text{K}$)

En plus du transfert par conduction, il y a également un transfert de chaleur de convection dû au flux de masse dans la membrane. Ce transfert de chaleur de convection, naturellement, augmentera la capacité de transfert thermique

Le coefficient de transfert thermique devrait, également être corrigé pour la convection selon l'équation suivante :

$$h_m^* = \frac{J_p \cdot L_p}{\left(1 - e^{\frac{(-J_p \cdot L_p)}{h_m}}\right)} \quad (\text{III.13})$$

h_m^* : Le coefficient corrigé de transfert de chaleur dans la membrane ($\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$). [43]

D'après les équations (III.11) et (III.13) on trouve :

$$\Phi = \frac{J_p \cdot L_p}{\left(1 - e^{\frac{(-J_p \cdot L_p)}{h_m}}\right)} \cdot (T - T_p) \quad (\text{III.14})$$

Finalement nous avons un système de quatre équations :

$$\begin{cases} dQ = -J_p(X, T) \cdot \pi \cdot dz \\ Q \cdot d(X) = J_p(X, T) \cdot (1 - \beta(X, T)) \cdot \pi \cdot X \cdot dz \\ Q \cdot C_p(X) \cdot dT = -J_p(X, T) \cdot L_p(X') \cdot \pi \cdot dz \\ \Phi = \frac{J_p \cdot L_p}{\left(1 - e^{\frac{(-J_p \cdot L_p)}{h_m}}\right)} \cdot (T - T_p) \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

III.2.4.3 Expression du flux de matière J_p

Sachant que l'épaisseur (e) de membrane ne dépasse pas quelques millimètres (très faibles) on peut donc, assimiler les coordonnées cylindriques aux coordonnées cartésiennes $e \ll r$: on néglige la courbure de la géométrie

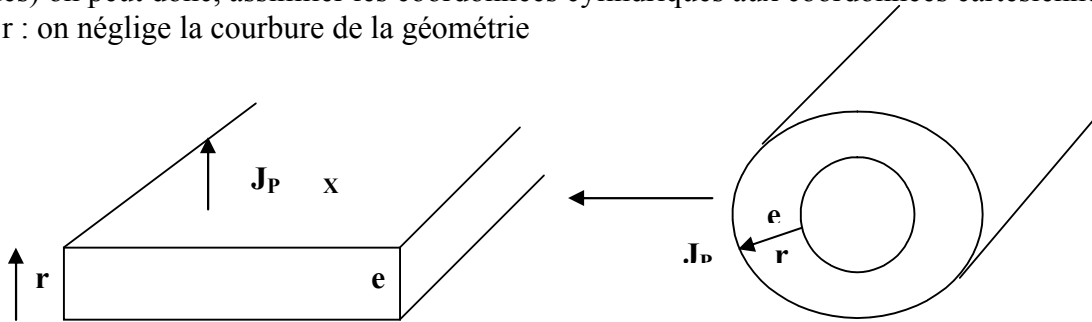


Figure III. 6 : Simplification de la géométrie du problème.

Le flux est donné par la loi de Fick :

$$\Rightarrow J_p + T_p = -D_p \cdot \frac{\partial C_p}{\partial r} + 0 = N_p \quad \text{avec } T_p = 0 \quad \text{pas de transport} \quad (\text{III.16})$$

D_p : Coefficient de diffusion de p dans la membrane ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

r : Direction de transfert de la membrane (m).

C_p : Concentration de produit p à travers la membrane.

J_p : Densité de flux molaire ($\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Nous chercherons la relation qui lie la concentration massique de p à sa Composition massique X .

$$X = \frac{m_p}{m_{\text{rét}}} = \frac{\frac{m_p}{v}}{\frac{m_{\text{rét}}}{v}} \quad (\text{III.17})$$

$$\Rightarrow X = \frac{C_p}{\rho_{\text{rét}}} \quad (\text{III.18})$$

Avec :

m_p : Masse de constituant p (kg).

$m_{\text{rét}}$: Masse de rétentat (kg).

v : Volume de mélange (m^3).

ρ : Masse volumique de rétentat ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

L'équation (III.16) devient :

$$J_p = -D_p \cdot \rho_{\text{rét}} \cdot \frac{\partial X}{\partial r} \quad (\text{III.19})$$

$$\Rightarrow J_p \int_0^e dr = -D_p \cdot \rho_{\text{rét}} \int_X^{X'} dX$$

$$J_p \cdot e = D_p \cdot \rho_{\text{rét}} (X' - X) \quad \Rightarrow J_p = \frac{D_p \cdot \rho_{\text{rét}}}{e} (X' - X) \quad (\text{III.20})$$

On injectant l'équation (III.1) dans (III.20) on trouve :

$$\Rightarrow J_p = \frac{D_p \cdot \rho_{\text{rét}}}{e} \cdot X(\beta - 1) \quad (\text{III.21})$$

Où : $\frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e}$ représente la perméabilité (kg/h. m²) [44], [45], [46].

On remplace (III.21) dans le système (III.15) :

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = - \frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1) \cdot \pi \cdot X \cdot dz \\ d(X) = - \frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1)^2 \cdot \pi \cdot \frac{X^2}{Q} \cdot dz \\ dT = - \frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1) \cdot \frac{L_p(X')}{C_p(X)} \cdot \pi \cdot \frac{X}{Q} \cdot dz \\ \Phi = \frac{\frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot X (\beta - 1) \cdot L_p}{\left(1 - e^{-\frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot X (\beta - 1) \cdot L_p} \cdot \frac{1}{h_m}\right)} \cdot (T - T_p) \end{array} \right. \quad (III.22)$$

L'ensemble des 3 premières équations précédentes constitue un système d'équations différentielles qui, est peut être résolu par voie numérique (**méthode de Runge-Kutta**). Le calcul est initialisé avec les valeurs de X₀, Q₀ et T₀. Un incrément de longueur ΔZ (0,01m) et un périmètre π(0,0314 m) sont fixés, puis le calcul est réalisé en fonction de l'avancement z dans le module. Pour toute valeur de cette variable, on dispose des valeurs locales Q, X et T. La résolution peut être conduite en fixant soit la longueur d'un module soit les limites T₀ et T_t du domaine de température dans lequel on souhaite se placer.

III.2.4.4 Résolution du système différentiel par la méthode de Range-Kutta

Les équations différentielles qui forment le système (III. 22) peuvent être résolues par une méthode numérique, celle de **Range-Kutta** :

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = - \frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1) \cdot \pi \cdot X \cdot dz = g(X) \cdot dz \\ dX = - \frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1)^2 \cdot \pi \cdot \frac{X^2}{Q} \cdot dz = f(X, Q) \cdot dz \\ dT = - \frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1) \cdot \frac{L_p(X')}{C_p(X)} \cdot \pi \cdot \frac{X}{Q} \cdot dz = h(X, Q) \cdot dz \end{array} \right. \quad (III.23)$$

Pour le procédé de quatrième ordre :

En commençant par les conditions initiales X₀, Q₀, T₀, Z₀, les prochaines valeurs X₁, Q₁, T₁, sont calculées à l'aide des équations l'intermédiaire ci-dessous (III.25). z représente la longueur de la conduite.

Finalement nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = A \cdot X \cdot dz \\ dX = B \cdot \frac{X^2}{Q} \cdot dz \\ dT = C \cdot \frac{X}{Q} \cdot dz \end{array} \right. \quad (III.24)$$

-A, B, C, sont des constantes.

$$\begin{aligned} X_1 &= X_0 + ((Z/6) \cdot (K_0 + (2 \cdot K_1) + (2 \cdot K_2) + K_3)) \\ Q_1 &= Q_0 + ((Z/6) \cdot (L_0 + (2 \cdot L_1) + (2 \cdot L_2) + L_3)) \\ T_1 &= T_0 + ((Z/6) \cdot (V_0 + (2 \cdot V_1) + (2 \cdot V_2) + V_3)) \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

Avec :

-K(i), L(i), V(i) sont des coefficients intermédiaires de Runge-Kutta. (Voir l'annexe I)

Pour continuer le calcul, remplacer X_0, Q_0, T_0, Z_0 , dans les formules ci-dessus, par $Z_1 = Z_0 + \Delta Z, X_1, Q_1, T_1$ juste calculées précédemment, le travail est poursuivi jusqu'à ce que la précision entre deux valeurs successives soit atteinte.

III.2.4.5 Algorithme du programme pour un seul module de pervaporation

* On lui introduit les différentes valeurs des paramètres, périmètre de la conduite (π), $L_p, \beta, e, \Delta Z, T_L$ (température limite pour la quelle il est nécessaire de réchauffer la charge).

* On lui introduit Q_0, T_0, X_0 à $Z(i) = 0$.

* Calculer le débit Q , composition massique X et la température T par les équations (III.25). on compare T avec T_L .

* Si T est inférieur T_L nous afficherons X_t (la composition finale), T_t, Q_t, S . (S : surface d'échange de la membrane = $Z \cdot \pi$).

* Si non, on avance avec ΔZ dans la conduite et nous allons reprendre tous les calculs.

* Le calcul se poursuit jusqu'à ce que $T < T_L$ ($T - T_L = 1^\circ\text{C}$)

* En fin du programme, toutes les autres grandeurs caractérisant le procédé se déduisent alors par les relations suivantes :

- la capacité de production se déduit du débit massique final de rétentat Q_t :

$$J_t = \frac{Q_t}{S} \quad (\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}). \quad (\text{III.26})$$

- capacité de traitement (entrée) :

$$J_0 = \frac{Q_0}{S} \quad (\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}). \quad (\text{III.27})$$

- le bilan donne le flux moyen de pervaporat :

$$J_p = J_0 - J_t \quad (\text{Kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}). \quad (\text{III.28})$$

- le bilan sur A donne la composition moyenne du pervaporat : [47]:

$$X' = \frac{J_0 \cdot X_0 - J_t \cdot X_t}{J_p} \quad (-) \quad (\text{III.29})$$

III.2.4.6 Organigramme de calcul d'un seul module de pervaporation

La figure III.7 représente l'organigramme de la procédure de calcul de température, du débit et le rapport massique de rétentat en fin de traitement, ainsi que les différents paramètres.

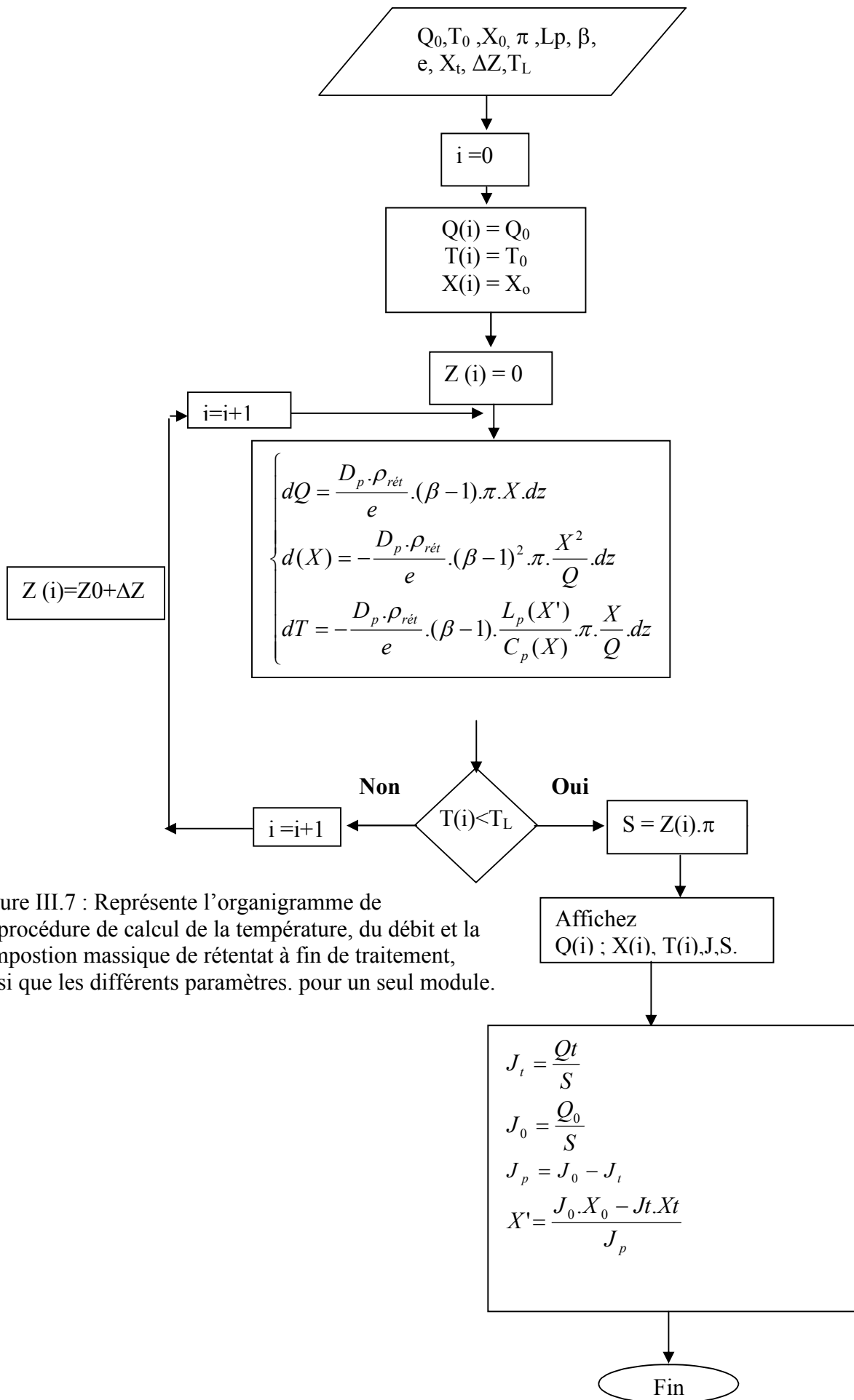


Figure III.7 : Représente l’organigramme de la procédure de calcul de la température, du débit et la composition massique de rétentat à fin de traitement, ainsi que les différents paramètres. pour un seul module.

III.2.4.7 Algorithme du programme pour plusieurs modules en série

- * On lui introduit les différentes valeurs des paramètres, périmètre de la conduite (π), L_p , β , e , X_t (0,01), ΔZ (0,01m), T_L (température limite pour la quelle il est nécessaire de réchauffer la charge).
- * On lui introduit Q_0, T_0, X_0 à $Z(i) = 0$.
- * Calculer le débit Q , la composition massique X et la température T par les équations (III.25).
- * Comparer X calculé avec X_t imposé.
- * Si X est inférieur X_t on calcule la surface de la membrane, $S = L(J) \cdot \pi$ (L le parcours total de la charge).
- * Si non, on compare T avec T_L .
- * Si T est inférieur T_L on affecte $T(i)$ la valeur initiale T_0 , $X(i) = X_0$ et $Q(i) = Q_0$ qui correspond à la nouvelle installation placée en série avec la première (voir la figure III. 8).
- * Si non, on avance avec ΔZ dans la conduite et nous allons reprendre tous les calculs.
- * Le calcul se poursuit jusqu'à ce que X est inférieur à X_t (0,001 près).
- * nous afficherons X_t, T_t, Q_t, n (Le nombre n de modules mis en œuvre) et S .

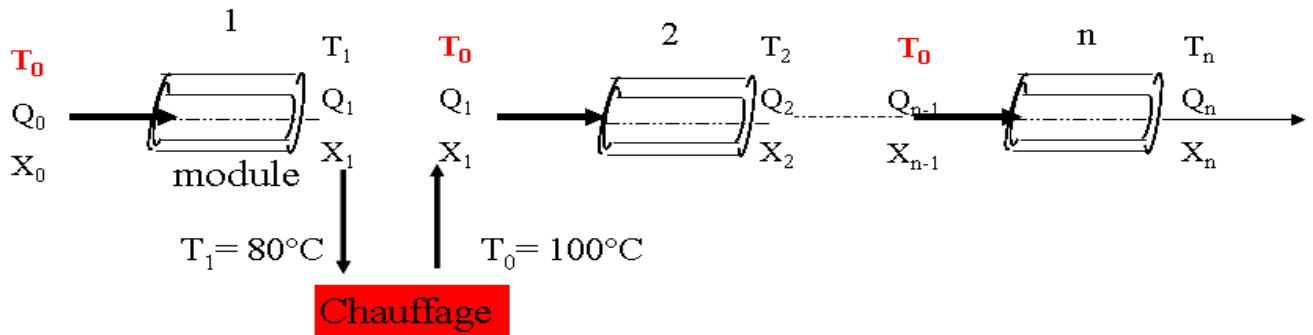
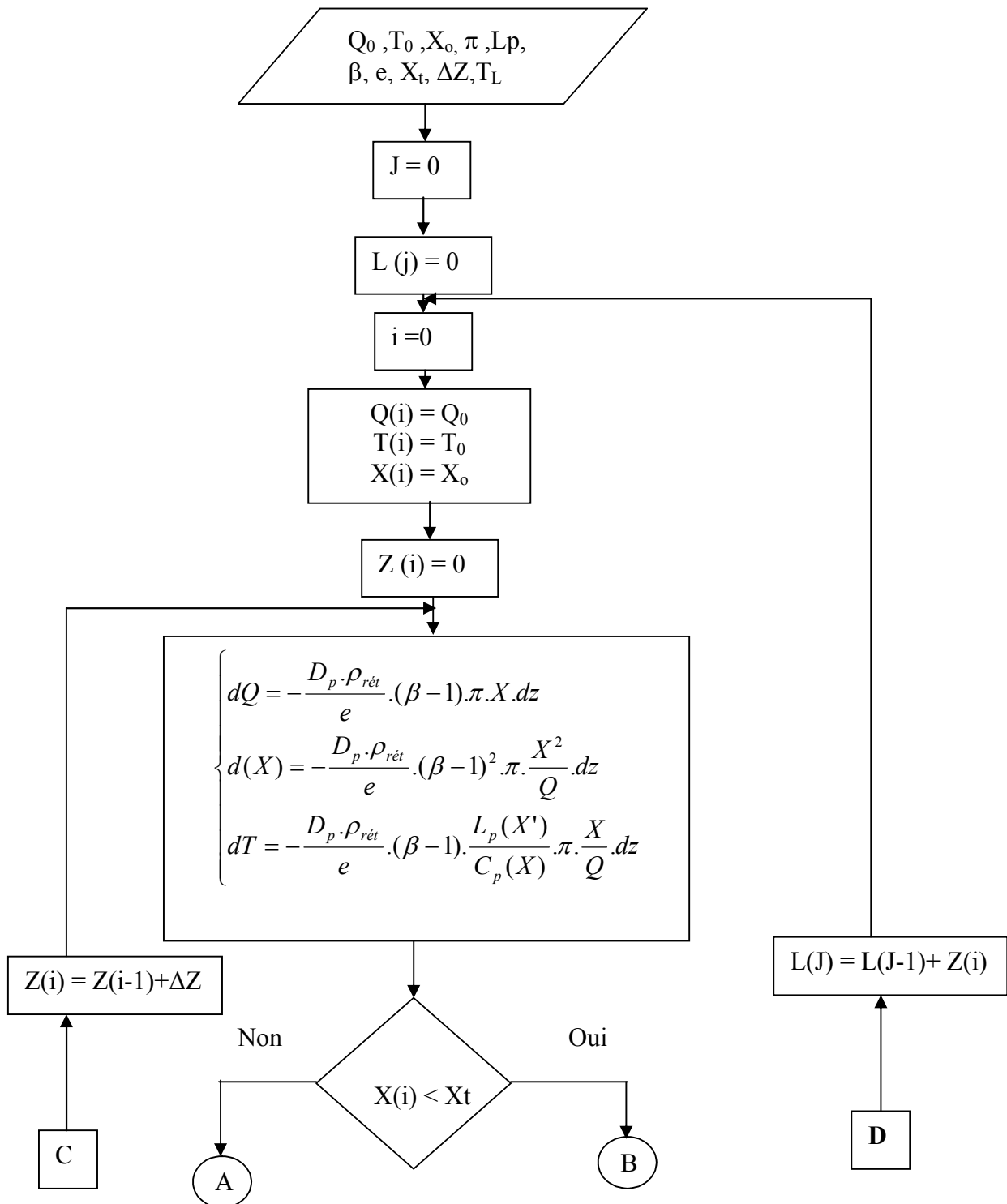


Figure III.8 : Plusieurs modules de pervaporation en série.

III.2.4.8 Organigramme de calcul pour plusieurs modules en série.



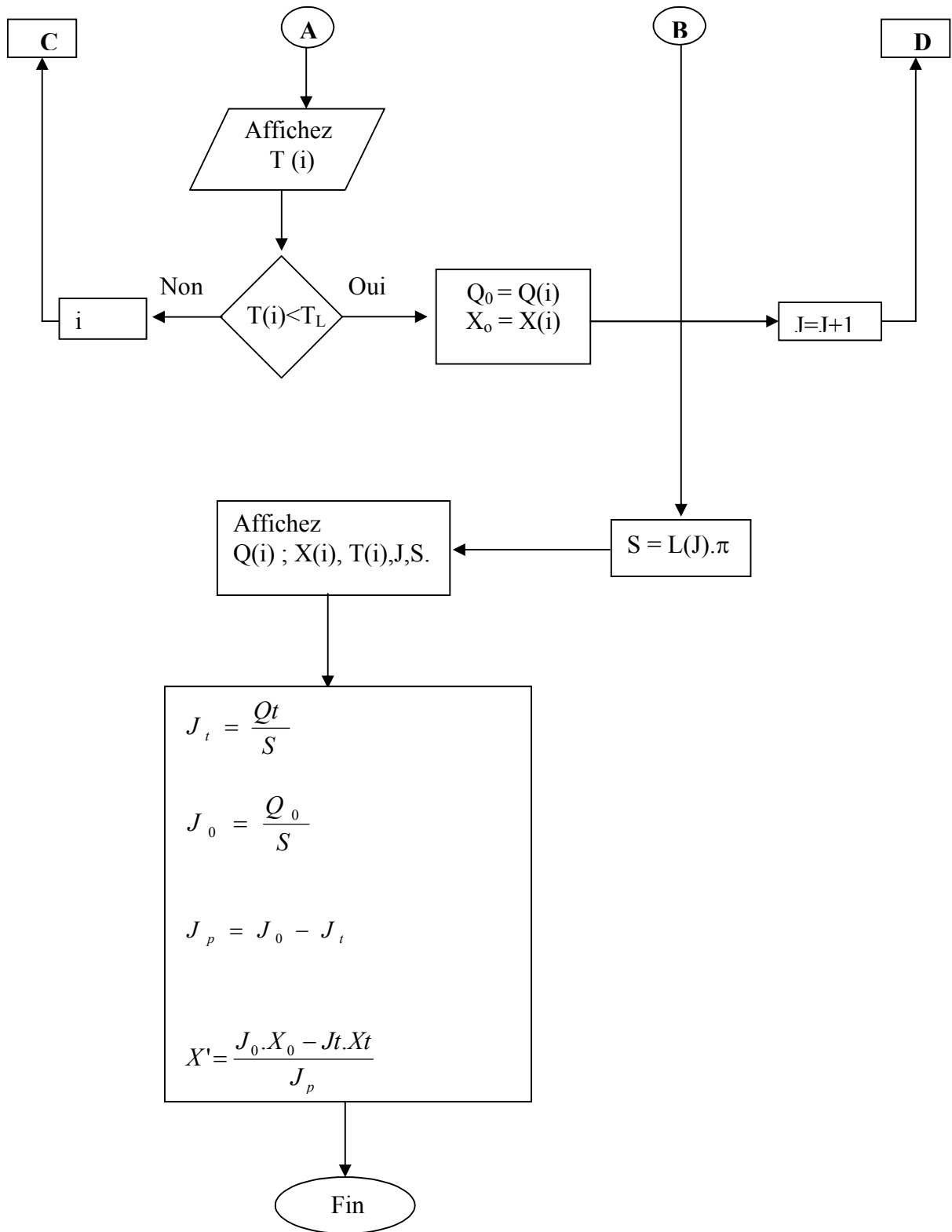


Figure III.9 : Représente l'organigramme de la procédure de calcul de la température, du débit et le rapport massique du rétentat à la fin de traitement. Ainsi que les différents paramètres, pour des modules en série.

Chapitre IV

Chapitre IV Résultats et discussion

IV. 1 Cas d'un seul module de pervaporation

On considère dans cette partie, le cas où il y a un seul module de pervaporation pour traiter la totalité de la charge.

IV. 1.1 Simulation de la pervaporation

Nous allons utiliser le modèle que nous avons déjà établi dans le chapitre précédent ainsi que les paramètres de simulation concernant l'utilisation de la pervaporation comme technique de séparation de l'eau par l'utilisation d'une membrane hydrophile.

IV. 1.1.1 Effet du débit initial de la charge

Pour pouvoir connaître l'influence du débit initial de la charge (Q_0) sur les différents profils, composition de l'eau, température, débit de la charge et la surface d'échange de la membrane, nous avons pris plusieurs valeurs de Q_0 .

a) Influence sur le profil de la composition massique de l'eau.

Le profil de la composition de l'eau pour différents débits initiaux de la charge (Q_0) est donné dans la figure IV.1.

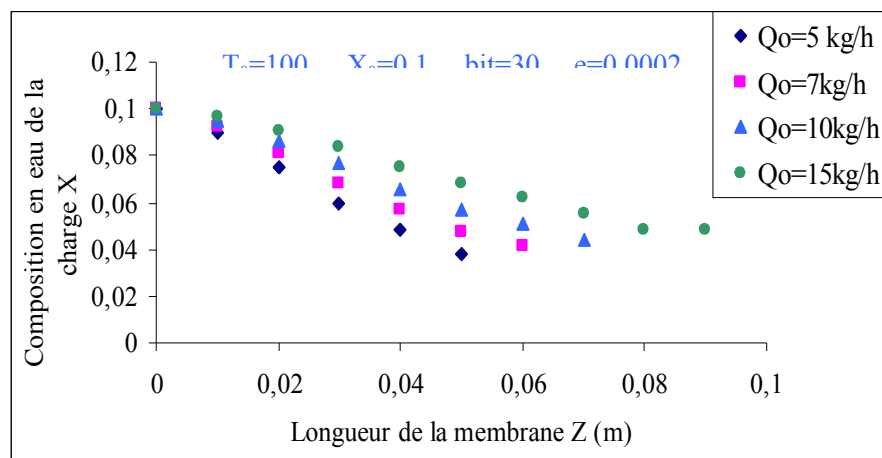


Figure IV. 1 : Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour différents débits initiaux de la charge (Q_0).

La figure montre une courbe décroissante, qui peut être expliquée par l'élimination progressive de l'eau dans la conduite, tandis que l'augmentation du débit entraîne une élévation de la longueur de la membrane et une diminution de l'efficacité du traitement. Cela signifie que pour traiter un grand débit il faut une grande surface de membrane et qu'il existe une surface optimale à déterminer.

b) Influence sur le profil de la température de la charge.

Pour une température de la charge donnée à la sortie de traitement, le profil de température dans la conduite du traitement est toujours décroissant, qui correspond à l'absorption d'une quantité de chaleur de la charge par l'eau pour lui permettre de s'évaporer et par conséquent une diminution de la température le long de la conduite, mais cette diminution serait plus faible si on augmentait le débit, mais avec une longueur plus importante de la conduite.

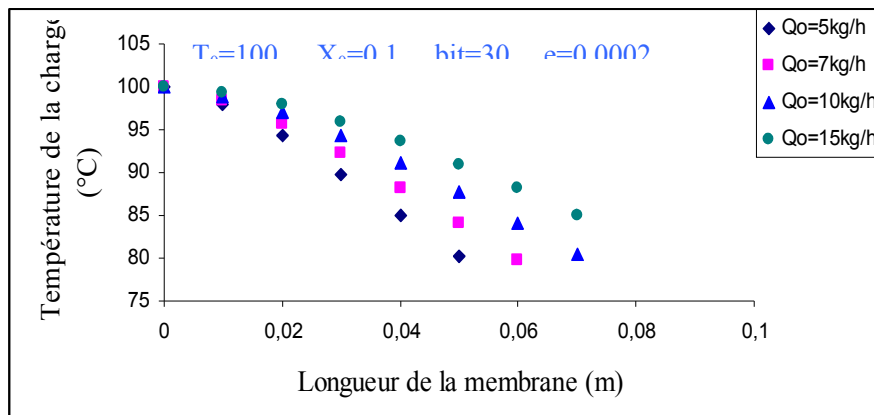


Figure IV. 2 : Température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différents débits initiaux de la charge (Q_0).

c) Influence sur le profil du débit de la charge.

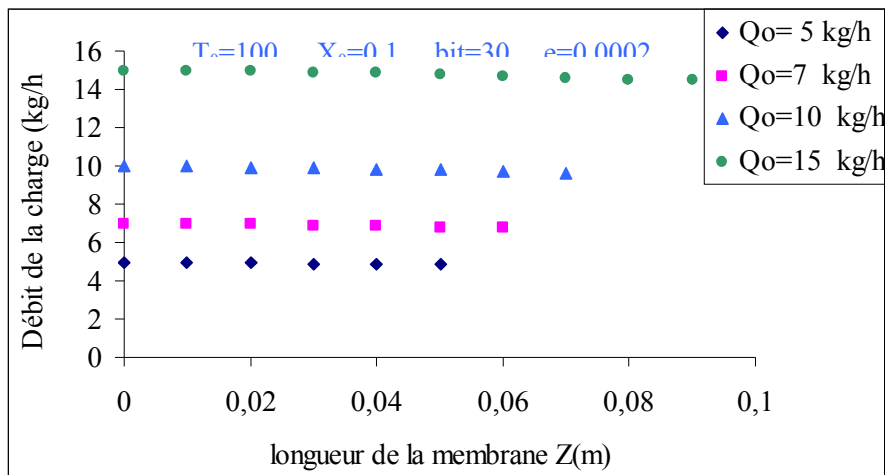


Figure IV. 3 : Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différents débits initiaux de la charge (Q_0).

D'après la figure IV.3, on remarque qu'il y a une faible diminution du débit si en allant en aval de la conduite à cause de la faible quantité d'eau qui existe dans la charge et qui serait à éliminer. Ce profil est conservé quelque soit l'augmentation du débit à l'entrée, mais au risque d'augmenter la longueur de la conduite.

d) Influence sur la surface d'échange de la membrane.

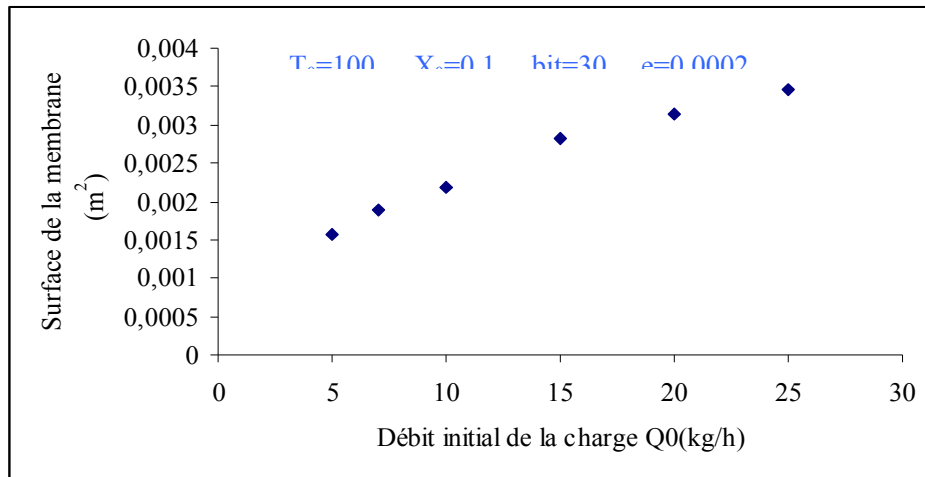


Figure IV. 4 : Représentation de la variation de la surface d'échange de la membrane en fonction du débit initial de la charge.

La figure IV. 4 montre l'influence du débit sur la surface d'échange de la membrane. On observe que l'augmentation du débit entraîne une augmentation de la surface d'échange de la membrane, car nous avons montré précédemment que l'augmentation du débit donne une augmentation de la longueur et par conséquent, de la surface.

IV. 1.1.2 Effet de la composition massique initiale de la charge en eau.

La variation de la composition initiale en eau dans la charge permet de visualiser l'influence de cette dernière sur les différents profils cités précédemment (Q , X , T) ainsi que sur la surface de la membrane.

a) Influence sur le profil de la composition massique de l'eau.

Le profil de la composition de l'eau pour différentes compositions initiales de la charge (X_0) est illustré sur la figure IV. 5.

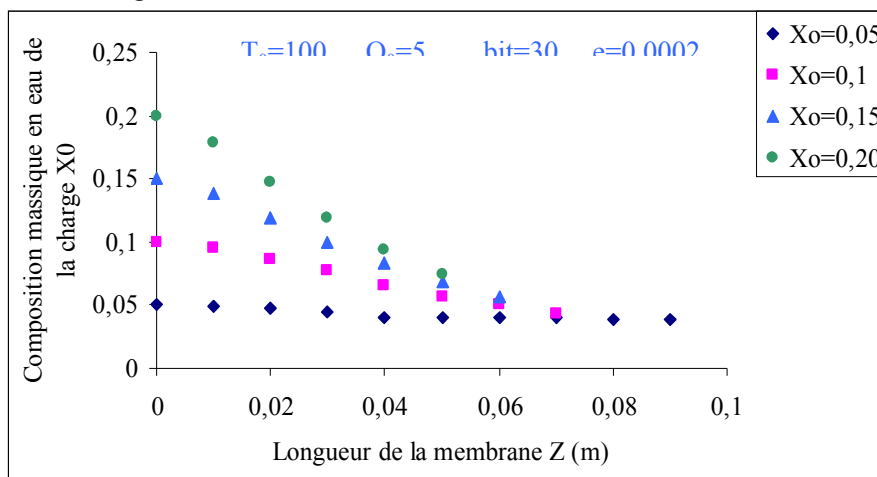


Figure IV. 5 : Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes compositions initiales de l'eau X_0 .

Ce profil indique qu'il y a une diminution de la composition massique si on avance au fur et à mesure dans la conduite. Cette diminution peut être provoquée par la vaporisation de l'eau. Mais si on veut augmenter encore cette diminution et économiser la surface d'échange, il suffit d'augmenter la composition initiale de l'eau dans la charge.

b) Influence sur le profil de la température de la charge.

La figure IV. 6 montre l'évolution de la température en fonction de la longueur de la membrane, pour plusieurs valeurs de la composition de l'eau initiale.

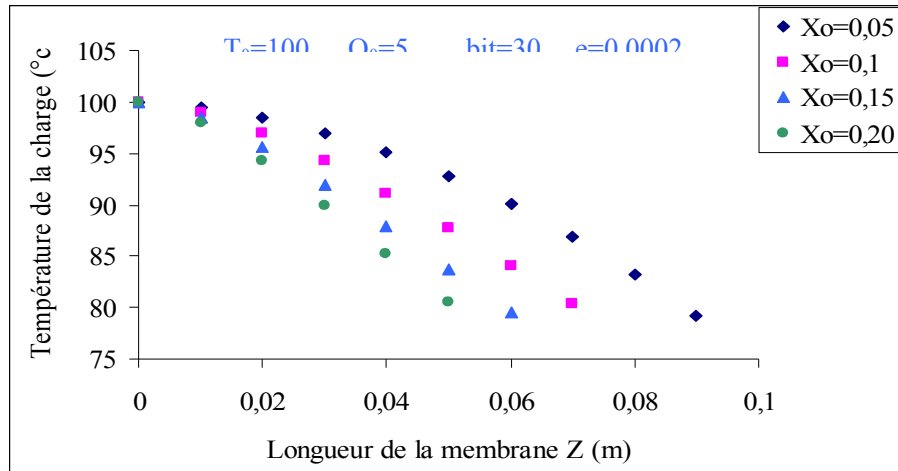


Figure IV. 6 : Tracé de la température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes compositions initiales de l'eau X_0 .

Les courbes sont décroissantes mais cette décroissance est plus forte lorsqu'on augmente la composition de l'eau. Cela peut être expliqué par le fait que l'existence d'une grande quantité d'eau exige une grande quantité de chaleur prise à partir de la charge. Ce qui provoque une forte diminution de la température mais avec une faible longueur de la conduite.

c) Influence sur le profil du débit de la charge.

L'influence du débit initial de la charge sur le profil du débit est donnée dans la figure IV. 7.

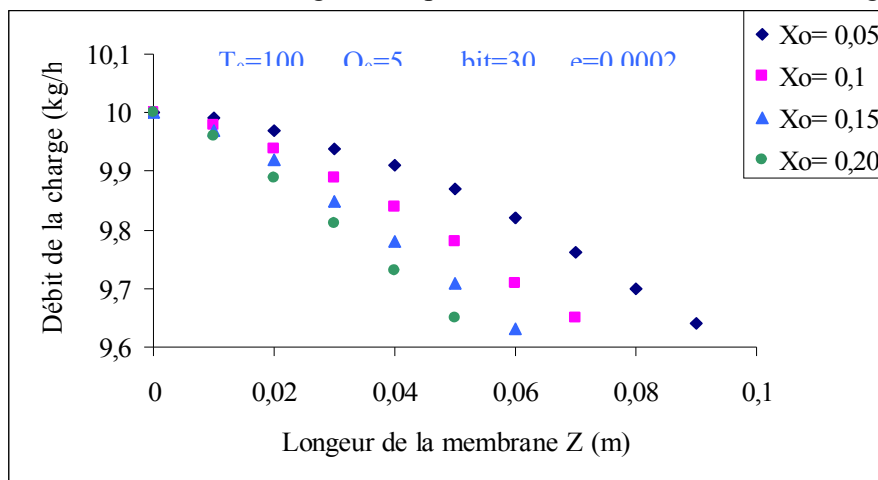


Figure IV. 7 : Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes compositions initiales de l'eau X_0 .

Nous observons une diminution (vaporisation de l'eau) du débit quelque soit la composition de la charge (en eau). Mais cette diminution devient plus importante si on augmente la quantité de l'eau initialement dans la charge, qui est influencée par la grande vaporisation de l'eau.

d) Influence sur la surface d'échange de la membrane.

D'après la figure IV. 8, on remarque que l'augmentation de la composition initiale de l'eau, X_0 , dans la charge entraîne une diminution de la surface d'échange, et ce, jusqu'à une composition $X_0=0,20$ qui correspond à une valeur optimale de la surface de la membrane ($0,0015 \text{ m}^2$), qui est nécessaire et suffisante pour traiter des charges qui ont des compositions plus importantes que 0,2.

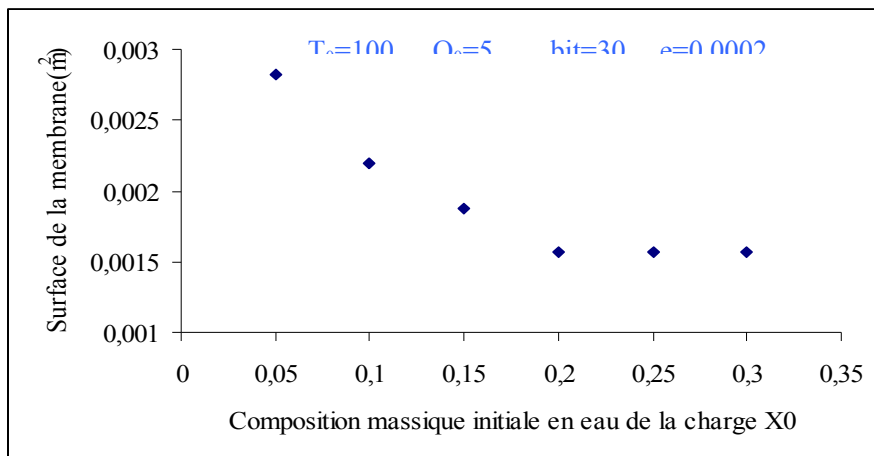


Figure IV. 8 : Représentation de la variation de la surface d'échange de la membrane en fonction de la composition de l'eau initiale de la charge.

IV. 1.1.3 Effet de l'épaisseur de la membrane.

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de la membrane 'e' sur les différents paramètres de fonctionnement de la pervaporation il suffit de faire varier (e).

a) Influence sur le profil de la composition de l'eau.

La figure IV.9 montre le profil de la composition de l'eau pour différentes valeurs de l'épaisseur de membrane :

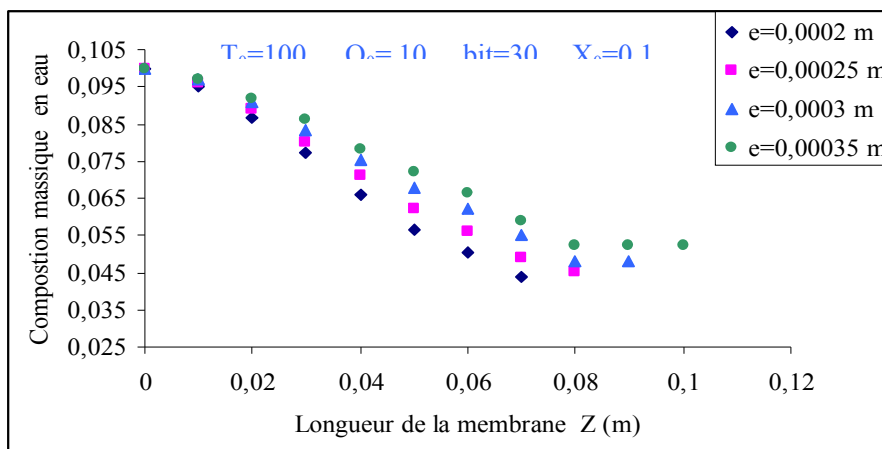


Figure IV. 9 : Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes épaisseurs de membrane.

On remarque que pour les faibles épaisseurs, il y a une forte diminution de la quantité d'eau, car le flux d'absorption de l'eau par la membrane est inversement proportionnel à son épaisseur. Mais, si on continue à augmenter (e), on risque de diminuer le flux d'absorption et d'augmenter la longueur de la membrane sans traitement.

b) Influence sur le profil de la température de la charge

La figure IV. 10 montre que l'augmentation de l'épaisseur de la membrane conduit à une augmentation de sa longueur et une faible diminution de la température. On peut expliquer cette dernière observation par le fait que l'augmentation de (e) considérée comme un obstacle par rapport au passage de l'eau à travers le membrane c. à. d. une faible diminution de l'absorption de la chaleur et par conséquent, une faible diminution de la température de la charge. Tandis que l'augmentation de la longueur signifie le retard de traitement.

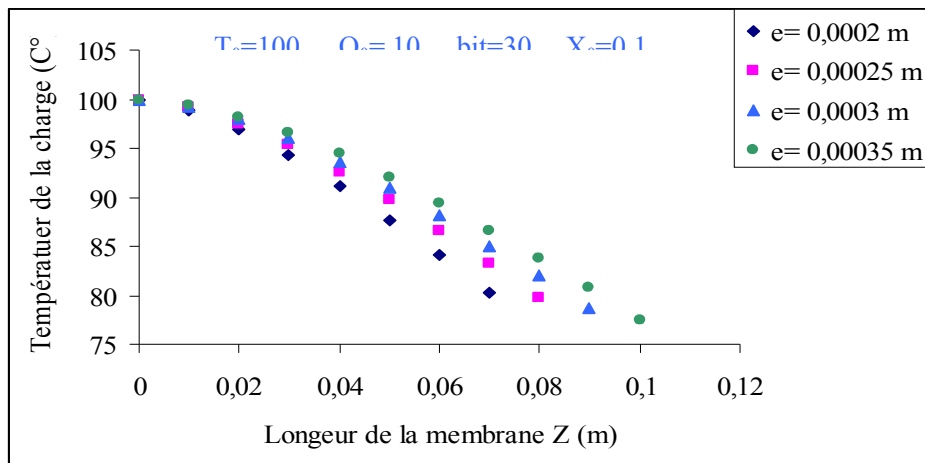


Figure IV. 10 : Tracé de la température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes épaisseurs de la membrane.

c) Influence sur le profil du débit de la charge.

On remarque, à partir de cette figure, que la diminution du flux de transfert de l'eau dans la membrane, peut être une explication à la faible diminution du débit lorsque on augmente l'épaisseur.

Par contre l'augmentation de la longueur de la membrane est provoquée par le faible traitement qui demande encore une surface plus importante.

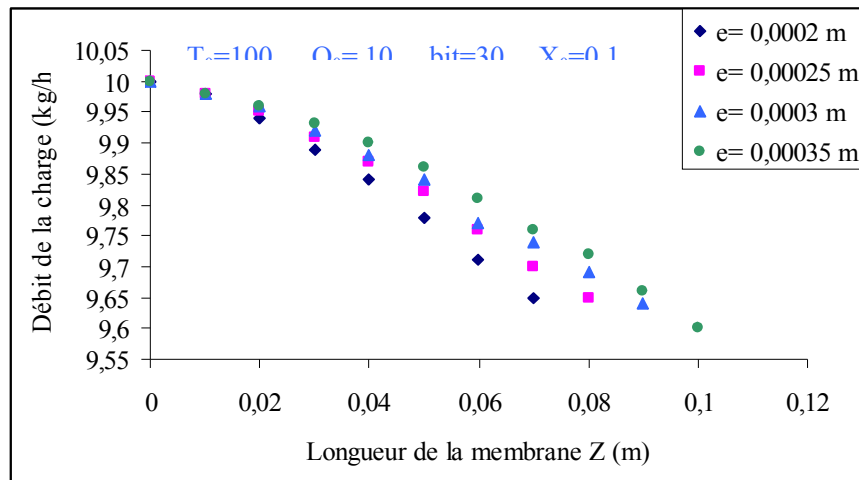


Figure IV. 11 : Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour différentes épaisseurs de la membrane.

d) Influence sur la surface d'échange de la membrane.

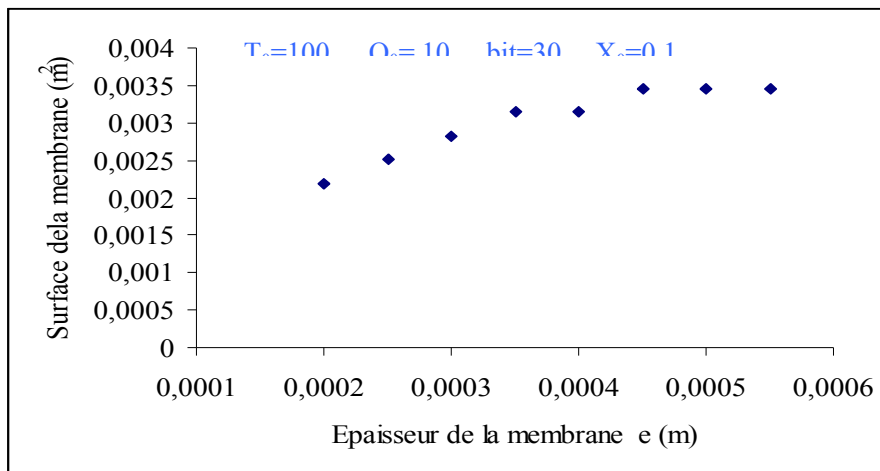


Figure IV. 12 : Représentation de la variation de la surface d'échange de la membrane en fonction de la surface d'échange (S) de la membrane.

La représentation de la surface d'échange (S) de la membrane en fonction de sa épaisseur permet d'avoir l'effet de cette dernière, figure IV. 12.

Cette représentation donne une courbe croissante avec l'épaisseur, et cela a déjà été démontré précédemment par l'augmentation par l'intermédiaire de la longueur car les deux grandeurs sont liées entre elles par une relation linéaire ($S = \text{périmètre} \cdot \text{longueur}$), mais cette croissance de surface devient un palier pour les grandes valeurs de (e), et cela signifie qu'il y a une valeur optimale de S ($0,0035\text{m}^2$) nécessaire pour le traitement.

IV. 1.1.4 Effet du coefficient d'enrichissement β .

Le coefficient β est un facteur caractéristique de la membrane exprime le rapport de la composition massique de l'eau entre le pervaporat et la charge dans la conduite du traitement.

a) Influence sur le profil de la composition massique de l'eau.

La représentation de la variation de la composition de la charge en eau selon Z pour quatre valeurs de β est donnée dans la figure IV.13.

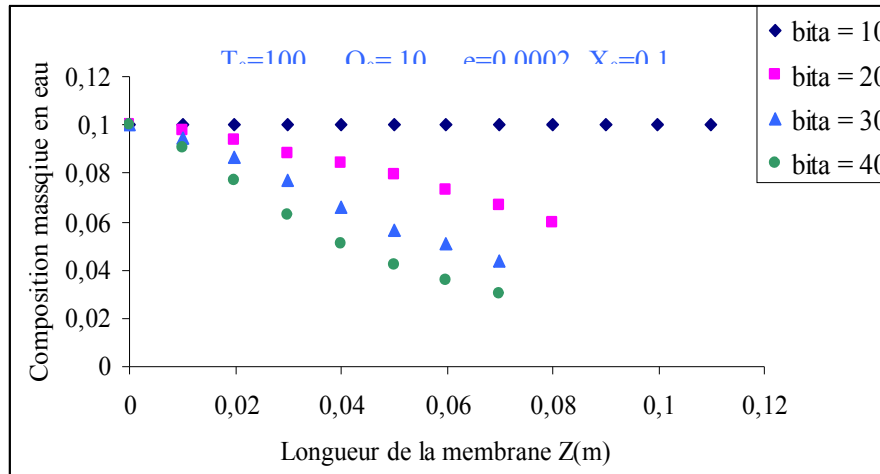


Figure IV.13 Variation de la composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane, pour quatre valeurs de β .

L'effet des caractéristiques de la membrane sur la séparation est observé essentiellement par l'intermédiaire du coefficient d'enrichissement β .

On remarque que pour la faible valeur de $\beta=10$, le profil de la composition de l'eau dans la charge est une droite horizontale c. à. d pas de traitement de la charge, quelque soit la longueur de la membrane. Cela signifie que les propriétés de la membrane ne permettent pas d'absorber l'eau. Mais si on augmente au fur à mesure β , on constate une diminution remarquable de la quantité d'eau, due à l'amélioration de la sélectivité de la membrane.

b) Influence sur le profil de la température de la charge.

La variation de la température en fonction de la longueur de la membrane illustrée sur la figure IV.14, montre des profils décroissants.

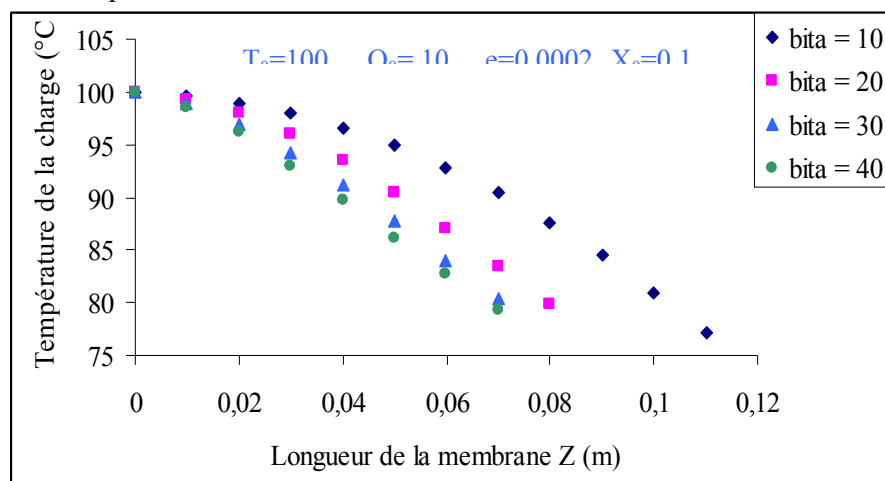


Figure IV.14 Tracé de la température de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour quelles que valeurs de β .

Cette décroissance est mieux observée pour les grandes valeurs du coefficient d'enrichissement qui favorise l'absorption de la chaleur conduisant à la diminution de la température ainsi que de la longueur de la conduite.

c) Influence sur le profil du débit de la charge.

La représentation de l'influence de coefficient d'enrichissement sur le profil du débit permet de dire que les grandes diminutions de ce dernier se trouvent pour les plus importantes valeurs de. Cette diminution est peut être due à l'amélioration de la perméabilité de membrane et par conséquent, à l'augmentation du flux de diffusion de l'eau sur une faible longueur.

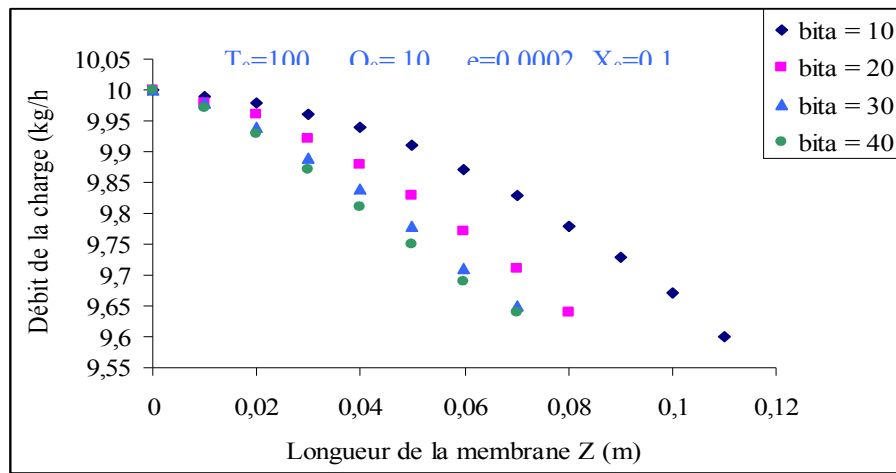


Figure IV.15 Variation du débit de la charge en fonction de la longueur de la membrane, pour quatre valeurs de β .

d) Influence sur la surface d'échange de la membrane

La variation de la surface de la membrane en fonction du coefficient d'enrichissement est présentée par la figure IV.16.

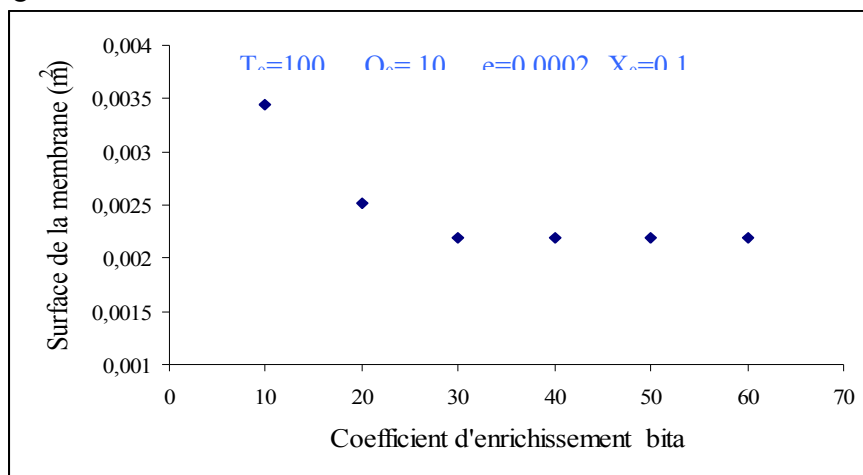


Figure IV. 16 Représentation de la variation de la surface d'échange de la membrane En fonction de β .

L'augmentation de β entraîne une diminution de la surface d'échange jusqu'à une valeur optimale égale à $0,0022 \text{ m}^2$. Cette diminution de surface est favorisée par l'augmentation de la sélectivité de la membrane. Tandis que la valeur optimale représente la surface nécessaire au traitement de la charge.

IV. 1.2 Optimisation des différents paramètres

La représentation de l'influence des différents paramètres permet d'optimiser les dimensions et le fonctionnement de la membrane, d'améliorer ainsi l'efficacité.

Les résultats précédents permettent de sélectionner les meilleures valeurs des facteurs d'optimisation.

IV. 1.2.1 Optimisation de la composition massique de l'eau (X) à la fin du traitement

La plus faible valeur (meilleure) pour X est obtenue pour les valeurs de différents paramètres de fonctionnement suivants :

Tableau IV. 1 : Paramètres d'optimisation de la composition massique de l'eau

Facteurs d'influence	La valeur du facteur
La composition initiale X_0 (-)	0.05
Le débit initial de la charge Q_0 (Kg/h)	5
L'épaisseur de la membrane e (m)	0.0002
Coefficient d'enrichissement β (-)	>30

IV.1 .2.2 Optimisation de la surface d'échange de la membrane

Les valeurs des différents paramètres de fonctionnement suivants correspondent à la plus faible surface d'échange de la membrane.

Tableau IV. 2 : Paramètres d'optimisation de la surface de la membrane.

Facteurs d'influence	La valeur du facteur
La composition initiale X_0 (-)	0.2
Le débit initial de la charge Q_0 (Kg/h)	5
L'épaisseur de la membrane e (m)	0.0002
Coefficient d'enrichissement β (-)	> 30

IV. 1 .2.3 Application du traitement sur une huile usagée

L'eau est considérée comme un grand contaminant. Qui existe, à un faible pourcentage massique dans les huiles usagées (la charge), collectées au centre de l'Algérie (stockées au port d'Alger ; section NAFTAL).

- Les caractéristiques de notre huile usagée sont :
 - pourcentage massique en eau égale à 5%.ou $X_0 = 0.05$
 - La masse volumique 890 kg/m^3 .
- le contaminant à éliminer est l'eau caractérisée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ par :
 - la capacité calorifique $C_p = 4,1810^3 \text{ J/kg.K}$.
 - la chaleur latente $L_p = 2257 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$. [48]

Le coefficient de diffusion de l'eau dans une membrane hydrophile (par exemple : alcool polyvinylique) est d'environ $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}$. [49, 50, 51]

- débit initial de la charge $Q_0 = 5 \text{ kg/h}$.
- L'épaisseur de la membrane $e = 0.0002 \text{ m}$.
- Coefficient d'enrichissement $\beta = 30$.
- Avec une température de la charge initiale $T_0 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ et une température limite de fonctionnement $T_L = 80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes :

a) Profil de la composition massique de l'eau

La variation de la composition de l'eau pour différentes longueurs de la membrane est donnée par la figure IV.17.

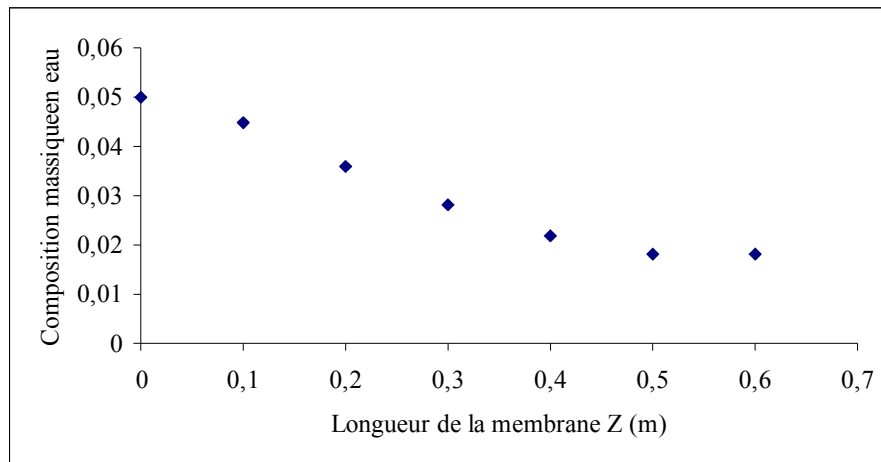


Figure IV.17 : Composition de l'eau en fonction de la longueur de la membrane.

La figure IV.17, donne le profil de la composition de l'eau dans les huiles usagées. L'efficacité du traitement est observée pour une longueur d'entrée bien déterminée (0,0045m) au-delà de ce point, la composition de l'eau reste constante (0,018) quelque soit la longueur de la membrane, il y a une saturation de la membrane.

b) Profil du débit de l'huile usagée

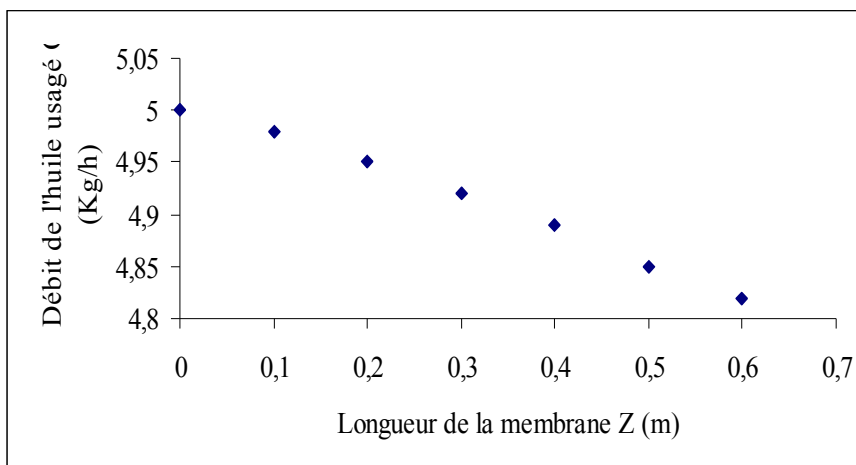


Figure IV. 18 : Débit de l'huile usagée en fonction de la longueur de la membrane.

Le tracé de la variation du débit en fonction de la longueur de la membrane est une courbe décroissante, cette dernière signifie qu'il y a une diminution du débit au cours du traitement, dû à la vaporisation de l'eau qui correspond à la diminution du débit de la charge.

c) Profil de la température de l'huile usagée

La figure IV. 19 nous permet de voir la variation de la température au cours du traitement de l'huile usagée.

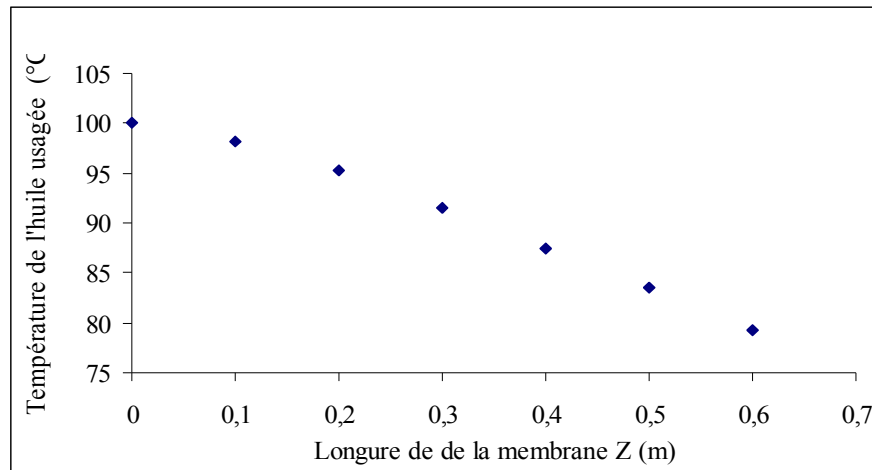


Figure IV.19 : profil de température de l'huile usagée.

Toutes les autres grandeurs caractérisant le procédé se trouvent dans le tableau suivant

Tableau IV. 3 : Résultats de simulation du procédé de pervaporation.

Grandeurs	Valeurs de grandeurs
Capacité de production J_t ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	1726
Capacité de traitement J_0 ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	1785
Flux moyen de pervaporat J_p ($\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	59
Composition moyenne du pervaporat $X^?$ (-)	0,815
Surface d'échange S (m^2)	0,0028
Composition d'eau finale X_f (%)	1,88

d) Effet de la composition massique initiale de l'eau sur le flux de transfert de matière

L'influence de la composition massique initiale de l'eau sur le flux moyen de transfert de matière se trouve dans la figure IV.20.

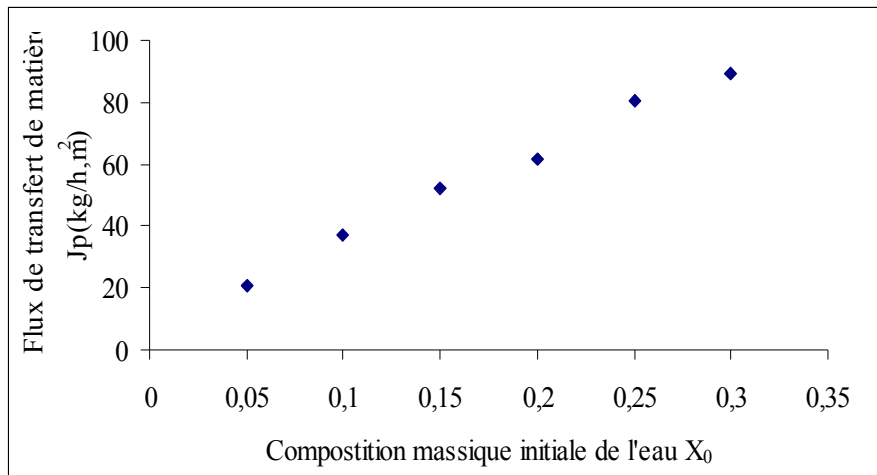


Figure IV.20 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la composition massique initiale de l'eau

Cette figure montre que si la composition initiale de l'eau dans la charge augmente, le flux de transfert de matière augmente. Cela peut être expliqué par le fait que la sélectivité de la membrane permet d'évaporer seulement l'élément à éliminer (eau).

e) Effet de la température initiale de la charge sur le flux de transfert de matière

La pervaporation est favorisée par l'augmentation de la température à l'entrée de l'huile usagée et cela est montré sur la figure IV. 21.

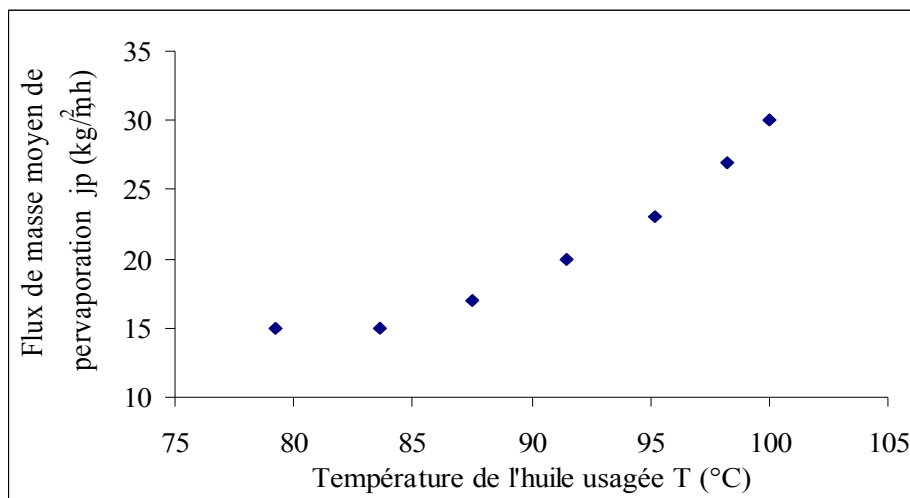


Figure IV. 21 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la température de l'huile usagée.

La représentation de la variation du flux de masse de l'eau de vaporisation en fonction de la température permet de noter l'existence d'une valeur minimal du flux quelle que soit la température, mais l'augmentation de cette dernière entraîne une forte augmentation du flux qui correspond à la vaporisation d'une grande quantité d'eau. Ce résultat a été confirmé par **Cséfalvay et al** [52], lors des travaux d'hydratation de l'isopropanol par la pervaporation, par l'utilisation d'une membrane:PERVAP 2210 et une surface d'échange de 0,0028 m². Le résultat se trouve sur la figure IV .22.

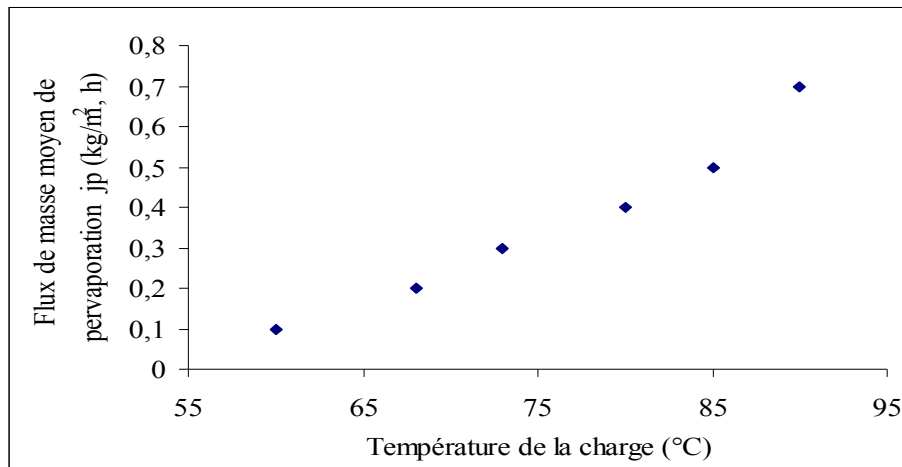


Figure IV. 22 : Tracé de la variation du flux du transfert de matière en fonction de la température de la charge. (Cséfalvay)

f) Effet de l'épaisseur de la membrane sur le flux de transfert de matière

Les membranes minces sont souvent utilisées pour les grands flux de pervaporation. L'influence de l'épaisseur sur le flux de transfert de masse de la pervaporation de l'eau illustrée sur la figure IV. 23.

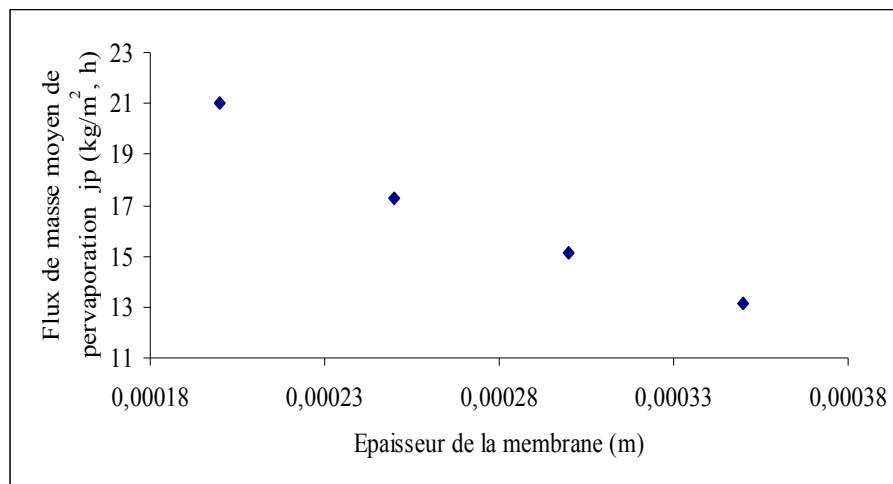


Figure IV. 23 : Flux de transfert de matière en fonction de l'épaisseur de membrane.

C'est une courbe décroissante : le flux moyen de transfert de matière décroît avec l'augmentation de l'épaisseur. Cette variation est illustrée dans l'équation (III.24), où le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane. Ce résultats a aussi été confirme expérimentalement par **Fouad**, et **Feng** [53] lors d'une étude d'hydratation du butanol par pervaporation en utilisant une membrane, *N,N*-Dimethyl acetamide et une surface d'échange de 13.85 cm², à une température de 70 °C. le même résultats a été obtenu dans des travaux antérieurs [54,55,56].

Les résultats de **Fouad** et al sont présentés dans la figure IV. 24.

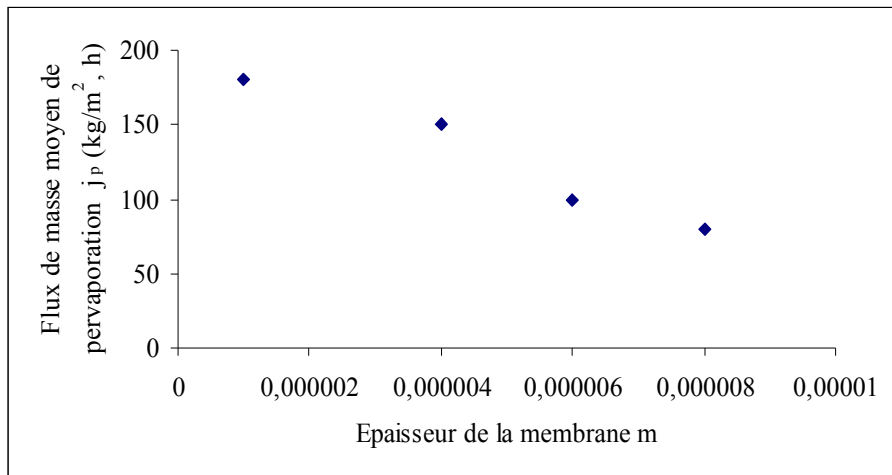


Figure IV. 24 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la de l'épaisseur de membrane (Fouad et al) [53].

g) Effet de la composition massique initiale de l'eau sur le flux de transfert de chaleur

La figure ci-dessus représente l'effet de la composition initiale de l'eau dans les huiles usagées sur le transfert de chaleur.

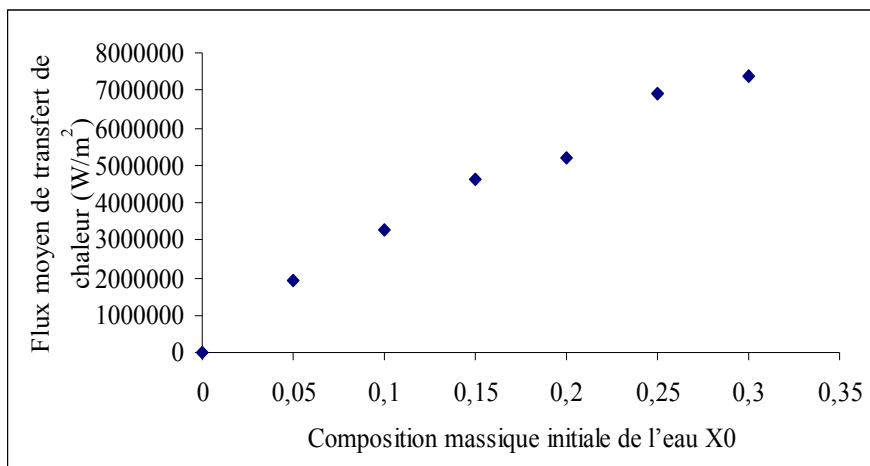


Figure IV. 25 : Variation du flux de transfert de matière en fonction de la composition massique initiale de l'eau.

Le flux moyen du transfert de chaleur augmente avec la composition initiale de l'eau. Il faut ensuite plus d'énergie pour évaporer l'eau.

IV. 2 Utilisation de plusieurs modules de pervaporation en série

Nous avons vu que l'utilisation d'un seul module de pervaporation conduit à l'obtention d'une charge dont la composition moyenne en eau est en d'environ 1,8 %. Pour pouvoir connaître le nombre de modules en série nécessaire pour diminuer encore la quantité d'eau dans la charge, à la fin du traitement. Il est nécessaire d'étudier l'effet du nombre de modules.

IV. 2.1 Effet du nombre de modules.

La figure suivante représente l'influence du nombre de modules sur le Composition massique de l'eau à la sortie.

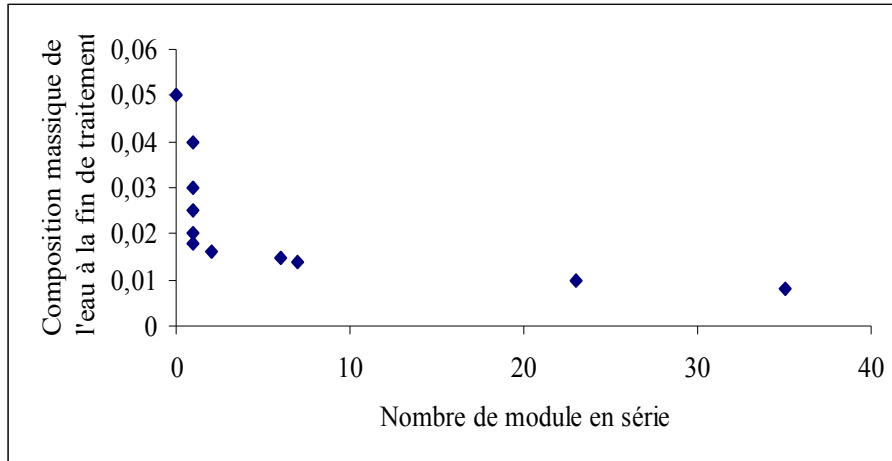


Figure IV. 26 : Composition massique de l'eau à la sortie du traitement en fonction du nombre de modules en série

Le tracé de la variation de la composition massique de l'eau à la sortie du traitement en fonction du nombre optimale de modules en série donne une courbe décroissante, caractérisée par deux zones :

La première, représente le début du traitement, l'élimination de l'eau est importante. Cette opération nécessite au maximum deux modules. Par contre, dans la deuxième zone il y a une faible diminution de la quantité d'eau qui correspond à un grand nombre de modules placés en série. Le nombre de module en série devrait au plus, égale à 2

IV. 2.2 Effet de la surface d'échange de la membrane

L'effet de la surface d'échange sur la composition massique de l'eau à la sortie du traitement est représenté sur la figure IV. 27.

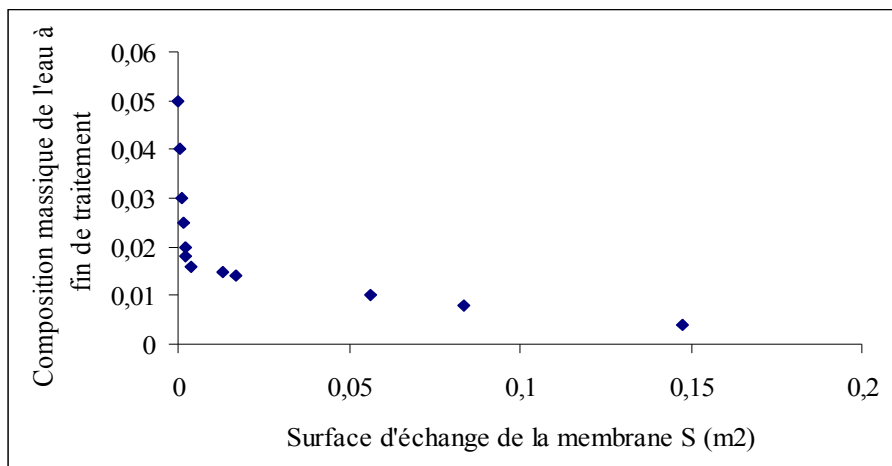


Figure IV. 27 : Composition massique de l'eau à la sortie du traitement en fonction de la surface d'échange.

Cette représentation permet de dire que l'élimination des grandes quantités de l'eau correspond à l'utilisation d'une surface d'échange relativement faible qui correspond aux deux

modules de pervaporation en série, mais si on veut traiter les traces qui restent, on doit disposer d'une surface encore plus importante, avec une faible efficacité de traitement.

IV. 2.2 Effet de degré de traitement désiré sur la diminution de débit

La diminution du débit à la sortie est faible pour les deux premiers modules qui correspondent à la valeur de $X=0,015$. Si on veut obtenir une charge plus pure en eau, on risque de vaporiser les composés dont les propriétés sont proches de celles de l'eau. Ce résultat a été confirmé par **Essamri** [49], lors de ses travaux sur la déshydratation des mélanges eau- éthanol par pervaporation et par conséquent diminuer la quantité de la charge.

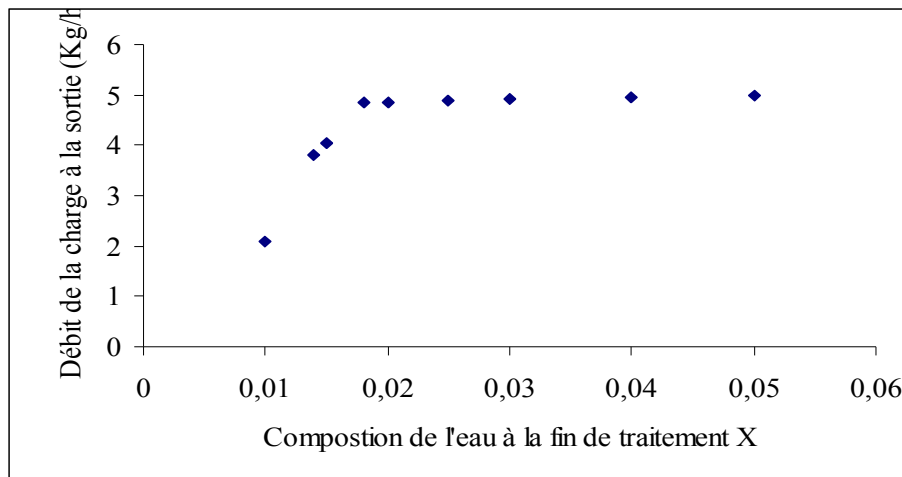


Figure IV. 28 : Débit de la charge à la sortie en fonction de la composition massique de l'eau à la sortie du traitement

Conclusion

La simulation du procédé de pervaporation comme technique de séparation permet de donner l'influence des différents paramètres sur le fonctionnement de la méthode.

L'optimisation du procédé a été faite par la détermination de la surface de la membrane ainsi que par la détermination du nombre de modules nécessaires au traitement.

Conclusion générale



Conclusion générale

La récupération des déchets est une source qui permet de régénérer de l'énergie et de protéger l'environnement contre la pollution.

La régénération des huiles usagées après une collecte organisée, permet de donner l'énergie et des produits (bases) qui entrent dans la fabrication des lubrifiants neufs.

La caractérisation des huiles usagées a été faite suite à une série d'analyses. Parmi les plus importantes, se trouvent celle permettant la détermination de la quantité d'eau (5% massique) qui est considérée comme un contaminant ainsi que la masse volumique de la charge (890 kg/m^3) à une température donnée.

Le choix de la déshydratation des huiles usagées est porté sur le procédé de pervaporation comme une technique des plus utilisées pour deux raisons : une économie d'énergie et une protection de l'environnement.

La description mathématique (modélisation) du procédé de pervaporation est basée sur le modèle de diffusion où nous avons établi différents bilans, tels que :

- le bilan thermique,
- le bilan de masse,
- un bilan de quantité de chaleur.

Les équations différentielles trouvées ont été résolues par la méthode de Runge-Kutta et à l'aide d'un programme établi dans le langage du Fortran.

Les résultats obtenus par simulation nous ont permis d'analyser :

1. les différents profils décroissants de température, du débit de la charge ainsi que de la teneur en eau en fonction de la longueur de la conduite.
2. l'influence des différents paramètres du procédé sur les différents profils ainsi que sur la surface d'échange de la membrane :

a. une augmentation de la composition initiale en eau dans la charge, coefficient d'enrichissement β provoquent une :

- forte décroissance du profil de la composition en eau,
- forte décroissance du profil du débit,
- forte décroissance du profil de la température,
- diminution de la surface d'échange de la membrane (jusqu'à une valeur optimale de $0,0016 \text{ m}^2$ pour l'augmentation de la composition en eau).

b. une augmentation du débit et de l'épaisseur de la membrane donne une :

- faible décroissance du profil de la composition en eau.
- faible décroissance du profil du débit.
- faible décroissance du profil de la température.
- augmentation de la surface d'échange de la membrane (jusqu'à une valeur limite de $0,0035 \text{ m}^2$ dans le cas de l'augmentation de l'épaisseur).

Les résultats précédents nous permis d'optimiser différents paramètres tels que le débit de la charge, l'épaisseur et le périmètre de la membrane ainsi que le coefficient d'enrichissement.

L'application du procédé de pervaporation pour la déshydratation des huiles usagées après l'utilisation des différents paramètres optimisés permet d'obtenir une augmentation du flux de

matière et de chaleur lorsqu' on augmente soit la teneur initiale en eau, soit la température de la charge. Par contre, on remarque qu'il y a une diminution du flux de transfert de matière quand on augmente l'épaisseur de la membrane, avec une limite de traitement de 1,8 %(composition massique en eau) à la fin du traitement et une surface d'échange de la membrane de 0,0028 m² et cela dans le cas d'un seul module de pervaporation.

L'utilisation de plusieurs modules de pervaporation en série, permet de diminuer encore la teneur en eau si on utilise deux (02) modules mais si on dépasse cette limite, on risque d'une part d'augmenter la surface d'échange sans améliorer le traitement et d'autre part la probabilité d'entraîner des constituants dont les propriétés sont proches de celles du constituant à éliminer.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] **ADEME/DABEE** Agence de L'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Département Industrie et Agriculture.2006
- [2] **Robert Clément, Anne Jonquières** ; pervaporation , Technique de l'ingénieur J 2820. , P_2 à 15.
- [3] **Technique de l'ingénieur**, génie des procédés, 1996.
- [4] **DAVID R. LIDE**. Handbook of Chemistry and Physics, Edition 83rd, édition 2002-2003.
- [5] **Robert H. Perry Don W. Green Perry's** Chemical Engineers' Handbook Seventh edition
- [6] **Robert Perrin**. Chimie Industrielle, 2ème édition.
- [7] **Flavie Gardien et Yoann, Seigneur et Seigneur et ; IUT Besançon IUT Besançon – Vesoul**. La décantation industrielle .
- [8] **Nelson, W.L.** Petroleum Refining Engineering, 4th edn. McGraw-Hill International Book Co. (1964).
- [9] **Forbes, E.S. and Neustadter, E.L.** The mechanism of action of polyisobutenyl succinimide lubricating oil additives, *Tribology* 5 (2), 72–77. (1972).
- [10] **Braithwaite, E.R.** Lubrication and Lubricants. Elsevier Publishing Company, London. (1967).
- [11] **Wang, J., Jia, C.R., Wong, C.K. and Wong, P.K.** Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons created in lubricating oils, *Water, Air, and Soil Pollution* 120, 381–286. (2000).
- [12] **Reynolds, J.W., Whisman, M.L., Brinkman, D.W., Goetzinger, J.W. and Cotton, F.O.** (1979). From oil: oil, *Chemtech* 628.
- [13] **McKetta, J.J.** (1986). Encyclopaedia of Chemical Processing & Design 28, 378–417.
- [14] **Bethea, S.R., Bosniack, D.S., Claybaugh, B.E. and Mohundro, E.L.** To hydro treat used lube oil, *Hydrocarbon Processing* 134. (1973).
- [15] **Cotton, F.O., Whisman, M.L., Goetzinger, J.W. and Reynolds, J.W.** (1977). Analysis of 30 used motor oil, *Hydrocarbon Processing* 131.
- [16] **Mohammed, A.A., Hankish, K., Nagi, A.R., Abbas, N. and Said, M.A.** (1984). Re-refining and uses of spent lubricating oil, *Journal of Petroleum Research* 1 (3), 15.
- [17] **Whisman, M.L., Goetzinger, J.W. and Cotton, F.O.** (1974). Used Lubricating Oil Research. Some Innovative Approach Reclaiming Used Crankcase Oil. USA 234685.

-
- [18] **Reis, M.A. and Jeronimo, M.S.** (1990). Used lubricating oil re-refining by extraction–flocculation 2-A method to formulate efficient composite solvent, *I&EC Res.* 29, 432–436.
- [19] **Omar, A.M.A., El Adly, R.A., Keera, S.T. and Mohamed, M.S.** (1998). Recovery of residual lubricating oil from waste clay by flotation, *Monatshefte für Chemie* 129, 387–282.
- [20] **Andreev, V.G. and Tolmachev, G.P.** (2002). Future directions in recycling of petroleum-containing wastes. Thermal cracking–optimum method for utilization of waste oils, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 38(6).
- [21] **Kim, S.S., Chun, B.H. and Kim, S.H.** (2003). Nonisothermal pyrolysis of waste automobile lubricating oil in a stirred batch reactor, *Chemical Engineering Journal* 93, 225–231.
- [22] **Ostrikov, V.V. and Prokhorenkov, V.D.** (2003). Waste-free technology for processing used lubricating oil, *Chemical and Petroleum Engineering* 28, 5–6.
- [23] **Bhaskar, T., Azhar Uddin, M., Muto, A., Sakata, Y., Omura, Y., Kimura, K. and Kawakami, Y.** (2004). Recycling of waste lubricant oil into chemical feedstock or fuel oil over supported iron oxide catalysts, *Fuel* 83, 9–15.
- [24] **Snow, R.J. and Delaney, S.F.** (1977). Vacuum distillation of used lubricating oil, *Chemeca* 77, 14–16. Van Dyk, J.W., Frisch, H.L. and Wu, D.T. (1985). Solubility. Solvency and solubility parameters, *I&EC Prod. Res. Dev.* 24, 473–478.
- [25] **McKeegan, D.J.** (1992). Economics of re-refining used lubricants, *Lubrication Engineering* May.
- [26] **Skala, D.U., Saban, D.K., Orlovic, A.M., Meyn, V.W., Severin, D.K., Rahimian, G.H. and Marjanovic, M.V.** (1991). Hydrotreating of used oil: prediction of industrial trickle-bed operation from pilot plant data, *Industrial and Engineering Chemical Research* 30, 2059–2065.
- [27] **Patel, A.J.** (1994). Liquid used disposal and recovery-lubricant recycling, *Industrial Lubrication & Tribology* July/Aug.
- [28] **Firas Awaja ; Dumitru Pavel.** design aspects of used lubricating oil re-refining, First edition 2006.
- [29] **Brinkman, D.W. and Dickson, J.R.** (1995). Contaminants in used lubricating oils and their fate during distillation/ hydrotreatment re-refining, *Environmental Science and Technology* 29, 81–86.
- [30] **Gruber, W.** (1992). *Evergreen Oils Newark Re-Refining (Running Small, but Making a Big Impact)*. Publication of Environmental Information Ltd.
- [31] **Mohellebi Née Iddir, Faroudja** : Analyse et régénération des huiles usagées é / Thèse d'Etat: Génie Chimique: Alger, Ecole Nationale Polytechnique: 2001
- [32] **François Audibert** : Reraffinage et valorisation. Energétique : 2002,

- [33] **NAFTAL**, secteur de développement et recherche, rapport annuelle, janvier 2007.
- [34] **P. Huithier**, raffinage et génie chimique. Tome I.
- [35] **J. Denis** ; « Physico–Chimie des Lubrifiants : Analyse et Essais », Edition TECHNIP, Paris, 1997
- [36] **R. A. Kishore nadkarni**, Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants, 2000.
- [37] **McKetta, J.J. (1986)**. Encyclopaedia of Chemical Processing & Design 28, 378–417.
- [38] **R. Clement et A. Jonquirers, pervaporation. Technique de l'ingénieur. J 2820.**
- [39] **P. Mizsey, K. Koczka, A. Deák and Z. Fonyó**, Simulation of pervaporation with the solution–diffusion model, Hungarian Chem. J., 7 (2005) 228–242 (in Hungarian).
- [40] **R. Wnuk and H. Chmiel**, Direct heating of composite membranes in pervaporation and gas separation processes, J.Membrane Sci., 68 (1992) 293-300.
- [41] **K.W. B–Sddeker, G. Bengtson, H. Pingel and S. Dozel**, Pervaporation of high boilers using heated membranes, Desalination, 90 (1993) 249-257.
- [42] **R. Rautenbach and R. Albrecht**, Separation of organic binary mixtures by pervaporation, J. Membrane Sci., 7 (1980) 203-
- [43] **Hans O.E. Karlsson *, Gun Triig–rdh**, Heat transfer in pervaporation, Journal of Membrane Science 119 (1996) 295-306
- [44] **J.G. Wijmans, R.W. Baker ***, the solution-diffusion model: a review; Journal of Membrane Science 107 (1995) 1-21
- [45] **P. Shao *, R.Y.M. Huang**, Polymeric membrane pervaporation; Journal of Membrane Science 287 (2007) 162–179
- [46] **H.K. Lonsdale**, The growth of membrane and technology, J. Membr. Sci. 10 (1982) 81.
- [47] **Robert Clément, Anne Jonquières et Pierre Lochon** Etat de l'art sur la pervaporation et la perméation de vapeur par. *marché ADEME n°99-74-101*
- [48] **J-C Guibet**, "Carburants et moteurs", Publication de l'Institut Français du Pétrole, ISBN 2-7108-0704-1
- [49] **A. Essamri et al**, Membrane d'alcool polyvinylique traitées par plasma d'acide acrylique.
Application à la déshydratation des mélanges eau- éthanol par pervaporation, european polymer journal 37(2001).

-
- [50] **J.Verdu, A. Tcharkhtchi.** Modélisation de la cinétique de diffusion de l'eau dans les polymères. 2000.
- [51] **S. K Ray et al.** Dehydration of acetic acid by pervaporation; journal of membrane science 138 (1998) 1-17.
- [52] **E. Cséfalvay*, Z. Szitkai, P. Mizsey, Z. Fonyó;** Experimental data based modelling and simulation of isopropanol dehydration by pervaporation; *Desalination* 229 (2008) 94–108
- [53] **Elsayed A. Fouad, Xianshe Feng*** Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization, Journal of Membrane Science 323 (2008) 428–435
- [54] **P.S. Rao, B. Smitha, S. Sridhar, A. Krishnaiah,** Preparation and performance of poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes, Sep. Purif. Technol. 48 (2006) 244–254.
- [55] **P.S. Rao, S. Sridhar, M.Y. Wey, A. Krishnaiah,** Pervaporative separation of ethylene glycol/water mixtures by using cross-linked chitosan membranes, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 2155–2163.
- [56] **L. Li, Z. Xiao, S. Tian, L. Pu, Z. Zhang,** Composite PDMS membrane with high flux for the separation of organics from water by pervaporation, J. Membr. Sci. 243 (2004) 177–187.

Annexe

Annexe 1

Résolution du système différentiel par la méthode de Range-Kutta

Les équations différentielles qui se trouvent dans le système (III. 21) peuvent être résolues par une méthode numérique, parmi les plus utilisées est celui de **Range-Kutta** :

$$\left\{ \begin{array}{l} dQ = -\frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1) \cdot \pi \cdot X \cdot dz = g(X) \cdot dZ \\ d(X) = -\frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1)^2 \cdot \pi \cdot \frac{X^2}{Q} \cdot dz = f(X, Q) \cdot dZ \\ dT = -\frac{D_p \cdot \rho_{rét}}{e} \cdot (\beta - 1) \cdot \frac{L_p(X')}{C_p(X)} \cdot \pi \cdot \frac{X}{Q} \cdot dz = h(X, Q) \cdot dZ \end{array} \right.$$

Pour Le procédé de quatrième ordre :

On commençant par les conditions initiales X_0 , Q_0 , T_0 , Z_0 , les prochaines valeurs X_1 , Q_1 , T_1 , sont calculées par les équations l'intermédiaire ci-dessous . Z représente la longueur de la conduite.

Avec :

- $K(i)$, $L(i)$, $V(i)$ sont des coefficients intermédiaires de Runge-Kutta.

Les premiers coefficients

$$K_0 = f(X_0, Q_0, T_0)$$

$$L_0 = g(X_0, Q_0, T_0)$$

$$V_0 = h(X_0, Q_0, T_0)$$

On obtient :

$$K_0 = A \cdot X^2 / Q$$

$$L_0 = B \cdot X$$

$$V_0 = C \cdot X / Q$$

Les seconds coefficients

$$K_1 = f(X_0 + K_0/2, Q_0 + L_0/2, T_0 + V_0/2)$$

$$L_1 = g(X_0 + K_0/2, Q_0 + L_0/2, T_0 + V_0/2)$$

$$V_1 = h(X_0 + K_0/2, Q_0 + L_0/2, T_0 + V_0/2)$$

On obtient :

$$K_1 = A \cdot ((X + (K_0 \cdot Z)/2))^2 / (Q + (L_0 \cdot Z)/2)$$

$$L_1 = B \cdot (X + ((K_0 \cdot Z)/2))$$

$$V_1 = C \cdot ((X + ((K_0 \cdot Z)/2)) / (Q + ((L_0 \cdot Z)/2)))$$

Les troisièmes coefficients

$$K_2 = f(X_0 + K_1/2, Q_0 + L_1/2, T_0 + V_1/2)$$

$$L_2 = g(X_0 + K_1/2, Q_0 + L_1/2, T_0 + V_1/2)$$

$$V_2 = h(X_0 + K_1/2, Q_0 + L_1/2, T_0 + V_1/2)$$

On obtient :

$$K_2 = A \cdot (((X + ((K_1 \cdot Z)/2))^2) / (Q + ((L_1 \cdot Z)/2)))$$

$$L_2 = B \cdot (X + ((K_1 \cdot Z)/2))$$

$$V_2 = C \cdot ((X + ((K_1 \cdot Z)/2)) / (Q + ((L_1 \cdot Z)/2)))$$

Les quatrièmes coefficients

$$K_3 = f(X_0 + K_2, Q_0 + L_2, T_0 + V_2)$$

$$L3 = g(X0 + K2, Q0 + L2, T0 + V2)$$

$$V3 = h(X0 + K2, Q0 + L2, T0 + V2)$$

On trouve :

$$K3 = A. \frac{((X + (K2.Z))^2)}{(Q + (L2.Z))}$$

$$L3 = B. (X + (K2.Z))$$

$$V3 = C. \frac{(X + (K2.Z))}{(Q + (L2.Z))}$$

L'injection des différents coefficients précédents dans les trois équations suivantes permet de donner les premières valeurs de X, Q, T

$$X1 = X0 + \left(\frac{Z}{6}\right) \cdot (K0 + (2.K1) + (2.K2) + K3)$$

$$Q1 = Q0 + \left(\frac{Z}{6}\right) \cdot (L0 + (2.L1) + (2.L2) + L3)$$

$$T1 = T0 + \left(\frac{Z}{6}\right) \cdot (V0 + (2.V1) + (2.V2) + V3)$$

Pour continuer le calcul, remplacer X0, Q0, T0, Z0, dans les formules ci-dessus, par Z1=Z0+ Δ Z, X1, Q1, T1 juste calculées précédemment. On arrête les calculs lorsque la précision est atteinte.

ANNEXE II : Un seul module de pervaporation

1. Effet du débit initial de la charge

Si on garde les autres paramètres constants :

Tableau II. 1 : Paramètres constats de simulation

Température initiale de la charge (°C)	Composition initiale de la charge en eau	Coefficient d'enrichissement	Epaisseur de la membrane (m)
$T_0=100$	$X_0=0,1$	$\beta=30$	$e=0,0002$

Tableau II. 2 : Rapports massique de l'eau dans la conduite pour différentes valeurs du débit initial.

Langueur de La conduite (m)	Profils de Rapports massique de l'eau pour différentes valeurs de débit initial de la charge.			
	$X, Q_0=5$	$X, Q_0=7$	$X, Q_0=10$	$X, Q_0=15$
z				
0	0,1	0,1	0,1	0,1
0,01	0,09	0,0928	0,0949	0,097
0,02	0,075	0,0808	0,0866	0,091
0,03	0,06	0,0683	0,0771	0,0835
0,04	0,048	0,0569	0,0644	0,0755
0,05	0,038	0,0478	0,0566	0,068
0,06		0,0418	0,0506	0,062
0,07			0,04366	0,055
0,08				0,0483
0,09				0,0483

Tableau II. 3: Températures de la charge dans la conduite pour différentes valeurs du débit initial.

Langueur de La conduite (m)	Profils de température de la charge pour différentes valeurs de débit initial de la charge.			
	$T, Q_0=5$	$T, Q_0=7$	$T, Q_0=10$	$T, Q_0=15$
z				
0	100	100	100	100
0,01	97,92	98,49	98,93	99,28
0,02	94,3	95,77	96,94	97,9
0,03	89,84	92,25	94,23	95,99
0,04	85,07	88,28	91,08	93,65
0,05	80,22	84,12	87,69	91,01
0,06		79,78	84,07	88,11
0,07			80,35	85,05
0,08				81,99
0,09				78,7

Tableau II. 4 : Débit de la charge dans la conduite pour différentes valeurs du débit initial.

Langueur de La conduite (m)	Profils de débit de la charge pour différentes valeurs de débit initial de la charge.			
	Q, Q₀=5	Q, Q₀=7	Q, Q₀=10	Q, Q₀=15
z				
0	5	7	10	15
0,01	4,98	6,98	9,98	14,98
0,02	4,94	6,94	9,94	14,94
0,03	4,9	6,9	9,89	14,89
0,04	4,86	6,85	9,84	14,82
0,05	4,82	6,8	9,78	14,75
0,06		6,75	9,71	14,68
0,07			9,65	14,6
0,08				14,52
0,09				14,44

Tableau II. 5 : Influence du débit initial de la charge sur la surface de la membrane.

Q0	S
5	0,00157
7	0,00188
10	0,00219
15	0,00282
20	0,00314
25	0,00345

2. Effet de la composition initiale (en eau) de la charge

Si on garde les autres paramètres constants :

Tableau II. 6 : Paramètres constats de simulation

Température initiale de la charge (°C)	Débit de la charge initial (Kg/h)	Coefficient d'enrichissement	Epaisseur de la membrane (m)
T₀=100	Q₀=5	beta=30	e=0,0002

Tableau II. 7 : Rapports massique de l'eau dans la conduite pour différentes valeurs de la composition initiale (en eau).

Langueur de La conduite (m)	Profils de la composition initiale (en eau) de la charge pour différentes valeurs de la composition initiale.			
	X, X₀=0,05	X, X₀=0,1	X, X₀=0,15	X, X₀=0,2
z				
0	0,05	0,1	0,15	0,2
0,01	0,049	0,0949	0,138	0,179
0,02	0,047	0,0866	0,119	0,148
0,03	0,044	0,0771	0,1	0,119
0,04	0,04	0,0644	0,0828	0,0943
0,05	0,04	0,0566	0,0678	0,0743
0,06	0,04	0,0506	0,0568	
0,07	0,04	0,04366		
0,08	0,0283			
0,09	0,0283			

Tableau II. 8 : Températures de la charge dans la conduite pour différentes valeurs de la composition initiale (en eau).

Langueur de La conduite (m)	Profils de température de la charge pour différentes valeurs de la composition initiale (en eau).			
	$T, X_0=0,05$	$T, X_0=0,1$	$T, X_0=0,15$	$T, X_0=0,2$
z				
0	100	100	100	100
0,01	99,45	98,93	98,42	97,92
0,02	98,4	96,94	95,6	94,33
0,03	96,9	94,23	91,97	89,92
0,04	95,05	91,08	87,92	85,19
0,05	92,8	87,69	83,74	80,48
0,06	90,09	84,07	79,55	
0,07	86,91	80,35		
0,08	83,26			
0,09	79,26			

Tableau II. 9 : Débit de la charge dans la conduite pour différentes valeurs de la composition initiale (en eau).

Langueur de La conduite (m)	Profils de débit de la charge pour différentes valeurs de la composition initiale (en eau).			
	$Q, X_0=0,05$	$Q, X_0=0,1$	$Q, X_0=0,15$	$Q, X_0=0,2$
z				
0	10	10	10	10
0,01	9,99	9,98	9,97	9,96
0,02	9,97	9,94	9,92	9,89
0,03	9,94	9,89	9,85	9,81
0,04	9,91	9,84	9,78	9,73
0,05	9,87	9,78	9,71	9,65
0,06	9,82	9,71	9,63	
0,07	9,76	9,65		
0,08	9,7			
0,09	9,64			

Tableau II. 10 : Influence de la composition initiale (en eau) sur la surface de membrane.

X_0	S
5	0,00157
7	0,00188
10	0,00219
15	0,00282
20	0,00314
25	0,00345

3. Effet de l'épaisseur de membrane

Si on garde les autres paramètres constants :

Tableau II. 11 : Paramètres constats de simulation

Température initiale de la charge (°C)	Débit de la charge initial (Kg/h)	Coefficient d'enrichissement	Composition initiale de la charge en eau
$T_0=100$	$Q_0=5$	$\text{beta}=30$	$X=0.1$

Tableau II. 12 : Rapports massique de l'eau dans la conduite pour différentes valeurs de l'épaisseur de membrane.

Langueur de La conduite (m)	Profils de la composition initiale (en eau) de la charge pour différentes valeurs de l'épaisseur de la membrane.			
	$X, e=0,0002$	$X, e=0,00025$	$X, e=0,0003$	$X, e=0,00035$
0	0,1	0,1	0,1	0,1
0	0,0949	0,096	0,097	0,097
0,01	0,0866	0,089	0,091	0,092
0,02	0,0771	0,0799	0,0835	0,086
0,03	0,0644	0,071	0,0755	0,078
0,04	0,0566	0,0621	0,068	0,0721
0,05	0,0506	0,0561	0,062	0,0662
0,06	0,04366	0,0491	0,055	0,0591
0,07		0,0451	0,048	0,0525
0,08			0,048	0,0525
0.1				0.0525

Tableau II. 13: Températures de la charge dans la conduite pour différentes valeurs de l'épaisseur de membrane.

Langueur de La conduite (m)	Profils de température de la charge pour différentes valeurs de l'épaisseur de la membrane.			
	$T, e=0,0002$	$T, e=0,00025$	$T, e=0,0003$	$T, e=0,00035$
0	100	100	100	100
0,01	98,93	99,14	99,28	99,38
0,02	96,94	97,52	97,9	98,2
0,03	94,23	95,28	95,99	96,52
0,04	91,08	92,62	93,65	94,45
0,05	87,69	89,67	91,01	92,09
0,06	84,07	86,5	88,11	89,45
0,07	80,35	83,18	85,06	86,65
0,08		79,82	81,99	83,82
0,09			78,71	80,78
0.1				77.37

Tableau II. 14 : Débit de la charge dans la conduite pour différentes valeurs de l'épaisseur de membrane.

Langueur de La conduite (m)	Profils de débit de la charge pour différentes valeurs de l'épaisseur de membrane.			
	$Q, e=0,0002$	$Q, e=0,00025$	$Q, e=0,0003$	$Q, e=0,00035$
0	10	10	10	10
0,01	9,98	9,98	9,98	9,98
0,02	9,94	9,95	9,96	9,96
0,03	9,89	9,91	9,92	9,93
0,04	9,84	9,87	9,88	9,9
0,05	9,78	9,82	9,84	9,86
0,06	9,71	9,76	9,76	9,81
0,07	9,65	9,7	9,74	9,76
0,08		9,65	9,69	9,72
0,09			9,64	9,66
0.1				9.6

Tableau II. 15 : Influence de l'épaisseur de membrane sur la surface de membrane.

e	S
0,0002	0,00157
0,00025	0,00188
0,0003	0,00219
0,00035	0,00282
0,0004	0,00314
0,00045	0,00345
0,0005	0,00345
0,00055	0,00345

4. Effet de coefficient d'enrichissement

Si on garde les autres paramètres constants :

Tableau II. 16 : Paramètres constats de simulation

Température initiale de la charge (°C)	Débit de la charge initial (Kg/h)	Epaisseur de la membrane (m)	Composition initiale de la charge en eau
T₀=100	Q₀=5	e=0.0002	X=0.1

Tableau II. 17 : Rapports massique de l'eau dans la conduite pour différentes valeurs de coefficient d'enrichissement.

Langueur de La conduite (m)	Profils de la composition initiale (en eau) de la charge pour différentes valeurs de coefficient d'enrichissement.			
	X, bit=10	X, bit=20	X, bit=30	X, bit=40
z				
0	0,1	0,1	0,1	0,1
0,001	0,1	0,098	0,0949	0,0909
0,002	0,1	0,094	0,0866	0,077
0,003	0,1	0,0885	0,0771	0,063
0,004	0,1	0,0845	0,0644	0,0509
0,005	0,1	0,0794	0,0566	0,0418
0,006	0,1	0,0735	0,0506	0,0344
0,007	0,1	0,0665	0,04366	0,0299
0,008	0,1	0,0598		
0,009	0,1			
0,01	0,1			
0,011	0,1			

Tableau II. 18 : Températures de la charge dans la conduite pour différentes valeurs de coefficient d'enrichissement.

Langueur de La conduite (m)	Profils de température de la charge pour différentes valeurs de coefficient d'enrichissement.			
	$T_{,bita=10}$	$T_{,bita=20}$	$T_{,bita=30}$	$T_{,bita=40}$
0	100	100	100	100
0	99,66	99,28	98,93	98,59
0,01	98,98	97,91	96,94	96,12
0,02	97,95	95,94	94,23	93,02
0,03	96,59	93,43	91,08	89,65
0,04	94,88	90,45	87,69	86,19
0,05	92,82	87,1	84,07	82,67
0,06	90,41	83,49	80,35	79,23
0,07	87,64	79,79		
0,08	84,51			
0.1	81,01			
0.11	77.13			

Tableau II. 19 : Débit de la charge dans la conduite pour différentes valeurs de coefficient d'enrichissement.

Langueur de La conduite (m)	Profils de débit de la charge pour différentes valeurs de coefficient d'enrichissement.			
	$Q_{,bita=10}$	$Q_{,bita=20}$	$Q_{,bita=30}$	$Q_{,bita=40}$
0	10	10	10	10
0,01	9,99	9,98	9,98	9,97
0,02	9,98	9,96	9,94	9,93
0,03	9,96	9,92	9,89	9,87
0,04	9,94	9,88	9,84	9,81
0,05	9,91	9,83	9,78	9,75
0,06	9,87	9,77	9,71	9,69
0,07	9,83	9,71	9,65	9,64
0,08	9,78	9,64		
0,09	9,73			
0.1	9,67			
0.11	9.6			

Tableau II. 20 : Influence de coefficient d'enrichissement sur la surface de membrane.

bita	S
10	0,00345
20	0,00251
30	0,00219
40	0,00219
50	0,00219
46	0,00219

6. Application sur les huiles usagées

Tableau II. 21 : Paramètres constats de simulation

Température initiale de la charge (°C)	Composition initiale de la charge en eau (-)	Débit initial de la charge (Kg /h)	Epaisseur de la membrane (m)	Coefficient d'enrichissement (-)
T₀=100	X₀=0,05	bita=5	e=0,0002	bita=30

Tableau II. 22 : Profils des paramètres de simulation.

Z(m)	X(-)	T(°C)	Q(Kg/h)
0	0,05	100	5
0,01	0,045	98,2	4,98
0,02	0,036	95,2	4,95
0,03	0,028	91,5	4,92
0,04	0,022	87,5	4,89
0,05	0,018	83,6	4,85
0,06	0,018	79,2	4,82

ANNEXE III : Plusieurs modules de pervaporation en série.

Tableau III. 1: Degré du traitement en fonction de plusieurs paramètres du fonctionnement.

X (-) à la sortie	Nombre des modules	Surface d'échange (m ²)	Débit de la charge à la sortie (Kg/h)
0,05	0	0	5
0,04	1	0,0008	4,95
0,03	1	0,0012	4,92
0,025	1	0,0016	4,89
0,02	1	0,002	4,85
0,018	1	0,002	4,84
0,016	2	0,0036	4,78
0,015	6	0,0132	4,06
0,014	7	0,0172	3,81
0,012	7	0,0172	3,8
0,01	23	0,0564	2,1
0,008	35	0,0836	1,38
0,006	35	0,0836	1,37
0,004	62	0,1476	0,54