

ECOLE DOCTORALE EN ENERGETIQUE ET DEVELOPPEMENT DURABLE



Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Magistère en énergétique
et développement durable

OPTION

Management des Projets Énergétique

**Étude, Caractérisation et Mise au point d'un combustible
Innovant à base des huiles de vidange**

Présenté par : Siham BOUKHERROUBA

Soutenu le : 13/10/2011

Examineurs :

Abdelkrim LIAZID	Professeur	Enset Oran	Président
Mohand TAZEROUT	Professeur	EMNantes/France	Examineur
Khaled LOUBAR	Chargé de recherches	EMNantes/France	Examineur
Mouard BALISTROU	Maitre de conférences/A	UMBB	Directeur de mémoire
Kamel DALI	Directeur des projets	APRUE	Co-directeur de mémoire

Remerciements

Ce travail n'aurait jamais vu le jour sans l'aide de personnes auxquelles je veux adresser mes sincères remerciements.

Je voudrais en premier lieu exprimer tous mes remerciements à Monsieur M.Balistrrou, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail dans un domaine qui m'a toujours passionné, je le remercie également pour les lectures attentives qu'il a fait de ce travail aux différentes étapes de sa réalisation et aux bons conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur Mohamed Ali Al Jarouf pour son aide et la mise en disposition de tous les moyens, mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur M.Tazerout pour son aide et ses orientations.

Je remercie mes parents, mes frères et sœurs, qui m'ont soutenu durant toutes mes années d'études. Je les remercie infiniment pour leurs encouragements et leur confiance. Sachez que je vous serais éternellement reconnaissante.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont, de près ou de loin, participé à l'élaboration de ce document, et à tous ceux qui par un simple mot ou geste, m'ont aidé et encouragé tout au long de mes études.

Tous mes remerciements vont également aux membres de mon jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail avec un regard empli d'expérience.

En fin, je remercie mes amis (es) de m'avoir assisté à chaque fois que j'en avais besoin. Leur présence à mes côtés est sans doute le plus beau témoignage d'amitié que je me souviendrai toujours.

Siham Boukherrouba

Résumé

Ce travail s'inscrit dans le domaine de la valorisation énergétique des déchets dangereux dont l'huile usagée en fait partie. Le principal objectif de ce travail est l'étude de la conversion des huiles usagées en combustible qui peut répondre aux exigences énergétiques ainsi qu'environnementales.

En raison de son grand pouvoir calorifique proche de celui du fioul, l'utilisation de l'huile usagée comme combustible est très économique.

Vu sa structure difficile et son comportement agressif, l'obtention d'un combustible propre à base de l'huile usagée exige le choix d'un procédé qui peut la convertir en combustible en éliminant avec toute efficacité ses contaminants afin de modifier propriété physicochimiques pour une meilleur récupération de son pouvoir calorifique.

Mots clés :

Huile, usagée, moteurs, conversion, combustible, propre, procédés, valorisation, énergétique.

Abstract

This work is in field of energy recovery of hazardous waste which used oil is one.

The main objective of this work is to study the conversion of waste oils into fuel that can meet the energetical and environmental requirements.

Because of its large calorific value similar to that of oil, using waste oil as fuel is very economical.

Given its difficult structure and aggressive behavior, obtaining a clean fuel made from waste oil requires the choice of a process that can convert it into fuel by an effective elimination of its contaminants in order to modify its physicochemical properties for improved the recovery of its calorific value.

Key wards:

Oil, use, engine, conversion, fuel, clean, process, recovery, energetical.

ملخص

هذا العمل ينتمي إلى مجال استخلاص الطاقة من النفايات الخطرة و التي تمثل الزيوت المستعملة واحدة منها. الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تحويل نفايات الزيوت إلى وقود يمكن أن يلبي الاحتياجات البيئية و الطاقوية.

لما لها من قيمة حرارية كبيرة مماثلة لتلك الخاصة بالنفط فان استخدام الزيوت المستعملة كوقود اقتصادي جدا.

نظرا لصعوبة تركيبها فان الحصول على وقود نظيف مصنوع من نفايات الزيوت المستعملة يتطلب اختيار عملية تحويل مناسبة تمكننا من تحويلها إلى وقود عن طريق القضاء بفعالية على ملوثاتها من اجل تعديل خصائصها الكيميائية و الفيزيائية و بذلك رفع نسبة الاستفادة من قيمتها الطاقوية.

المصطلحات:

الزيت, المستعملة, المحرك, التحويل, الوقود, نظيف, الاستفادة, الطاقة.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 01 : Généralités	
Introduction	3
1.1 Détenteurs du déchet.....	4
1.2 Composition moyenne d'une huile usagée.....	6
1.3 Effets sur l'environnement et la santé :.....	7
Chapitre 02 : Méthodes d'analyses des huiles usagées	
Introduction	9
2-1 Principaux contaminants et leurs origines	9
2.1.1 PCB.....	9
2.1.2 Les halogènes.....	10
2.1.3 Les métaux.....	10
2.1.4 L'eau.....	13
2.2 Méthodes d'analyses des huiles usagées.....	13
2.2.1 Présentation des différentes méthodes.....	14
2.2.1.1 Chromatographie.....	14
a. Chromatographie en phase gazeuse.....	15
b. Chromatographie ionique.....	16
2.2.1.2 Spectrométrie de masse.....	17
a. Spectrométrie d'absorption atomique.....	17
b. La spectrométrie d'absorption atomique à flamme	18
c. Spectrométrie de Masse PCI.....	18
d. Spectroscopie d'émission atomique par plasma d'argon à couplage inductif.....	19
2.2.1.3 Bombe calorimétrique.....	19
Chapitre 03 : Procédé de conversion des huiles usagées en combustible	
Introduction.....	21
3.1 Les traitements primaires.....	21
3.1.1 La décantation	21
3.1.2 La filtration	21
3.1.3 L'étêtage.....	21
3.2 Les procédés d'élimination des polluants.....	22
3.2.1 L'ultrafiltration.....	22
3.2.1.1 Description de la technique	22
3.2.1.2 Application sur les huiles usagées	23
3.2.2 Centrifugation	23
3.2.2.1 Principe de la technique	23
3.2.2.2 Application sur les huiles usagées	24
3.2.3 Désasphaltage (extraction liquide / liquide)	25
3.2.3.1 Principe de la technique	25
3.2.3.2 Application à l'huile usagée moteur	25
3.2.4 Flocculation	26
3.2.4.1 Principe de la technique	26
3.2.5 Le craquage.....	27

Sommaire

3.2.5.1 Principe du craquage.....	27
3.2.5.2 Craquage thermique.....	28
3.2.5.3 Application sur les huiles usagées	28
3.2.6 Hydrotraitement.....	29
3.2.6.1 Principales réactions d'hydrotraitement	29
3.2.6.2 Approche thermodynamique	29
3.2.6.3 Description du procédé	30
3.2.6.4 Application d'hydrotraitement sur les huiles usagées.....	30
3.2.7 Démétallisation par sels fondus.....	31
3.2.7.1 Principe de la technique.....	31
3.2.7.2 Application sur les huiles usagées.....	31

Chapitre 04 : Caractéristiques des combustibles liquides

Introduction	33
4.1 Caractéristiques des combustibles	33
4.2 Spécifications des combustibles pour fours et chaudières.....	36

Chapitre 05 : Distillation sous vide

Introduction	37
5.1 Etude théorique	37
5.1.1 Equilibre liquide vapeur en vase clos - Tension de vapeur	37
5.1.2 Vaporisation totale à l'air libre par élévation de température -Ebullition.....	37
5.1.3 But d'une distillation sous vide.....	38
5.2 Technique de la distillation sous vide.....	38
5.3 Application de la distillation sous vide à l'huile usagée moteur	39
5.3.1 Description de l'installation.....	39
5.3.2 Conditions opératoires.....	41
5.4 Etude du combustible obtenu de distillation sous vide.....	41

Chapitre 06 : Valorisation énergétique

Introduction	44
6.1 Valorisation en chaudières	44
6.2.1 Principes de base des chaudières.....	44
6.2.2 Conception des chaudières	44
6.1.3 La co-combustion avec d'autres types de combustibles	45
6.2 Valorisation en cimenterie.....	46
6.2.1 La destruction des déchets dans l'industrie du ciment.....	46
6.2.2 Combustion des huiles usagées dans les fours à ciment	46
6.2.3 Avantage de la combustion des huiles usagées dans une demande de four à ciment.....	46
6.3 Valorisation dans les sites de production des asphaltes	47
6.3.1 Caractéristiques générales des sites de production des asphaltes	47
6.3.2 Huiles comme combustible	47
6.4 Utilisation en équipement de cogénération pour la production d'électricité	49
6.4.1 Application comme combustible pour activer les moteurs accouplés à des équipements générateurs	49
6.4.2 Le moteur diesel couplé à un alternateur	49
6.5 Valorisation par gazéification.....	50
6.5.1 Le cycle combiné et rendement des turbines à gaz et à vapeur	50
6.6 Valorisation du résidu	51

Sommaire

6.6.1 Caractéristiques des Bitumes.....	51
6.6.2 Valorisation des résidus sous vide par addition au bitume	52
6.7 Aspects économiques	55
Conclusion et perspectives.....	57

Tables et figures

Tableau 1.1 huiles générant des huiles usagées claire.....	5
Tableau 1.2 huiles générant des huiles usagées noires.....	5
Tableau 2.1 teneur en hydrocarbure aromatiques.....	10
Tableau 2.2 Eléments venants des additifs	12
Tableau 2.3 Métaux d'usure et pollution externe.....	13
Tableau 2.4 Analyses des huiles usées utilisées à des fins énergétiques.....	14
Tableau 5.1 Composition moyenne des fuels (combustibles purs).....	42
Tableau 5.2 Spécifications des fuels.....	42
Tableau 5.3 Caractéristiques de la charge initiale et la charge finale.....	43
Tableau 6.1 Propriétés de quelques bitumes.....	52
Tableau 6.2 caractéristiques des mélanges résidu huile -bitume 20/30.....	53
Figure 1 Composition moyenne d'une huile usagée.....	6
Figure 5.1 installation de distillation sous vide.....	40
Figure 6.1 L'évolution du taux de pénétrabilité et le point de ramollissement bille et anneau en fonction du pourcentage du résidu utilisé.....	54

Introduction générale :

Les huiles usagées avec un pouvoir calorifique important qui représente 90% de celui du fuel peuvent être considérées comme un combustible intéressant. L'impact lié à sa combustion dans de mauvaises conditions peut être également important.

La présente étude a pour objectif de représenter et d'étudier la meilleure techniques parmi les différentes techniques disponibles pouvant convertir les huiles usagées en combustible propre qui répond aux exigences énergétiques et environnementales ainsi que l'étude des caractéristiques et de la valorisation énergétique de ce combustible.

Le mémoire que nous présentons est divisé en six parties principales.

La première partie présente des généralités sur les huiles usagées : leurs origines, leurs catégories, leur structure, leurs détenteurs et leurs effets sur l'environnement et l'homme.

La deuxième partie du mémoire est consacrée à la représentation des différents contaminants présentant dans une huile usagée et les différentes méthodes d'analyse qui permettent de les définir et de les quantifier.

La troisième partie de ce document vise citer les méthodes d'élimination des contaminants et de la conversion de l'huile usagées en combustible. Cette section décrit les traitements des huiles usées qui, en raison de leur pouvoir calorifique, sont traitées en vue de produire une matière principalement utilisée comme combustible. Ces traitements et procédés sont principalement appliqués en vue d'obtenir, à partir des déchets, une matière qui sera utilisée comme combustible, ou afin de modifier ses propriétés physico-chimiques pour une meilleure récupération de son pouvoir calorifique.

La quatrième partie apporte une vue générale des différentes spécifications des combustibles destinés à l'utilisation aux fours et aux chaudières. Une bonne qualité du combustible utilisé est essentielle pour réduire les émissions des polluants organiques persistants venant des fours et des chaudières.

Le cinquième chapitre décrit le procédé de distillation sous vide qui est très utilisé dans la séparation des produits. Les expériences ont montré que la distillation sous vide permet d'obtenir un combustible exempt d'impuretés qui peut être utilisé seul comme combustible propre comme en mélange avec d'autres combustibles.

La sixième partie traite les différents domaines de valorisation énergétique du combustible obtenu. L'huile obtenue après distillation sous vide peut être utilisée comme combustible dans certains procédés de combustion, par exemple dans l'incinération des déchets, les fours à

Introduction Générale

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

L'étude des caractéristiques du produit obtenu nous permet de bien choisir le domaine de son utilisation comme combustibles.

Enfin, les conclusions et les perspectives des travaux effectués sont proposées.

Introduction :

Une huile usagée est une huile qui, après utilisation, devient contaminée. Ses propriétés altérées, elle ne peut continuer à remplir sa tâche convenablement. Cette catégorie de matières comprend les lubrifiants à moteur, les liquides hydrauliques, les liquides servant à travailler le métal, les fluides isolants et les liquides de refroidissement. Les huiles usagées conduisent à trois formes de résidus :

1. l'huile usagée elle-même;
2. le filtre à l'huile, contenant un résidu d'huile usagée et des dépôts agglutinés;
3. le contenant dans lequel l'huile a été mise en marché et le restant d'huile vierge demeuré au fond du contenant.

Avant emploi, les huiles moteur sont constituées d'une huile de graissage de base (mélange complexe d'hydrocarbures, 80 à 90% par volume) et d'additifs destinés à en améliorer la performance (10 à 20% par volume). Les huiles moteur sont altérées durant l'utilisation en raison de la dégradation des additifs, de la contamination par les produits de combustion et de l'addition de métaux provenant de l'usure du moteur. La composition des huiles moteur usées est donc variable et difficile à définir. Néanmoins, les huiles moteur usées sont généralement constituées d'alcanes aliphatiques à chaîne droite et ramifiée, d'alcanes cycliques et d'hydrocarbures aromatiques mono- et polycycliques comme le phénol, le naphthalène, le benz[*a*]anthracène, le benzo [*def*] chrysène et le fluoranthène. D'autres composés organiques comprennent le toluène, le benzène, les xylènes et l'éthylbenzène. Il y a également des composés organiques et inorganiques de chlore, de soufre, de phosphore, de brome, d'azote, et des métaux, comme le zinc, le magnésium, le baryum et le plomb.

Durant la collecte, les huiles moteur usées sont souvent mélangées à d'autres huiles usagées, comme les huiles de graissage industrielles, les huiles hydrauliques, les huiles pour le travail des métaux et les huiles de coupe, les huiles caloporteuses, les fonds de réservoirs de stockage de pétrole et les mélanges huile/eau de diverses sources. Il faut donc élargir la définition des huiles moteur usées pour inclure d'autres huiles usagées dont les huiles moteur usées constituent la majeure partie. De mauvaises pratiques de séparation lors de la collecte et du transport des huiles moteur usées peuvent introduire des contaminants comme des organochlorés, des solvants épuisés et des biphényles polychlorés.

Il est difficile de caractériser la composition des huiles moteur usées en des termes chimiques ou autres qui serviraient à évaluer l'impact potentiel de ces substances dans l'environnement. Il est reconnu que les principales composantes consistent en hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. On relève également la présence de composés organiques et inorganiques de chlore, de soufre, de phosphore, de brome, d'azote et de métaux, comme le zinc, le magnésium, le baryum et le plomb issus d'additifs et de la contamination en cours d'utilisation ou d'élimination.

1.1 Détenteurs du déchet :

Les huiles moteur usées sont produites par les secteurs suivants :

- les garages, concessionnaires, stations de vidange, stations services,
- les transports routiers, fluviaux, aériens, ferroviaires, de personnes et marchandises,
- les usines, ateliers, entreprises industrielles,
- le milieu agricole y compris les garages spécialisés dans le machinisme agricole,
- les collectivités, leurs services techniques, les établissements d'enseignement,
- les entreprises autres qu'industrielles (travaux publics, de services),
- les conteneurs à huiles usagées destinés aux particuliers (déchèteries),
- les services de l'Armée et de la gendarmerie,
- les entreprises traitant des déchets renfermant de l'huile usagée (cas de la démolition automobile, du traitement de filtres à huiles, d'emballages souillés par des huiles).

On distingue deux types d'huiles usagées :

- **Les huiles usagées claires** : d'origine industrielle et légèrement détériorées à l'usage, sont facilement récupérables par simple purification (filtration, centrifugation,...).

les catégories de lubrifiants générant des huiles usagées claires retenues jusqu'à présent par l'ADEME sont:

Origine	Spécificité
Industrielle	<ul style="list-style-type: none">• Huiles pour mouvements• Huiles pour turbines• Huiles pour transmissions hydrauliques• Huiles isolantes pour transformateurs• Huiles non solubles pour le travail des métaux
Industrielle/automobile	Huiles pour amortisseurs

Tableau 1.1 huiles générant des huiles usagées claire

- **Les huiles usagées noires** : provenant principalement lubrification automobile, on subit des traitements thermiques et mécaniques sévères qui les ont fortement chargées en métaux, résidus de combustion,...etc.

Les catégories de lubrifiants générant des huiles usagées noires retenues jusqu'à présent par l'ADEME sont:

Origine	Spécificité
Automobile	<ul style="list-style-type: none"> • Toutes huiles finies pour moteurs essences y compris les huiles dites mixtes • Huiles pour moteurs Diesel dites « Tourisme » • Huiles pour moteurs Diesel pour véhicules utilitaires y compris SNCF et Marine • Huiles multi fonctionnelles • Huiles pour transmissions automatiques • Huiles pour engrenages automobiles
Industrie	<ul style="list-style-type: none"> • Tous fluides caloporteurs • Huiles pour le traitement thermique • Huiles pour compresseurs frigorifiques • Huiles pour compresseurs d'aires, à gaz ... • Huiles pour engrenages industriels • Huiles pour moteurs non comprises dans les autres huiles « D »
Aviation	<ul style="list-style-type: none"> • Huiles pour moteurs d'avions

Tableau 1.2 huiles générant des huiles usagées noires

1.2 Composition moyenne d'une huile usagée:

Vu sa structure difficile, La composition moyenne d'une huile usagée peut se présenter sous la forme suivante :

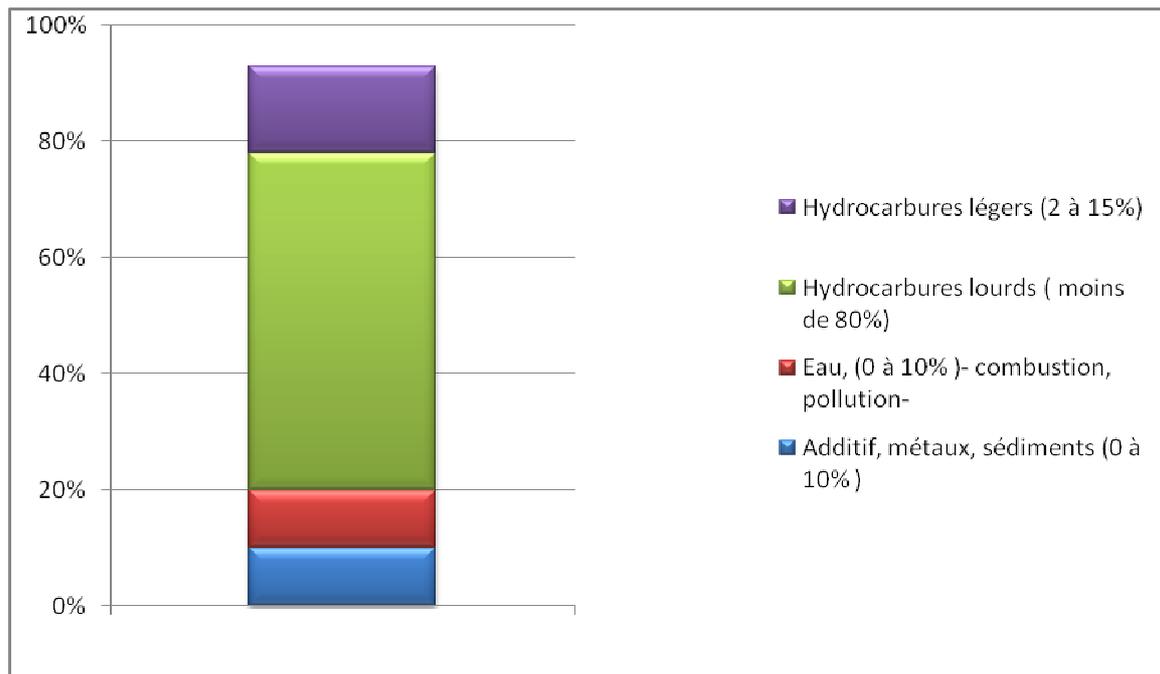


Figure 1 Composition moyenne d'une huile usagée

Les huiles minérales qui, après utilisation, deviennent des huiles usées, sont constituées de bases lubrifiantes et d'additifs spécifiquement développés pour la lubrification et qui donnent à l'huile des caractéristiques particulières. Les bases lubrifiantes sont majoritairement des hydrocarbures, et les additifs (15 à 20% du total de l'huile) contiennent des composés organiques dérivés du soufre, de l'azote ; ces additifs renferment également des métaux

1.3 Effets sur l'environnement et la santé :

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

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

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

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

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

Voici les principaux effets directs des huiles sur la santé :

- Irritations du tissu respiratoire dues à la présence de gaz renfermant des aldéhydes, des cétones, des composés aromatiques, etc.
- La présence d'éléments chimiques tel le Cl (Chlore), le 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.
- Production d'effets asphyxiants empêchant le transport d'oxygène, dû à la présence de monoxyde de carbone, de solvants halogénés, d'hydrogène sulfuré, etc.
- Effets cancérigènes sur la prostate et les poumons, dû à la présence de métaux comme le plomb, le cadmium, le manganèse, etc.

Voici les principaux effets directs sur l'environnement :

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

Introduction :

Les huiles usagées représentent une structure très difficile à identifier donc à utiliser, d'où vient l'importance de savoir ses différents contaminants et les méthodes d'analyses utilisées.

L'analyse de l'huile traduit d'une façon certaine son état, et permet d'orienter dans une meilleure direction les mesures à prendre pour ce qui concerne son traitement et son utilisation.

2-1 Principaux contaminants et leurs origines :

Après l'utilisation de l'huile, lorsque celle-ci est considérée comme de l'huile usée, ses constituants polluants peuvent être :

2.1.1 PCB :

Les biphényles polychlorés, ou PCB, sont des composés synthétiques formés de deux noyaux « benzéniques » joints par un de leurs sommets et dont les dix atomes d'hydrogène peuvent être substitués par autant d'atomes de chlore. Ils sont caractérisés par une grande stabilité thermique, chimique et biologique. Les biphényles polychlorés sont peu solubles dans l'eau, mais hautement solubles dans les graisses, les huiles et les liquides non polaires.

Les principales sources de rejet dans l'environnement sont les industries utilisatrices. Les biphényles polychlorés (BPC) étaient utilisés comme plastifiants, dans les fluides hydrauliques, les lubrifiants et les composés de scellement, et aussi comme isolants dans les transformateurs et condensateurs électriques. Un de leur principal usage fut comme fluide diélectrique dans les transformateurs et les condensateurs. Parmi les articles communs qui contiennent des BPC, il y a les plastiques, les papiers d'emballage, les papiers carbone, les encres d'imprimerie, les peintures et les pneumatiques.

Selon les Règlements sur les matières dangereuses, la concentration maximale en biphényles polychlorés dans une huile usée utilisée à des fins énergétiques, dans des chaudières ou fours industriels ne doit pas excéder 50 mg/kg et 3 mg/kg pour tout autre installation. [2].

Polluants	Exemples	
------------------	-----------------	--

		Source
Hydrocarbures aromatiques	polynucléaires	Pétrole – base lubrifiante
Hydrocarbures aromatiques mononucléaires	Alkylbenzènes	Pétrole – base lubrifiante
Hydrocarbures aromatiques di-nucléaires	Naphtalènes	Pétrole – base lubrifiante

Tableau 2.1 teneur en hydrocarbure aromatiques

2.1.2 Les halogènes :

Les halogènes font partie d'une famille d'éléments comprenant le fluor, le chlore, le brome, l'iode et l'astate, le chlore, le brome et le fluor étant largement utilisés dans la synthèse de produits organiques. Les composés organiques halogénés sont employés dans presque tous les secteurs de l'industrie et le soufre se retrouve dans les produits dérivés du pétrole.

Les halogènes et le soufre sont parmi les contaminants ciblés par les Règlements sur les matières dangereuses, car en brûlant les produits pétroliers, il y a dégagement d'acides (HCl ou HBr) et d'oxydes de soufre qui, lorsque oxydés, risquent de former de l'acide sulfurique.

Selon les Règlements sur les matières dangereuses, la concentration maximale en halogènes totaux dans les huiles usées utilisées à des fins énergétiques dans les équipements de combustion dont la puissance est supérieure à 10 MW ne doit pas excéder 1 500 mg/kg et la concentration maximale dans les autres équipements de combustion ne doit pas excéder 1 000 mg/kg.

Également, les Règlements interdisent d'utiliser à des fins énergétiques les huiles usées dont la teneur en soufre excède 1,5 % (masse/masse) en poids ou une matière dangereuse résiduelle autre que des huiles usées dont la teneur en soufre excède 2,0 % (masse/masse) en poids. [14].

2.1.3 Les métaux :

Les principales émissions dans l'environnement de métaux proviennent de l'industrie minière et métallurgique. L'ingestion des métaux par l'homme peut être à l'origine d'empoisonnements aigus ou chroniques. La voie gastro-intestinale, le système nerveux, le système cardiovasculaire, l'appareil respiratoire et la peau sont les principaux systèmes affectés par l'exposition chronique de certains métaux.

La présence de métaux sur les particules contenues dans l'air peut être liée à l'industrialisation. Les principales sources de métaux dans l'environnement sont les émissions de l'industrie sidérurgique et des industries connexes, des émissions d'automobiles et des usines produisant de l'énergie à partir de la combustion du charbon. L'ingestion d'une grande quantité des métaux tels le cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, magnésium, manganèse, nickel, plomb, vanadium et zinc peut provoquer des troubles du système nerveux, du système respiratoire et du système sanguin et peut même être mortelle pour certains animaux.

Dans les tableaux suivants, on cite les différents contaminants et leurs origines :

Eléments	Concentrations habituelles totales ppm	Composés d'origines	Additifs d'origine
Al	5 à 30	Stéarates ou hydroxystéarates	Graisse
Ca	2000 à 3000	sulfonâtes, phénates, salicylates, savons de calcium,	Additifs détergents et antioxydants Inhibiteurs de corrosion, graisse
Cl	300 à 600	Paraffines chlorées, PCB	Agents antiusure, fluides hydrauliques isolants, caloporteurs, huiles extrêmes pression
B	75 à 100	Borax ou esters, borates, acide borique	Additifs antiusure, extrême pression, antioxydant dispersant, réducteur de frottement
Cu	25 à 40	Dithiophosphates, naphthénates	Additifs antioxydants, antiusure
Mg	100 à 300	Sulfonâtes, phénates, salicylates	Additifs détergents, inhibiteurs
N	700 à 900	Succinimides, amines, polyurée	Additifs dispersants, antioxydants, graisse
Na	50 à 100	Sulfonâtes, stéarates	Additifs antirouille, savon de graisse
P	800 à 1200	Phosphates, phosphonates, phosphites,	Additifs antiusure, antioxydants,

		Dithiophosphates	anticorrosion
Pb		Dithiophosphates, naphténates	Additifs extrême pression, savon de graisse
S%	0.7 à 0.9	Phénates sulfure, sulfonâtes, Dithiophosphates thiophosphonates, dithiocarbamates, polysulfures	Additifs détergents, antiusure, Additifs extrême pression, antioxydants
Si	30 à 120	Silicones	Huiles de base et additifs antimousse
Zn	1000 à 1200	Dithiophosphates, dithiocarbamates,	Additifs antiusure, antioxydant, inhibiteur de corrosion
Mo	5 à 20	Sulfure de molybdène, dithiocarbamates et phosphates	Additifs antiusure, extrême pression

Tableau2.2 Eléments venants des additifs

Eléments	ppm	provenance
Al		Usure piston et coussinets Al-Sb
Ca		Poussières atmosphériques, eau dure du circuit de refroidissement
Fe	10 à 100	Usure et corrosion des aciers et des fontes
B		Inhibiteurs de corrosion provenant de l'eau de refroidissement
Cu		Usure et corrosion des coussinets et des métaux cuivreux

Mg		Usures et corrosion des alliages légers au Mg
Ni	3 à 5	Usure et corrosion de certaines fontes et aciers alliés
Na		Présence sous forme NaCl
P		Usure et corrosion des fontes à chemises et à segments
Pb		Dilution par le carburant, usure et corrosion de revêtements de coussinets
Si		Poussières atmosphériques, usure et corrosion des aciers sillicités, anticorrosifs de l'eau de refroidissement.

Tableau 2.3 Métaux d'usure et pollution externe [3].

2.1.4 L'eau :

L'eau doit théoriquement être absente de l'huile usagée. L'eau favorise l'oxydation et la corrosion et peut générer des risques d'émulsion. Sa présence peut signifier :

- L'existence d'un phénomène de condensation qui peut être dû à un prélèvement réalisé à froid, ou sur un moteur ayant subi un arrêt prolongé.
- Il est à relever que dans le cas d'une infiltration de liquide de refroidissement, il y a évaporation de l'eau due à la température de fonctionnement.

2.2 Méthodes d'analyses des huiles usagées :

Les différentes méthodes généralement utilisées pour analyser la composition des huiles usagées sont citées dans le tableau suivant :

Essai / Paramètre	Méthode d'analyse
Biphényles polychlorés totaux	Détermination des diphényles polychlorés dans les matières liquides; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un

	détecteur à capture d'électrons
	Détermination des diphényles polychlorés dans les matières dangereuses solides ; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
	Détermination des biphényles polychlorés dans les frottis; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
	Détermination des biphényles polychlorés dans les huiles; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons
	Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse - méthode par congénère et groupe homologue
Halogènes totaux	Détermination des halogènes totaux et du soufre : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique
Métaux Arsenic, cadmium, chrome, plomb	Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon
	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Method
Cadmium, chrome, plomb	Inductively Coupled Plasma (ICP) Method
	Direct Air-Acetylene Flame Method
Pouvoir calorifique	Détermination du pouvoir calorifique : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique
Teneur en eau	Matières dangereuses - Détermination du pourcentage d'eau; méthode volumétrique
Teneur en soufre	Détermination des halogènes totaux et du soufre : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique, suivie d'un dosage par chromatographie ionique

Tableau 2.4 Analyses des huiles usées utilisées à des fins énergétiques [4].

2.2.1 Présentation des différentes méthodes :

2.2.1.1 Chromatographie :

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences

d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. Selon la technique chromatographique mise en jeu, la séparation des composants entraînés par la phase mobile, résulte soit de leur adsorption et de leur désorption successives sur la phase stationnaire, soit de leur solubilité différente dans chaque phase.

On définit un coefficient de partition K:

$$K = \frac{\text{Masse de soluté dans la phase stationnaire par unité de volume}}{\text{Masse de soluté dans la phase mobile par unité de volume}}$$

On peut classer les méthodes chromatographiques d'après la nature des phases utilisées ou celle des phénomènes mis en œuvre dans la séparation.

a. Chromatographie en phase gazeuse :

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande surface spécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Un chromatographe est constitué en première approximation de trois organes essentiels :

- **l'injecteur** : il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne. Sa température doit être supérieure d'environ 20°C à la température du produit le moins volatil.
- **le détecteur** : il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection peut être basée sur des techniques de mesures différentes. Sa température est généralement la même que celle de l'injecteur.
- **la colonne** : c'est l'organe principal. Elle est constituée d'un tube généralement métallique de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre. Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte (ex : brique pilée, alumine etc... soigneusement calibrée).

Application sur les huiles usagées :

Les biphényles polychlorés contenus dans une matière liquide sont extraits avec de l'hexane.

L'extrait est ensuite purifié en trois étapes : un traitement à l'acide sulfurique pour éliminer les substances polaires, un traitement avec cuivre pour éliminer le soufre et enfin la séparation de la fraction contenant les hydrocarbures de celle contenant les BPC à l'aide d'une colonne d'alumine.

Après concentration, l'extrait organique est dosé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons. Les concentrations de biphényles polychlorés contenus dans l'échantillon sont déterminées par comparaison avec des solutions étalons de concentrations connues. Lorsque nécessaire, une confirmation par spectrométrie de masse est effectuée. [4].

b. Chromatographie ionique:

Le chromatographe ionique permet de détecter et de quantifier une grande variété d'anions. Cette technique est fondée sur des processus d'échange entre une phase liquide (éluant et échantillon) et une phase solide (résine échangeuse d'ions). Un échantillon liquide est injecté dans l'appareil et ensuite poussé à l'aide d'une pompe dans une colonne faite d'une résine échangeuse d'ions. L'échantillon est mélangé à un éluant, c'est-à-dire, une solution facilitant la séparation des différents ions contenus dans l'échantillon à l'intérieur de la colonne.

Les ions contenus dans l'échantillon sont séparés parce qu'ils se déplacent à différentes vitesses dans la colonne, tout dépendant de leur affinité pour la résine échangeuse d'ions. La séparation des ions est fonction de leur charge et de leur taille. Plus les ions sont petits, moins ils seront retenus ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$). Plus les ions sont chargés, plus ils seront retenus ($HPO_4^{2-} > NO_3^-$). L'éluant et l'échantillon passe à travers un suppresseur, un module permettant d'augmenter la sensibilité du détecteur en soustrayant la conductivité électrique spécifique à l'éluant et en diminuant les bruits de fond.

Un détecteur mesure la conductivité électrique de chaque ion séparé contenu dans l'échantillon et un signal est envoyé à l'ordinateur. Les ions des solutions électrolytiques ont des conductivités électriques spécifiques qui peuvent être quantifiées. Le dosage est possible en comparant le signal obtenu pour un échantillon avec le signal d'une solution de concentration connue. L'identification des ions est possible grâce à leur temps de rétention particulier, obtenus préalablement lors de la préparation des courbes de calibration tracées à partir de solutions témoins.

Application sur les huiles usagées :

Dans une première étape, l'échantillon est oxydé par une combustion dans une bombe calorimétrique contenant de l'oxygène sous pression. Les halogènes libérés sous forme d'halogénures et le soufre sous forme de sulfates par la combustion sont absorbés dans une solution d'hydroxyde de sodium.

Dans une seconde étape, les chlorures, les bromures et les sulfates sont séparés dans une colonne de chromatographie ionique à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique et la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

2.2.1.2 Spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse est une méthode destructive, qui permet à la fois d'accéder à la mesure de la masse moléculaire d'une substance ainsi que d'obtenir des données structurales : la substance ionisée se trouve dans un état excité qui provoque sa fragmentation. L'analyse de ces fragments informe sur la structure de la molécule. Chacun des ions formés est caractérisé par son rapport masse/charge (m/z) et l'appareil est capable de séparer ces ions (par un champ magnétique) et de les détecter/caractériser (qualitativement et quantitativement).

Les appareils peuvent être utilisés soit avec un système d'introduction directe (analyse de substances pures), soit couplés avec un système de chromatographie (TLC, GLC, HPLC, SFC). Certains appareils plus sophistiqués (MS-MS) permettent d'analyser des mélanges sans chromatographie préalable. Le premier étage de MS sert à sélectionner un ion, et le second analysera les ions issus de la fragmentation de celui-ci.

a. Spectrométrie d'absorption atomique:

La spectrométrie d'absorption atomique constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales.

Dans son principe, la spectrométrie AAS consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four.

b. La spectrométrie d'absorption atomique à flamme :

En SAA à flamme, l'échantillon est atomisé et aspiré dans un brûleur, de sorte que les éléments de l'analyse puissent être atomisés dans une flamme d'un gaz combustible, tel que

l'acétylène, et d'un gaz d'oxydation, habituellement l'air. Le brûleur est positionné de manière à ce que la région de flamme avec la concentration atomique maximale soit dans le chemin de rayonnement du spectromètre.

En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses - dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé - sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident lié à la concentration de l'élément considéré.

En mode flamme, la limite de détection est de l'ordre du ppm. La sensibilité des dosages en mode flamme est limitée par des réactions secondaires (évaporation) et par le temps très court de passage dans la flamme. Pour accroître la sensibilité du dosage, il est nécessaire de réduire ou d'éliminer ces deux facteurs par atomisation. Celle-ci est réalisée dans un four graphite d'un volume réduit sous atmosphère inerte. La limite de détection est alors de l'ordre du ppb.

c. Spectrométrie de Masse PCI :

En spectrométrie de masse PCI, de l'énergie thermique est transférée aux éléments de l'analyse par un plasma couplé par induction à des températures encore plus élevées dans le but de produire préférentiellement des particules électriquement chargées, qui peuvent être analysées dans un spectromètre de masse. Ces ions sont séparés en fonction de leur charge électrique et de leur masse, permettant d'obtenir des informations analytiques pour chaque isotope d'un élément. Cette technique est par conséquent dans certains cas plus précise que les procédés simplement élément spécifiques et permet l'étude des échantillons conformément au principe de l'analyse par dilution isotopique. Tous les métaux et les métaux de transition ainsi que certains non-métaux peuvent être déterminés de manière quasi-simultanée par PCI MS. La capacité de détection est ici très bonne, ce qui signifie que cette technique est devenue le procédé classique pour l'analyse des ultra-traces des éléments. Toutefois, des proportions de

matrice élevées ou des teneurs en sels élevées dans les échantillons peuvent provoquer une variété d'interférences

d. Spectroscopie d'émission atomique par plasma d'argon à couplage inductif :

La spectroscopie d'émission atomique par plasma d'argon à couplage inductif est une technique spectrochimique qui permet l'analyse quantitative des éléments, dans une limite de détection qui varie entre la partie par million et la partie par milliard. En théorie tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'argon. Cette méthode d'analyse a l'avantage de pouvoir mesurer simultanément la concentration de plusieurs éléments d'un échantillon, en étant efficace sur une large gamme de concentrations, ce que la spectroscopie d'absorption ne permet pas. De plus, l'échantillon peut être directement analysé, qu'il soit sous forme solide, liquide ou gazeuse.

La température élevée du plasma (8000 °C) a pour effet d'exciter les atomes vers plusieurs niveaux d'énergie. Ainsi, les spectres sont très complexes en ICP-AES. Il en résulte de nombreuses superpositions de raies atomiques. L'utilisation de monochromateurs de meilleure résolution que ceux en spectroscopie d'absorption est alors nécessaire. En contre partie, cette température élevée réduit sensiblement les effets de matrice.

2.2.1.3 Bombe calorimétrique :

Une quantité pesée exactement, de la substance dont on veut mesurer l'enthalpie de combustion est introduite, dans un vase sous pression d'O₂ de l'ordre de 30 bars. La substance est mise en contact avec un fil d'allumage qui est fixé à deux électrodes. La bombe est placée dans une enceinte remplie d'eau. Un thermomètre est mis dans l'eau qui est agitée en continu.

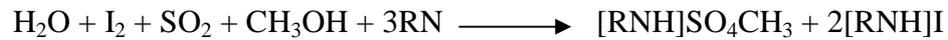
La quantité de chaleur qui est fournie par la combustion sert à chauffer l'eau et le corps de calorimètre. La mise à feu de la bombe se fait par une impulsion électrique.

La quantité de chaleur de combustion correspond à la chaleur de réaction à volume constant d'où : $Q = \Delta V$.

Le principe d'analyse de l'eau est le suivant :

Un titreur de Karl Fisher est utilisé pour la détermination de la teneur en eau de multiples produits.

Basé sur l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode dans une solution d'hydroxyde de méthane (méthanol et une base de type RN). En principe, la réaction produite est :



La réaction se fait en présence de méthanol. Le titrage peut être réalisé par volumétrie.

Dans la méthode volumétrique, une solution Karl Fisher contenant de l'iode est ajoutée jusqu'à saturation. La quantité d'iode convertie est déterminée à partir du volume de la burette contenant la solution iodée Karl Fisher. Des électrodes en platine, permettant la détection du point d'équivalence (brusque variation de tension aux bornes des électrodes). [4].

Introduction :

Cette section décrit les traitements des huiles usées qui, en raison de leur pouvoir calorifique, sont traitées en vue de produire une matière principalement utilisée comme combustible.

Les huiles usées utilisées comme combustible ont une valeur économique. Il existe un certain nombre d'applications de brûlage des huiles usées, différenciables par la température à laquelle elles brûlent et la technologie de contrôle utilisée pour réduire les impacts sur l'environnement. Avant d'être utilisées comme combustible, ces huiles doivent faire l'objet de plusieurs traitements de nettoyage ou de transformation.

Ces traitements et procédés sont principalement appliqués en vue d'obtenir, à partir des déchets, une matière qui sera utilisée comme combustible, ou afin de modifier ses propriétés physico-chimiques pour une meilleure récupération de son pouvoir calorifique.

Les techniques à employer pour convertir les huiles usagées en combustible se présentent comme suit:

3.1 Les traitements primaires :

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

On entend par traitement primaires : la décantation, la filtration et l'étêtage.

3.1.1 La décantation : la décantation a pour but de séparer une partie de l'eau et des sédiments, étant entendu que l'on a une rétention d'eau résiduelle de l'ordre de 3 à 4% dans les bacs décanteurs, due à l'action dispersive des additifs. L'eau résiduelle n'est éliminée que dans l'étape de déshydratation en colonne. Par contre les particules finement dispersées par les additifs (poussières, métaux d'usure, ...) ne sont séparables qu'au prix de la mise en œuvre de procédés.

3.1.2 La filtration : la filtration de l'huile, avant et après les bacs de réception, est faite au moyen de filtres sommaires qui vont de simples grilles de retenue d'objets divers, de chiffons...

A des filtres calibrés à 150/250 μm , disposé généralement en parallèles et nettoyé à tour de rôle.

3.1.3 L'étêtage : on l'appelle aussi la déshydratation est constitué par une colonne équivalente à quelque plateaux théoriques permettant d'éliminer en tête tous les produits plus

volatils que le gazole. La température de fond de colonne est de l'ordre de 160°C à 180°C à la pression atmosphérique. Cette opération se fait parfois sous un léger vide obtenu par un étage d'éjecteurs à vapeur. [3].

3.2 Les procédés d'élimination des polluants :

✓ La deuxième étape consiste à extraire les métaux et les métalloïdes qui se traduisent par les additifs, l'essence, ou l'usure du moteur et qui restent en suspension dans l'huile.

3.2.1 L'ultrafiltration:

Le développement de la technique de séparation par membranes a encouragé les chercheurs à élargir le champ d'applications à la séparation en milieu organique, comme la purification des huiles usagées. Il est utile de rappeler que la filtration, ou même la microfiltration, ne permettent pas la séparation des macromolécules présentes dans l'huile, et de masse moléculaire comprise entre 10^3 kg / mol et 10^6 kg / mol.

Cette technique exige un fiable diamètre de pores du milieu filtrant, de quelques dizaines à quelques centaines d'angströms.

Les exigences croissantes de pureté dans l'utilisation des produits en aval nécessitent une attention particulière dans l'optimisation de cette technique. L'objectif est d'obtenir un carburant propre, car, à l'étape finale, le niveau de pureté exigée est élevé.

Le degré de pureté doit être de l'ordre de 95% en poids pour la production d'un carburant propre.

3.2.1.1 Description de la technique :

La filtration par membranes se fait à travers des métaux qui retiennent les particules à leurs surfaces. Cette filtration se fait par un écoulement tangentiel provoquant des contraintes hydrodynamiques de cisaillement qui retarde le colmatage. Une force motrice sous forme de d'une pression différentielle entre les deux cotés de la membrane créée le flux de filtration. En générale la membrane est un produit asymétrique et composite comprenant une partie support de grand diamètre de pore croissant vers l'aval et une partie sélective coté amont de très faible épaisseur et calibrée au seuil de coupure choisi. Plus précisément la filtration se fait essentiellement à travers d'une couche dynamiquement formée de matières en suspension accumulées à l'interface membrane/fluide. L'huile à purifier circule en amont de la membrane et concentre ces impuretés dans le **retentât** tandis que la phase à purifier traverse la membrane pour donner le perméat.

Après avoir été en opération pendant un certain temps, la membrane devient colmatée et quand le débit devient insuffisant, un lavage se fait à l'aide d'un fluide approprié (huile filtrée, un solvant, ...)

Périodiquement, des lavages chimiques sont nécessaires. Les membranes sont assemblées en modules, ce qui devrait assurer la bonne entente, de l'isolation des compartiments, et réduction des chutes de pression.

Différents modules peuvent être utilisés: plans, en forme de spirale, avec des fibres creuses. Le type de module utilisé dépend avant tout de la nature de la membrane.

Dans le cas des huiles, les membranes utilisées sont des membranes minérales qui peuvent supporter des températures très élevées (280/300°C), ces niveau de température permet d'augmenter considérablement la fluidité du milieu et qui évite d'utiliser un solvant qui doit être recyclé.

3.2.1.2 Application sur les huiles usagées :

Huiles usées brutes déshydratées, débarrassé de ses composés volatils, et par la suite traitée thermiquement. Ce traitement vise essentiellement à déstabiliser l'action des additifs dispersants formant ainsi des agglomérats de particules transportées dans la phase liquide qui améliorent le nettoyage des membranes en UF tangentielle.

L'huile ainsi prétraitée est ultrafiltrée à travers une membrane minérale, qui peut résister à des températures relativement élevées; le fonctionnement à haute température assure une bonne fluidité de l'huile qui favorables pour l'UF.

L'huile, prétraitée thermiquement et ultrafiltrée, contient une faible concentration résiduelle des contaminants conduisant à un haut degré de pureté (concentration en métal <50 ppm.

L'ultrafiltration est un processus continu, qui présente des coûts d'investissement et de maintenance très élevés, mais donne une grande efficacité pour la séparation des contaminants. [5].

3.2.2 Centrifugation :

3.2.2.1 Principe de la technique :

La centrifugation consiste à substituer au champ de pesanteur vertical un champ centrifuge radial pouvant être plusieurs milliers de fois supérieur au premier. Les produits à séparer sont placés dans un récipient appelé bol, qui est soumis à une grande vitesse de rotation. L'application de la relation fondamentale de la dynamique ($F = m\Gamma$) permet d'exprimer la

force d'exprimer sur toutes particule de masse m (et/ou sur tout volume élémentaire liquide) et qui accélère la séparation de la phase clarifiée. Dans le cas présent, Γ est l'accélération centrale (ou radiale) d'un mouvement circulaire uniforme et de module V^2/R , expression dans laquelle V est la vitesse tangentielle de la particule et R sa distance par rapport à l'axe de rotation. Par ailleurs la vitesse tangentielle étant égale au produit de la vitesse angulaire ω par le rayon R , Γ devient égal à $\omega^2 R$ (et la force égale à $m \omega^2 R$).

3.2.2.2 Application sur les huiles usagées :

On peut citer trois types distincts d'applications qui ont été tous essayés dans ce domaine :

A. Séparation de l'eau et de sédiments divers de l'huile brute. cette opération se fait avantageusement à environ 80°C pour diminuer la viscosité du milieu. Une huile usagée moteur présente, à cette température une viscosité de $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ environ.

Cette application est courante sur de nombreux hydrocarbures. Tout industriel confronté à ce type de séparation se fera conseiller au mieux sur le type de séparateurs à utiliser, surtout s'il s'agit d'une séparation continue. Si la séparation de l'eau est toute à fait classique, la séparation de phase dense intermédiaire doit être examinée.

En ce qui concerne les sites utilisateurs de l'huile usagée moteurs, on dispose en général de place suffisante pour installer des bacs de décantation qui demandent peu d'entretien. Trois jours de décantation suffisent pour assurer une séparation satisfaisante, compte tenu de la fluidité de l'huile. Eventuellement un réchauffage sera installé selon la latitude des lieux ou si une désémulsion est recherchée avec un agent adéquat. En outre, pour des raisons de coût et d'entretien, la décantation sera la technique systématiquement appliquée pour les grandes capacités. Les bacs de décantation ont aussi pour fonction d'assurer le volume de stockage imposé par l'administration.

B. Séparation des matières précipitables après l'application d'un traitement thermique à l'huile.

Cette méthode n'est pas conseillée si les traitements aval de l'huile centrifugée sont l'ultrafiltration ou la clarification au propane. On constate, en effet, que les matières en suspension, résultant de la déstabilisation des additifs dispersants sous l'effet de la température, favorisent le décolmatage des membranes et accroissent l'efficacité du désasphaltage.

C. Séparation des boues acides et d'un dépôt dense, riche en constituants lourds, après action de l'acide sulfurique.

Cette méthode serait une bonne application de la centrifugation car elle permet de diminuer très sensiblement la quantité d'acide ajoutée, et par voie de conséquence, la quantité des boues acides. Cependant, le problème posé par le rejet sulfurique a découragé la recherche appliquée de s'exercer dans ce domaine. En outre, il faut reconnaître que la simple décantation des boues sulfuriques convient dans bien des pays en voie de développement souvent situés à des latitudes où la température ambiante ne nécessite pas de réchauffage des bacs.

3.2.3 Désasphaltage (extraction liquide / liquide) :

3.2.3.1 Principe de la technique :

Le principe de base du processus de désasphaltage consiste à ajouter 3-10 volumes de solvant (propane, butane, pentane et) au produit pour qu'il soit extrait.

Il est obtenu avec une phase huileuse contenant la majeure partie du solvant et une phase concentrée d'asphalte contenant une petite fraction du solvant. Plus le solvant soit léger, plus la pureté de l'huile extraite soit grande.

Le processus de désasphaltage comporte trois opérations :

- (A) Flocculation et précipitation de l'asphalte;
- (B) le réglage de l'asphalte;
- (C) Lavage de l'asphalte.

L'addition d'une paraffine légère (C_3 ou C_4) rompt l'équilibre entre les différentes familles des hydrocarbures (huile, résine, asphalte) et provoque le phénomène A, accéléré par une température proche du point critique du solvant.

Le phénomène B implique que la vitesse du liquide ascendant dans l'extracteur est inférieure à la vitesse de chute des matières précipitées. Le phénomène C est obtenu en réalisant les conditions hydrodynamiques qui permettront au solvant de déplacer l'environnement huile/solvant autour des particules précipitées.

3.2.3.2 Application à l'huile usagée moteur :

L'expérience a montré que pour l'huile usagée moteur, le solvant le plus approprié était le propane, et que avec un taux de solvant de 8 à 10, non seulement l'huile était purifiée de 92 à 99% selon les cas, mais le résidu était très visqueux et ne représentait que 6 à 7% de la charge

à la colonne d'extraction. Dans le cas de l'huile usagée, la fraction précipitée, improprement appelée asphalte, comprend les produits oxydés et polymérisés formés au cours du travail de l'huile dans le moteur, les impuretés minérales et des additifs plus au moins dégradés.

Les conditions opératoires optimales se situent au voisinage du point critique du solvant (42 bars et 95°C), mais toujours en phase liquide. Pour une meilleure séparation, on maintient un gradient de température dans la colonne d'extraction de l'ordre de 30°C, les températures évoluant de 75/80°C en tête à 40/45°C en fond. On abaisse ces températures de quelques degrés, lorsque le propane contient quelques pour cent de propylène dont la température critique est inférieure de 5.5°C à celle du propane. [7].

3.2.4 Flocculation :

3.2.4.1 Principe de la technique :

Dans le procédé de flocculation on met l'huile en contact avec :

- Une phase contenant un agent chimique qui, dans des conditions relativement douces de température, déstabilise les particules dispersées et réagit sur les éléments métalliques pour former des sels des sels qui précipitent :
- Une phase organique constituée par un mélange approprié de solvants polaires d'extraction de l'huile, ce qui a pour conséquence de précipiter les composés polaires, les particules en suspension, les matières oxydées etc...

Pour mieux comprendre le mécanisme d'élimination des additifs détergents qui nettoient le moteur et des additifs dispersants qui maintiennent en suspension les particules de métaux d'usure, de carbone imbrulé, des produits d'oxydation, on se rapportera à la description de la structure de ces additifs et les réactions auxquelles ils donnent lieu progressivement au cours du travail dans le moteur.

A. Mécanismes d'action des détergents dispersants au cours de l'utilisation de l'huile dans le moteur :

Normalement, le lubrifiant s'interpose entre les surfaces des pièces mécaniques en mouvement relatif pour diminuer les frottements et éviter l'usure. Les conditions de fonctionnement sont très variables et vont du démarrage à froid, aux conditions sévères d'un régime prolongé sur autoroute. A coté du rôle des différents additifs, les additifs détergents dispersants doivent maintenir en suspension les dépôts susceptibles de se former, dans les parties froides du moteur. L'accumulation des particules et solides à maintenir en suspension

s'accroît et au-delà d'une certaine concentration, les édifices moléculaires précédents s'agglomèrent en amas pour former des agrégats. Les produits polaires susceptibles de former des dépôts sont emprisonnés dans la micelle (qui assure sa stabilité dans le milieu par sa partie oléophile). Le processus de formation et de stabilisation des micelles est rendu possible par la présence en quantité suffisante d'additifs dans les possibilités d'action ont une limite à ne pas franchir, ce qui conduit à la vidange du moteur. On a toutefois remarqué, et cela n'est en rien surprenant, qu'une huile qui avait davantage « travaillé » dans le moteur était plus facile à traiter. On conçoit, en effet, que les micelles, constituées par l'agglomération des molécules d'additifs emprisonnant les particules, sont plus faciles à précipiter quand elles grossissent.

B. Tentative d'explication de réactions entre le milieu et les agents chimiques de floculation en phase gazeuse.

Selon cette voie, on fait réagir un sel, par exemple le sulfate ou le bisulfate d'ammonium ou encore le phosphate de diammonium, en phase aqueuse. Les conditions sont relativement douces. La température est de l'ordre de 150°C, la pression étant ajustée pour maintenir le milieu en phase liquide. Ces sels résultent de l'action d'acide fort sur l'ammoniac, arrivent à rompre l'équilibre des édifices décrits précédemment et à précipiter sous forme de sels les particules métalliques dispersées. Les phosphates ou les sulfates métalliques formés sont peu solubles dans les deux phases et ont tendance à précipiter.

Certains chercheurs ont étudié l'action des différents solvants (alcools et cétones) sur le rendement et la qualité de l'huile récupérée. Il a été constaté que "les rendements s'augmentent en augmentant le poids moléculaire du solvant. Il a été rapporté que: «les alcools sont plus efficaces dans l'élimination des additifs polymères. Pour l'élimination des composés métalliques et de l'oxydation, aucune différence entre la consommation d'alcool et de cétone ne peut être trouvée. [6].

3.2.5 Le craquage:

3.2.5.1 Principe du craquage

C'est une opération effectuée à haute température au cours de laquelle les molécules d'hydrocarbures à longue chaîne sont brisées au niveau d'une ou plusieurs liaisons C- C pour produire des molécules plus courtes.

3.2.6 Hydrotraitement:

Depuis des années, l'hydrotage ou l'hydrogénation catalytique est considérée comme un traitement moderne et efficace du point de vue du rendement et la qualité des produits finis.

Le procédé consiste à faire contacter une fraction d'huile avec un catalyseur solide en présence de l'hydrogène sous pression. La flexibilité de la méthode permet de l'appliquer à une très large gamme de produits, des composés les plus légers au plus lourds, en choisissant les catalyseurs et les conditions d'exploitation. Ces conditions peuvent varier largement en fonction des réactions nécessaires et de la nature de l'huile à hydrotraiter.

3.2.6.1 Principales réactions d'hydrotraitement :

Deux types de réactions peuvent exister. Tout d'abord, les réactions d'hydrotage avec l'objectif est de supprimer les Hétéroéléments comme le soufre, l'azote, ou de métaux et pour hydrogéner les composés oléfiniques et aromatiques, et, deuxièmement, les réactions d'hydroconversion visant à modifier la structure des hydrocarbures par craquage et isomérisation.

Plus généralement, les réactions d'hydrotraitement conduisent à la formation de plus au moins d'hydrocarbures saturés et à l'élimination du soufre, d'oxygène et d'azote sous forme de H_2S , H_2O et NH_3 . Les métaux qui peuvent être présents dans la charge principale restent à la surface du catalyseur sous forme de sulfures.

3.2.6.2 Approche thermodynamique :

Les réactions de rupture de carbone et les Hétéroéléments sont exothermiques et peuvent être achevées dans des conditions opératoires typiques d'une étape d'hydrotraitement.

D'autre part, les réactions d'hydrogénation, aussi fortement exothermiques, sont réversibles dans les conditions généralement appliquées. Ceci signifie que l'hydrogénation est favorisée par une augmentation de la pression d'hydrogène et une diminution de la température.

Les réactions d'hydrogénation des aromatiques peuvent atteindre l'équilibre thermodynamique. Plus la molécule contient de noyaux aromatiques, plus la limite thermodynamique est déplacée vers les basses températures pour une pression donnée d'hydrogène.

Les catalyseurs d'hydrotraitement sont constitués d'un support oxyde et d'une phase active constituée par le sulfure de molybdène ou de tungstène promu par le cobalt ou le nickel.

3.2.6.3 Description du procédé :

La charge à traiter, après réchauffage dans un train d'échange, est mélangée au gaz de recyclage très riche en hydrogène. L'ensemble est introduit dans un four généralement chauffé au fuel lourd et/ou aux gaz de la raffinerie. Elle est introduite ensuite, dans le ou les réacteurs d'hydrotraitement, traverse le ou les lits catalytiques en écoulements descendant dans la plupart des cas. Les réactions d'hydrotraitement étant exothermiques, un gradient de température s'établit entre l'entrée et la sortie de chaque lit. Dans le cas de traitement sévères, il peut être nécessaire de refroidir le fluide réactionnel par injection d'hydrogène (recyclé) entre deux lits ou entre deux réacteurs successifs. L'effluent du réacteur est reçu dans un séparateur chaud sous pression. Les produits de tête sont refroidis et peuvent subir un lavage aux amines ou un autre solvant approprié, permettant l'élimination de l'hydrogène sulfuré. L'hydrogène et les hydrocarbures non condensés sont recyclés à l'entrée de l'unité. Le produit issu du fond du séparateur chaud est envoyé vers des unités de séparation.

3.2.6.4 Application d'hydrotraitement sur les huiles usagées :

L'huile usagée doit être aussi purifiée que possible avant d'être traitée sur un catalyseur pour éviter la contamination rapide de ce dernier. En pratique des teneurs résiduelles de 30 à 50 ppm masse d'impuretés résiduelles sont acceptable. Il est néanmoins conseillé de prévoir un réacteur de garde, dont le rôle essentiel est de capter les métaux et les métalloïdes résiduels. La durée de vie de catalyseur dans le réacteur de garde peut être ainsi évaluée.

Dans un procédé d'hydrotraitement, les huiles passent par deux étapes :

Une étape de démétallisation dont l'objectif est de capter le maximum de métaux et métalloïdes en utilisant un catalyseur présentant le maximum de surface active à la charge et capable de conserver son activité pour un taux aussi élevé que possible de dépôts adsorbés. Un catalyseur classique, comme le CoMo/alumine, pourrait garder son activité pour un taux de dépôts maximum de 20% de masse. Les progrès réalisés en catalyse dans le traitement des produits lourds ont aboutit à la mise au point d'un catalyseur ayant un large volume poreux, une faible acidité minimisant la formation de coke, et une distribution macroporeuse favorable à un taux de rétention élevé de métaux. Cette structure présente un temps de rétention pouvant atteindre plus de 60%.

Une étape d'hydrogénation où on utilise un catalyseur de type NiMo, sur support alumine est employé. Son rôle est d'assurer la désulfuration, la déazotation et l'hydrogénation des PCA au degré voulu. Il se présente généralement sous la forme de billes ou d'extrudés de 1,2 à 1,6

mm. Convenablement protégé par le réacteur de démétallisation, le catalyseur de l'étape d'hydrogénation présente une durée de vie de l'ordre de 2 ans. [5].

3.2.7 Démétallisation par sels fondus:

Les sels fondus sont utilisés comme agents caloporteurs dans de nombreux domaines de la chimie et de l'industrie pour chauffer les réacteurs et les autoclaves. Ils jouent un rôle important dans les synthèses chimiques à haute température.

Le domaine d'application des sels fondus se situe dans une plage de température comprise de 200 à 550 °C. Les sels fondus constituent des fluides caloporteurs idéals à partir d'une température de 400 °C.

3.2.7.1 Principe de la technique :

Ce processus concerne essentiellement l'extraction par sels fondus de la partie minérale de l'huile usagée, qui est, de métaux ou de métalloïdes combinés avec des composés inorganiques ou organiques, ou dans la forme libre. L'avantage de l'extraction par sels fondus, c'est qu'elle donne un concentré de minerai d'une faible quantité de carbone.

3.2.7.2 Application sur les huiles usagées :

On sait que l'immersion des substances organiques contenant du soufre, des halogènes ou des métaux dans un bain de sels fondus entraîne la capture de ces éléments.

Dans le procédé de démétallisation par sels fondus, la technique consiste à communiquer l'huile usagée avec un bain de sels fondus et récupérer les hydrocarbures par distillation:

- Le bain est un mélange eutectique de sels minéraux (carbonates alcalins et d'hydroxydes) qui retiennent les particules en suspension et détiennent chimiquement la plupart des métaux et des métalloïdes.
- La température de fonctionnement est dans l'intervalle 350-450 ° C selon la nature de la matière première. Une température de 800/1200°C entraînerait la pyrolyse de l'huile, mais ce dernier traitement n'est pas l'objectif de procédé qui est appliqués à l'huile usagée.
- La rétention des métaux par des sels fondus est d'environ 10%.
- Les sels sont périodiquement régénérés par l'air ou la vapeur d'oxydation des sulfures formés.

Le carbone résiduel est oxydé en CO.

Une diminution significative de viscosité en raison de la température élevée et du temps de séjour est observée. En cas de valorisation en carburant, cette chute de viscosité n'est pas un inconvénient.

La température et le temps de séjour requis pour capter les métaux dans le mélange des sels fondus entraînent le craquage de la charge destinée à être convertie en carburant. Pour convertir l'huile usagée en combustible, la méthode standard implique généralement une distillation sous vide qui concentre les contaminants dans le bas de la colonne. Toutefois, si la valorisation du résidu sous vide pose des problèmes d'environnement, tout processus capable de séparer les métaux comme un concentré de minéraux pratiquement dépourvu de carbone serait très être utile. [6].

3.3 Aspects économiques

Concernant la viabilité économique du secteur d'utilisation et de recyclage des huiles usées, 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 usées 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 efficaces¹, 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 usées, 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 usées, 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 usée 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 usée 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.

Si au contraire le prix du pétrole brut est bas, la viabilité économique est gravement compromise:

en effet, les industries continuent d'utiliser l'huile pour la production de chaleur, à un moindre coût, et si elles appliquent les huiles usées à la production d'huiles de base reraffinées, le prix des bases du reraffinage est bas lorsqu'il entre en concurrence avec les bases de premier raffinage.

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

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

En ce qui concerne les coûts, nous vous proposons à titre indicatif les chiffres liés au traitement des huiles usées:

- Coût de la collecte et du transport : entre 24 et 48€/Tm.
- Coût de la séparation de l'eau et des sédiments : entre 18 et 70€/Tm.
- Coûts de l'obtention de combustible de haute qualité : entre 85 et 150 €/Tm.
- Coûts du reraffinage en vue d'obtenir de l'huile de base : entre 108 et 168 €/Tm.

On peut déduire de ces chiffres que la viabilité économique du secteur dépend de beaucoup de conditions du marché ; cependant, cette viabilité reste complexe même dans des conditions favorables. Pour cette raison, les différents pays disposent d'aides et de subventions afin de stimuler le développement de ce secteur. [8].

Introduction :

Afin de réduire les émissions des polluants organiques persistants venant de centrales électriques et de chaudières industrielles, les étapes du procédé produisant et rejetant de tels polluants doivent être optimisées lors de la conception et pendant le fonctionnement du procédé. Ces objectifs seront atteints si l'on considère :

- La qualité du combustible ;
- Les conditions de combustion ;
- L'installation de l'équipement le mieux adapté pour contrôler la pollution de l'air.

5.1 Caractéristiques des combustible

Les combustibles liquides sont caractérisé par un certains nombre d'essais qui sont d'un usage constant, les plus importants sont décrits dans ce paragraphe :

✓ **Masse volumique :**

La masse volumique est définie comme la masse de substance occupant l'unité de volume à une température spécifié. La masse volumique est mesurée à l'aide d'aéromètre ou densimètre.

La densité est le rapport de la masse d'un certain volume de produit à la masse du même volume d'eau distillée, les températures de l'eau et du produit étant spécifiées.

✓ **Viscosité :**

La viscosité d'un liquide est la résistance qu'oppose ses molécules à une force tendant à les déplacer les unes par rapport aux autres, elle mesure le frottement interne. La viscosité décroît lorsque la température augmente.

$$U = (F \cdot E) / (V \cdot S)$$

U : viscosité dynamique absolue (Kg/s)

F : force

E : distance

V : vitesse de déplacement

S : Surface Déplacée

La viscosité cinématique absolue d'un liquide est le rapport entre la viscosité dynamique absolue et la masse volumique à la même température.

$$V = U / \rho \text{ (M}^2/\text{S)} = 10^4 \text{ st (stokes)} = 10^6 \text{ cst}$$

La détermination de la viscosité cinématique consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé pour s'écouler à travers un capillaire sous une charge et température contrôlée, le coefficient du tube viscosimétrique permet d'en déduire la viscosité cinématique.

La viscosité cinématique est de loin la caractéristique la plus importante car c'est d'elle dont dépendent les possibilités de pompage et de pulvérisation du combustible. [20].

✓ **Le point d'écoulement :**

Le point d'écoulement est la température la plus basse à laquelle le liquide peut encore couler après avoir été refroidi sans agitation dans des conditions normalisées.

✓ **Point d'éclair :**

Le point d'éclair est la température minimale à laquelle le combustible doit être porté pour que les vapeurs émises s'enflamment en présence d'une flamme. Plus le point d'éclair est bas plus le produit pétrolier est moins inflammable.

✓ **Composition chimiques :**

La connaissance de C%, H%, S% est indispensable lorsqu'on veut établir des bilans thermiques avec exactitude, ce qui n'est généralement le cas que pour les grandes installations.

Le rapport C/H donne des indications sur les longueurs de flamme et sur leur pouvoir émissif.

C'est à partir de H% que l'on calcule le pouvoir calorifique inférieur à partir du pouvoir calorifique supérieur déterminé expérimentalement.

✓ **La teneur en soufre, métaux et halogènes :**

La teneur en soufre intéresse toutes les installations. Plus la teneur en soufre est élevée plus importante est la pollution atmosphérique, et plus grands sont les risques de corrosion acides et de retombés de fuméons. D'autre parts dans certaines fabrications (fours Martins, céramiques, ...) il est nécessaire pour obtenir des produits de qualité d'utiliser des combustibles pauvres en soufre.

✓ **Pouvoir calorifique :**

Le pouvoir calorifique est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète de 1 Kg de combustible. Il existe deux pouvoirs calorifiques :

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) dans lequel toute l'eau formée est condensée il correspond donc à la chaleur totale dégagée, tous les produits étant ramenés à la température ambiante.

Le pouvoir calorifique inférieur dans lequel l'eau reste à l'état de vapeur (cas des fumées où l'eau est évacuée non condensée).

✓ **Carbone Conradson :**

L'indice de Conradson est défini par le rapport du poids de résidu au poids initial de l'échantillon. Cet indice donne une estimation de la quantité de produits difficilement combustibles.

✓ **Teneur en sédiments :**

Par sédiment il faut entendre des corps en suspension dans le combustible, mais non soluble dans celui-ci. En fait l'étude des sédiments est beaucoup plus intéressante que la détermination de la teneur en sédiments. Si la présence de grains de sables et ou de boue est observée, il sera à craindre que l'utilisation du combustible entraînera une usure rapide des parties brûleuses.

✓ **Teneur en eau :**

Il est intéressant de connaître si l'eau se trouve sous forme de fines gouttelettes dispersées dans le combustible et pouvant décanter, ou si au contraire elle forme une émulsion stable avec ce dernier.

Dans le cas de fines gouttelettes des teneurs en eau supérieures à 1.5% sont considérés comme susceptibles de provoquer des irrégularités du fonctionnement du brûleur et des réchauffeurs. On admet au contraire jusqu'à 15% d'eau si cette dernière est sous forme d'émulsion stable, et qu'il n'y ait pas de réchauffage susceptible de rompre l'émulsion.

✓ **Teneur en cendres :**

Les cendres renferment d'une part des sédiments minéraux, et d'autre part les oxydes des savons métalliques solubles dans les huiles de chauffe. De fortes teneurs en cendre sont un indice de risque d'usure rapide des parties mobiles des brûleuses.

Toutefois la connaissance globale des cendres est insuffisante dans le cas des installations très poussées, et il devra être procédé à leur analyse, en vue d'y rechercher essentiellement le sodium et le vanadium.

Lorsque les surfaces métalliques sont portées à des températures supérieures à 600°C l'oxyde de vanadium surtout en présence de sodium provoque des corrosions très dangereuses.

✓ **Acidité :**

Plus l'acidité est forte plus est grand les risques d'attaques des parties métalliques.

5.2 Spécifications des combustibles pour fours et chaudières :

Lors de l'utilisation des combustibles il faut faire attention de réduire autant que possible l'introduction involontaire de combustibles contaminés qui pourraient contribuer à la formation de polluants organiques persistants. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'on procède à une co-incinération de combustible fossile avec d'autres types de combustibles. Il faudrait introduire des contrôles (c'est-à-dire, mesurer le taux de chlore des combustibles pour éviter l'introduction d'huiles usées contaminées aux PCB, par exemple) pour s'assurer que les combustibles respectent les spécifications requises.

Dans un système de combustion bien géré, les produits volatiles devraient passer suffisamment de temps à haute température, et avoir aussi suffisamment d'oxygène et de turbulence pour permettre une combustion régulière et complète. Lorsque ces conditions ne sont pas remplies, les émissions dans l'air de produits potentiellement toxiques tels que les dibenzo-*p*-dioxines polychlorés (PCDD), les dibenzofuranes polychlorés (PCDF), les polychlorobiphényles (PCB) et l'hexachlorobenzène (HCB) peuvent être produites pendant la combustion et peuvent en sortir.

Dans de grandes centrales bien contrôlées brûlant des combustibles fossiles, la formation de PCDD et de PCDF (et d'autres polluants organiques persistants) est faible car l'efficacité de combustion est généralement élevée, le procédé est stable et les combustibles utilisés sont homogènes. Il est cependant encore possible que des émissions assez importantes puissent avoir lieu car de grands volumes de gaz sont émis avec des teneurs en PCDD et PCDF faibles.

Dans des installations plus petites, moins bien contrôlées, il existe une possibilité de formation et d'émissions de polluants organiques persistants à des concentrations plus élevées mais avec des productions globales plus faibles, et donc une émission globale plus faible de tels polluants. [13].

Introduction :

La distillation est tellement utilisée dans la séparation des produits que les principes de base méritent d'être rappelés. Celle-ci est basée sur le transfert de matière entre un liquide et sa vapeur sans la mise en jeu, en général, de réactions chimiques. Ces transferts se font avec un déplacement des produits les plus lourds vers le bas, et les produits les plus légers vers le haut.

La distillation est une méthode permettant de séparer les différents constituants d'un mélange en fonction de leur température d'ébullition. Cette technique est également utilisée pour extraire un produit ou pour déplacer un équilibre au cours d'une réaction.

La distillation peut être effectuée à pression atmosphérique ou sous vide en utilisant une trompe à eau. L'avantage d'une distillation sous vide est de pouvoir réaliser la distillation à des températures plus basses, notamment pour des liquides peu volatils ($T_{éb}=180^{\circ}\text{C}$) ou pour des liquides qui risquent de se dégrader au cours du chauffage.

4.1 Etude théorique :

4.1.1 Equilibre liquide vapeur en vase clos - Tension de vapeur :

Un équilibre physique s'établit entre liquide et vapeur. La vapeur au-dessus du liquide est dite saturante; sa pression P_0 est dite pression de vapeur saturante ou tension de vapeur.

Cette grandeur P_0 est caractérisée par : $P_0 = \text{cste}$ à $T = \text{cste}$. P_0 augmente quand T augmente.

P_0 est indépendante de la quantité de liquide.

La courbe $P(t)$ représente les conditions $P;T$ d'existence simultanée du liquide et de la vapeur.

4.1.2 Vaporisation totale à l'air libre par élévation de température - Ebullition:

Considérons le liquide dans un récipient ouvert à l'air libre.

- A l'état initial : Température ambiante ; pression de vapeur $P < P_0$.

Lorsque l'on chauffe, la température augmente ; P_0 augmente ; lorsque $P_0 = P_{\text{atm}}$ on observe l'ébullition du liquide.

- Un liquide bout lorsque sa tension de vapeur saturante est égale à la pression qui lui est imposée.
- Ebullition : Vaporisation en surface mais aussi au sein du liquide par émission de bulles de vapeur qui viennent bouillonner à la surface.

- La pression de la vapeur émise ne peut pas augmenter au-delà de la pression imposée P_{imp} (pression atmosphérique) car le récipient est ouvert.

Si on chauffe, la quantité de chaleur apportée sert au changement d'état qui se fait à pression constante (pression atmosphérique) donc à température constante. Cette température est la température d'ébullition ($T_{éb}$) du corps ou point d'ébullition (P.E).

Remarque : - Lorsqu'on veut provoquer l'ébullition d'un corps on peut, pour abaisser la température d'ébullition abaisser la pression imposée. C'est la technique mise en œuvre dans la distillation sous vide.

4.1.3 But d'une distillation sous vide :

- Pour distiller des composés qui se dégradent avant de bouillir, à la pression atmosphérique normale, ou qui s'oxydent à l'air à cette température ;
- Pour distiller des composés dont le point d'ébullition est élevé à la pression atmosphérique normale et pour lesquels l'apport énergétique nécessaire est trop important par rapport au moyen de chauffage du laboratoire; [7].

4.2 Technique de la distillation sous vide :

On apporte au montage de distillation simple sous pression atmosphérique quelques modifications; des équipements supplémentaires sont nécessaires.

Le problème est de créer un vide dans toute l'installation. On relie celle-ci à un dispositif d'aspiration.

Le point " stratégique " de l'installation est l'allonge coudée ; elle devra d'une part, assurer une étanchéité sur le pot de recette (verrerie rodée et graissée) et permettre le raccordement au système de création du vide partiel (tubulure latérale supplémentaire).

Parmi les dispositifs qui permettent de travailler sous une pression inférieure à la pression atmosphérique, il existe les différentes pompes à vide et la trompe à eau qui est le dispositif utilisé au laboratoire de chimie organique.

Pour éviter les retours d'eau on interposera entre la trompe à eau et l'allonge coudée une fiole de garde.

Pour pouvoir ramener l'installation à la pression atmosphérique, la fiole de garde sera équipée d'une tubulure avec robinet.

La connaissance de la pression régnant dans l'installation passe par l'équipement de la ligne de vide d'un manomètre. Celui-ci se situera entre l'allonge coudée et la fiole de garde au plus près de la colonne à distiller.

La régulation de l'ébullition dans le bouilleur peut être réalisée avec un capillaire, la pierre ponce étant inefficace dans ce cas. L'extrémité la plus fine du capillaire est située au fond du ballon, l'autre dépasse à l'extérieur.

Si plusieurs fractions doivent être recueillies, cela doit pouvoir se faire sans modifier la pression de l'installation. Une allonge coudée à plusieurs sorties rodées permet de monter plusieurs pots de recette. Elle porte alors le nom de " pis de vache ". Par rotation de cette allonge autour de l'axe du réfrigérant on peut recueillir les différentes fractions séparément.

4.3 Application de la distillation sous vide à l'huile usagée moteur :

Comme mentionnée en avant, la composition des huiles usagées est, dans une certaine mesure, comparable à une matière première particulière, les fractions légères sont constituées de l'eau, d'essence, et des additifs, puis une fraction lourde constituée des hydrocarbures lourds, et une fraction résiduelle qui représente 6% du poids de l'huile usagée.

Dans la plupart des cas, la première étape comprend une colonne de déshydratation ou de prédistillation pour éliminer de l'eau, des hydrocarbures légers, et les autres constituants. Les conditions figurant dans cette colonne sont douces avec une température inférieure de 160-180 ° C et une pression de 1 bar ou un peu moins.

La colonne de distillation sous vide doit faire l'objet d'une étude approfondie :

- Le parcours à température élevée dans la colonne doit être aussi bref que possible, ce qui explique le succès de la distillation à film tombant (appelée aussi évaporation à couche limite).
- La température doit être maintenue aussi basse que possible d'où l'intérêt de distiller sous vide poussé, 1 à 10 torr de préférence (1 torr = 132,32 Pa).
- La sélectivité doit être suffisante pour obtenir le distillat le plus visqueux exempt des impuretés concentrés dans le fond de colonne.

4.3.1 Description de l'installation :

Un ballon est placé sur un réchauffeur électrique. Compte tenu des températures désirées, des précautions sont prises pour minimiser les déperditions thermiques. Ce ballon est relié à une simple colonne. Les vapeurs sont condensés et recueillies dans une éprouvette graduée. Afin

de diminuer les pressions partielles des produits volatiles et d'assurer un bon mélange du liquide, un petit débit d'azote ou de vapeur d'eau est maintenu dans le ballon. Une précaution est prise pour prévenir l'introduction de l'air dans l'appareil, pour éviter l'oxydation de l'huile. Les températures au sommet de la colonne et dans le ballon sont notées. les conditions de distillation sont ajustées de telle sorte que, à la fin d'un temps de réaction donné, et à la température appropriée, une phase aqueuse et une phase d'hydrocarbure composée d'essence et des composés lourds sont obtenues.

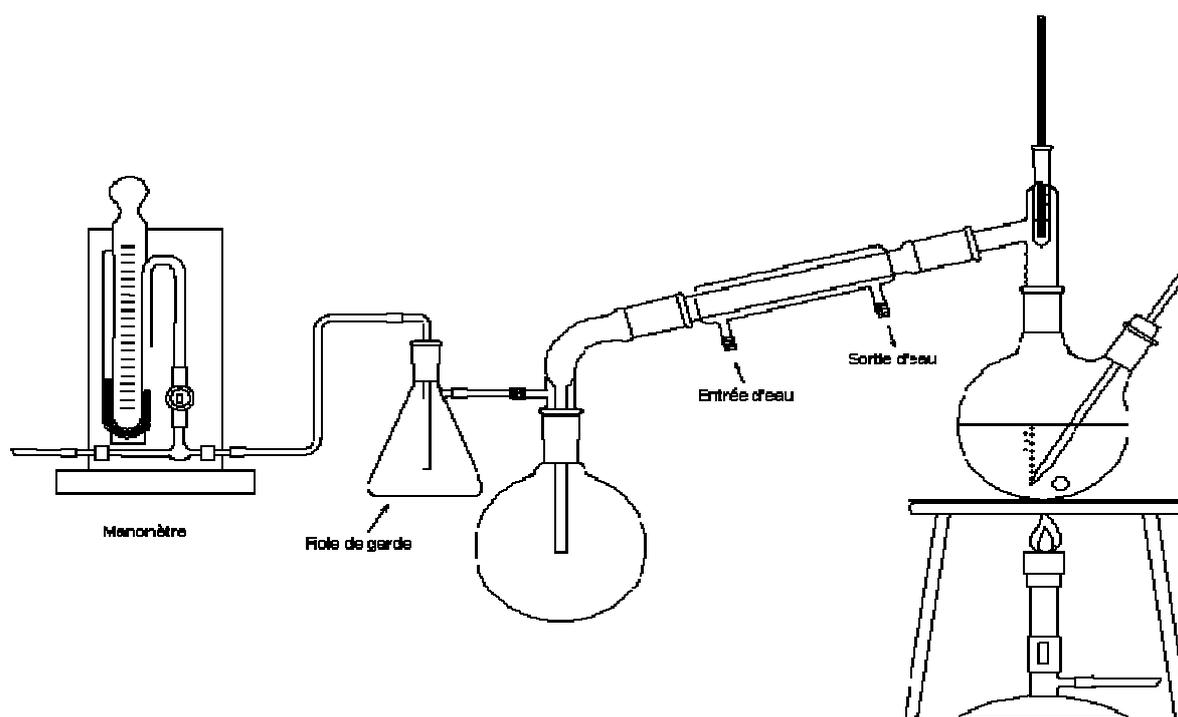


Figure 4.1 installation de distillation sous vide

Remarques :

- On doit tout d'abord établir un vide dans l'installation avant de commencer le chauffage du bouilleur. Il est nécessaire de noter la valeur de la pression de distillation par lecture sur le manomètre.
- Il faut utiliser une graisse aux silicones pour obtenir aisément la pression souhaité.

Le vide ayant pour but de permettre de distiller des produits plus lourds à des températures suffisamment basses pour ne pas les dégrader. En fait c'est le couple température/temps de

séjour qu'il convient de considérer, si l'on veut éviter des réactions de craquage de l'huile. On peut tolérer une température élevée, par exemple 400°C, si le temps de séjour à cette température n'est que de quelques minutes. De même on peut admettre des températures se situant au niveau 250/280 °c pour des temps de 30 à 60 min. [3].

4.3.2 Conditions opératoires :

✓ Présentation de l'huile utilisée : La charge primaire est déshydratée et débarrassée de l'eau et des constituants légers, ses caractéristiques sont représentées dans le tableau 4.1.

✓ Un flacon de 1L du volume, pression absolue à 0.4 atm; injection d'un petit courant d'azote pour promouvoir le mélange de l'huile, des niveaux de température ont été fixés, 270 la durée de traitement est de 1/2H.

- Les résidus issus de cette opération représentent 20% du poids de la charge primaire.

Il est intéressant de noter qu'en plus de la température et du temps de séjour, l'efficacité du traitement primaire représente une très grande importance.

Avant de procéder à l'utilisation de l'huile traitée comme combustible, une analyse élémentaire de cette dernière doit être faite.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Analyses	Charge initiale	270°C
Masse volumique	895	880
Viscosité à 100°C (cSt)	11.18	11.86
Indice de viscosité	125	116
Point d'écoulement (°C)	-36	-27
Point d'éclair (°C)	295	270
Carbone Conradson (%)	1.4	0.8
Cendres (%)	1.1	0.1
Couleur	Noir	Marron
P	750	15
Pb	3600	5
Ca	1700	8
Cu	59	1
Ba	650	3
Zn	810	3
Al	64	1
Fe	700	6
Mg	350	0.2
Cr	1.47	0.14
Soufre (%)	1.4	0.6

Tableau 4.1 Caractéristiques de la charge initiale et la charge finale

Introduction :

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

L'huile obtenue après la distillation sous vide peut être utilisée comme combustible dans certains procédés de combustion, par exemple dans l'incinération des déchets, les fours à ciment ou à chaux, les grandes installations de combustion, les installations de chauffage, les travaux chimiques, les chaudières à vapeur industrielle, les installations céramiques, la production de briques, la production de fer et d'acier, et la production de métal non ferreux.

L'étude des caractéristiques du produit obtenu nous permet de bien choisir le domaine de son utilisation comme combustibles.

Les tableaux suivant nous permettent de positionner le combustible produit par rapport aux combustibles connus.

Catégories	C%	S%	H%	O%	N%	Pcs	Pci
Fuel standard	84,3%	0,5%	12,4%	2%	0,8%	10700kcal/kg 44780kJ/kg	10034 41992
Fuels lourds N°1	85%	2%	11,5%	0,7%	0,8%	10350 kcal/kg 43315 kJ/kg	9730 40728
Fuels lourds N°2	85%	2,5%	11%	0,7%	0,8%	10250 kcal/kg 42896 kJ/kg	9660 40427

Tableau 6.1 Composition moyenne des fuels (combustibles purs)

Caractéristiques	Fuel standard	Fuel à faible teneur en soufre	Fuel à très faible teneur en soufre
Viscosité maximale à 100°C (mm ² /s)	≤ 40	≤ 40	≤ 40
Masse volumique	980-1050	980-1025	940-1010
Sédiments	0,10%	0,25%	0,25%
Teneur en eau	0.05 – 0.5%	0.05 – 0.5%	0.05 – 0.5%
Cendres	Traces	Traces	Traces
Indice de Conradson	10-21	10-18	10-16
Point d'éclair (vase clos)	< 55	<70	<70
Teneur en soufre %	2-4	1-2	0.55-1

Tableau 6.2 Spécifications des fuels

En comparant les caractéristiques de l'huile traitée par distillation sous vide et les caractéristiques des différents fiouls cités au dessus, nous remarquons que celles de cette huile lui permettent d'être classée dans la gamme des fiouls à faible teneur en soufre.

En réalité, les caractéristiques du combustible issu de l'huile traitée par distillation sous vide peuvent varier, et cela en fonction de la structure de la charge primaire, des conditions opératoires du procédé qui dépendent de la nature du produit désiré.

Dans ce qui suit, on propose quelques domaines d'utilisation du combustible dérivé de l'huile usagée :

6.1 Valorisation en chaudières :

6.1.1 Principes de base des chaudières

Les chaudières sont des équipements conçus pour brûler un carburant afin de chauffer l'eau ou de produire de la vapeur. La majorité des chaudières emploient des combustibles fossiles pour fournir la source d'énergie, bien que des chaudières puissent également être conçues pour brûler la biomasse et les déchets. La vapeur produite par la chaudière peut être employée pour la production d'électricité ou être utilisée dans des procédés industriels; de même, l'eau chaude peut être employée dans des procédés industriels, ou pour le chauffage domestique et industriel. Il y a des différences significatives entre les chaudières de production d'électricité

et les chaudières industrielles ; les différences principales peuvent se trouver dans trois secteurs principaux :

- Les dimensions des chaudières
- Les applications pour la vapeur et l'eau chaude produites par les chaudières
- La conception des chaudières

6.1.2 Conception des chaudières

Les chaudières dans les centrales sont de très grandes unités utilisant surtout du charbon pulvérisé, du fioul, ou du gaz naturel à haute pression et haute température. Ces chaudières ont des techniques de combustion similaires. Les chaudières industrielles quant à elles, peuvent être équipées d'une large gamme de systèmes de combustion bien qu'elles soient prévues généralement pour un seul combustible.

Les systèmes de combustion sont principalement :

- Foyers mécaniques : il en existe une grande variété. Ceux alimentés par le bas où le combustible et l'air sont entrés par en dessous de la grille, envoyant les cendres sur un côté ou vers l'arrière, et ceux alimentés par le haut, soit en vrac soit par épandage du combustible, l'air arrivant en dessous de la grille. Les foyers mécaniques avec épandage et grille fixe sont très utilisés dans l'industrie du sucre pour brûler la bagasse.

- Brûleurs : Ces ensembles gèrent l'arrivée du mélange air/fuel dans le four dans des conditions de vitesse, de turbulence et de concentration appropriées afin d'assurer l'allumage et d'entretenir la combustion.

Il est connu que l'utilisation de combustibles fossiles dans des chaudières industrielles ou de production d'électricité, génère beaucoup moins de PCDD/PCDF que la combustion de combustibles dérivés des déchets dont celui des huiles usagées en fait partie.

Les conditions de combustion, la qualité du combustible et la configuration de l'installation, ainsi que les conditions opératoires peuvent avoir une influence majeure sur la formation des PCDD/PCDF. Les principaux paramètres qui peuvent être contrôlés pour réduire les émissions des PCDD et PCDF.

- Qualité de la combustion indiquée par :
 - Le monoxyde de carbone (CO), masse totale d'hydrocarbures, formation de suie ;
 - Entraînement de particules, et degré de combustion.

- Températures des systèmes de contrôle de la pollution des gaz
- Composition des combustibles déchets : soufre, métaux, chlore. [19].

6.1.3 La co-combustion avec d'autres types de combustibles :

La plupart des centrales électriques utilise un seul combustible, mais il est possible de modifier la chaudière et l'équipement de traitement du combustible pour introduire d'autres matériaux dans le mélange qui aliment la chaudière, par exemple les huiles usagées. Ce procédé de co-combustion veut dire que l'on utilise plus d'un combustible à la fois.

Les chaudières sont cependant souvent limitées dans leurs possibilités d'utiliser des combustibles alternatifs, ou dérivés de déchets, à cause de l'absence de systèmes de contrôle des émissions d'acide chlorhydrique, et parfois aussi à cause de limitations dans les conditions de combustion, et de problèmes dus à la corrosion des chaudières. Potentiellement, le risque d'émissions de polluants. [15].

6.2 Valorisation en cimenterie :

6.2.1 La destruction des déchets dans l'industrie du ciment

Le soufre, les oxydes métalliques, et le chlore provenant du carburant sont piégés dans la matière minérale sous forme de sulfates, de silicates métalliques, et de chlorures, respectivement. En ce qui concerne le carburant ou les déchets incinérés, le chlore mérite une attention particulière en raison de son impact sur le processus. En effet, les chlorures alcalins, formés par l'action de l'acide chlorhydrique sur la matière, se distillent dans la zone chaude, se déplacent vers l'amont du four, se condensent dans les zones plus fraîches, et redescendent, en s'accumulant à l'intérieur du four où ils recirculent en fonction d'une distillation continue et de la condensation. La cendre de charbon, d'autre part, est considérée comme un bon constituant du ciment.

6.2.2 Combustion des huiles usagées dans les fours à ciment :

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

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

Une flamme à 2000°C qui produit du gaz chaud à des températures supérieures à 1100°C pendant 5s dans la zone de combustion et environ 900°C dans la zone pré-calcination pendant plus de 2s. Cette zone dans le four est trop chaude pour permettre la formation de dioxines et de furanes et la température dans la section de filtration est trop faible (<200°C) pendant cette formation. Dans les zones intermédiaires, où une température de 250-350°C est atteinte, le temps de séjour est trop court pour permettre la formation de composés indésirables toxiques. [16].

6.2.3 Avantage de la combustion des huiles usagées dans une demande de four à ciment :

L'huile usagée moteur peut être considérée comme un bon combustible, malheureusement polluée par les sous produits des additifs, les particules provenant des moteurs à combustion interne, les particules d'usure, etc. L'huile, en raison de son procédé de raffinage, est un produit exempt de fraction résiduelle du pétrole qui caractérise les fiouls lourds et qui est responsable des émissions du carbone imbrûlé. L'huile a un pouvoir calorifique élevé (9,500 th/t en l'absence d'eau dans l'huile) et sa combustion se fait avec une flamme claire.

Ainsi, on peut affirmer que les usines du ciment sont des sites idéaux pour la combustion des huiles usagées. L'industrie du ciment utilise essentiellement ce combustible, qui est, d'ailleurs, très facile à manipuler. [9].

6.3 Valorisation dans les sites de production des asphaltes :

6.3.1 Caractéristiques générales des sites de production des asphaltes :

L'élément le plus important est le tambour de séchage ou le tambour du revêtement de séchage. Dans les deux types la première étape impérative est le séchage et le chauffage des granulats à environ 150°C avant les Revêtir avec du bitume chaud.

Trois types de procédés sont utilisés:

- Centrales discontinues de production d'asphalte qui utilisent un tambour de séchage dans lequel les granulats sont séchés par un contre-courant des gaz de combustion du brûleur, puis transportés jusqu'à la section de mixage pour être revêtis avec du bitume.
- Centrales continues de production d'asphalte qui utilisent un tambour de séchage et de revêtement dans lequel les granulats vont dans le même sens que les gaz de combustion du brûleur et qui sont ensuite revêtis avec du bitume dans le dernier partie du tambour.

- Sites de production de bitumes en continu de type rétroflux, qui utilisent un tambour de séchage et de revêtement muni d'un brûleur placé dans la zone médiane du tambour. Ici, les gaz de combustion dans le brûleur et les granulats circulent à contre-courant et le revêtement de bitume prend place dans la section du tambour située en amont du brûleur.

6.3.2 Huiles comme combustible :

Une petite teneur résiduelle en eau dans l'huile ne représente aucun inconvénient autant qu'une suffisante circulation est maintenue dans la boucle d'alimentation du brûleur. Le but de cette circulation est de maintenir une pour l'alimentation, sous la forme d'une émulsion stable d'eau dans l'huile qui améliore la combustion. Pour atteindre la viscosité correspondante à l'atomisation optimale du carburant, l'huile doit être chauffée à environ 70°C.

Compte tenu de la spécificité des usines d'asphalte pour l'absorption des cendres volantes, SO₂, et de HCl, une diminution de ces polluants dans les gaz de cheminée est observée.

Les conditions de combustion dans le tambour devraient assurer une température de 850°C pendant deux secondes. Ce niveau de température est loin d'être atteint dans les installations de production d'asphalte (fonctionnant à 150°C seulement), mais les conditions de formation de dioxines et furanes ne sont pas assez connus pour interdire l'utilisation des huiles usagées dans ces sites.

Les mécanismes de formation de ces produits sont complexes et des études importantes doivent être faites pour comprendre les conditions de leur formation. La formation des dioxines n'est pas très rapide et peut se dérouler selon les Conditions suivantes:

- à partir des composés du carbone déposés sur les cendres volantes et des particules de poussière;
- à partir du carbone fournis par des composés organiques présents dans la phase gazeuse et agissant en tant que précurseurs.

Pour le premier cas, les paramètres les mieux connus seraient actuellement:

- Température: Le changement dans le taux de formation des PCDD et PCDF montre un maximum entre 300 et 400°C (dans les usines d'asphalte, la température à l'intérieur du tambour est seulement d'environ 150°C).
- Nature de carbone: On remarquera que des poussières produites par la combustion des huiles usagées sont pratiquement dépourvues de carbone.

- La concentration d'oxygène dans les gaz de combustion : Dans les usines d'asphalte l'excès d'air est élevé et il de l'ordre de 100-300% vol.
- Métaux lourds. Ces métaux seraient essentiels pour catalyser la synthèse des PCDD et PCDF, mais ils seraient inactivés en présence de soufre (soit une moyenne de 0,8% en poids des déchets huile). Cette inactivité a été démontrée avec le cuivre. Les conditions nécessaires à la formation des dioxines des furanes sont loin d'être réalisables dans les usines de préparation d'asphalte chaud.
- Chlore : Cet élément est présent à un niveau d'environ 150-350 ppm dans l'huile usagées (données actuelles).

Pour le second cas, les précurseurs de gaz existent certainement dans les gaz de combustion produits par la combustion des huiles usagées.

Pour conclure, compte tenu de divers paramètres, soit favorable ou défavorable à la formation de dioxines dans des fûts en usine de bitume, il serait certainement utile de faire des mesures supplémentaires concernant ce problème non résolu mais bien réel. [10].

6.4 Utilisation en équipement de cogénération pour la production d'électricité :

6.4.1 Application comme combustible pour activer les moteurs accouplés à des équipements générateurs :

L'augmentation du rendement de la cogénération devrait rendre possible l'utilisation d'une gamme plus large de combustibles, comme les huiles usagées traitées par distillation sous vide. En outre, les progrès réalisés dans les performances des turbines à gaz, en raison des matériaux utilisés, rend gazéification de produits lourds (charbon, les résidus de pétrole, et huile usée) attractifs. Le mélange de CO et H₂, obtenu après combustion représente des gaz chauds acceptables pour les turbines.

6.4.2 Le moteur diesel couplé à un alternateur :

Une solution préférable, mais très coûteuse consiste à nourrir le moteur avec de l'huile usagée traitée par le procédé de distillation sous vide. Cette huile est similaire au fioul à faible teneur en soufre qui a une valeur de chaleur supérieure à celle du fioul lourd et qui se caractérise par sa très grande fluidité à la température ambiante.

Le problème est alors d'évaluer l'avantage économique au cours des précédentes solution, qui peut présenter l'utilisation d'un distillat de pétrole des déchets sous vide qui est similaire à un carburant à faible teneur en soufre qui a une valeur de chaleur supérieure à celle du fioul lourd et est très liquide à température ambiante.

En cogénération, les circuits de refroidissement des moteurs diesel permettent une récupération de chaleur à 90°C et les gaz d'échappement peuvent être utilisés pour produire de l'eau chaude et éventuellement une pression de vapeur intermédiaire. Un alternateur lié à l'arbre du moteur diesel fournit la puissance.

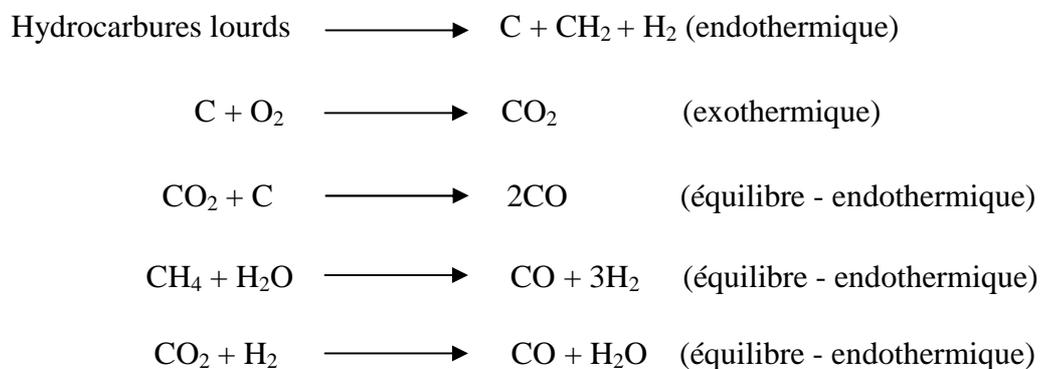
Les générateurs de puissance Les plus communs vont de 800 à 1200 kW (électrique), mais peuvent atteindre 5000 kW. La plupart des applications actuelles sont dans le secteur tertiaire qui se caractérise par des installations de petites et moyennes demandes d'approvisionnement en puissance et en eau chaude. [18].

6.5 Valorisation par gazéification:

Une turbine à gaz ne doit être alimentée qu'avec des carburants propres comme le gaz naturel et les hydrocarbures légers. Toutefois, si elle est fournie d'une étape de gazéification en amont, il est possible d'utiliser des produits lourds, comme les huiles usées.

Naturellement, le gaz produit par gazéification qui est essentiellement un mélange de CO et H₂, devrait être exempt de toute trace de contaminants qui peuvent endommager les ailettes de la turbine.

Le processus de gazéification consiste à faire réagir le produit à gazéifier, avec un agent oxydant (oxygène), et un modérateur de température (vapeur d'eau ou CO₂). La production de chaleur résultant de la réaction de l'oxygène est équilibrée par l'endothermicité des autres réactions impliquées. Les principales réactions à considérer sont:



Toutes ces réactions stabilisent la température à environ 1400°C. En pratique, il ya quelques production du carbone, sous forme de suie qui peuvent être recyclés vers le réacteur.

6.5.1 Le cycle combiné et rendement des turbines à gaz et à vapeur :

Une turbine à gaz se compose de trois parties: le compresseur, la chambre de combustion dans laquelle est introduit le carburant qui s'enflamme lorsqu'il prend contact avec l'air chaud comprimé, et la turbine dans laquelle le gaz de la chambre de combustion s'étend. La turbine entraîne le Compresseur d'air en amont et l'alternateur en aval.

La bonne démarche en ce qui concerne la nature et l'agencement des matériaux permet aux gaz de combustion d'alimenter directement la première étape de la turbine à une température de l'ordre de 1200-1400°C. Compte tenu du taux de compression possible de 30:1, le rendement peut s'approcher de 40%, un chiffre comparable à celui des centrales de production d'électricité par vapeur. Ce rendement est obtenu avant la récupération d'énergie après la détente.

Dans un cycle combiné, les gaz chauds issus de la turbine à gaz alimentent une chaudière qui est capable de produire de vapeur à haute pression (90-110 bars et 520-550°C) pour alimenter une turbine à vapeur. Cette récupération d'énergie augmente le rendement de 40-60%. [11].

6.6 Valorisation du résidu :

Les résidus de distillation sous vide peuvent être utilisé comme combustibles dans les fours à ciment dont les caractéristiques de combustion sont déjà cité où ajouté au bitumes.

6.6.1 Caractéristiques des Bitume:

- Pénétrabilité - exprime la résistance à la pénétration. Le test standardisé se compose de tester le matériel avec une aiguille. La pénétration est mesurée en un dixième de millimètre à une température standard.

- Adhésivité liant-granulats représente l'affinité entre le liant et les granulats.

- Point de ramollissement Bille et Anneau – c'est la température à Laquelle le bitume Atteint un certain degré de ramollissement Dans des conditions normalisées.

- point de fragilité Fraass - exprime la capacité du liant de préserver ses propriétés à basse températures.

- Durcissement au RTFOT (Rolling mince film test four (RTFOT)) : un test qui permet la détermination de la résistance au durcissement sous l'effet de la chaleur et de l'air.

Il est clair que la production de résidus accompagne peu importe quel processus effectué. Ce résidu est appelé à tort l'asphalte, souvent considéré comme additif au bitume. Néanmoins, l'ajout de résidus des huiles usagées ne devrait pas modifier les propriétés du bitume et il faut garder à l'esprit que ce produit doit se conformer avec les normes. Heureusement, une fois ajoutée au bitume à faible pénétration dans des proportions adéquates, par exemple, 15-20% en poids, ces résidus peuvent améliorer certaines de ses propriétés.

Le Résidu issu de la distillation sous vide des huiles usagées déshydratées peut représenter 10-15% en poids la charge d'entrée de la colonne selon les conditions de fonctionnement de la distillation.

Les résidus issus de la distillation sous vide naturellement chargés en polymères produits par les additifs et les produits condensés et oxydés riches en carbone possède une masse volumique supérieure à 1. Leur viscosité élevée leur permet d'être mélangés avec du bitume standard, sans trop modifier la pénétration initiale. Naturellement, ces résidus sous vide concentrent les impuretés de l'huile. [12].

6.6.2 Valorisation des résidus sous vide par addition au bitume :

Pour estimer l'influence de l'ajout de résidus d'huile sous vide déchets sur les propriétés du liant, tableau 6.1 donne des spécifications de bitume pour le revêtement de surface granulats.

Le résidu ayant les caractéristiques suivantes a été utilisé pour la préparation de toute une série de 40/50 et 60/70 à partir d'un bitume 20/30 Standard.

Caractéristiques du résidu utilisé :

Masse volumique (Kg/m^3)= 1.075

Teneur en carbone (%)= 28.6

Teneur en cendres sulfatées (%)= 18.2

Viscosité à 100°C (mm^2/s) = 5.75

Teneur en métaux et métalloïdes (ppm) = 48298

Caractéristiques des bitumes :

Les caractéristiques des bitumes sont représentés dans le tableau suivant :

Caractéristiques	Bitume 20/30	Bitume 40/50	Bitume 60/70
Pénétrabilité à 25°C (1/10mm)	20-30	50-56	45-51
Point de ramollissement Bille et Anneau	55-63	35-50	50-70
Densité à 25°C	1-1.10	1-1.10	1-1.10
point de fragilité Fraass	-	-	-
Ductilité à 25°C	> 25	> 60	> 80
Après le test ARTFOT			
Point de ramollissement Bille et Anneau	> 57	> 52	> 47

Tableau 6.1 Propriétés de quelques bitumes [17].

- Les substances : M_1 , M_2 , M_3 , M_4 sont des mélanges qui sont faits avec les pourcentage suivants :

M_1 : 87% du bitume 20/30 + 13% du résidu

M_2 : 81% du bitume 20/30 + 19% du résidu

M_3 : 68% du bitume 20/30 + 32% du résidu

M_4 : 56% du bitume 20/30 + 44% du résidu

Les caractéristiques de ces mélanges sont représentés dans le tableau suivant :

Caractéristiques	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄
Pénétrabilité à 25°C (1/10mm)	28	33	44	67
Point de ramollissement Bille et Anneau	63	62	64	68.5
Densité à 25°C			1.045	1.043
point de fragilité Fraass			-16	-23
Après le test ARTFOT Variation de masse			-0.005	0.004
Point de ramollissement Bille et Anneau			76.5	81.5
Pénétrabilité à 25°C			75	67.2
point de fragilité Fraass			-13	-17

Tableau 6.2 caractéristiques des mélanges résidu huile -bitume 20/30

Le diagramme suivant montre l'évolution du taux de pénétrabilité et le point de ramollissement bille et Anneau en fonction du pourcentage du résidu utilisé :

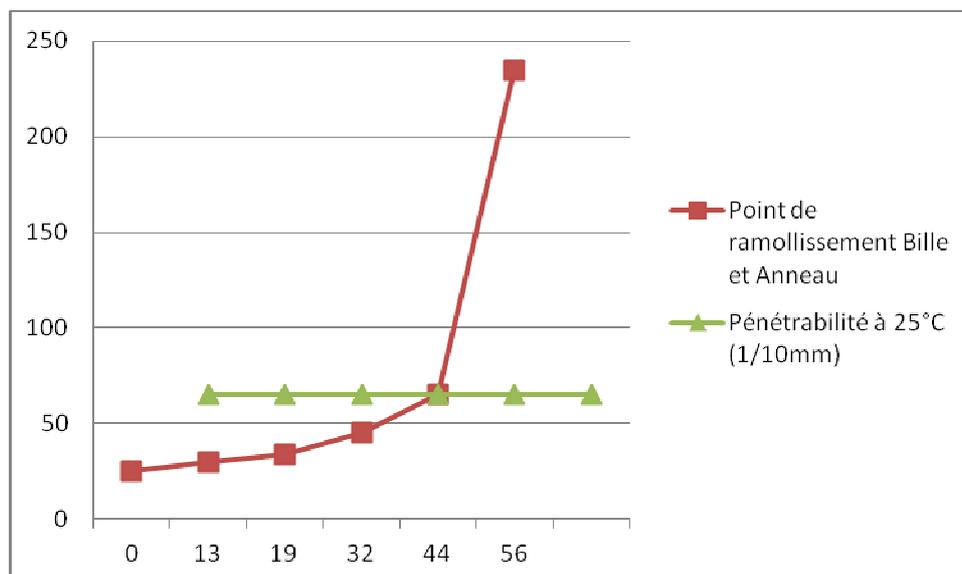


Figure 6.1 l'évolution du taux de pénétrabilité et le point de ramollissement Bille et Anneau en fonction du pourcentage du résidu utilisé

D'après les données du tableau 6.2 et la figure 6.1 qui illustre l'évolution du taux de pénétrabilité à 25°C et le point de ramollissement Bille et Anneau pour les mélanges mentionnés ci-dessus, on remarque que cette courbe montre que des pourcentages de 32 et 44% en poids du résidu sont nécessaires pour obtenir les bitumes 40/50 et 60/70, respectivement.

En outre, le tableau 6.2 suggère les commentaires suivants:

Le point de ramollissement Bille et Anneau du mélange reste à peu près le même que celui du bitume initial. En comparant avec les spécifications du tableau 6.5, le RTFOT (les mélanges M₃ et M₄) donne une variation de température de Bille et Anneau trop élevée (> 8).

Le chiffre Fraass après la RTFOT reste à un niveau satisfaisant.

Les résidus traités aujourd'hui sont essentiellement de distillation sous vide. Dans l'état actuel, l'attention de recherche doit être axée sur le comportement du liant composite dans l'eau dans lequel l'addition de résidus des huiles usagées sera de préférence limitée à environ 15% en poids.

Conclusion

Les huiles usagées avec leur grand pouvoir calorifiques représentent un combustible très important.

L'huile usagée traitée par distillation sous vide est un combustible propre et peut être utilisé seul, sans restriction.

Les prix très élevés du brut rend la production du combustible propre et l'élimination des résidus de déchets pour de grandes capacités et les gammes d'achat des huiles usagées très rentables. Il ressort de cette évaluation économique que le succès du processus décrit est inextricablement lié au prix du pétrole brut.

En fonction de son degré de pureté et de ses caractéristiques, le combustible issu de la distillation sous vide des huiles usagées peut être utilisé dans plusieurs domaines :

A. Valorisation par combustion directe :

La valorisation des déchets d'huile dans les moteurs diesel est une technique bien connue. Lorsque l'huile est mélangée avec du fioul lourd, la dilution de l'huile par le fioul devrait être suffisante pour réduire la concentration d'éléments métalliques.

En ce qui concerne l'économie, la cogénération (qui implique la valorisation énergétique des gaz d'échappement) devrait faciliter l'utilisation du distillat sous vide qui est plus cher que l'huile usagée brute, mais est exempts de contaminants. En termes de fonctionnement, le cycle combiné donne une formidable augmentation du rendement. D'un point de vue investissement, les cycles combinés qui utilisent le combustible propre sont implantés dans beaucoup d'installations plus petites que les centrales standards.

B. Valorisation par gazéification :

Le flux de gaz alimentant les turbines doit être propre. Cela explique la nécessité d'utiliser la gazéification comme une étape de nettoyage pour traiter les gaz de combustion provenant soit des hydrocarbures, des déchets ou des produits lourds.

Cette méthode de valorisation des huiles usagées semble prometteuse lorsqu'elle est appliquée en raison du développement de la gazéification. En effet, cette technique permet une valorisation des produits lourds raffinerie (contenant généralement de soufre) ou du charbon (contenant des cendres) dans le but de produire de l'énergie, l'hydrogène, l'ammoniac ou de méthanol.

C. Valorisation en cimenteries :

Les fours des usines de fabrication de ciment exigent des températures élevées pour transformer les matières premières en ciment. Ces matières premières sont hautement alcalines. Par conséquent, ces fours présentent des conditions idéales pour la récupération énergétique des huiles usées dans des conditions qui respectent l'environnement. Les éléments polluants tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les hydrocarbures chlorés et les métaux lourds, sont détruits dans les usines de production de ciment.

Si l'on observe les expériences actuelles, on en déduit que si l'on utilise des huiles usées comme substituts de combustibles conventionnels, il n'y a pas d'augmentation significative des émissions de particules dans l'atmosphère, particulièrement de composés organiques, de dioxines, de furannes et autres.

L'alcalinité des matières premières neutralise les composés tels que les oxydes de soufre et d'azote, les chlorures d'hydrogène, et donc permet de réduire l'émission dans l'atmosphère de ces gaz. D'autres particules de taille plus petite sont recueillies via précipitation électrostatique ou via des filtres avant d'être renvoyées dans les fours.

Les poussières issues des composés incombustibles (métaux lourds présents dans les huiles usées) sont soumises à des processus d'encapsulation.

D. Combustible de chauffe

Cette application a généralement lieu dans les ateliers mécaniques d'automobilisme, de manipulation du fer, etc.

Dans ce cas, l'huile usée est brûlée dans des poêles spécialement conçues pour l'utilisation de ce type de combustible. Ce système génère des émissions dans l'atmosphère de métaux volatiles, principalement du plomb et des chlorures. Néanmoins, on peut considérer que les émissions de plomb sont minimales comparées à d'autres sources d'émission.

E. Combustible en usines de production de conglomerats bitumineux

L'huile usée dont on a éliminé l'eau et les sédiments peut remplacer le gas-oil industriel dans les usines de fabrication de conglomerats bitumineux.

Selon les informations actuellement disponibles, il semble que les émissions de métaux issues de ces usines soient supérieures à celles des cimenteries précédemment mentionnées ;

Dans ces usines, les éléments nocifs, principalement les métaux, sont fixés par les roches calcaires utilisées, puis encapsulés avec des composés bitumineux, ce qui empêche la production de lixiviés. La température de travail de combustion n'est pas assez élevée pour

détruire les PCB. En ce qui concerne les émissions d'acides, travailler avec des roches calcaires entraîne la neutralisation des acides.

Références bibliographiques

- [1] Lemieux P.M. 1998. *Polychlorinated Dioxins and Furans: Sources, Emissions, Formation and Control*. Presented at UNEP Regional Awareness Raising Workshop on POPs, Puerto Iguazu, Argentina, 1–3 April 1998.
- [2] ADEME (2) (1998) Etude des filières de recyclage et de valorisation énergétique des huiles usagées.
Etude ECOBILAN 1998. (Waste oil recycling and energy recovery routes survey.)
- [3] ADEME (2000) Recyclage et valorisation énergétique des huiles usagées. Atouts et faiblesses. Agence de l'environnement et de la Maitrise de l'énergie. Etude ECOBILAN 2000. (Waste oil recycling and energy recovery - advantages and drawbacks.)
- [4] Zevenhoven R. and Kilpinen P. 2001. *Control of Pollutants in Flue Gases and Fuel Gases*.
www.hut.fi/~rzevenho/gasbook.
- [5] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2004. www.atsdr.cdc.gov/.
- [6] Chap 3 Dyke P. 2004. *PCB and PAH Releases from Incineration and Power Generation Processes*. R&D Technical Report P4-052. Environment Agency, Bristol, UK.
www.pops.int/documents/implementation/nips/guidance/en/techrep.pdf .
- [7] Chap 4 Detzel A., Patyk A., Fehrenbach H., Franke B., Gingrich J., Lell M. and Vogt R. 1998. *Investigation of Emissions and Abatement Measures for Persistent Organic Pollutants in the Federal Republic of Germany*. UBA-Texte 75/98. IFEU, Heidelberg.
- [8] Eduljee G.H. 1994. "Organic Micropollutant Emissions from Waste." In: *Waste Incineration and the Environment* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [9] UNEP (United Nations Environment Programme). 2005. *Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases Edition 2.1*. UNEP, Geneva.
www.chem.unep.ch/pops/pcdd_activities/toolkit/Toolkit%20-%20version/Toolkit-2005_2-1_en.pdf.
- [10] François Audibert: *Waste Engine Oils: Rerefining and Energy Recovery*
- [11]. European Commission. 2003. *Reference Document on Best Available Techniques for Large Combustion Plants*. Draft BAT Reference Document (BREF). European IPPC Bureau, Seville, Spain.
- [12] Van Remmen T. 1998. "Evaluation of the Available Air Pollution Control Technologies for the Achievement of the MACT Requirements in the Newly Implemented New Source Performance Standards (NSPS) and Emission Guidelines (EG) for Hospital and Medical/Infectious Waste Incinerators." *Waste Management* 18:393–402.
- [13] Richards J. 2004. *Basic Concepts in Environmental Sciences*.
www.epin.ncsu.edu/apfti/ol_2000/module6/dioxins/control/contfram1.htm.
- [14] Eduljee G.H. and Cains P. 1996. "Control of PCDD and PCDF Emissions from Waste Combustors." In: *Chlorinated Organic Micropollutants* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.

- [15] Williams P.T. 1994. "Pollutants from Incineration: An Overview." In: *Waste Incineration and the Environment* (eds. Hester R.E. and Harrison R.M.) Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- [16] C. Kajdas. Modern waste oil recycling technologies. An overview. Plock, Pologne
- [17] Hagenmaier H., Kraft M., Haag R. and Brunner H. 1988. In: *Energy Recovery through Waste Combustion* (eds. Brown A., Evemy P. and Ferrero G.L.) Elsevier Applied Science.
- [18] Buekens A. and Huang H. 1998. "Comparative Evaluation of Techniques for Controlling the Formation and Emission of Chlorinated Dioxins/Furans in Municipal Waste Incineration." *Journal of Hazardous Materials* 62:1–33.
- [19] EPA (United States Environmental Protection Agency). 1998. *External Combustion Sources: Bituminous and Subbituminous Coal Combustion*. Background Report AP-42, 5th Edition, Vol.I.
- [20] ATEE, UFIP, UNIDEN (1995) Guide pratique de l'utilisation du fioul lourd. Edition 1995 - ATEE -UFIP - UNIDEN. Auclair M, Lombard E (1982) Influence des caracteristiques du fuel lourd sur sa combustion. Centre de Recherche ESSO. Revue Gen. Therm., n° 245, mai 1982. (Influence of heavy fuel characteristics on its combustion.)
- [21] IPEN (International POPs Elimination Network). 2003. *Information Relevant to the Basel Convention's Hazardous Characteristic H11*. www.ciel.org/Publications/POPs_Basel_Sep03.pdf.
- [21] Bourbonneux G (1998) La production d'hydrogene. In: Societe Technip - Le Raffinage du petrole / Les procedes de transformation (Leprince P, Ed.). Editions Technip, Paris.
- [22] Denis J, Briant J, Hipeaux J.-C (1997) Physico-chimie des lubrifiants. Analyses et essais. Editions Technip, Paris.

