



Direction Post-Graduation & Recherche Scientifique

Mémoire de Magister

Option : Matériaux - Structures

BENKAYA Diab

Ingénieur d'État en Travaux Publics

Diplômé de l'École Nationale Supérieure des Travaux Publics

Intitulé

CONTRIBUTION À LA VALORISATION DES RÉSIDUS PÉTROLIERS DANS LE
DOMAINE ROUTIER

Soutenu publiquement le 20/01/2016 à 9h :00 devant le jury composé de :

Z. DERRICHE	Professeur, ENSTP	Présidente
S. HADDADI	Professeur, USTHB	Directeur de mémoire
M. TAKI	MCA, ENSTP	Examineur
R. KETTAB-MITICHE	Professeur, ENP	Examinatrice
S. SITAYEB	Directeur, LCM Cosider	Invité

TABLE DES MATIERES

DÉDICACES	
REMERCIEMENTS	
RÉSUMÉ	
LISTE DES FIGURES	
LISTE DES TABLEAUX	
ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
PROBLÉMATIQUE.....	3

CHAPITRE I :ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LA POLLUTION	6
I.1.1. Caractérisation de la pollution	
I.1.2. Différents paramètres indicateurs de pollution d'une activité industrielle	
I.1.3. Modes d'apparition de la pollution	
I.2. GENERALITES SUR LES DECHETS	9
I.2.1. Généralités sur le pétrole brut	
I.2.2. Le pétrole brut algérien	
I.2.3. Scénario de formation du résidu pétrolier	
I.2.4. Composition physico-chimique du résidu pétrolier	
I.2.5. Caractérisation du résidu pétrolier	
I.2.6. Impact du résidu pétrolier sur l'environnement	
I.2.7. Approche réglementaire des déchets	
I.2.8. Approche environnementale des déchets	
I.2.9. Approche économique des déchets	
I.2.10. Valeur contenue dans les déchets	
I.3. STRATEGIES DE GESTION ET FILIERES DE TRAITEMENT.....	21
I.3.1. Stratégies de gestion des déchets	
I.3.2. Filières de traitement des déchets	
I.3.3. Méthodes utilisées pour le nettoyage du résidu	
I.3.4. Procédés de traitement	
I.4. VALORISATION DE RÉSIDU PÉTROLIER DANS LES DIFFÉRENTS DOMAINES.	25
I.4.1. Procédés de stabilisation/solidification	
I.4.2. Les Différentes techniques de stabilisation	
I.4.2.1 La vitrification	
I.4.2.2 La fixation physique	
I.4.2.3 La stabilisation /solidification à base de liants hydrauliques (LH)	
I.4.2.4 La stabilisation/solidification par liants hydrocarbonés	
I.4.2.5. Solidification du résidu pétrolier avec le ciment	
I.4.2.6. Utilisation du résidu comme source d'énergie	
I.4.3. L'utilisation du résidu pétrolier comme un matériau routier	
I.4.4. Boue enterrée	
I.4.5. Dépôts en décharge	
I.4.6. Séparation chimique	

- I.4.7. L'incinération
- I.4.8. L'utilisation de résidu dans l'industrie

CHAPITRE II : FABRICATION DU BITUME ROUTIER

II.1.FABRICATION ET COMPOSITION DU BITUME.....	31
II.1.1. Origine des bitumes	
II.1.2. Fabrication des bitumes en raffinerie	
II.1.3. Procédure de sélection des bitumes	
II.1.4. Composition des bitumes (analyse SARA)	
II.1.5. Structure colloïdale du bitume	
II.2.LES BITUMES FLUIDIFIÉS ET FLUXÉS.....	36
II.2.1. Fluidification du bitume	
II.2.2. Fluxation du bitume	
II.2.3. Les essais de caractérisation des cutback	
II.2.3.1. Masse volumique /densité relative	
II.2.3.2. Détermination du temps d'écoulement	
II.2.3.3. Point d'inflammabilité	
II.3. FORMULATION DE L'ENROBE BITUMINEUX	37
II.3.1. Les qualités exigées des enrobés bitumineux	
II.3.2. Méthodologie de formulation d'un enrobé	
II.3.3. Méthode du L.C.P.C	
II.3.4. Méthode de calcul de la surface spécifique et teneur en liant	

CHAPITRE III : IDENTIFICATION ET CARACTÉRISATION DU RÉSIDU PÉTROLIER

III.1. ÉCHANTILLONNAGE ET HOMOGENÉISATION DES RÉSIDUS.....	40
III.1.1. L'échantillonnage	
III.1.2. Homogénéisation	
III.2.COMPOSITIONS PHYSICO-CHIMIQUE DU RÉSIDU.....	41
III.2.1.Aspect physico-chimique des échantillons	
III.2.2.Caractérisation physique de résidu	
III.2.2.1. Détermination de la densité relative	
III.2.2.2. Détermination de la teneur en eau	
III.2.2.3. Détermination de la pénétrabilité	
III.2.2.4. Détermination de point de ramollissement	
III.2.2.5. Détermination de la ductilité	
III.2.2.6. Détermination du point d'éclair et point de flamme	
III.2.2.7. L'extraction (l'extracteur soxhlet)	
III.2.2.8. Détermination de la teneur en paraffine	
III.2.3. Caractérisation chimique du résidu pétrolier	
III.2.3.1. Analyse chimique sommaire des solides (ACS)	
III.2.3.2. Détermination des métaux lourds (SAA)	
III.2.3.3. Essai spectroscopie infra-rouge (FTIR)	
III.2.3.4. Chromatographie à haute performance en phase liquide (HPLC)	

CHAPITRE IV :ETUDE COMPATIBILITÉ BITUME-RÉSIDU

IV.1. Modification de bitume 35/50 par le résidu pétrolier.....	64
IV.2. Susceptibilité thermique	
IV.3. Influence du temps de malaxage sur la TBA et la pénétrabilité	
IV.4. Influence de vitesse de malaxage	
IV.5. Influence des faibles pourcentages sur la pénétrabilité et le point de ramollissement	
IV.6. L'essai RTFOT (EN 12607-1)	
IV.7. Essai de stabilité au stockage	
IV.4. Récapitulatif des résultats.....	72

CHAPITRE V : VALORISATION DU RÉSIDU PÉTROLIER DANS LE DOMAINE ROUTIER

V.1. LES BITUMES FLUIDIFIÉS CUT BACK 0/1.....	73
V.1.1. Principe et objectif de l'application	
V.1.2. Mode opératoire	
V.1.3. Résultats des essais effectués et interprétation	
V.2. UTILISATION DE RÉSIDU DANS LES ENROBÉS.....	81
V.2.1. Choix de GB0 /20 classe 2.....	85
V.2.2. Par modification de bitume 35/50 (méthode humide).....	93
V.2.2.1.Mode opératoire	
II.2. 2.2.L'essai presse à cisaillement giratoire(PCG)	
II.2. 2.3. L'essai Duriez de compression simple	
II.2. 2.4. L'essai module de rigidité par traction indirecte	
II.2. 2.5 .Corrélation entre module complexe et module par traction indirecte	
V.2.3. Par l'ajout avec les agrégats (méthode sèche)	
V.2.3.1. Mode opératoire	
V.2.3.2. Essai de la presse à cisaillement giratoire(PCG)	
V.2.3.3. Essai module de rigidité par traction indirecte	
V.2.3.4. Essai duriez (tenue à l'eau)	
V.3. CONCLUSION (INTERPRÉTATION DES RESULTATS.....	97
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	100
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	102

اهداء

اشكر الله عز وجل الذي اعطاني الصحة والعافية لإنهاء هذا العمل المتواضع.

اهدي هذا العمل المتواضع الى :

الى التي ربت وتعبت وسهرت الليالي من اجل راحتي

الى التي أوصى بها الرسول صلى الله عليه وسلم ثلاثا..... الى امي صليحة

الى الذي كافح من اجل ان يوفر لنا كامل المتطلبات

الى الذي اثرنى على نفسه من مأكّل ومشرب وملبس الى ابي الخثير

الى خطيبتي الغالية شمعة حياتي.....الى سارة

الى اختاي العزيزتين فايذة و جوهرة

الى اخوتي الاعزاء: رياض، مصطفى، عبد الحق، ادريس، سامي واكم

الى: الأمير إسحاق والكتكوتة الحلوة رؤية

الى اللذين وقفوا معنا وساعدونا كثيرا في انجاز هذا العمل

الى: هجير، ايمان، امال وتوفيق

الى العائلتين: عائلة بن قاية وعائلة بوذراع وخاصة الاب والام الكريمين.

الى رفقاء الدرب: محمد، خالد، مهدي ياسين34، ياسين19، عبد النور، عبد الحفيظ،

رضوان، توفيق، بلال، جمال، عز الدين، عادل، مراد و حمزة .

الى جميع الاحباب والأصدقاء بالمدرسة دفعة تخرج 2010

الى كل من يعرفني، الى كل من أحبهم ولم يسعهم القلم.

الى كل من علمني حرفا واحدا في هذه الدنيا الفانية.

Remerciements

Tout d'abord, nous tenons à remercier ALLAH clément et miséricordieux de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

*J'aimerais remercier, en premier lieu, mon directeur de mémoire, **Pr. HADDADI Smail**, pour son soutien, encadrement, et ses conseils, pour m'avoir encouragé à persévérer et pour tout le temps qu'il m'a accordé pour mener mon mémoire à bon port. Ses qualités intellectuelles et sa modestie ont grandement contribué à l'aboutissement de ce mémoire.*

Je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire et plus particulièrement :

*Je tiens à remercier **Mr. SITAYEB Saïd**, le directeur de laboratoire LCM COSIDER, pour m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que son personnel de travail qui m'a aidé et particulièrement : **Hadjira, Imane, Toufik et Ahmed**.*

*J'exprime également mes vifs remerciements à **Pr. DERRICHE Zohra** pour son soutien et ses conseils tout le temps pour mener à bien et achever ce travail.*

*J'exprime également mes vifs remerciement à **Mr. AMER Brahim**, directeur des équipements routiers au niveau du ministère des travaux publics(MTP) pour son aide et soutien pour effectuer la partie des analyses chimiques.*

*Je tiens à remercier profondément **Dr. BACHARI Khaldoun**, le directeur de CRAPC, pour m'avoir accueilli dans son centre de recherche ainsi que son personnel particulièrement les deux techniciens de HPLC et SAA : SARAH et FOU DHIL .*

*Je tiens à remercier **Mme . MEDDAD Dalila**, pour son soutien ,encadrement et ses conseils pour élaborer ce travail .*

*Je tiens à remercier **Mr. SANHADJI Nouredine**, le chef de service du département des produits noirs au niveau du LCTP, pour m'avoir accueilli dans son département ainsi que son personnel particulièrement la technicienne ASSIA pour l'aide qu'ils ont apporté à la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à remercier profondément **Dr. ARROUDJ Karima** de l' USTHB pour son encouragement et ses deux étudiants :Imane et Chahira qui ont partagé avec moi une partie de ce travail et m'ont aidé dans la partie expérimentale.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à mes amis **KHALED, MOHAMED, YACINE, ABDENOUR** pour leur aide.*

*Mes remerciements s'adressent, également, aux membres du jury : **Pr. KHATTAB-MITICHE Ratiba** (ENP) et **Dr .TAKI Mohamed** (ENSTP) et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.*

*Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude vont également aux personnels de L'ENSTP et particulièrement **Mlle MOHRI Rachida** pour son encouragement tout le temps .*

Enfin, mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m' ont aidé, encouragé et soutenu.

ملخص

يعتبر التلوث ظاهرة خطيرة ناجمة عن سوء تسيير النفايات العضوية واللاعضوية. هدف هذا البحث هو معرفة خصائص بقايا قعر صهاريج تخزين النفط الخام. الغاية المنشودة هي المحافظة على المحيط ضد التلوث الناجم عن تخزين هاته البقايا في الهواء الطلق لكي يتم تثمينها وادراجها بعد ذلك مع مواد تزفيت الطرقات. تم القيام بتجارب فيزيائية وكيميائية عليها لغرض معرفة مطابقتها مع خصائص الزفت المستعمل في الطرقات ليتم بعد ذلك وعلى ضوء تلك التجارب اختيار طريقتين: الأولى مزجها مع مادة الكيت باك (Cutback) للتطبيق السطحي لطبقة الأساس اما الثانية فيتم اضافتها للخرسانة الزفتية المستعملة لانشاء الطرقات ذات حركة مرور خفيفة. تم اجراء تجارب ميكانيكية على الخلطات المحضرة بهاته المادة من اجل معرفة تأثيرها على الخصائص الميكانيكية للخرسانة المزفتة. ثبتت النتائج المحصل عليها انه يمكن تثمين بقايا تخزين النفط الخام مع الزفت او الخرسانة المزفتة في الطرقات مع بعض الاحتياطات التي يجب مراعاتها من ناحية سلامة المحيط ونوعية الطريق.

الكلمات المفتاحية: النفاية الصناعية- بقايا النفط - نفايات بترولية - الزفت المعالج - الخرسانة المزفتة – تثمين.

Résumé

La pollution est un phénomène lié à la mauvaise gestion des déchets organiques et inorganiques. Notre recherche consiste en une caractérisation suivie d'une étude de valorisation, d'un déchet industriel pâteux provenant des fonds des bacs de stockage de pétrole brut.

L'objectif recherché est de protéger l'environnement et lutter contre la pollution qui résulte de ce déchet. Afin de le valoriser, une caractérisation de ce matériau a été effectuée par des essais physico- chimiques ainsi qu'une étude de compatibilité avec le bitume routier.

Deux valorisations sont choisies : soit ajouter le résidu au bitume fluidifié pour fabriquer un cutback 0/1 pour les couches d'imprégnation, soit l'utiliser dans les enrobés bitumineux pour les routes à faible trafic. Des tests mécaniques sont réalisés sur des éprouvettes élaborées en vue de mesurer l'influence de l'incorporation du résidu pétrolier sur les caractéristiques mécaniques de l'enrobé.

Les résultats obtenus, ont permis d'envisager une valorisation du matériau élaboré en tant qu'élément de la chaussée, néanmoins quelques précautions doivent être prises vis-à-vis de l'environnement et la qualité de la chaussée.

Mots clés : Déchet industriel – résidu pétrolier – borbier– bitume modifié – Enrobé – Valorisation.

Abstract

Pollution is a phenomenon related to inadequate management of organic and inorganic waste. Our research work concerns of the characterization and recycling study, of an industrial waste : a bottom tank sludge.

The objective is to protect the environment and fight against pollution resulting from this waste. In order to enhance the characterization of the material. The work was carried out by physicochemical tests and a compatibility study with road bitumen. Two selected recycling solutions were tested either to add the residue to the cut back 0/1 for impregnation layers or to be used in bituminous mixtures for low-traffic roads.

Mechanical tests were performed on specimens prepared to measure their effect on the mechanical characteristics of the mix. Results obtained on the specimens, allowed to consider the recycling of the material developed as part of road construction however the study points to some precautions that should be observed as to the environment and the quality of the road.

Key words: Industrial waste, crude oil waste, tank bottom sludge, modified bitumen, asphalt , valuation.

LISTES DES FIGURES**Chapitre I**

Figure I.1. Terminal pétrolier Bejaia.....	4
Figure I.2. Localisation des zones de stockage (Bejaïa).....	5
Figure I.3. Cycle de vie d'un déchet	6
Figure I.4. Asphaltènes et des résines dans le pétrole brut.....	14
Figure I.5. Molécule de dispersant avec les cristaux de cire.....	23
Figure I.6. Processus d'un système d'un mélangeur intégré de gicleur (1, 2,3).....	23
Figure I.7. Méthodes de traitement de résidu pétrolier	24

Chapitre II.

Figure II.1. Colonne de distillation d'une raffinerie.....	31
Figure II.2. Fabrication de bitume dans la raffinerie.....	32
Figure II.3. Composition SARA de bitume	33
Figure II.4. Représentation schématique de la microstructure d'un bitume.....	34
Figure II.5. Molécule d'asphaltènes selon YEN.....	34
Figure II.6. Structure colloïdale de bitume (état sol-gel)	35

Chapitre III

Figure III.1. Excavation aménagée de stockage des résidus pétrolier.....	40
Figure III.2. Délimitation de résidu n°03.....	41
Figure III.3. Essai de pénétrabilité d'un bitume.....	43
Figure III.4. Essai de point de ramollissement.....	43
Figure III.5. Principe de l'essai de ductilité	44
Figure III.6. Non ductilité de résidu pétrolier.....	44
Figure III.7. L'extracteur Soxhlet.....	45
Figure III.8. Résidu pétrolier et leurs composantes (partie organique et solide).....	46
Figure III.9. Composition de résidu par extraction.....	46
Figure II.10. PH-mètre.....	48
Figure III.11. Principe de spectrométrie d'absorption atomique.....	49
Figure II.12. Principe de spectroscopie infrarouge (FTIR).....	51
Figure III.13. Spectre d'infra rouge pour le résidu pétrolier.....	52
Figure III.14. Schéma de HPLC (Salghi, 2004).....	54
Figure III.15. Chromatogramme HPLC/UV de résidu pétrolier (partie organique).....	55
Figure III.16. Sens de polarité des composantes SARA.....	56
Figure III.17. les réponses du détecteur durant la séparation SARA.....	56
Figure II.18. Appareil Gas Chromatography (GC).....	57
Figure II.19. Détecteur FID.....	58
Figure III.20. Chromatogramme d'essai GPC/FID de résidu pétrolier.....	61
Figure III.21. Comparaison de séparation des composantes en fonction de polarité	62
Figure III.22. Chromatogramme du résidu pétrolier (GPC).....	63

Chapitre IV

Figure IV.1. TBA de bitume modifié en fonction de % résidu.....	64
Figure IV.2. Pénétrabilité de bitume modifié en fonction de % résidu.....	64
Figure IV.3. Susceptibilité thermique en fonction de % résidu.....	65
Figure IV.4. Influence de temps de malaxage sur TBA et pénétrabilité.....	66
Figure IV.5. Influence de vitesse de malaxage sur le point de ramollissement.....	67

Figure IV.6. Influence de vitesse de malaxage sur la pénétrabilité.....	67
Figure IV.7. Influence des faibles pourcentages de résidu sur pénétrabilité et point. de ramollissement de bitume modifié	68
Figure.IV.8. Principe de l'essai de RTFOT.....	68
Chapitre V	
Figure V.1. Procédure à suivre pour produire un cutback 0/1	74
Figure V.2. Pénétrabilité en fonction l'ajout d'huile de vidange.....	76
Figure V.3. Point de ramollissement en fonction l'ajout d'huile de vidange.....	76
Figure V.4. Pénétrabilité, TBA en fonction l'ajout d'huile de vidange.....	77
Figure V.5. Ductilité en fonction l'ajout d'huile de vidange.....	77
Figure V.6. Courbes des fractions granulaires (carrière ENG Ain-Touta).....	82
Figure V.7. Courbe de mélange (ENG Ain Touta).....	83
Figure V.8.Courbes granulométriques des fractions granulaires (carrière Keddara).....	84
Figure V.9. Courbe de mélange (KEDDARA).....	84
Figure V.10. Schéma du mode opératoire de GB0/20 à la base de bitume modifié.....	85
Figure V.11. . % de vides et masse volumique en fonction de nombre des girations (a et b).....	86
Figure V.12. Schéma module par traction indirecte.....	87
Figure V.13. Appareil de module par traction indirecte.....	88
Figure V.14. Corrélation entre module complexe et module par traction indirecte.....	88
Figure V.15. Module complexe en fonction % de résidu(ENG).....	89
Figure V.16. % de vides et masse volumique en fonction de nombre des girations (a et b).....	90
Figure V.17. Module complexe en fonction % de résidu(KEDDARA).....	91
Figure V.18. Module complexe pour les deux carrières en fonction % de résidu.....	92
Figure V.19. Mode opératoire de l'ajout de résidu aux granulats pour former GB0/20....	93
Figure V.20. % de vides et masse volumique en fonction de nombre des girations (a et b).....	94
Figure V.21. Module complexe en fonction % de résidu aux granulats (KEDDARA)....	95

LISTE DES TABLEAUX**Chapitre I**

Tableau I.1. Capacité de stockage brut au Bejaia.....	4
Tableau I.2. Critères d'admission des déchets dans les décharges ou en stockage souterrain ...	8
Tableau I.3. Impacts des métaux lourds sur la santé humaine	8
Tableau I.4. Composition de pétrole brut.....	11
Tableau I.5. Densité et degré API des différents bruts.....	11
Tableau I.6. Classification des bruts selon la composition chimique	13
Tableau I.7. Produits de Sahara Blend algérien	15
Tableau I.9. Propriétés physico-chimiques de pétrole Algérien (ESD canada 1997).....	16
Tableau I.10. Composition générale des 10 échantillons de résidu pétrolier (ODE) Petroleum.. .Development Oman.....	17
Tableau I.11. Profil compositionnel d'un résidu paraffinique	18
Tableau I.12. Structure de composés métalliques présents dans les produits pétroliers	19
Tableau I.13. Composantes hydrocarbonés volatils (VOC) de résidu	20
Tableau I.14. Classification des filières de traitement des déchets	22
Tableau I.15. Estimation des volumes de disposition de résidu pétrolier USA ,1995	25
Tableau I.16. Avantages et les inconvénients de stabilisation par vitrification	26
Tableau I.17. Avantages et les inconvénients de stabilisation par fixation physique.....	27
Tableau I.18. Avantages et les inconvénients de la stabilisation par liants hydrauliques	27
Tableau I.17. Résultats des essais de compression	28

Chapitre II

Tableau II.1. Structure de bitume selon sa composition générique	36
Tableau II.2. Valeurs de module de richesse.....	39

Chapitre III

Tableau III.1. Bilan quantitatif des résidus pétroliers (Sonatrach Bejaïa 2007).....	40
Tableau.III.2. Références normatives des essais physiques.....	41
Tableau.III.3. Références normatives des essais physiques.....	42
Tableau.III.4. Résultats des densités relatives.....	42
Tableau.III.5. Résultat de la teneur en eau.....	42
Tableau.III.6. Résultat de la pénétrabilité de résidu	43
Tableau.III.7. Comparaison pénétrabilité, TBA de résidu avec le bitume.....	43
Tableau.III.8. Résultats point d'éclair, de feu et spécifications.....	44
Tableau.III.9. Conditions d'essai (extraction).....	45
Tableau.III.10. Résultats obtenus de l'extraction.....	45
Tableau.III.11. Conditions d'essai (teneur en paraffine).....	46
Tableau.III.12. Résultats obtenus des pourcentages de paraffine dans le résidu.....	47
Tableau.III.13. Résultats du % de paraffine dans le bitume modifié par ce résidu.....	47
Tableau.III.14. Références normatives des essais chimiques effectués.....	47
Tableau.III.15. ACS des solides de résidu.....	49
Tableau.III.16. Concentration des métaux lourds UR-MPE BOUMERDES.....	50
Tableau.III.17. Concentration des métaux lourds CRAPC TIPAZA.....	50
Tableau.III.18. Récapitulatif des résultats des métaux lourds pour les deux laboratoires.....	50

Tableau.III.19. Groupes fonctionnels de résidu pétrolier.....	52
Tableau.III.20. Différents types des chromatographies (Burgot et Burgot, 2002).....	53
Tableau.III.21. Résultats d'un essai HPLC de résidu.....	55
Tableau.III.22 Analyses SARA de résidu pétrolier et de brut algérien	56
Tableau.III.23. Résultats de séparation SARA des bruts légers	57
Tableau.III.24. Caractéristiques physico-chimiques de brut algérien (ESD canada 1997).....	59
Tableau.III.25. Conditions de l'analyse GPC/FID	60
Tableau.III.26. Pourcentage des aires des composantes de résidu.....	61
Tableau.III.27. Composition de résidu pétrolier par GPC/FID.....	62

CHAPITRE IV

Tableau .IV.1. Résultats d'identification de bitume 35/50.....	63
Tableau .IV.2. Résultats de point de ramollissement de bitume modifié par résidu.....	64
Tableau .IV.3. Résultats de pénétrabilité de bitume modifié par résidu.....	64
Tableau .IV.4. Résultats de TBA en fonction de vitesse de malaxage.....	66
Tableau .IV.5. Résultats de Pénétrabilité en fonction de vitesse de malaxage.....	67
Tableau .IV.6. Résultats de pénétrabilité et TBA pour faibles pourcentages de résidu.....	68
Tableau.IV.7. Résultats de RTFOT pour 7% de résidu.....	69
Tableau.IV.8. Résultats de RTFOT pour 5% de résidu.....	69
Tableau.IV.9. Résultats obtenus d'essai de stabilité.....	70
Tableau.IV.10. Fiche identique de résidu pétrolier des bacs de stockage (Coté ENIP Bejaïa)..	71

CHAPITRE V

Tableau V.1. Pénétrabilité en fonction de la teneur en huile de vidange.....	76
Tableau V.2. TBA en fonction de la teneur en huile de vidange.....	76
Tableau V.3. Ductilité en fonction de la teneur en huile de vidange.....	77
Tableau V.4. Pénétrabilité, TBA en fonction de la teneur en résidu.....	78
Tableau V.5. Temps d'écoulement de cutback pour la formulation de référence.....	79
Tableau V.6. Temps d'écoulement de cutback pour la formulation avec l'ajout de résidu.....	79
Tableau V.7. Caractéristiques physiques et mécaniques des fractions granulaires(ENG).....	81
Tableau V.8. Pourcentages des fractions granulaires de formulation (ENG).....	82
Tableau V.9. Teneur en liant en fonction module de richesse.....	82
Tableau V.10. Les caractéristiques physiques et mécaniques des fractions granulaires.....	83
Tableau V.11. Pourcentages des fractions granulaires de formulation (KEDDARA).....	83
Tableau V.12. Pourcentage des vides en fonction % de résidu (ENG).....	86
Tableau V.13. Résultats des modules complexe et par traction indirect (ENG).....	89
Tableau V.14. Pourcentage des vides en fonction % de résidu (KEDDARA).....	90
Tableau V.15. Résultats des modules complexe et par traction indirect (KEDDARA).....	91
Tableau V.16. Pourcentage des vides en fonction % de résidu ajoutés aux granulats.....	94
Tableau V.17. Résultats des modules complexe et par traction indirect (KEDDARA).....	95
Tableau V.18. Résultat de l'essai duriez pour un GB de liant bitume pur.....	96
Tableau V.19. Résultat de l'essai duriez pour un GB de liant bitume modifié par 5%	97

ABREVIATIONS

RTC : Région transport centre
TRC : Transport par canalisation
Tep : Tonne équivalent de pétrole
GNL : Gaz naturel liquide
GPL : Gaz de pétrole liquéfié.
VOCS : Volatils organic compounds
SVOC : Semi volatils organics compounds
API : American petroleum institute
PAH : Polycyclic aromatics hydrocarbons
SARA : Saturés, aromatiques, résines asphaltènes.
T_{eb} : Température d'ébullition
ESD canada 1997 : Analyse SARA sur Sahara blend établi par un laboratoire canadien en 1997.
BASOL : Base des données qui recense les zones pollués par les activités industriels.
EPA : Emergency petroleum agency
S/S : Stabilisation/solidification.
LH Liant hydrocarboné
OPC : Ordinary Portland cement
TPH : Total petroleum hydrocarbons
L.C.P.C. : Laboratoire central des ponts et chaussées
TBA : Température bille-anneau
SAA : Spectrométrie d'absorption atomique
FTIR : Fourier transformer Infra-Red
HPLC : high performance of liquid chromatography
GPC/ CPG/ GC : Gaz chromatography
UR-MPE : Unité de recherche des analyses physico-chimiques Université de Boumerdes.
CRAPC : Centre de recherche des analyses physico chimiques TIPAZA.
ACS : Analyse chimique sommaire
MES : Matière en suspension
LOI : Loss organic ignition
PF : Perte au feu
IRTF : Infra-red transformer Fourier
UV : Ultraviolet
FID : Détecteur à ionisation de flamme
RMN : Résonance magnétique nucléaire
RTFOT : Rolling thin film over test
STV : Standard test viscometer
LA : Loss Angeles
MDE : Micro Deval humide
V_{ss} : Limite supérieure .V_{si} : Limite inférieure
PCG : Presse à cisaillement giratoire
RGRA : Revue général des routes et aérodromes
MVA : Masse volumique apparente
C_d : Résistance de l'éprouvette à l'état sec ; C_w : Résistance de l'éprouvette après immersion
HHV : Higher heating value
LHV : Lower heating value
P.C.I. : Pouvoir Calorifique Inférieur indique la quantité de la chaleur lors de la combustion complète d'une unité de masse du corps
TCLP : The toxicity characteristic leaching procedure

INTRODUCTION GENERALE

L'homme a bien changé. La volonté d'améliorer l'environnement par le besoin d'un cadre de vie plus agréable existe. La question écologique prenant de plus en plus de l'importance, a amené les pouvoirs politiques nationaux et régionaux à définir une politique de valorisation des déchets, à resserrer leurs liens dans ce domaine et à coordonner leurs actions pour promouvoir cette politique. De plus l'évolution des modes de production et de consommation a créé de nombreux problèmes de pollution qui menacent l'équilibre écologique de la planète. Devant ce fléau l'humanité a pris conscience de la nécessité de protéger son environnement, en préservant l'eau, l'air et le sol.

La quantité de déchets produite étant de plus en plus importante, la loi sur l'élimination et le traitement des déchets prévoit depuis 1990, de stocker les déchets ultimes de manière définitive ou jusqu'à la mise au point de nouveaux procédés permettant une valorisation rentable dans le futur. Suivant cette politique les industriels sont contraints de gérer et de traiter tous les types de déchets, selon leurs degrés de nocivité et en application des lois en vigueur.

Il existe cinq grandes stratégies de gestion des déchets industriels. Les deux premières, étant l'arrêt de la production d'un déchet donné et l'optimisation du procédé dont il est issu, ces stratégies visent à une réduction de la quantité des déchets produits. Les deux suivantes ont pour objectif de traiter les déchets, il s'agit du recyclage ou de la réutilisation et du rejet écoppatible. Elles s'adressent aux déchets dont la quantité a été réduite ou aux « irréductibles » par les deux premières voies. Non seulement ces quatre stratégies ne permettent pas de gérer tous les déchets mais elles conduisent inévitablement à générer des déchets secondaires.

La dernière stratégie consiste à stocker ; elle s'adresse aux déchets primaires exclus et aux déchets secondaires issus des quatre précédentes.

L'Algérie comme plusieurs pays dans le monde fait face à de sérieux problèmes de dégradation de l'environnement et de pertes de ressources naturelles. Elle est classée parmi les premiers pays dans l'industrie pétrolière de production, transport et de stockage.

L'industrie pétrolière génère des quantités importantes des déchets de différentes natures. Ces derniers créent un vrai problème environnemental sur la vie de la faune et de la flore.

Depuis 1990, l'état Algérien et SONATRACH mettent en place une stratégie pour la protection de l'environnement à partir des législations nationales. Ils dépensent de grands budgets pour ce but.

Malgré cette stratégie, une certaine quantité des déchets liquides pénètrent dans la nappe phréatique. Le traitement et la valorisation des déchets contribuent positivement à la protection de l'environnement et à la diminution des quantités des déchets qui seront évacués vers les décharges en augmentant leur durée d'exploitation ; cela permettra à l'Algérie de faire :

- Une économie substantielle des matières premières,
- Un meilleur équilibre de ses écosystèmes,
- Un environnement sain.

Pour atteindre ces objectifs il est nécessaire de faire participer toutes les spécialités particulièrement le génie civil qui est considéré comme l'un des plus importants secteurs consommateurs de ressources naturelles (granulats). En effet, le marché des granulats en Algérie vit une tension assez aigue du fait, de la limitation et de l'épuisement dans certaines régions.

Plusieurs déchets ont été incorporés dans ce domaine, soit comme agrégats dans le béton, soit comme ajout dans la fabrication de ciment ou encore dans les techniques routières par intégrations dans les produits noirs ou dans les enrobés bitumineux.

Vue la diversité des déchets industriels et leurs propriétés, nous avons opté pour la valorisation d'un déchet pétrolier qui est un résidu des bacs de stockage de pétrole brut au niveau du terminal maritime de Bejaïa.

Ce résidu pétrolier est un déchet stocké dans des excavations aménagées à l'air libre et tout près des sols et de l'eau de mer. Il peut créer un problème de pollution.

Notre travail de recherche consiste d'abord à élaborer et appliquer une valorisation adéquate de ce résidu dans le domaine routier, en utilisant le procédé d'intégration dans les produits noirs (liants) ou dans les enrobés bitumineux.

Le travail présenté dans ce projet de magister est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre a été consacré à une étude bibliographique où la problématique qui nous a poussé à procéder à la valorisation de ces déchets, les aspects de la pollution engendrée, la réglementation en vigueur en Algérie pour ce genre de déchets, les différentes stratégies de gestion de ces derniers, le pétrole brut et le brut algérien ainsi que des valorisation pratiques faites dans différents pays ou ce type de déchet ont été traités

Dans le deuxième chapitre nous avons abordé les techniques de fabrication de bitume routier, leur composition chimique et les critères essentiels pour faire une formulation d'un enrobé.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de ce résidu en nous basant sur des essais physico- chimiques effectués sur le résidu tout seul.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié la compatibilité de l'association (bitume 35/50- résidu pétrolier) par modification pour différents pourcentages de résidus.

Ensuite un cinquième chapitre a été consacré à deux valorisations de ce résidu : la première consiste à intégrer le résidu dans les bitumes fluidifiés (cutback 0/1) utilisés pour la couche d'imprégnation routière et la deuxième consiste à l'ajouter dans une grave bitume (GB 0/20 classe 2). Deux manières différentes ont été étudiées, soit par modification du bitume (méthode humide) ou par ajout directement aux granulats (méthode sèche). Des essais mécaniques sur les enrobés ont été conduits.

Enfin, le mémoire se termine avec une conclusion générale démontrant l'intérêt de cette étude et ouvrant des perspectives pour les recherches à venir.

PROBLÉMATIQUE

PROBLÉMATIQUE

Sur proposition de Sonatrach Bejaia, le Laboratoire De Recherche Travaux Publics Ingénierie De Transport Et Environnement (TPITE) de l'ENSTP avec l'aide et le concours du Laboratoire Central Des Matériaux COSIDER (LCM) ont lancés un sujet de recherche concernant la caractérisation puis la valorisation dans le domaine du Génie Civil des déchets issus du nettoyage des bacs de stockage du pétrole brut dans le terminal pétrolier marin de Bejaia.

Devant sa toxicité ,ce résidu doit être géré convenablement et ne doit surtout pas être rejeté dans la nature selon la nouvelle réglementation en vigueur [1].

❖ Présentation de terminal pétrolier de Bejaïa [2].

Le terminal marin de Bejaïa, fait partie de RTC (Région Transport Centre) de l'activité TRC (Transport par Canalisation) du groupe SONATRACH.

SONATRACH est issue de la nationalisation des hydrocarbures en 1971, l'entreprise publique algérienne SONATRACH a été créé pour exploiter et commercialiser les ressources en hydrocarbures du pays. Ses activités diversifiées touchent toute la chaîne de production : exploration, exploitation, transport, raffinage. Elle s'est diversifiée dans la pétrochimie et le dessalement d'eau de mer.

La Société SONATRACH produit annuellement 232,3 millions de TEP (statistique 2005), dont 11,7 % (24 millions de TEP) pour le marché intérieur.

SONATRACH est classé au niveau mondial comme suit :

- Le 12ème groupe pétrolier au niveau mondial,
- Le 2ème exportateur de GNL et de GPL
- Le 3ème exportateur de gaz naturel.

SONATRACH gère un réseau de canalisations d'une longueur total de 16 000 Km intégrant deux gazoducs transcontinentaux, l'un vers l'Espagne via le Maroc, l'autre vers l'Italie via la Sicile L'activité de transport par canalisation est en charge d'acheminer le pétrole brut, le gaz et les condensats vers les ports pétroliers, les zones de stockage du groupe et les pays d'exportation

❖ Présentation du terminal marin (Nord et Sud)

Le terminal marin est situé à 2 km au Sud-ouest de la ville de Bejaïa. Il est limité au Nord par une voie ferrée, au Sud par l'oued Soummam, à l'Est par le golf de Bejaïa et à l'Ouest par la route nationale n°9.

Ses principales fonctions sont :

- Le stockage des produits pétroliers arrivant par l'oléoduc vers les bacs,
- Le chargement des pétroliers.

Les gisements d'hydrocarbures se trouvent dans le Sud de l'Algérie. Le terminal marin de Bejaïa fait partie des terminaux Nord de l'Algérie utilisés pour réceptionner les hydrocarbures venant du Sud afin de les exporter.

Il est divisé en deux parcs de stockage Nord et Sud séparés par la route nationale n°9 (Voir figure I.1.)



Figure I.1. Terminal pétrolier Bejaia

❖ **Capacité de stockage de terminal marin [2]**

La capacité de stockage de brut dans le terminal marin Bejaia est résumée dans le tableau I.1

Tableau I.1. Capacité de stockage brut au Béjaia

Parc de stockage	Capacité utile unitaire (m ³)	Nombre des bacs	Capacité totale (m ³)	Quantité totale (Tonne)
Nord	27 500	12	330 000	
Sud	41 000	4	164 000	394 000
Total	68 500	16	494 000	

❖ **Historique de résidu des fonds des bacs de stockage**

Selon les informations reçus par Sonatrach ; ces résidus de fonds de bacs de stockage de pétrole brut au niveau de port de Bejaia sont stockés depuis 1990.

Le pétrole brut produit au Hassi Massoud a été transporté vers le terminal marin pétrolier de Bejaia par l'intermédiaire de la station de pompage de Béni Mansour.

❖ **Présentation de la station**

La station de pompage de Beni Mansour est l'une des plus importantes à l'échelle nationale en matière de transport par canalisation de pétrole brut. Réalisée dans les années 1971 après la nationalisation des hydrocarbures et située dans la commune de Beni Mansour à 107 km au sud-

ouest de la wilaya de Bejaia. Cette station permet le transport du brut vers la raffinerie de sidi Arcine (Alger) sur un trajet de 135Km.

La station est alimentée par un piquage au niveau du pipeline OB1 qui véhicule du pétrole [3] brut du site Haoud El Hamra (HEM) vers le terminal pétrolier de Bejaia sur un linéaire de : Houdh EL hamra - Béni Mansour de 486.35Km et Béni Mansour –Terminal marin pétrolier Bejaia : de 78.09Km Donc un linéaire de **564.44 Km**

❖ **But de la station [3]**

La station a été construite afin de :

- Pomper le brut vers la raffinerie d'Alger.
- Assurer un débit continu avec une pression bien déterminée selon la demande des terminaux ou bien des exigences de la station.
- Contrôler le passage du condensat et de brut vers le terminal pétrolier de Bejaia.

Le pétrole a été stocké dans les bacs de stockage à grande capacité et après une période de service.

A cause des conditions de stockage et la variation des conditions climatiques, le résidu pétrolier se forme par décantation occupant une couche importante au fond de bac, ce qui diminue la capacité de stockage et crée des problèmes techniques dans le processus de raffinage. Cela oblige SONATRACH à le dégager vers l'extérieur des bacs de stockage et le déposer dans des excavations à l'air libre où il est soumis à la variation des conditions climatiques (pression, température et l'eau).

Les excavations sont protégées par des géo membranes afin d'éviter les infiltrations des produits nocifs vers le sol ou les nappes phréatiques (eaux souterraines).

Le taux de formation de résidu pétrolier par décantation de pétrole brut dans les bacs de stockage est de 0.1 à 0.3 et peut arriver jusqu'à 1,7% selon les conditions climatiques, de stockage et de transport [4,6].

❖ **Situation géographique**

Le terminal marin de Bejaia dispose de six zones de stockage pour ce résidu (B1, B2, B3, B4, B5, B6). La figure I.2. représente une photo aérienne de la localisation des zones de stockage.



Figure I.2. Localisation des zones de stockage (Bejaïa)



PARTIE01 : ÉTUDE THÉORIQUE

CHAPITRE I :ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LA POLLUTION

- I.1.1. Caractérisation de la pollution
- I.1.2. Différents paramètres indicateurs de pollution d'une activité industrielle
- I.1.3. Modes d'apparition de la pollution

I.2. GENERALITES SUR LES DECHETS

- I.2.1. Généralités sur le pétrole brut
- I.2.2. Le pétrole brut algérien
- I.2.3. Scénario de formation du résidu pétrolier
- I.2.4. Composition physico-chimique du résidu pétrolier
- I.2.5. Caractérisation du résidu pétrolier
- I.2.6. Impact du résidu pétrolier sur l'environnement
- I.2.7. Approche réglementaire des déchets
- I.2.8. Approche environnementale des déchets
- I.2.9. Approche économique des déchets
- I.2.10. Valeur contenue dans les déchets

I.3. STRATEGIES DE GESTION ET FILIERES DE TRAITEMENT

- I.3.1. Stratégies de gestion des déchets
- I.3.2. Filières de traitement des déchets
- I.3.3. Méthodes utilisées pour le nettoyage du résidu
- I.3.4. Procédés de traitement

I.4. VALORISATION DE RÉSIDU PÉTROLIER DANS LES DIFFÉRENTS DOMAINES.

- I.4.1. Procédés de stabilisation/solidification
- I.4.2. Les Différentes techniques de stabilisation
 - I.4.2.1 La vitrification
 - I.4.2.2 La fixation physique
 - I.4.2.3 La stabilisation /solidification à base de liants hydrauliques (LH)
 - I.4.2.4 La stabilisation/solidification par liants hydrocarbonés
 - I.4.2.5. Solidification du résidu pétrolier avec le ciment
 - I.4.2.6. Utilisation du résidu comme source d'énergie
- I.4.3. L'utilisation du résidu pétrolier comme un matériau routier
- I.4.4. Boue enterrée
- I.4.5. Dépôts en décharge
- I.4.6. Séparation chimique
- I.4.7. L'incinération
- I.4.8. L'utilisation de résidu dans l'industrie

I.1. LA POLLUTION

La pollution consiste en l'introduction dans les milieux, de trop grandes quantités d'agents chimiques, physiques ou biologiques entraînant une altération de l'environnement, de la nature et à mettre en danger la santé humaine, à endommager les ressources alimentaires, biologiques et les écosystèmes ou encore à détériorer les modalités de répartitions des flux d'énergie [1].

I.1.1. Caractérisation de la pollution

La pollution est généralement caractérisée par:

- Son origine (sa source)
- La nature des polluants
- La nature des nuisances.

Comparativement aux déchets d'origine agricole ou d'origine ménagère, les déchets industriels posent un certain nombre de problèmes dus à :

1. La quantité liée à l'importance de la production.
2. Leur diversité : Certains d'entre eux sont polluants voire même dangereux. De ce fait leur élimination est impérative même si elle présente des difficultés.
3. Leur valeur économique n'est pas toujours nulle, beaucoup renferment des éléments dont la récupération servira de matières premières à d'autres activités.

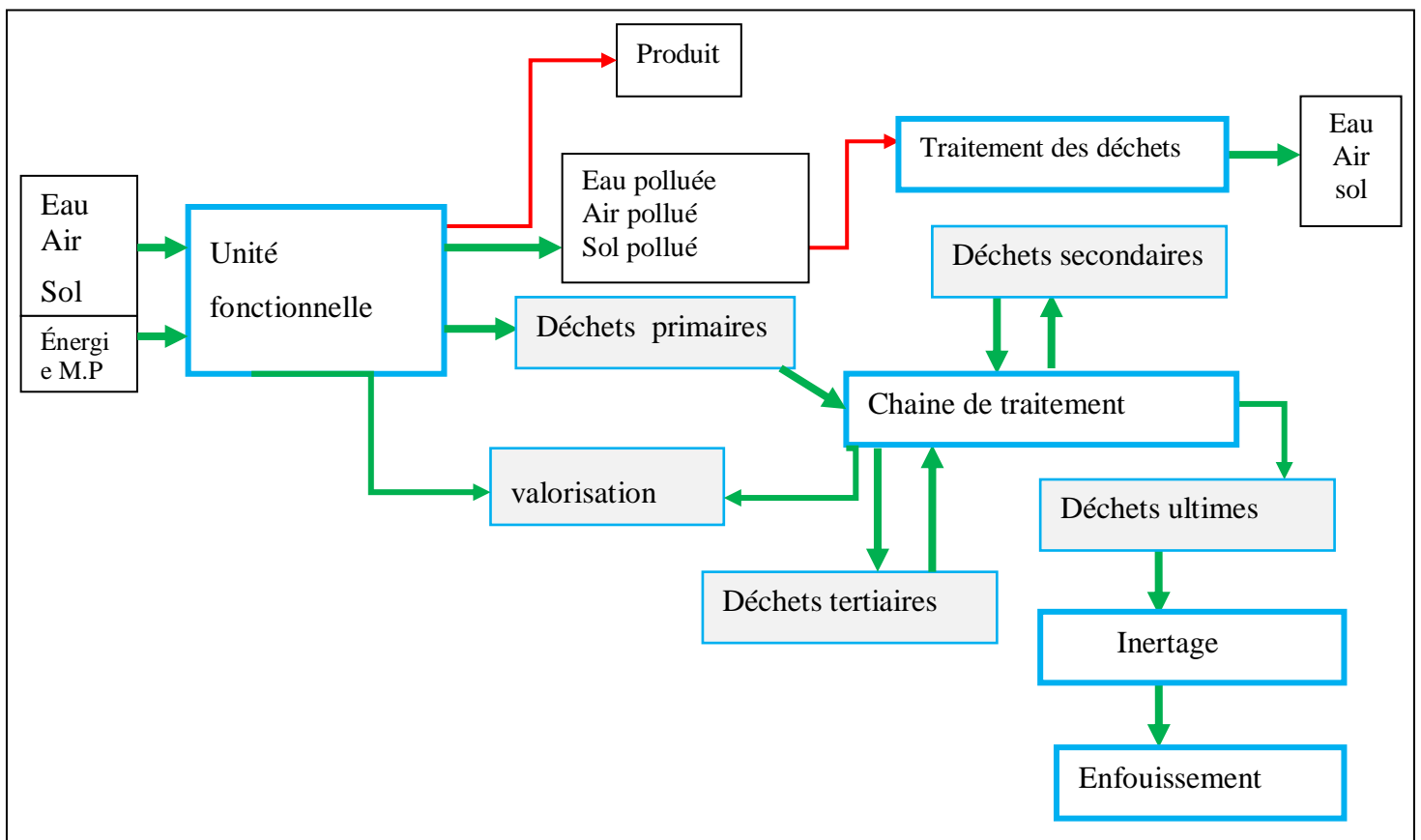


Figure I.3. Cycle de vie d'un déchet [1].

Lorsqu'un déchet d'une quelconque industrie est rejeté dans le milieu naturel, il peut induire différentes nuisances, liées tout particulièrement aux substances qu'il véhicule et au milieu récepteur.

Généralement, ce déchet peut être la source d'une pollution :

- Organique ou minérale, lorsque le déchet contient les matières dissoutes décantées ou colloïdales.
- Toxique, lorsque le déchet véhicule des matières qui se composent de sel à forte concentration, d'ions métalliques, d'hydrocarbures ou lorsqu'elles sont à base de phosphore ou d'azote.
- Thermique, lorsque la température de déchet est telle qu'elle provoque une importante variation de la température du milieu [1].

I.1.2. Différents paramètres indicateurs de pollution d'une activité industrielle

I.1.2.1. Règlementation algérienne

- La loi du 15 juillet 1975 modifiée le 13 juillet 1992 a introduit la notion de « déchet ultime » est qui est selon cette loi « un résidu qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou part réduction de son caractère polluant ou dangereux ».

La gestion de ces déchets dangereux étant inévitable, deux champs de réflexion se sont alors présentés ouverts aux industriels :

1- Le déclassement du déchet (autorisant une mise en décharge en classe « non dangereux », voire à la limite en « inertes »).

2- La valorisation du déchet (en l'état ou après traitement de stabilisation) permettant de faire l'économie de toute mise en décharge. Dans les deux cas cela nécessite une véritable étude du comportement environnemental du déchet dans les conditions réelles du scénario de stockage ou de valorisation considéré.

- Le décret de 10 juillet 1993 relatif aux rejets des déchets liquides industriels fixe un certain nombre de seuil à ne pas dépasser quant à l'émission des métaux lourds dans l'environnement.

Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH entre 5.5 et 8.5.

L'industrie constitue la source de pollution la plus connue. Les polluants industriels ont la redoutable particularité de contenir parfois des produits nouveaux ou mal connus dont la dangerosité pour le milieu (donc pour l'homme) n'est pas évidente de prime abord. En effet, les rejets industriels souvent polluants, renferment des substances toxiques parmi lesquels nous citons particulièrement les métaux lourds et les hydrocarbures (VOCS)[1,4].

Le tableau I.2 montre les critères d'admission des déchets liquides dans les décharges ou en stockage souterrain[4].

Tableau I.2. Critères d'admission des déchets dans les décharges ou en stockage souterrain [4]

caractéristique	Matière sèche (mg/kg)
As	25
Cd	5
Cr	70
Cu	100
Hg	2
Mo	30
Ni	40
Pb	50
Zn	200
Chlorure	25000
Fluorure	500
Sulfates	50000
COT sur l'éluat	1000
Fraction soluble	100000

I.1.2.2. Définition des métaux lourds [5,7]

Dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb, le nickel, le vanadium, le zinc et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Le tableau I.3. représente les impacts des métaux lourds sur la santé humaine [7]

Tableau I.3. Impacts des métaux lourds sur la santé humaine [7]

Particules	Toxicité
Plomb (Pb)	Troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium (Cd)	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure (Hg)	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel (Ni)	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome (Cr)	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

Il a donc été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. Il existe aussi des teneurs limites des déchets en métaux lourds dans n'importe applications d'un matériau qui contient les métaux lourds.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn). [7]

I.1.3. Modes d'apparition de la pollution [1]

Le transfert de pollution du déchet vers le milieu naturel peut avoir lieu dans les circonstances suivantes :

- ❖ Rejet direct dans l'environnement
- ❖ Stockage temporaire (résidus des bacs de stockage objet de notre recherche).
- ❖ Transport
- ❖ Stockage définitif
- ❖ Traitement des matériaux ou des déchets.

I.2. GÉNÉRALITES SUR LES DÉCHETS

Avant d'entamer de définir notre déchet qui est le résidu de fond des bacs de stockage de pétrole brut, on doit ouvrir les yeux sur l'origine de ce déchet qui est le pétrole brut, des notions de base sur l'origine, la composition chimique de pétrole brut en général et le Sahara blend algérien.

I.2.1. Généralités sur le pétrole brut [5]

I.2.1.1. Aperçu historique

Le mot «Pétrole» est issu des deux mots latins « Petra » ou «rock» et « oléum » ou «oïl» et signifié « huile de pierre » ; dès l'antiquité il pouvait être utilisé comme revêtement étanche, médicament miracle ou arme de guerre.

- Le pétrole est repéré la première fois au Moyen-Orient à la surface de la Terre.
- Dès 1852 la croissance de l'utilisation du pétrole avec la découverte du Kérosène ou « pétrole lampant » et l'utilisation de ce dernier pour l'éclairage.
- En 1859 forage du premier puits destiné à la production de pétrole par le « Colonel Drake » dans l'état de Pennsylvanie en USA.
- Dès les années 1950 le pétrole constitue la première source d'énergie dans le monde [5].

I.2.1.2. Définition de pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange liquide complexe d'hydrocarbures, c'est-à-dire de combinaisons chimiques de carbone (C) et d'hydrogène (H). Il est généralement extrait du sous-sol (bassins sédimentaires » où il occupe les vides de roches poreuses appelés « roches réservoirs ».

Le pétrole brut contient de faibles quantités de soufre, ainsi que des traces d'azote, d'oxygène et de métaux [2,6].

NB : Il existe divers types de pétrole brut, plus de «400 types de brut dans le monde »

I.2.1.3. Composition du pétrole brut [6]

❖ Les hydrocarbures

Le pétrole brut est formé essentiellement d'hydrocarbures (combinaison exclusive de carbone et d'hydrogène), où le carbone présente **83 à 87%** en volume et l'hydrogène **10 à 14 %**. Les hydrocarbures contenus dans le pétrole sont regroupées en trois familles :

- Les paraffines (Alcanes)
- Les naphènes (Cyclo-alcanes)
- Les aromatiques [2,6]

Les paraffines : (Alcanes) C_nH_{2n+2}

Ce sont des hydrocarbures saturés ayant la formule C_nH_{2n+2} avec n le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne d'hydrocarbures C1 : CH₄ Méthane C2 : C₂H₆ Éthane

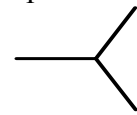
On distingue deux types de paraffines, les alcanes (normale) et les alcanes (isomère)

-Les paraffines normales : la chaîne des carbones est une chaîne droite unique.



-Les iso-paraffines : La chaîne des carbones est une chaîne ramifiée ou branchée (ce sont des isomères des paraffines normaux, on les différencie par l'utilisation du préfixe **iso**). Le premier dans la série des iso-paraffines est l'isobutane :

A. Les naphtènes : (Cycloalcanes) C_nH_{2n}



Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés, leurs appellations est celles des paraffines précédée du préfixe cyclo.

B. Les Aromatiques : (Benzènes) C_nH_{2n-6}

Ce sont des structures insaturées cycliques avec trois doubles liaisons dans chaque cycle.

❖ Les composés soufrés : (0.05% à 6% en masse)

Les composés soufrés sont présents dans le pétrole brut sous forme de composés organiques soufrés, le sulfure d'hydrogène **H₂S** est le seul composé non organique présent dans le brut. La présence des composés soufrés dans le brut est nuisible à cause de leurs caractères corrosifs.

Les composés organiques soufrés sont généralement classés en deux groupes les composés acides et les composés non acides.

- Les composés acides R-SH : Les thiols (mercaptans), sont des composés corrosifs de forte odeur.



- **Les composés non acides** : Ce sont les thiophènes, les sulfides et les disulfides.

Ils sont non corrosifs et peu odorants.

❖ Les autres composés

-Les composés oxygénés : 0.05 à 1.5% en masse

-Les composés azotés : 0.1 à 2% en masse

-**Les métaux** : 0.005 à 0.015 % en masse (dont 75% du Nickel et de Vanadium), et on peut trouver aussi le Sodium, Calcium, Magnésium, Aluminium, et le fer [6,7].

On résume la composition de pétrole brut dans le tableau I.4

Tableau I.4.composition de pétrole brut

	Désignation	Symbole	% En masse
Composés hydrocarbonés	Carbone	C 83-87%	
	Hydrogène	H 10-14%	90-98%
Les composés soufrés		S	0.05-6%
Autres composés	Les composés oxygénés	O	0.05-1.5%
	Les composés azotés	N	0.1 -2%
	Les métaux	(75% Ni et Va)	0.005-0.015 %

I.2.1.4. Propriétés du pétrole brut [2,6]

❖ La masse volumique, la densité et le degré API

La densité d est le rapport de la masse volumique ρ de la substance sur la masse volumique d'un fluide de référence (l'eau pour les liquides et les solides) ρ_{ref} dans des conditions déterminées de température et de pression

$$d_{15}^{15} = \rho_{brut(15^{\circ}C)} / \rho_{eau(15^{\circ}C)} \dots \dots \dots (1)$$

$$d_4^{15} = \rho_{brut(15^{\circ}C)} / \rho_{eau(4^{\circ}C)} \dots \dots \dots (2)$$

Le degré API (du nom de "American Petroleum Institute") est un autre moyen pour exprimer la densité d'un brut. Plus le pétrole est lourd son degré API est faible.

$$API = (141.5/d) - 131.5 \dots \dots \dots (3)$$

Avec d la densité du pétrole brut par rapport à l'eau mesuré à 15°C (tableau I.5.).

Tableau I.5. Densité et degré API des différentes bruts [6]

Petroleum	Specific Gravity	API Gravity	Residum >1000F %V/V
US domestic			
California	0.858	33.4	23.0
Oklahoma	0.816	41.9	20.0
Pennsylvania	0.800	45.4	2.0
Texas	0.827	39.6	15.0
Texas	0.864	32.3	27.9
Foreign			
Bahrain	0.861	32.8	26.4
Iran	0.836	37.8	20.8
Iraq	0.844	36.2	23.8
Kuwait	0.860	33.0	31.9
Saudi Arabia	0.840	37.0	27.5
Venezuela	0.950	17.4	33.6
Algerian	0.799	43-47	10.0

❖ Teneur en sels (Salt content)

La teneur en sel est exprimée en milligrammes de chlorure de sodium NaCl par litre de pétrole brut ou en (pounds/baril) de brut, cette teneur représente la quantité de sel dissoute dans l'eau présente dans le brut. Une teneur élevée de sel dans le brut provoque des problèmes graves de corrosion. Généralement une teneur de NaCl supérieur à 10 pound/1000 baril nécessite un dessalage. 1 pound = 0.454 kg 1baril (barrel) ≈ 159 litres

❖ Teneur en soufre (Sulfur content)

La détermination de la teneur en soufre du pétrole brut est importante car cette teneur est utilisée pour la détermination du prix du brut.

❖ Point d'écoulement (Pour point)

Le point d'écoulement pour un brut est la température la plus basse à laquelle le brut s'écoule (reste fluide) dans les conditions de l'essai. Le but de cet essai est d'indiquer la quantité des longues chaînes paraffiniques (la cire de pétrole ou petroleum Wax) contenues dans le brut.

NB : la connaissance du point d'écoulement est importante pour la détermination des conditions de pompage du brut en hiver.

❖ Taux de cendres (Ash content)

L'essai indique la quantité des composés métalliques présents dans le pétrole brut. Le taux de cendres est déterminé par la combustion complète (calcination) d'un échantillon de pétrole brut.

I.2.1.4. Classification des bruts

❖ Classification selon la densité (Platt's, 2003)

- Pétrole léger (light) : ° API >31.1
- Pétrole moyen (medium) : 22.3 < °API < 31.1
- Pétrole lourd (heavy) : 10 < °API < 22.3
- Pétrole extra lourd (extra heavy) : ° API < 10

Les pétroles les plus légers sont les plus demandés par les raffineurs, car ils donnent directement beaucoup de coupes légères de grande valeur (diesel, essence, naphtha). À l'inverse, les pétroles lourds donnent plus de produits, tels que des bitumes et du fioul résiduel, qu'il faut soit vendre tels quels à bas prix, soit convertir en coupes plus légères, notamment par hydrocraquage (ajout d'hydrogène).

Plus la pesanteur d'API est haute, plus la densité d est inférieure ou d est la densité volumique de pétrole [8].

Dans le domaine routier ; le pétrole lourd est plus demandé car on obtient du bitume à partir de son BRI (Brut Résiduel Industriel) [6].

❖ Classification selon la teneur en soufre [6]

-Faible teneur en soufre (< 0,5% en poids) ; le pétrole est « sweet » ou « doux »

-Forte teneur en soufre (> 0,5% en poids) ; le pétrole est « sour » ou « soufré ».

Ceci est important car le soufre est un « polluant-corrosif et poison » que les raffineurs doivent retirer. Ceci a un coût et il diminue donc la valeur du brut.

❖ Classification selon la composition chimique

Des pétroles bruts se composent d'hydrocarbures aromatiques paraffiniques, naphthéniques (cyclo-paraffiniques), et peuvent être décrits comme paraffiniques ou naphthéniques selon la proportion prédominante de type présent d'hydrocarbure (Voir tableau I.6.) [8,9].

Les pétroles bruts paraffiniques sont riches en hydrocarbures saturés embranchés en chaînes droites tandis que les pétroles bruts naphthéniques ou asphaltiques contiennent principalement des cyclo-paraffines, des hydrocarbures avec des anneaux saturés (saturated-ring) et pour les pétroles aromatiques des hydrocarbures avec des anneaux insaturés (insaturated-ring) avec au moins un anneau de benzène [8].

La fraction aromatique de pétrole brut contient de molécules de plus hautes poids moléculaire comprenant les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH).

- Les pétroles paraffiniques : le pourcentage des hydrocarbures paraffiniques est supérieur à 50%.
- Les pétroles naphthéniques : le pourcentage des hydrocarbures naphthéniques est supérieur à 50%
- Les pétroles aromatiques : le pourcentage des hydrocarbures benzéniques est supérieur à 35%.

Tableau I.6. Classification des bruts selon la composition chimique [6]

Composition of 250°C-300°C(480°F-570°F) fraction					
Paraffin%	Naphthenic%	Aromatic%	Wax%	Asphalt%	Crude oil classification
> 46,<61	>22,<32	>12,<25	<10	<6	Paraffin
>42,<45	>38,<39	>16,<20	<6	<6	Paraffin-naphthenic
>15,<26	>61,<76	>8 ,<13	0	<6	Naphthenic
>27 ,<35	>36 ,<47	> 26 ,<33	<1	<10	Paraffin-naphthenic -aromatic
<8	>57,<78	>20,<25	<0.5	<20	Aromatic

I.2.1.5. Composition chimique de pétrole brut [8]

Il existe deux procédés principaux de caractérisation : la distillation fractionnée et l'analyse SARA.

- La distillation est basée sur la séparation des molécules en différentes fractions suivant leur température d'ébullition (Teb). Elle est observée en raffinerie par les différents plateaux [5].
- La méthode SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) consiste en la précipitation des asphaltènes par ajout d'alcane léger typiquement du pentane ou de l'heptane, suivie d'une séparation chromatographique sur colonne de silice de la fraction soluble appelée maltènes. On définit donc la teneur en maltènes qui regroupe les 3 familles de molécules :

A. Composés Saturés : ensemble des alcanes : n-paraffines, iso-paraffines et cyclo-paraffines également appelées naphthènes). La proportion de composés saturés diminue normalement avec l'augmentation du poids moléculaire, c'est la raison pour laquelle ces composés constituent généralement la fraction plus légère des bruts pétroliers.

B. Composés Aromatiques : ensemble des molécules comportant au moins un noyau aromatique, mais non-polaires.

C. Résines : constituent une des fractions polaire du brut. Elles sont définies comme une classe de solubilité du brut : solubles dans des alcanes légers comme le pentane et l'heptane, mais insolubles dans le propane.

Leur analyse élémentaire montre que le rapport H/C est plus fort que pour les asphaltènes. Il varie entre 1,27 et 1,69 environ selon Andersen et al.1 et Acevedo et al.2, ce qui montre que les résines possèdent moins d'insaturations que les asphaltènes. Enfin, le noyau aromatique des résines porte en général moins de substituants et leurs chaînes aliphatiques sont plus longues que pour les asphaltènes [10].

D. Asphaltènes : ce sont les molécules de poids moléculaire le plus élevé et les plus polaires présentes dans le brut. Ils sont définis par leur solubilité : insolubles dans les solvants aliphatiques et solubles dans le benzène ou le toluène. Ils ont un caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'ils s'adsorbent de manière importante aux interfaces eau-air et eau-huile.

Les asphaltènes non seulement représentent la fraction la moins valorisée du pétrole, mais ils sont aussi considérés comme la cause de divers problèmes parmi lesquels on peut citer leur capacité à flocculer et former des dépôts (bouchant les tuyauteries de production et de transport) ou encore leur aptitude à former des émulsions très stables (Voir figure I.4.) [10].

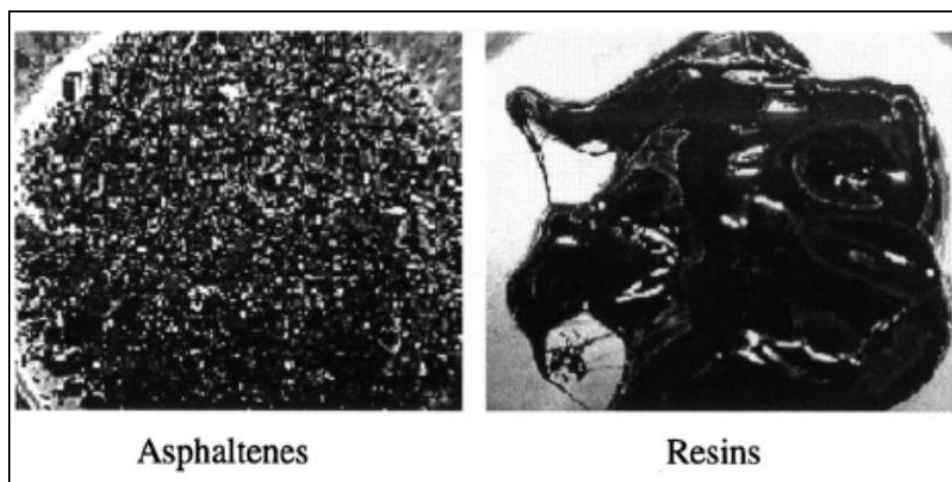


Figure I.4. Asphaltènes et résines dans le pétrole brut [10].

I.2.2. Le pétrole brut algérien

I.2.2.1. Définition de brut algérien

Le brut algérien est un pétrole léger, pauvre en soufre et à composition paraffinique prédominante. Il présente certains problèmes lors de la production, le raffinage et le transport tel que la déposition des composés organiques lourds (notamment les paraffines et les asphaltènes), les dépôts de sels, la chute de pression et beaucoup d'autres. Cependant sa qualité reste très bonne.

Le brut algérien est appelé « Sahara Blend », c'est un mélange de bruts issus de plusieurs champs de la région de Hassi Messaoud.

- ❖ Densité entre 43 et 47 °API, un brut léger
- ❖ Teneur en soufre 0.1% « faible teneur en soufre » [11].

I.2.2.2. Stockage du pétrole brut

Le stockage de pétrole brut est non seulement nécessaire pour compenser les fluctuations d'approvisionnement dues à toutes sortes d'aléas lors de la production, du transport et du raffinage, ou les variations de la consommation, qui dépendent notamment des conditions météorologiques. Il est aussi stratégique pour assurer un minimum d'autonomie énergétique du pays consommateur.

Le stockage doit être assuré aux différentes étapes du cheminement du pétrole, depuis le puits de production jusqu'aux lieux de consommation.

Les dépôts pétroliers importants se trouvent essentiellement sur les lieux de production du pétrole brut, aux extrémités des oléoducs, dans les terminaux de chargement et de déchargement du pétrole, à proximité des raffineries.

I.2.2.3. Production de pétrole brut en Algérie

Les produits qui sortent après distillation de brut algérien dans la raffinerie sont résumés dans le tableau I.7.

Tableau I.7. Produits de Sahara Blend algérien [11]

Distillation T_{eb} (°C)	(% poids)
Ethane	0.05
Propane	1.07
Iso-butane	0.57
N-butane	2.55
Naphta léger 15-80	10.88
Naphta lourd 90-150	16.47
80-175	22.21
100-150	11.78
Kérosène 150-230	17.45
175-230	11.74
150-250	21.58
Gas-oil 175-400	40.76
230-400	29.03
230-375	25.34
Résidu >375	25.10

I.2.2.3. Propriétés physico-chimiques de pétrole Algérien

On résume dans le tableau I.8. toutes les caractéristiques physico-chimiques de pétrole algérien

Tableau I.8. Propriétés physico-chimiques de pétrole Algérien (ESD canada 1997)

Oil properties	unit	value
API gravity	°API	45.5
Sulfur ratio	%	0.10
Pour point	°C	>95
Density (25°C)	-	0.8607
Dynamic Viscosity(25°C)	(mPa .s)	28
Hydrocarbons groups		
Saturates	%	69
Aromatics	%	24
Resins	%	6
Asphaltens	%	1
Volatile organic compounds		
Benzene	%	0
Toluene	%	2
Ethylbenzene	%	1
Xylenes	%	3
C3benzene	%	9
Total BTEX	%	5
Total VOCS	%	16
Boiling point	°C	250-700
Yield on crude (volume %)		
Light ends(BP-71)		10
Light naphta (71-143)		18
Heavy naphta (143-199)		14
Kerosene(199-260)		14
Diesel(260-335)		13
Light gasoil(335-413)		9
Heavy gasoil(413-500)		12
Residue>500		10

I.2.3. Scénario de formation de résidu pétrolier

La plupart des pétroles bruts qui sont transportés pour le raffinage ont une propension de séparer les hydrocarbures plus lourds à plus légers desquels le pétrole brut se compose. Ce problème est souvent aggravé par :

- Refroidissement au-dessous du point de congélation.
- La mise à l'air libre des composants volatils du brut.
- Mélangeant aux matériaux incompatibles (sédiments)
- l'état statique du fluide pendant le stockage.
- Introduction de l'eau pour former des émulsions [8].

Les extrémités lourdes du pétrole brut sont séparés et sont déposées sur les fonds des bacs de stockage sont connues sur le nom de « fonds des bacs de stockage», ou « résidu » tank bottom sludge [8].

Les fonds des bacs sont une combinaison des hydrocarbures, du sédiment, de la paraffine et de l'eau. Ils peuvent accélérer la corrosion, réduire la capacité de stockage et perturber des opérations de raffinage.

❖ Explication physico-chimique de formation de résidu d'un pétrole léger [8]

Le résidu de base-paraffine de pétrole brut forme quand les orbites moléculaires de différents hydrocarbures à chaîne continue (droite) sont mélangées par la proximité, produisant une force induite de dipôle qui résiste à la séparation. Ces forces de dipôle s'appellent les forces de dispersion de London, ou la liaison de Van der Waals, qui est responsable de l'agrégation moléculaire.

Pendant que les hydrocarbures à chaîne droite plus lourds flocculent (une signification plus lourde est principalement les molécules d'hydrocarbure de C₂₀₊), et tendent à tomber hors de la suspension dans un fluide statique, où ils s'accumulent sur le fond de bac comme gel visqueux. Avec le temps, ce gel stratifie, car les composants volatiles dans le gel sont évaporés du gel avec des changements de la température et de pression. Ce départ des composants volatiles résulte une augmentation de concentration des fractions plus lourdes dans le résidu ayant comme résultat une augmentation de la densité et la viscosité et une mobilité diminuée.

I.2.4. Composition physico-chimique de résidu [12]

Les résultats indiquent clairement que le résidu a un pourcentage élevé d'hydrocarbure (approximativement 55 à 65%) et de 25 à 35% d'humidité, et juste 5 à 20% de solides. Ces pourcentages sont très typiques des échantillons huileux de résidu [8]. Dans le meilleur des cas, le résidu pétrolier aura une concentration élevée (>50%) de pétrole brut et une concentration relativement basse en solides (<30%) [12].

Le tableau I.9. montre la composition par extraction pour un résidu pétrolier d'Oman.

Tableau I.9. Composition générale des 10 échantillons de résidu pétrolier (ODE) Petroleum Development Oman [12].

Sample	% Moisture	% Oil	% Solids	Sulfur (wt.%)	Micro-carbon Residue (wt.%)
S ₁	26	54	20	0.75	17.3
S ₂	33	59	8	0.81	13.3
S ₃	26	57	17	0.83	15.4
S ₄	36	51	13	0.57	15.6
S ₅	32	54	14	0.71	15.5
S ₆	37	58	5	NA ^a	NA ^a
S ₇	20	64	16	1.17	16.7
S ₈	22	64	14	0.96	14.7
S ₉	21	64	15	0.81	16.4
S ₁₀	24	62	14	0.51	15.5

NA^a data non available

L'identification [13] de résidu a été effectuée partout dans les pays pétroliers, nous avons un profil compositionnel de ce résidu. Une composition physique donnée dans le tableau I.10. pour un brut paraffinique selon Paratène de Canada.

Tableau I.10. Profil compositionnel d'un résidu paraffinique [13]

Wax	10 –40%
Asphaltenes	1 -10%
Water	0 –10%
Inorganic solids	0 -5%
Light Hydrocarbons	40 –80%
Viscosity	60 –5000 cP
Cloud Point	35 –45°C
Pour Point	30 –80°C

I.2.5. Caractérisation de résidu pétrolier [13]

Une analyse physico chimique sur le résidu est une étape très importante pour l'identifier et déterminer les moyens les plus efficaces à enlever dans les bacs de stockage en se basant sur :

- Détermination de paraffine, d'asphaltène et des solides.
- Teneur en eau
- Le profil de viscosité (point d'écoulement et point de congélation)

I.2.5.1. Détermination des paraffines, asphaltènes et des solides [10,13]

Pour déterminer la composition d'un dépôt de résidu qui dépend des différences relatives de solubilité des composants à déterminer. La méthode emploie l'isopropanol pour séparer les hydrocarbures légers tels que les hydrocarbures à chaîne courte, les naphthènes et les aromatiques aussi bien qu'en utilisant les alcanes pour des asphaltènes de poids moléculaire important.

-Les cires (les paraffines) sont des hydrocarbures avec une chaîne plus longue que C_{12} - C_{14} et potentiellement atteindre C_{60} . Ils sont en général solubles dans solvants à basse tension superficielle tels que le pentane ou l'hexane mais pas dans des solvants à haute tension superficielle tels que l'eau ou le méthanol.

-Les Asphaltènes sont des grandes molécules aromatiques complexes et peuvent être extraits en utilisant un solvant tel que le chloroforme ou le toluène

I.2.5.2. Teneur en eau [13]

Il n'est souvent pas facile de déterminer la quantité d'eau attachée dans le résidu par des moyens conventionnels. La méthode typique utilisée est une centrifugeuse pour séparer l'eau. L'eau peut être déterminée en centrifugeant un échantillon qui a été dilué avec du solvant approprié tel que le xylène ou le toluène.

I.2.5.3. Profil de viscosité [13]

Le profil de viscosité du résidu est une manière de décrire comment la viscosité du résidu varie avec la température. La viscosité de la plupart des liquides augmentera avec la température décroissante. Malheureusement, le résidu d'hydrocarbure n'est pas une substance pure, lorsque la solution se refroidit, une deuxième phase solide précipitera du liquide. En ce moment, le taux de changement de la viscosité avec la température changera pour refléter la présence de la phase solide. Quand une deuxième phase est présente ; la viscosité de la solution est proportionnelle à la fraction de volume de la deuxième phase. Ceci reflète la croissance des cristaux de cire ou de l'agglomération des

asphaltènes pendant que l'échantillon se refroidit. Les cristaux croissants donneront une viscosité croissante comme volume occupées par l'augmentation des cristaux [13].

I.2.6. Impact de résidu pétrolier sur l'environnement

Au terminal marin pétrolier de Bejaia le résidu pétrolier est stocké dans des excavations à l'air libre, avoisinant à la mer et ce qui pose un grand problème pour la faune, la flore et l'environnement en général ; les substances principales sont les métaux lourds et les hydrocarbures, ces derniers sont présents dans le sol par leurs infiltrations.

Ces substances qui sont non biodégradables, non destructibles qui s'accumulent dans l'atmosphère et les sols, perturbant le fonctionnement de la plupart des écosystèmes bouleversant les cycles biogéochimique (modification dans les cycles de carbone et de soufre, perturbation du cycle d'azote). L'accumulation incessante des résidus les plus variés présente à long terme de redoutable conséquences sur le plan écologique. Donc l'homme se retrouve ainsi à créer des déchets qu'il ne cherche pas à détruire, qu'on ne sait pas recycler [14,15].

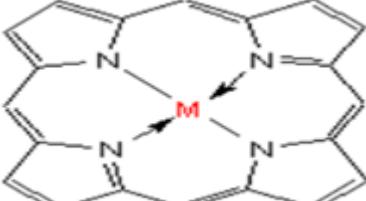
Selon la base de données BASOL (qui recense les sites pollués par les activités industrielles), les dix principaux polluants constatés seuls ou en mélange sont (dans l'ordre décroissant de quantité) : les hydrocarbures HAP, plomb, zinc, solvants halogénés, chrome, cuivre, arsenic, Nickel et le cadmium.

Les sols pollués peuvent entraîner des dangers pour la santé publique et la qualité des eaux souterraines et de la surface, sur une échelle de temps plus ou moins importante.

I.2.6.1. Présence des métaux lourds

Le nickel et le vanadium sont les métaux les plus répandus dans les produits pétroliers et sont principalement présents dans les produits lourds. Ils se trouvent dans des macros molécules dont les structures sont mal connues. Ils sont également présents dans certains composés plus petits de la famille des porphyrines. Dans cette structure, le motif est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble sous la forme Ni^{2+} ou VO^+ (Tableau I.11). Bien qu'ils soient présents à très faibles teneurs, ils sont également des poisons pour les catalyseurs utilisés pour la conversion des coupes lourdes [7,15].

Tableau I.11. Structure de composés métalliques présents dans les produits pétroliers [15]

Familles	Porphyrines	
Exemple	$M=Ni^{2+}$ ou VO^+	

I.2.6.2. Composés hydrocarbonés toxiques

Le contenu organique a une grande importance dans les techniques de gestion alternatives des résidus pétroliers. Cependant, à la différence des composés inorganiques, les produits organiques sont habituellement moins solubles dans l'eau [15]. Ceci indique que les composés organiques peuvent persister dans le résidu à moins qu'ils soient détruits pendant le traitement. Tous les hydrocarbures de pétrole (TPH) actuel s'étendent de 510.000 à 640.000 mg/kg. Ce beaucoup d'huile dans les échantillons est considérablement grand. Les concentrations des composés organiques volatils (VOC), COV non-halogéné, et composés organiques semi-volatils (SVOC) énumérés par EPA et dans les extraits de résidu étaient également mesurés en utilisant la GC/MS en tant que rapporté comme µg/l de dans le Tableau I.12.

La plupart des composés organiques considérés n'ont pas été détectés dans un résidu pétrolier seulement quatre composés détectés de la liste étaient : naphthalène, 2 méthyl naphthalène, phénanthrène, et anthracène. Cependant, les concentrations des composés spécifiques sont très basses (<1.8 g/l) [12].

Tableau I.12. Composantes hydrocarbonés volatils (VOC) de résidu (Oman) [12]

Composante	Valeurs obtenus (µg/l)	Spécifications (µg/l)
Naphthalene	1.157	
2-Methylnaphthalene	1.712	10
Phenanthrene	1.117	
Anthracene	1.104	

I.2.7. Approche réglementaire des déchets [4,16]

Pour protéger l'environnement ; L'Algérie a mise en place un certain nombre de lois et décrets relatifs à cette fin et qui obligent les générateurs et/ou détenteurs de déchets de les valoriser.

Si le déchet est habituellement défini comme un résidu abandonné par son propriétaire car inutilisable, sale ou encombrant, il a, au regard de l'environnement, une définition juridique :

est un déchet, au sens de la loi n°01-19 du 27 Ramadhan 1422 correspondant au 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou d'éliminer.

En plus de cette loi qui définit le déchet, l'Algérie possède d'autres lois et décrets relatif à la protection de l'environnement telles que :

- Loi n°83-03 du 05/02/1983, relative à la protection de l'environnement dont certains articles ont pour objet la protection des milieux récepteurs (Article 47), et la nécessité d'éliminer les déchets (Article 90).

I.2.8. Approche environnementale des déchets

Du point de vue de l'environnement, un déchet constitue une menace à partir du moment où l'on envisage un contact avec l'environnement.

Ce contact peut être direct ou le résultat d'un traitement. Plusieurs définitions mettent ainsi en avant la composition du déchet comme critère d'identification (comme l'indique la directive

européenne du 18 mars 1991) [15]. Cette approche peut conduire à considérer des sous-produits de nature dangereuse ou contenant des polluants comme des déchets indépendamment de leur valeur ou de leur possible réutilisation.

I.2.9. Approche économique

Sur le plan économique, un déchet est une matière ou un objet dont la valeur économique est nulle ou négative pour son détenteur à un moment et dans un lieu donné. Cette définition exclut une bonne part des déchets recyclables, qui possèdent une valeur économique, même faible. Certaines entreprises peuvent ainsi être tentées de faire passer certains déchets pour des sous-produits pour les soustraire à la loi [15].

I.2.10. Valeur contenue dans les déchets

Au cours des dernières années, il est apparu que les déchets constituent un gisement considérable de matières premières et d'énergie. Cependant, l'exploitation de ce gisement nécessite la mise en œuvre des techniques souvent coûteuses dont la compétitivité économique vis-à-vis de l'utilisation de matières premières neuves peut être faible. Bien que la valorisation soit devenue officiellement une priorité depuis la loi du 13 juillet 1992, la faible réceptivité du milieu industriel aux techniques de valorisation montre à quel point il n'est pas encore évident que le déchet soit considéré comme un gisement qu'il faut exploiter. Ceci est dû en partie au fait que les objectifs de la valorisation ne sont pas toujours bien identifiés [4,15].

I.3. STRATEGIES DE GESTION ET FILIERES DE TRAITEMENT

I.3.1. Stratégies de gestion des déchets

Les principaux objectifs poursuivis à travers le traitement des déchets

- Minimiser les nuisances et les impacts associés aux déchets,
- Exploiter la valeur contenue dans ces déchets,

Il s'agit de déterminer quelles sont les possibilités qui s'offrent aux producteurs de déchets pour atteindre ces objectifs.

I.3.2. Filières de traitement

Les stratégies de traitement (valorisation, rejet, stockage) sont mises en œuvre de manière concrète à travers ce que l'on appelle des filières de traitement. À l'origine, la notion de filière désigne un enchaînement d'opérations. Dans le domaine du traitement des déchets, il s'agit de l'ensemble des opérations à mettre en œuvre pour aboutir aux résultats souhaités : valorisation du déchet et/ou rejet éco-compatible de déchets dépollués et/ou stockage d'un déchet ultime. Il existe plusieurs classifications des filières selon les critères suivants :

- Nature du déchet traité (ex : huiles solubles),
- Procédé principal mis en œuvre (ex : évapo-incinération),
- Objectif du traitement (ex : valorisation thermique),

Alain Navarro [16] a ainsi proposé une classification des filières à plusieurs niveaux (Tableau I.13.) qui fait essentiellement apparaître les objectifs du traitement et la nature du déchet visé.

Tableau I.13. Classification des filières de traitement des déchets [16]

A) Valorization énergétique	D) Valorisation en agriculture et agro-alimentaire
1-Combustion avec recuperation d'énergie	12-Amendement organique
2-Elaboration de combustibles dérivés par des procédés mécaniques	13-Amendement minéral
3-Elaboration de combustibles dérivés par des procédés thermiques	14-Alimentation pour animaux
4-Elaboration de combustibles dérivés par des procédés biologiques	
	E) Valorisation en science de l'environnement
B) Valorisation matière première	15-Traitement des déchets pollués liquides ou
5-Matières premières organiques naturelles ou artificielles	16-Solidification ou stabilisation des déchets toxiques
6-Matières premières minérales métalliques ou non métalliques	
	F) Élimination
C) Valorisation en science des matériaux	17-Incineration
7-Liants hydrauliques et matériaux de structure	18-Traitement biologique des déchets
8-Verreset céramiques	19-Traitements physico-chimiques
9-Plastiques et caoutchouc	20-Mise en décharge
10-Fibres cellulosiques de récupération	
11-Autres	

I.3.3. Méthodes utilisés pour le nettoyage de résidu

❖ Nettoyage manuel [8]

Le nettoyage manuel a été la méthode historique la plus connue de nettoyage de bac. Le nettoyage est accompli en entrant dans le bac et en employant le travail manuel pour sortir le résidu à la porte ou aux pompes postées dans le bac. Le personnel passe de longues périodes fonctionnant dans un environnement toxique et inflammable.

❖ Méthode robotique (robotic method) [8]

❖ Nettoyage par des dispersants chimiques [13]

Les dispersants ont un effet différent sur le résidu. D'abord le dispersant agit de changer la charge électrostatique sur les particules de cristal de cire. Le dispersant agit en effet en tant que cale électrostatique soulevant les cristaux agglomérés à part (figure I.5).

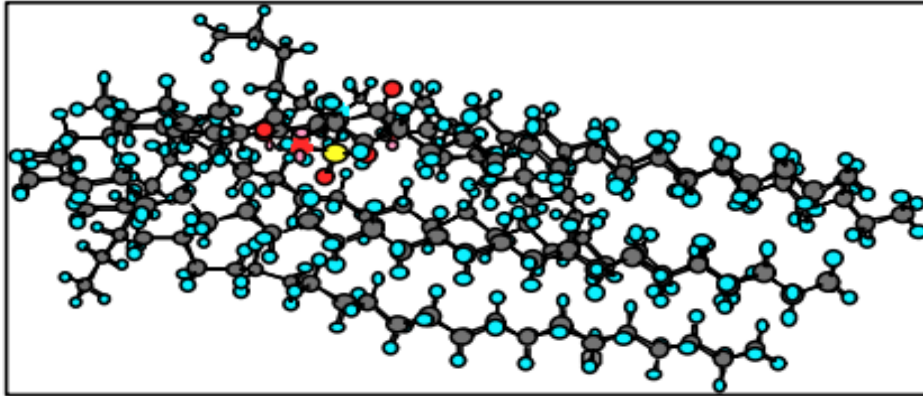


Figure I.5. Molécule d'un dispersant avec les cristaux de cire [13]

❖ Réduction par le ré-suspension et cisaillement par le gicleur liquide [8]

Récemment, des avancées significatives ont été faites dans l'application des gicleurs liquides de vitesse élevée qui sont présentés dans le plein bac de pétrole brut afin de resuspendre le résidu accumulé et de cisailier la paraffine pour prolonger le resuspension des molécules lourdes d'hydrocarbure. Une évidence empirique plus récente suggère que l'absorption d'énergie continue exigée pour empêcher la formation du résidu en bruts moyens et lourds est 280 - 375 Watts/100 m³ de volume. Ce minimum d'énergie critique peut-être lié à une vitesse critique minimum pour la suspension, qui doit être maintenue dans tout le volume entier de liquide afin d'empêcher la formation de résidu (voir figure I.6.).

An in –line jet mixer system =système d'un mélangeur intégré de gicleur

1. L'état de résidu avant l'utilisation de système resuspension les gicleurs-liquides
2. La mise en place de système
3. L'état de résidu après l'utilisation de système resuspension les gicleurs-liquides

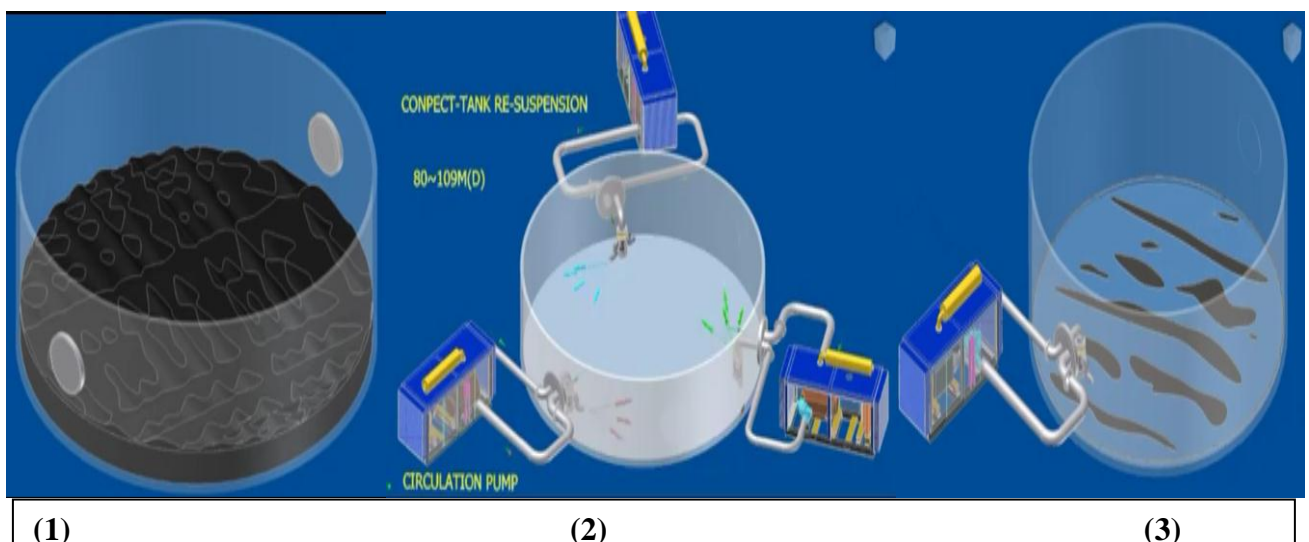


Figure I.6. Processus d'un système d'un mélangeur intégré de gicleur (1, 2, 3)

I.3.4. Principes de gestion des déchets [16, 17, 18]

Les principes de la gestion des déchets incluent l'incorporation d'une hiérarchie des pratiques de gestion et de développement des plans et des détails qui peuvent être travaillé pour définir les caractéristiques d'emplacement aussi bien qu'à la disponibilité de la réutilisation, traitement et installations de disposition des résidus pétroliers (figure I.7).

- ❖ Réduction de production des déchets : source de moins de déchets par plus des pratiques :
 - Élimination des matériaux
 - Substitution matérielle
 - Modification de processus
 - Ménage amélioré
- ❖ Réutilisation : l'utilisation des matériaux ou les produits réutilisables
 - Récipients chimiques
 - déchets huileux pour la construction des routes et la stabilisation
 - Comme carburant l'énergie
- ❖ Récupération /Rétablissement des résidus :
 - Réutilisation des métaux inclus.
 - Réutilisation des boues.
 - Récupération de l'huile par fonds de bacs de stockage et les eaux produites.
- ❖ Traitement : Destruction, désintoxication et/ou neutralisation des résidus par des processus :
 - La méthode biologique : terreautage
 - Méthode thermique : incinération, désorption thermique
 - Méthode chimique : neutralisation chimique, stabilisation
 - Méthode physique : filtration physique, centrifugation

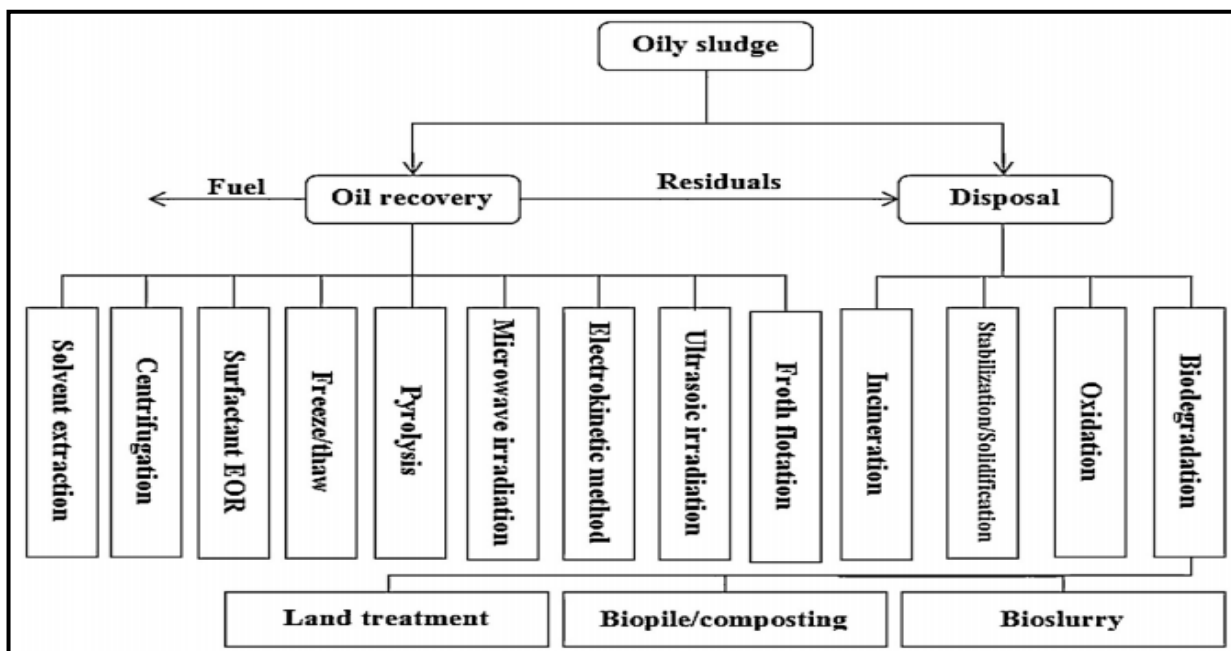


Figure I.7. Méthodes de traitement du résidu pétrolier [15].

I.4. Valorisation de résidu pétrolier dans les différents domaines

Le traitement des déchets de pétrole obtenus au stockage consiste à éliminer en toute sécurité l'ensemble des composées présentes dans ce résidu et qui sont toxiques et polluants.

Il faut signaler que l'élimination finale de tous les déchets toxiques, nuisibles ou polluants est régie par un certain nombre des textes et décrets donc tout procédé de traitement est réalisé dans le but de permettre la récupération des résidus provenant des bacs de stockage [15,17].

Le tableau I.14. montre les différentes filières de traitements de résidu pétrolier ainsi que le pourcentage de chaque valorisation dans USA 1995.

On remarque que presque 50 % de résidu est destiné au revêtement des routes [18].

Tableau I.14. Estimation en volumes des utilisations de résidus pétroliers USA ,1995 [18]

Associated Wastes Disposal méthodes	% Tank Bottoms	Volume Tank bottoms /Sludge (bbs /yr)
Disposal by injection	24	477,000
Recycle,beneficial reuse,oil reclamation	37	735,000
Commercial E&P waste facility	2	4,000
Evaporate from Pits	0.2	40,000
Land spread	16.5	328,000
Road spread	18	358,000
Incinerate	<0.1	2,000
Municipal or industrial landfill	<0.1	2,000
Other (onsite burial,other commercial disposal, disposal pits)	2	40,000
Total	100	1,986,000

I.4.1. Procédé de stabilisation/solidification

I.4.1.1. Principe

Les procédés de Stabilisation/Solidification sont des procédés intéressants, car, avant de stocker et/ou d'utiliser un déchet, ils permettent de diminuer grandement ses rejets toxiques. Leur principe est de mélanger les déchets avec plusieurs réactifs, solides et/ou liquides, qui ont pour but d'assurer les deux fonctions essentielles de ces procédés [4,16].

I.4.1.2. Définition du procédé

Les procédés de stabilisation – solidification des déchets ont été largement développés au stade industriel et permettent de trouver des solutions économiques et fiables.

L'historique du procédé de solidification / stabilisation date seulement de 1970, avec l'établissement de l'agence nationale de la protection de l'environnement (EPA) aux USA.

-**La stabilisation** ou fixation chimique consiste à réduire le potentiel polluant des déchets ultimes. Il s'agit en effet de transformer les espèces chimiques polluantes en composés stables ayant un potentiel polluant faible ou en composés retenue par des mécanismes d'adsorption ou d'échanges d'ions ; Cette rétention chimique des polluants se produit grâce à la formation de liaisons chimiques entre les polluants et les composés.

-**La solidification** est un processus qui permet de transformer les déchets ultimes en un solide de grande intégrité structurale c'est-à-dire avec une faible perméabilité et de bonnes caractéristiques mécaniques. La solidification ne modifie pas forcément le potentiel dangereux du déchet mais le risque de dispersion des espèces toxiques dans l'environnement est limité au maximum et le contact déchet/environnement est réduit.

Ce procédé de stabilisation/solidification vise à améliorer [4,16] les qualités physiques et chimiques des déchets en vue de faciliter leur stockage.

I.4.2. Les différentes techniques de stabilisation

Les techniques de stabilisation se différencient principalement par la nature organique ou minérale des réactifs employés. Des additifs peuvent éventuellement être ajoutés afin de compléter l'action des liants.

La stabilisation regroupe plusieurs techniques telles que la vitrification, la fixation physique, la fixation chimique et la solidification qui peuvent être associées ou non [4].

I.4.2.1. La vitrification

Consiste à retenir physico chimiquement des polluants dans une matrice vitreuse obtenue par traitement à haute température du déchet. Cette technique aussi appelée "procédé à chaud" est utilisée principalement pour les déchets nucléaires à haute activité et pour les déchets d'amiante. Elle consiste à porter les déchets et les additifs à environ 1400°C pour obtenir un verre en fusion qui sera ensuite coulé en bloc de relative petite taille afin de limiter le temps de refroidissement [4].

Le tableau I.15. représente les avantages et les inconvénients de stabilisation par vitrification

Tableau I.15. Les avantages et les inconvénients de stabilisation par vitrification [4].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Importante réduction de volume (environ 50 %) • Produit obtenu très stable 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût élevé (gros apport énergétique) • Production d'un gaz riche en polluant qu'il faut récupérer et traiter • Mal adapté pour les déchets à fort P.C.I

I.4.2.2. La fixation physique

Consiste à encapsuler, c'est-à-dire à enrober les polluants du déchet. Cette technique dite "tiède" n'est pas basée sur une réaction chimique, elle consiste simplement à enrober le déchet dans une capsule bitumineuse ou plastique étanche. Ce procédé est effectué à une température d'environ 200°C pour fluidifier le liant organique.

Le tableau I.16. montre les avantages et les inconvénients de stabilisation par fixation physique

Tableau I.16. Les avantages et les inconvénients de stabilisation par fixation physique [4].

Avantages	Inconvénients
-Coût acceptable -Installation technique peu encombrante -Bonne étanchéité du produit obtenu	-Incompatible avec les déchets liquides -Pas de retour d'expérience sur la tenue du produit à long terme -Temps de refroidissement du déchet stabilisé assez long -Mal adapté pour stabiliser des polluants chimiques (acide, déchets chlorurés...)

I.4.2.3. La stabilisation /solidification à base de liants hydrauliques (LH) [4,12]

La facilité de mise en œuvre de cette technique de S/S par liant hydraulique ainsi que son faible coût en font une des plus utilisées actuellement pour le traitement de déchets minéraux. Jusqu'à présent en France, le procédé de stabilisation/solidification à base de liant hydraulique est appliqué uniquement aux déchets inorganiques contenant principalement des métaux lourds mais ne contenant aucune trace de polluants organiques.

Cette technique dite "à froid" est basée sur une réaction chimique entre le polluant, le liant et l'eau. Seuls ou en mélangeant avec de la chaux ou d'autres additifs, les ciments et autres réactifs pouzzolaniques sont très utilisés pour la S/S des déchets solides et des boues.

La stabilisation – solidification des déchets peut être obtenue par l'ajout d'un ciment ou d'un mélange de réactifs ayant des propriétés pouzzolaniques. Le ciment joue alors le rôle de liant hydraulique. Le ciment le plus utilisé est le ciment portland artificiel (CPA), fabriqué à partir d'un clinker obtenu par cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20%).

Le tableau I.17. montre les avantages et les inconvénients de la stabilisation par liants hydrauliques

Tableau I.17. Les avantages et les inconvénients de la stabilisation par liants hydrauliques [4,16].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Mise en œuvre aisée • Coût acceptable (fonction de la nature du liant) • Bon retour d'expérience • Bien adapté pour les déchets comportant une forte concentration de métaux lourds 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation conséquente du volume et du poids de base. • Peu efficace sur certains polluants (granulométrie fine, chlorure...) • Liant spécifique à chaque type de déchet

I.4.2.4. La stabilisation /solidification à base de liants hydrocarbonés

Cette technique dite « tiède », est basée sur une réaction chimique et consiste à enrober le déchet dans une capsule bitumineuse ou plastique étanche, d'environ de 200 °C pour fluidifier le liant organique. Ce procédé est incompatible avec les déchets aqueux avec un temps de refroidissement du déchet stabilisé assez long et il est mal adapté pour stabiliser des polluants chimiques (acides, déchets chlorurés) [4,12].

I.4.2.5. Solidification de résidu pétrolier avec le ciment

Parmi les travaux de EL-futaisi de solidifier le résidu pétrolier avec le ciment portland ordinaire (OPC) pour encapsuler les métaux lourds. Les résultats obtenus par le test de TCLP montrent que les concentrations des métaux lourds sont inférieures aux spécifications selon US EPA [12].

Plusieurs mélanges des résidus dans le béton : des travaux expérimentaux sur le résidu pétrolier de stockage de la raffinerie d'Arzew dans le but d'encapsuler matériellement les composés de plomb (0.0041% dépasse le seuil normalisé) et les résultats des essais avec différents mélanges (résidu+ciment) sont résumés dans le tableau I.17. et qui montre que ces résidus diminuent les caractéristiques de béton par la diminution de la résistance à la compression.

Tableau I.18. Résultats des essais de compression [12]

% de résidu	Jours	Résistance à la compression (MPa)		
		2 Jours	7 Jours	28 Jours
0%		25.80	40.20	51.20
		22.60	40.80	49.90
		24.20	40.60	50.55
2.5%		16.20	33.50	45.00
		16.10	32.00	42.40
		16.15	32.75	43.70
5%		9.50	22.60	38.00
		11.00	22.80	37.70
		10.25	22.70	37.85
10%		05.80	11.30	21.10
		06.30	12.40	23.00
		06.15	11.85	22.05
15%		00.00	05.80	13.40
		00.40	05.80	13.10
		00.20	05.80	13.25

I.4.2.6. Utilisation de résidu comme source d'énergie

Grâce à sa composition chimique (TPH) qui est très riche par les hydrocarbures (plus de 70%), EL-Futaisi montre, en compose par la majorité de masse par le carbone et la utilisant des analyses très approfondies d'énergie que ce résidu se différencie entre HHV et LHV est entre 3 et 6% mais doit accompagner cette évaluation de résidu par des considérations environnementales de pollution puisque il contient beaucoup des éléments volatils (VOC et SVOC) ainsi que les métaux lourds. Cette source d'énergie n'est pas beaucoup combustible à cause de leur haute densité de carbone [12].

I.4.2.7. L'utilisation de résidu comme un matériau routier

Cette section présente les résultats obtenus sur l'utilisation du résidu dans les mélanges avec des granulats pour paver les couches de la chaussée [12, 20].

L'application est semblable à un mélange de bitume, avec l'exception que le résidu est traité comme matériau obligatoire au lieu du liant bitumineux. Après établissement approprié d'un mélange des

granulats, trois mélanges ont été préparés. Le premier mélange a été préparé en chauffant les granulats et le résidu pendant une période de 2 h à 150°C. Le deuxième mélange a été préparé en chauffant seulement le résidu et en employant les granulats froids. Le troisième mélange a été préparé en mélangeant les granulats et le résidu à la pièce de la température [12].

La conception de mélange de Marshall (ASTM D1559) a été suivie dans la préparation. Les résultats indiquent que les résidus agissent en tant que liant aux granulats et peuvent fournir la force significative. Le chauffage du résidu et de granulats nous donne une stabilité la plus élevée du 11.9 kN [12, 20].

Une teneur optimal en résidu de 6.5% par le poids total du mélange a répondu aux exigences par une stabilité Marshall minimale de 3.3 kN ou stabilité moyenne de 5.3 kN.

Il y'a aussi plusieurs méthodes de disposition de résidu telles que :

- Grands remblais en terre (Land Spreading)
- Emplacement des déchets dans les puits (On-site pits).

I.4.2.8. Boue enterrée

La pratique d'élimination des résidus depuis le début des nettoyages des réservoirs d'essence au plomb aux premières années de la décennie 1930 indiquait qu'au moins 95% de ces boues ont été enterrées à des emplacements (emplacements contrôlés) c'est-à-dire des raffineries dans les et des parcs de stockages. Pour autant qu'on le sache aucun des emplacements existants où les boues ont été enterrées n'a donné lieu à des incidents dans l'environnement. Il est possible que certains des composés solubles de plomb présents dans la boue se soit dissous lentement et que la solution ne soit écoulée vers des sources souterraines [20, 21].

Remarque :

Le résidu qui est actuellement enterrée reste en place ne doit pas être déplacée [13].

I.4.2.9. Dépôts en décharge

Le dépôt de produits polluants est interdit par la plupart des gouvernements car il contamine les sols, pollue les nappes phréatiques et immobilise des surfaces importantes en les rendant dangereuses [20, 21].

I.4.2.10. Séparation chimique

La séparation chimique est non seulement chère mais encore les produits obtenus ne sont utilisables que comme huiles de chauffe et ils n'ont donc qu'une faible valeur ajoutée dus aux traces chimiques qu'ils contiennent. De plus, la pollution atmosphérique reste entière et la contamination de l'eau extraite n'est pas négligeable. [15, 20]

I.4.2.11. L'incinération :

C'est un procédé onéreux estimé à des sommes d'environ 250-500 euro/tonnes pour le nettoyage, le transport et l'incinération de ces résidus est une méthode extrêmement efficace pour réduire la teneur en plomb organique de résidus.

Le résidu qui a été brûlée contient encore des composés non organiques de plomb et nécessite une dilution pour réduire la teneur totale en plomb au-dessous de 0.5% avant qu'elle puisse être enterrée sur un emplacement anonyme [21, 22].

I.4.2.12. L'utilisation de résidu dans l'industrie [22]

Beaucoup de technologies sont disponibles pour traiter les résidus des fonds de bacs de stockage. Celles-ci sont basées sur une combinaison d'un ou plusieurs de ce qui suit :

- Méthodes physiques telles que la centrifugation
- Addition des produits chimiques à l'aide dans l'extraction
- Traitement thermique tel que la désorption.

CHAPITRE II : FABRICATION DE BITUME ROUTIER

II.1. FABRICATION ET COMPOSITION DU BITUME

- II.1.1. Origine des bitumes
- II.1.2. Fabrication des bitumes en raffinerie
- II.1.3. Procédure de sélection des bitumes
- II.1.4. Composition des bitumes (analyse SARA)
- II.1.5. Structure colloïdale du bitume

II.2. LES BITUMES FLUIDIFIÉS ET FLUXÉS

- II.2.1. Fluidification du bitume
- II.2.2. Fluxation du bitume
- II.2.3. Les essais de caractérisation des cutback
 - II.2.3.1. Masse volumique /densité relative
 - II.2.3.2. Détermination du temps d'écoulement
 - II.2.3.3. Point d'inflammabilité

II.3. FORMULATION DE L'ENROBE BITUMINEUX

- II.3.1. Les qualités exigées des enrobés bitumineux
- II.3.2. Méthodologie de formulation d'un enrobé
- II.3.3. Méthode du L.C.P.C
- II.3.4. Méthode de calcul de la surface spécifique et teneur en liant

II.1. Fabrication et composition du bitume

II.1.1. Origine des bitumes

Un liant hydrocarboné est un matériau thermoplastique, c'est-à-dire un matériau qui conserve ses propriétés après chauffage, et dont la consistance varie avec la température. D'autre part, une propriété fondamentale exigée d'un liant hydrocarboné est son pouvoir adhérent à la majorité des matériaux usuels : pierre, béton, bois, métal, verre [6, 24].

Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans de nombreux solvants organiques

D'une façon générale, on distingue trois familles de liants hydrocarbonés à savoir :

- ❖ Les liants naturels, qui se trouvent dans la nature et qui sont utilisés depuis l'antiquité. C'est la roche asphaltique telle qu'elle se présente dans le gisement et qui, après broyage est dénommée asphalte.
- ❖ Les bitumes de pétrole, qui sont obtenus par raffinage des pétroles bruts et des résidus pétroliers.
- ❖ Les goudrons, qui proviennent de la pyrogénéation à l'abri de l'air, de la matière d'origine végétale telle que le lignite, la tourbe. Dans ce qui suit, on ne s'intéresse qu'au bitume de pétrole, seul utilisé de nos jours en technique routière [23, 24].

II.1.2. Fabrication des bitumes à la raffinerie

Le bitume s'obtient essentiellement par distillation d'un mélange de bruts contenant au moins un brut à bitume (figure II.1.). Les autres, plus légers, satisfont les besoins en carburants et en combustibles. Contrairement à une idée fautive, le bitume n'est pas un résidu de pétrole dont l'industrie pétrolière souhaite se débarrasser à peu de frais. En réalité, pour fabriquer un bitume de qualité avec des propriétés constantes, les producteurs sélectionnent soigneusement des pétroles bruts à bitume, objet de procédures d'homologation internes très sévères [24,25].

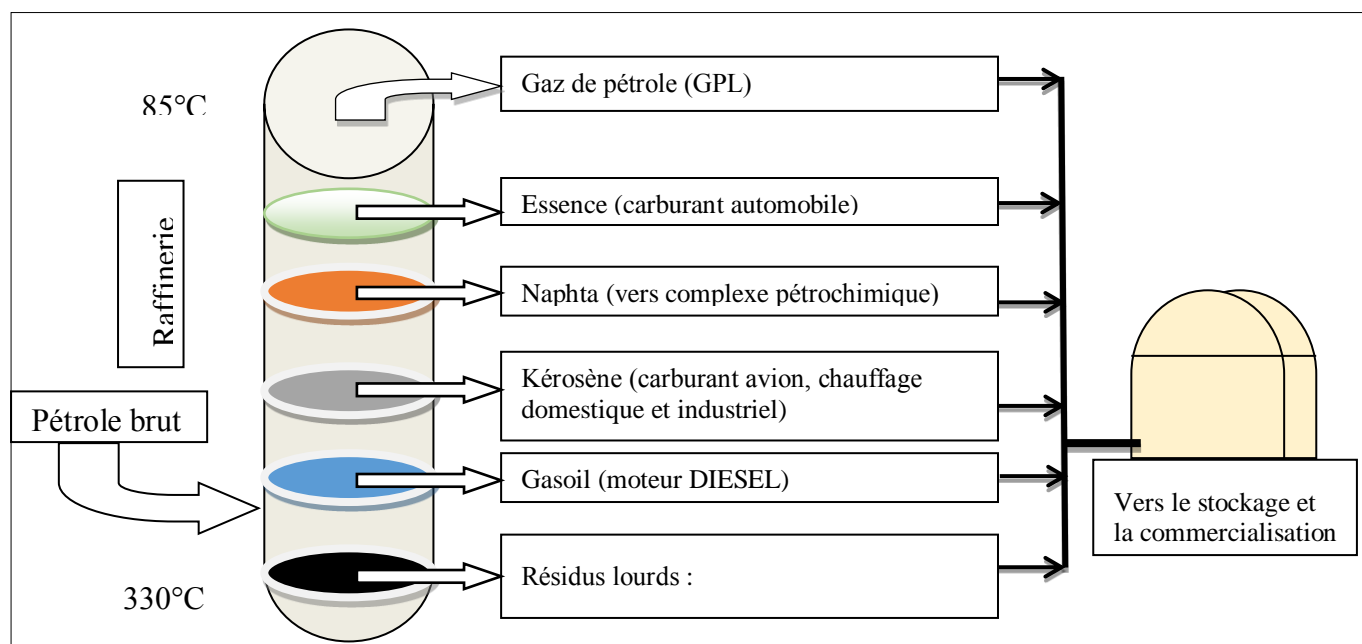


Figure II.1. Colonne de distillation d'une raffinerie [23]

Sur les 1300 pétroles bruts référencés dans le monde, seuls 10% sont aptes à donner des bitumes respectant les spécifications d'usage et sont appelés bruts à bitume (environ 30 sont réellement utilisables en Europe).

II.1.3. Procédure de sélection des bitumes [23]

Le bitume est un produit élaboré. Il est produit par raffinage du pétrole brut qui est chauffé à 300°C, partiellement vaporisé dans un four et transféré dans une colonne de distillation atmosphérique dans laquelle s'opère la séparation des différentes fractions. Les plus légères se vaporisent tandis que les plus lourdes (résidu atmosphérique) restent en fond de colonne et passent dans un second échangeur de chaleur avant traitement en colonne de distillation sous vide. Enfin la base bitume est récupérée au fond de cette colonne (figure II.2.).

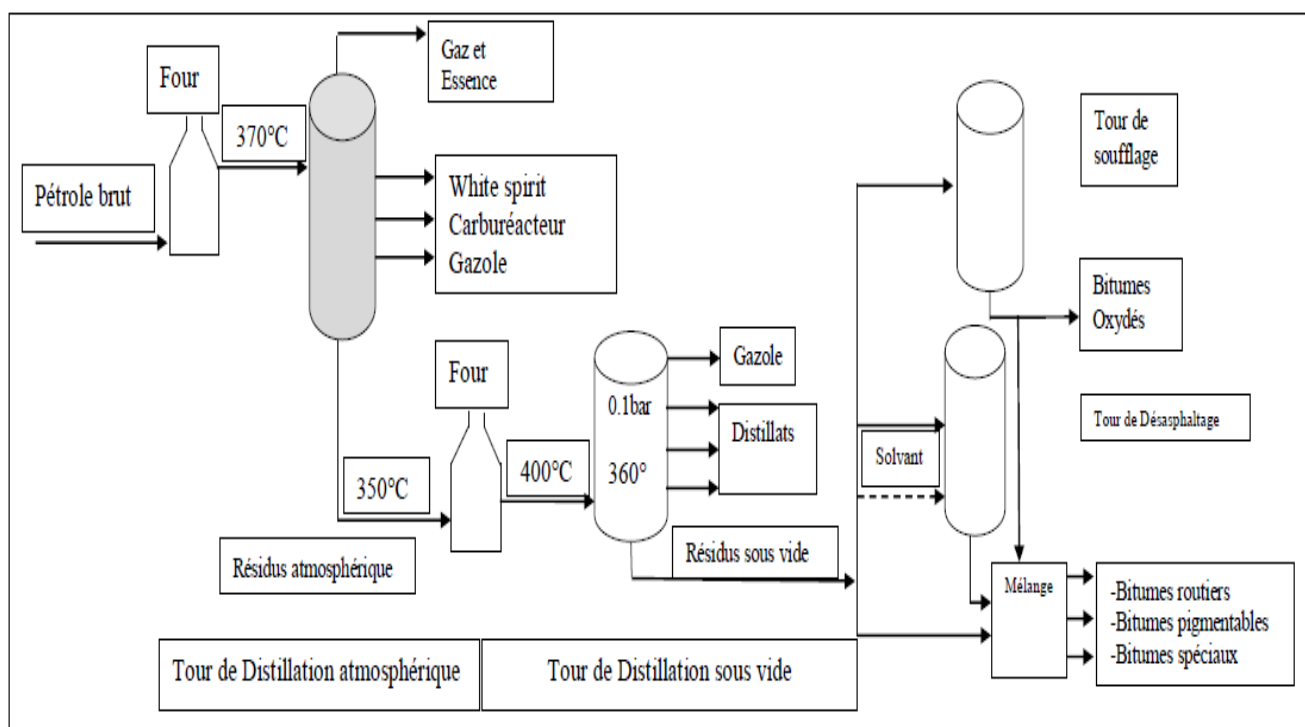


Figure II.2. Fabrication d'un bitume dans la raffinerie [24]

II.1.4. Composition des bitumes (analyse SARA)

Les bitumes sont des mélanges complexes de composés hydrocarbonés constitués de carbone (79 à 88% massique) et d'hydrogène (7 à 13%). On note aussi la présence de faibles quantités d'oxygène (2 à 8%) et d'azote (jusqu'à 8%), ainsi que des traces de nombreux métaux (Fer, Nickel, ...).

La composition élémentaire d'un bitume dépend essentiellement de l'origine de son brut et d'une manière moindre, des techniques de raffinage [23, 26].

La diversité des molécules présentes dans les bitumes rend impossible la détermination de leur composition exacte. Néanmoins il est possible de regrouper ces constituants en grandes familles chimiques [23,26].

Les premiers travaux sur la chimie du bitume sont dus à Boussingault, qui a séparé une fraction distillable qu'il a nommé « pétroles » (maintenant appelée plutôt Maltènes) et une fraction non-distillables, les Asphaltènes. Plus récemment, le développement des techniques de chimie analytique a permis de mieux définir et caractériser ces fractions [23].

Par précipitation avec du n-heptane, on peut séparer les bitumes en deux fractions [23, 26] :

- Les Asphaltènes : fraction insoluble, produit solide apportant au bitume sa cohésion et sa dureté et constituant entre 5 et 20 % du bitume ;
- Les Maltènes, fraction soluble, produits huileux (molécules moins grosses) dans lesquels baignent les Asphaltènes. Les maltènes peuvent être séparées par la chromatographie liquide en trois principaux sous familles (voir figure II.3.), soit :
 - ❖ Les huiles saturées,
 - ❖ Les huiles aromatiques,
 - ❖ Les résines.

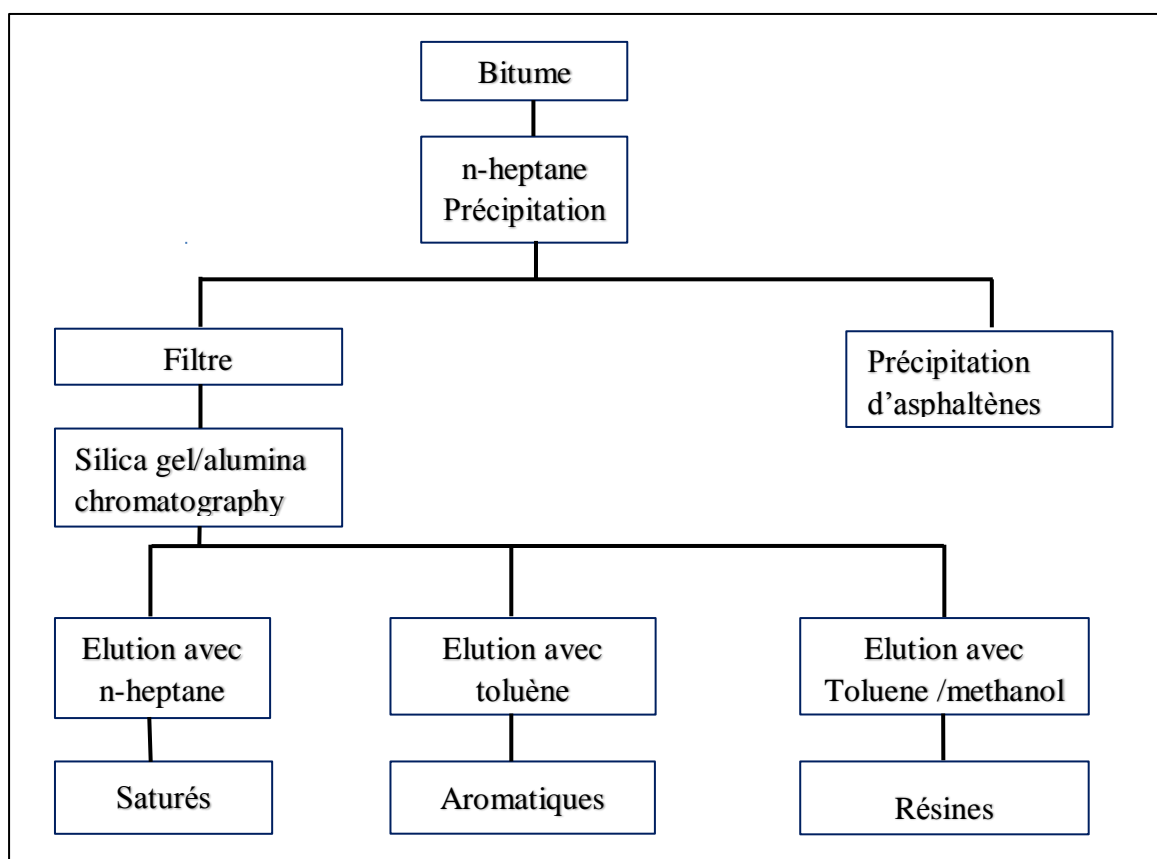


Figure II.3. Composition SARA de bitume [26]

❖ Les saturés ont de faibles masses molaires (autour de 600 g/mol) et comportent un faible pourcentage d'alcane linéaires. Ces fractions dépassent rarement les 5% massiques du bitume mais peuvent parfois atteindre 10 %, voire plus pour certains bitumes chinois ou d'Europe de l'Est par exemple [25]

Cette fraction est incolore ou légèrement jaunâtre et sa consistance varie de l'état liquide à l'état pâteux suivant l'origine des bitumes [26, 27].

❖ Les aromatiques sont les fractions présentes en majorité (environ 60 %), leur masse moyenne est généralement autour de 800 g/mol et ils sont peu différents d'une huile minérale de forte viscosité. Ce sont des huiles visqueuses, de couleur rouge brun sombre [25, 26].

❖ Les résines sont des solides noirs qui fondent par chauffage, (parfois appelées aromatiques polaires), sont peu nombreuses. Leur rôle est de stabiliser la dispersion d'asphaltènes dans la matrice maltènes.

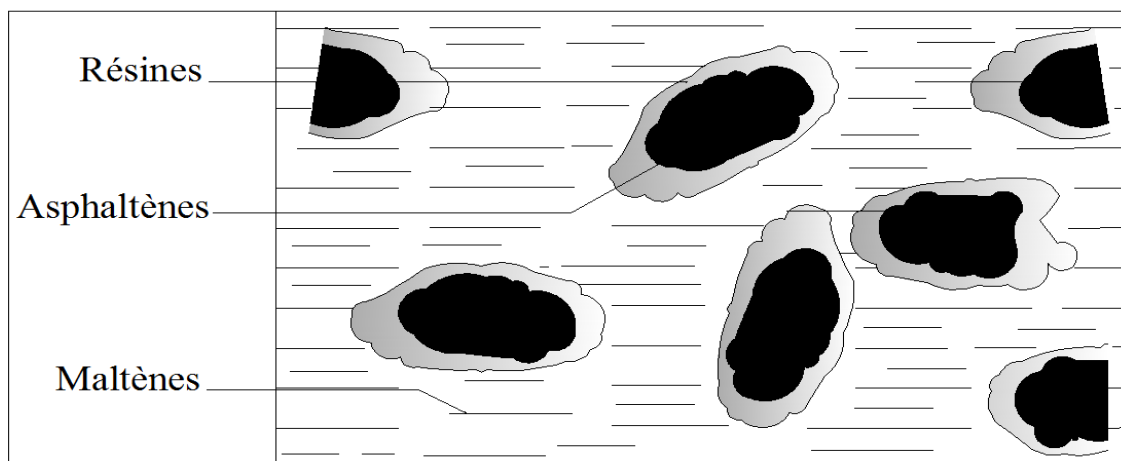


Figure II.4. Représentation schématique de la microstructure d'un bitume.

❖ Les asphaltènes représentent généralement moins de 30 % d'un bitume routier de distillation directe (sous vide), Ils se présentent sous la forme d'un solide noir, cassant, pratiquement insoluble. Leur masse molaire est estimée entre 800-4000 g/mol. Les asphaltènes ne diffèrent des résines que par leur insolubilité dans un hydrocarbure donné [26].

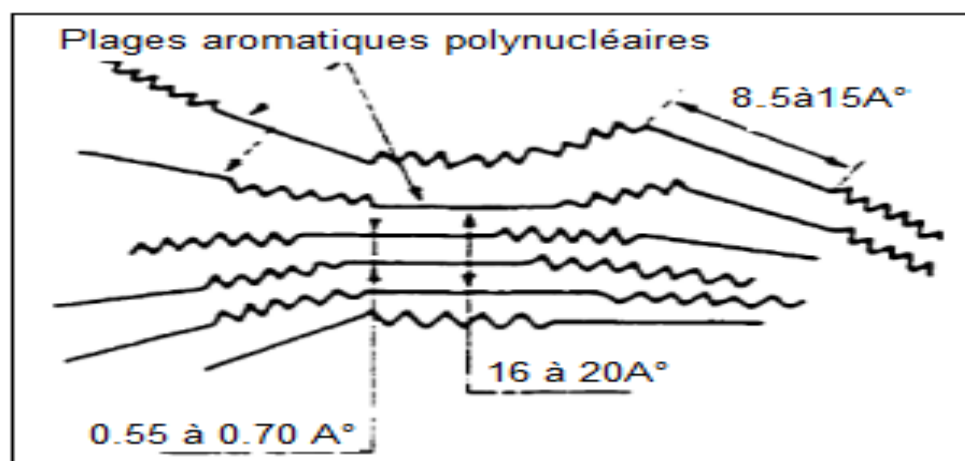


Figure II.5. Molécule d'asphaltènes selon YEN

II.1.5. Structure colloïdale du bitume [24, 26]

L'ensemble des asphaltènes et des maltènes forme un système colloïdal constitué par une suspension de micelles d'asphaltènes péptisées par les résines dans un milieu huileux.

En effet, les asphaltènes ont tendance à adsorber la fraction aromatique la plus lourde des maltènes (les résines), ce qui permet leur dispersion dans le mélange huileux (hydrocarbures aromatiques et saturés). On dit qu'il y a péptisation. Si les maltènes contiennent suffisamment d'aromatiques, les micelles sont complètement mobiles au milieu de la phase dispersante : elles sont péptisées.

La solution colloïdale est alors à l'état de structure sol (visqueuse). S'il n'y a pas suffisamment d'aromatiques, les micelles s'attirent mutuellement, deviennent moins mobiles et forment un réseau au milieu de la phase intermicellaire.

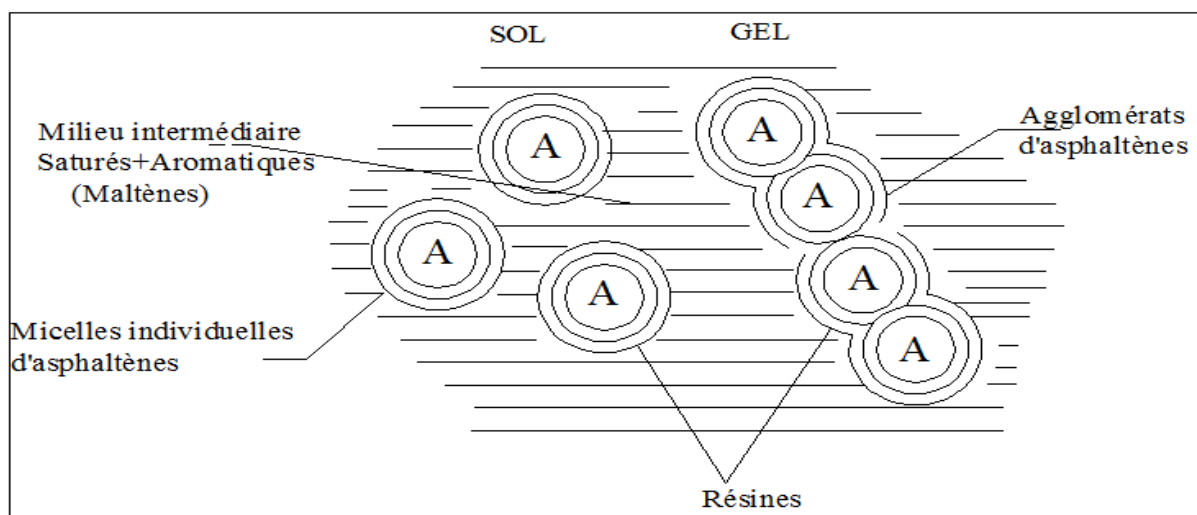


Figure II.6. Structure colloïdale de bitume (état sol-gel) [26]

Cette structure, qui confère au bitume des propriétés élastiques, est désignée sous le nom de structure gel (élastoplastique) (Figure II.4.).

Une structure appelée "sol – gel", correspond aux bitumes intermédiaires. Gaestel et Coll [10] considèrent trois principaux constituants : les asphaltènes, l'huile à tendance paraffinique et naphthénique et le péptisant à caractère aromatique. Ils ont établi une relation entre les principales propriétés rhéologiques des bitumes et l'indice d'instabilité colloïdale « IC ».

Cet indice est un ratio entre les éléments incompatibles encourageant l'état "gel" (asphaltènes et huiles saturées) et les éléments favorisant l'état "sol" par la solubilisation et la péptisation (résines et huiles aromatiques) (figure II.6.). Il est donné par [24].

$$IC = \frac{\text{Asphaltènes} + \text{floculant}}{\text{Péptisant} + \text{Solvant}} = \frac{\text{Asphaltènes} + \text{Saturés}}{\text{Résines} + \text{Aromatiques}}$$

Donc plus cet indice est élevé ; plus le bitume se rapproche de l'état gel et plus sa stabilité colloïdale est médiocre. Cet indice prend les valeurs proches de 1 pour un bitume dans un état gel et près de 0.25 dans un état sol. [21]

On peut classer la structure du bitume (tableau II.1.) selon sa composition générique à savoir [28].

Tableau II.1. Structure de bitume selon sa composition générique [28].

Type de structure	Asphaltènes (%)	Résines (%)	Huiles (%)
Gel	> 25	< 24	> 50
Sol	< 18	> 36	< 48
Sol -Gel	21 à 33	30 à 34	45 à 49

II.2. LES BITUMES FLUIDIFIÉS ET FLUXÉS

Les bitumes purs sont des produits très visqueux qui nécessitent un traitement spécifique pour les employer. Le moyen le plus simple consiste à chauffer un bitume à une température correspondant à son point de ramollissement, majoré de 100 °C environ. Cette technique est couramment utilisée pour la préparation des enrobés bitumineux à chaud qui constitue le premier débouché de la production de bitume, mais elle nécessite le chauffage et la déshydratation des granulats [29].

En revanche, l'utilisation d'un liant pour la réalisation d'un enduit superficiel ou d'un enrobé à froid, quelle que soit sa nature précise, impose un niveau de viscosité compatible avec la pulvérisation ou l'enrobage.

La réduction de la viscosité est obtenue par l'ajout d'un fluidifiant (solvant volatil) ou d'un fluxant (huile peu volatile) et après application du matériau sur la chaussée, l'évaporation et l'absorption partielles de l'additif conduisent à retrouver progressivement les caractéristiques du bitume, dès la mise en service de l'ouvrage [29].

Suivant le type de diluant ajouté, on distingue les bitumes fluidifiés et les bitumes fluxés.

II.2.1. Fluidification de bitume

Un bitume fluidifié (« cutback bitumen » en anglais, « cutback asphalt » en américain), autrefois usuellement appelé en France « cut-back », est un bitume dont la viscosité a été réduite par l'ajout d'un diluant plus ou moins volatil comme gasoil ou kérosène [30].

Sur le plan international, on distingue souvent les bitumes fluidifiés par leur vitesse de séchage, elle-même fonction du fluidifiant (essence, kérosène ou gazole) :

- lente (SC, de l'anglais slow-curing)
- moyenne (MC, medium-curing)
- rapide (RC, rapid-curing) [32].

II.2.2. Fluxation de bitume

II.2.2.1. Définition

Un bitume fluxé (« fluxed bitumen » en anglais, « fluxed asphalt » en américain) est un bitume dont la viscosité a été réduite par l'ajout d'une huile de fluxage.

Les produits fluxants ont pour fonction de ramollir le bitume pendant son stockage et sa mise en œuvre, puis par évaporation d'assurer une remontée en consistance du produit final. À l'heure actuelle, la majorité des fluxants utilisés sont issus de la chimie de la houille (origine carbochimique) ou de la distillation du pétrole (origine pétrochimique) [31,32]. Ils comportent de grandes quantités de composés organiques volatils qui s'évaporent dans l'atmosphère.

Tous les producteurs de solutions bitumineuses fluidifiées ou fluxées sont directement concernés par les nombreux impacts environnementaux négatifs des ajouts de fluxants libérés. De plus, leur usage est dangereux et inconfortable (vapeurs désagréables et danger d'inflammabilité) [32].

II.2.2.2. Utilisation des bitumes fluxés

Les bitumes fluxés 400-600 sont réservés de préférence pour les enrobés et les enduits superficiels. Les bitumes fluxés 1200-1600 et 1600-2400 sont utilisés pour les enduits superficiels sur routes à forte circulation [32].

II.2.3. Les essais de caractérisation des bitumes fluidifiés

II.2.3.1. Masse volumique /densité relative (NF T 66-007)

La masse volumique est mesurée au pycnomètre à 25 °C selon la norme NF T 66-007 mesurée généralement à 25 °C, dans des conditions normalisées. Le chiffre indiqué représente le temps d'écoulement (exprimé en seconde) de 50 cm³ du produit à étudier à travers un orifice de 10 mm de diamètre. Lorsqu'avec cet orifice le temps d'écoulement est inférieur à 15s, on utilise un orifice de 4 mm qui donne un temps d'écoulement environ trente fois supérieur.

II.2.3.3. Point d'inflammabilité (NF T 66-009)

Le point d'inflammabilité est la température à laquelle, en présence d'une flamme, une étincelle jaillit du bitume fluidifié chauffé dans une coupe fermée.

II.2.4. Utilisation des bitumes fluidifiés

Les bitumes fluidifiés 0-1 sont utilisés pour l'imprégnation des sols relativement compacts et les bitumes fluidifiés 10-15 pour celle des sols plus poreux.

On utilise les bitumes fluidifiés 150-250 pour les enrobages à froid, les emplois partiels et les enduits superficiels sur route à trafic faible en début et fin de saison.

Les bitumes fluidifiés 400-600 sont réservés de préférence pour les enrobés et les enduits superficiels. Ces enduits peuvent être également exécutés sur routes moyennement circulées avec des bitumes 800-1200, au prix de certaines précautions.

Les bitumes fluidifiés 800-1400 sont utilisés pour les enduits superficiels sur routes à forte circulation [32].

II.3. Formulation de l'enrobé [33]

Les méthodes de formulation des enrobés bitumineux se sont développées au cours des quarante dernières années pour répondre à l'évolution des exigences des donneurs d'ordre. En effet, l'augmentation des sollicitations dues au trafic croissant, la prise en compte de la sécurité, du confort, de la durabilité, de la maintenance, de la gêne à l'utilisateur, dans des conditions climatiques et dans un contexte technique (conception et dimensionnement des couches de chaussées) donnés a conduit à rendre la formulation des matériaux de plus en plus complexe.

À partir de constituants (granulats, fines, liants hydrocarbonés, additifs minéraux ou organiques), identifiés et représentatifs des matériaux à utiliser dans le projet, une séquence d'essais de laboratoire est réalisée pour décrire le comportement d'un mélange hydrocarboné [33,34].

II.3.1. Les qualités exigées des enrobés bitumineux [33, 34]

❖ La stabilité

C'est la résistance à la déformation permanente de la couche sous l'effet des charges statiques et dynamiques. Elle est liée :

- A la nature du liant
- Au dosage en liant et en fillers
- A la nature et à la forme des granulats.

L'enrobé est d'autant plus stable que l'angle de frottement interne des granulats ainsi que la dureté du liant sont élevés. L'insuffisance de la stabilité se traduit par un fluage avec formation d'ornières.

❖ La flexibilité

C'est l'aptitude de l'enrobé, à admettre sans fissuration les déformations d'ensembles qui peuvent être imposées par la déflexion des couches.

La ductilité du liant doit donc demeurer suffisante aux basses températures pour éviter la fissuration du tapis qui risque de donner une insuffisance de flexibilité.

❖ L'absence de sensibilité à l'eau

La sensibilité à l'eau dépend de deux facteurs :

- L'adhésivité du liant aux granulats.
- L'absence d'éléments argileux.

Une bonne adhésivité du liant aux granulats permet à l'enrobé de résister au désenrobage des granulats sous l'action de l'eau. D'autre part la présence d'éléments argileux susceptibles de gonfler en présence d'eau risque de diminuer cette stabilité.

❖ La durabilité

C'est la résistance à la fissuration par fatigue liée directement au mastic (qualité, quantité et teneur en bitume) et au pourcentage de vide du mélange compacté.

II.3.2. Méthodologie de formulation d'un enrobé

Le principe de la formulation d'un enrobé bitumineux est le suivant :

- ❖ Choix et appréciation de la qualité, de la nature des constituants qui sont
 - Les granulats
 - Le liant.

Ce choix est fait d'après les paramètres suivants

- Conditions climatiques.
- Nature de la couche de chaussée.
- ❖ Choix du type d'enrobé bitumineux qui est en relation avec la nature de la couche de chaussée.
- ❖ Pourcentages des granulats conformément aux spécifications granulométriques.
- ❖ Choix de la teneur en liant [33,34].

II.3.3. Méthode du L.C.P.C

La méthode utilisée consiste à partir d'un granulats entrant dans le fuseau recommandé, à choisir une teneur en liant en fonction de la surface spécifique calculé du granulats, et à soumettre le mélange compacté à l'essai de compression simple, puis vérifier si le pourcentage des vides est convenable.

Il est important de réaliser des mélanges avec plusieurs teneurs en liant voisins de la teneur théorique choisie à partir de la surface spécifique [34].

II.3.4. Méthode de calcul de la surface spécifique et teneur en liant [34]

Dans les normes de la série NF P 98-130 à 98-141, la teneur en liant $T_{L_{ext}}$ est le rapport de la masse de liant à la masse de granulats secs, exprimé en pour-cent extérieur.

$$T_{L_{ext}} = \frac{\text{Masse de bitume}}{\text{masse de granulats secs}}$$

Le module de richesse K [Duriez, 1950] est une grandeur proportionnelle à l'épaisseur conventionnelle du film de liant hydrocarboné enrobant le granulat.

K est indépendant de la masse volumique du mélange granulaire. Il est relié à la teneur en liant externe par l'équation suivante : $T_{L_{ext}} = K \times \alpha \sqrt[5]{\Sigma}$

Où Σ est la surface spécifique, exprimée en (m^2 / Kg), déterminée par la relation :

$$100\Sigma = 0.25G + 2.3S + 12s + 150f \text{ Avec}$$

G : proportion d'éléments supérieur à 6,3 mm

S : proportion d'éléments compris entre 6,3 mm et 0,250 mm

s : proportion d'éléments compris entre 0,250 mm et 0,063 mm

f : proportion des éléments inférieurs à 0,063 mm

α : un coefficient correcteur relatif à la masse volumique des granulats

$$\alpha = 2,65 / \rho_G \text{ avec } \rho_G \text{ masse volumique des granulats en grammes par centimètre cube}$$

Les valeurs de module richesse pour le béton et la grave bitumineux sont résumés dans le tableau II.2.

Tableau II.2. Valeurs de module de richesse [34]

Module de richesse	Béton bitumineux (BB)	Grave bitume (GB)
K1	3,45	2,15
K2	3,60	2,30
K3	3,75	2,45
K4	3,90	2,60



PARTIE02 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III : IDENTIFICATION ET CARACTÉRISATION DU RÉSIDU PÉTROLIER

III.1.ÉCHANTILLONNAGE ET HOMOGENÉISATION DES RÉSIDUS

III.1.1. L'échantillonnage

III.1.2. Homogénéisation

III.2. COMPOSITIONS PHYSICO-CHIMIQUE DU RÉSIDU

III.2.1.Aspect physico-chimique des échantillons

III.2.2.Caractérisation physique de résidu

III.2.2.1. Détermination de la densité relative

III.2.2.2. Détermination de la teneur en eau

III.2.2.3. Détermination de la pénétrabilité

III.2.2.4. Détermination de point de ramollissement

III.2.2.5. Détermination de la ductilité

III.2.2.6. Détermination du point d'éclair et point de flamme

III.2.2.7. L'extraction (l'extracteur soxhlet)

III.2.2.8. Détermination de la teneur en paraffine

III.2.3. Caractérisation chimique du résidu pétrolier

III.2.3.1. Analyse chimique sommaire des solides (ACS)

III.2.3.2. Détermination des métaux lourds (SAA)

III.2.3.3. Essai spectroscopie infra-rouge (FTIR)

III.2.3.4. Chromatographie à haute performance en phase liquide (HPLC)

III.2.3.5. Chromatographie en phase gazeuse (GPC)

Introduction

Pour permettre de trouver la procédure adéquate de la valorisation des résidus pétrolier ; il est obligatoire de les caractériser par des essais physico-chimiques qui on va effectuer et interpréter ces résultats dans ce chapitre III.

III.1. Échantillonnage et homogénéisation des résidus

III.1.1.L'échantillonnage

L'échantillonnage est une opération importante qui dépend des valeurs des résultats effectués sur les prises d'essais.

Les opérations indispensables pour prélever un échantillon de ce résidu pour être représentatif dépendent principalement :

- De la nature du produit à échantillonner.
- De l'homogénéité du produit à échantillonner.
- De la forme du récipient d'échantillonnage, de son transport et de son stockage avant les analyses.
- De la méthode de l'échantillonnage mise en œuvre. [36]

Le prélèvement des échantillons se fait dans les excavations ou les résidus pétroliers se stockent (Figure III.1.).



Figure III.1. Excavation aménagée de stockage des résidus pétrolier

Pour alimenter cette étude, quatre(04) échantillons de résidus pétroliers ont été prélevés le 15/05/2014 et acheminer au laboratoire central des matériaux de Dar El-Beida par les soins du client pour y subir des analyses.

Le mode d'échantillonnage se fait selon un Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementales Québec 2010 dans la zone de stockage de la part de laboratoire LCM.

Il s'agit des échantillons identifiés pour les quatre zones de stockage sous les indications :

Résidu N°1 boue dépôt nord

Résidu N°2 boue dépôt nord

Résidu N°3 boue coté ENIP

Résidu N°4 boue dépôt Sud (DS)

Selon les informations reçus par Sonatrach ; les quantités stockées de résidus de fonds de bacs de stockage de pétrole brut au niveau de port de Bejaia depuis 1990 sont résumés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Bilan quantitatif des résidus pétroliers (Sonatrach Béjaia 2007)

Résidu	B1	B2	B3	B4	B5	B6	Total
Périmètre (m)	218	273	301	173	157	177	1299
Superficie (m ²)	2478	2527	3882	1544	1495	1754	13680
Masse (t)	4411	4498	6910	1374	2661	3122	22976
Profondeur (m)	2	2	2	1	2	2	1.83
Volume (m ³)	4956	5054	7764	1544	2990	3508	25816

III.1.2. Homogénéisation

Notre étude se fait sur un seul résidu de la zone n°03 boue coté ENIP (Figure III.2).



Figure III.2. Délimitation de résidu n°03

On prend une quantité suffisante de matériau à analyser et on la met dans un bidon large pour permettre le malaxage jusqu'à obtenir un aspect homogène de notre échantillon [36].

Pour l'échantillonnage dans les bidons, on utilise généralement un tube échantillonneur il s'agit d'un tube en matière plastique pourvu de poignée facilitant son maniement [ISO 3170 : 2004 (F)].

Remarque : il faut bien mélanger le résidu dans le bidon pour l'homogénéiser avant de passer à l'échantillonnage.

III.2. Compositions physico-chimique du résidu

III.2.1. Aspect physico-chimique des échantillons

La composition chimique de pétrole décrite précédemment liste différents hydrocarbures et même des métaux sous forme des traces de sels minéraux et de sédiments. Il en résulte que ce résidu pétrolier possède les mêmes constituants que le pétrole brut avec un dosage plus élevé à cause d'accumulations. Généralement la quantité de résidus résultant d'un stockage de pétrole brut constitue **0.1% à 0.3%** jusqu'au **1.7%** [12] en volume de la capacité totale. Ce dépôt peut provenir de la polymérisation de certaines particules de pétrole autour des sédiments et il a le pouvoir de se solidifier rapidement et diminue progressivement les capacités de stockage.

Leur aspect physico-chimique par constatation visuelle est représenté dans le tableau .III.2:

Tableau.III.2. Aspect physico-chimique du résidu

Aspect	Résidu pétrolier du bac
Aspect général	Pâteux
Couleur	Noire
Odeur	Caractéristique
Viscosité	Très visqueux

III.2.2. Caractérisation physique du résidu

Les essais physiques d'identifications préconisés sont résumés dans le tableau.III.3.

Tableau.III.3. Références normatives des essais physiques

N°	Désignation des essais	Référence normative	Lieu d'exécution
01	Détermination de la masse volumique par pycnomètre	NA 5238 -NF EN 12697	LCM Cosider
02	Détermination de la teneur en eau	NA 5289-NF EN1428	
03	Détermination de la pénétrabilité	NA 5192-NF EN1426	
04	Détermination du point de ramollissement(TBA)	NA2617-NF EN1427	
05	Détermination de la ductilité	NA5223-NF EN 13589	
06	Détermination de point d'éclair et point de flamme Cleveland en vase ouvert	EN ISO 2592 /10-2001	LCTP HUSSEIN DEY
07	Teneur en liant soluble par l'extracteur soxhlet	NF EN 12697-1 2006-04	LCM Cosider
08	Détermination de la teneur en paraffines	NF EN 12606-2 T 66-015	
09	L'essai RTFOT	NF EN 12607-1	
10	Essai de stabilité au stockage	Article 21 (2007) 1528-1533	

III.2.2.1. Détermination de la densité relative (NA 5238 -NF EN 12697)

La densité des particules solides est mesurée à l'aide d'un pycnomètre avec la méthode par pesées : les résultats trouvés sont mentionnés dans le tableau.III.4.

Tableau.III.4. Résultats des densités relatives

Essai	Densité relative	Moyenne	Densité relative pétrole brut Algérien	Densité relative Bitume 35/50 NAFTAL
1	0.967			
2	0.970	D=0.972	D=0.799	1.04
3	0.980			

On remarque que la densité du résidu pétrolier est plus grande que le pétrole brut, ce qui montre que ce résidu est condensé par décantation pendant le stockage de pétrole brut dans les bacs où il est lié par des composantes lourdes (les sédiments), il est moins dense que le bitume pur 35/50.

III.2.2.2. Détermination de la teneur en eau (NA 5289-NF EN1428)

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.III.5.

Tableau.III.5. Résultats de la teneur en eau

Prise d'essai	Température d'ébullition de toluène	Température ambiante	Teneur en eau obtenue
63.45g	110°C	15°C	19.70%

Il est évident que ce résidu contient une quantité importante d'eau qui pourrait créer un problème d'émulsification quand il est mélangé avec le bitume. Donc l'élimination de l'eau par évaporation est obligatoire avant n'importe quelle utilisation.

III.2.2.3. Détermination de la pénétrabilité (NA 5192-NF EN1426)

La pénétrabilité du bitume représente la mesure de l'enfoncement (exprimé en dixièmes de millimètres) dans un échantillon de bitume, au bout d'un temps de 5 secondes, d'une aiguille dont le poids avec son support est de 100g. C'est donc une mesure de la consistance du bitume. La pénétrabilité la plus couramment utilisée est celle mesurée à 25°C.

Dans ces conditions, la valeur de pénétration est d'autant plus grande que le bitume est mou.

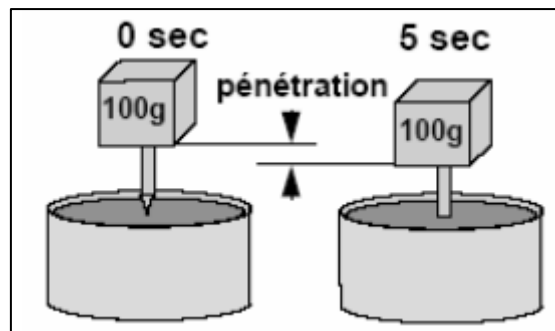


Figure III.3. Essai de pénétrabilité d'un bitume

Les résultats d'essai effectué sur le résidu sont mentionnés dans le tableau.III.6.

Tableau.III.6. Résultat de la pénétrabilité de résidu

Pénétrabilité(1/10mm)	P1	P2	P3	Moyenne
Test1	198	199	200	199

Classement de résidu : si on le compare avec le bitume : sa classe est 160-220

La consistance d'un bitume est exprimée par la pénétrabilité ; ce résidu a une consistance pâteuse molle.

III.2.2.4. Détermination du point de ramollissement –TBA- (NA2617-NF EN1427)

L'essai consiste à déterminer la température (notée TBA) pour laquelle une bille d'acier normalisée traverse un échantillon de bitume maintenu dans un anneau métallique. Il s'agit de la température à laquelle le bitume étudié atteint un certain degré de ramollissement.

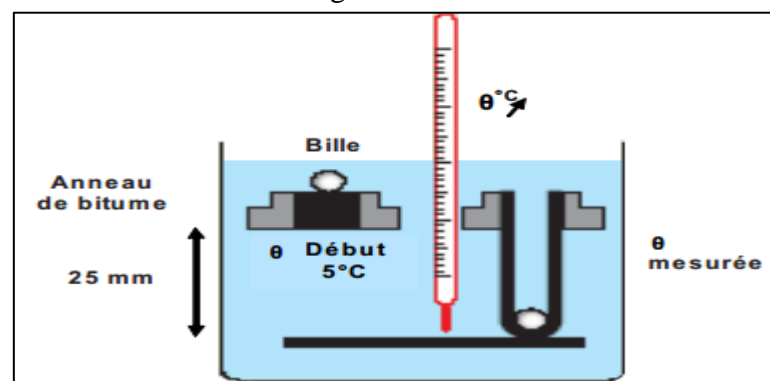


Figure III.4. Essai de point de ramollissement

Le résultat obtenu est non valide et dépasse 80°C (le résidu a un comportement complexe)

Tableau.III.7. Comparaison de la pénétrabilité et la TBA du résidu avec le bitume

Classe	20/30	160/220	Résidu pétrolier
Pénétrabilité (0.1mm)	20-30	160-220	199
TBA (°C)	55-63	35-43	>80

Les résultats des essais montrent que le résidu ne peut être classé comme un bitume.

La pénétrabilité de résidu n'est pas compatible avec le point de ramollissement comme le bitume de classe 160/220 ce qui montre qu'on a devant un matériau hétérogène et d'un comportement complexe basé sur sa composition chimique .

III.2.2.5. Détermination de la ductilité (NA5223-NF EN13589)

Cet essai consiste à mesurer l'allongement, à l'instant précis de la rupture d'une éprouvette de forme déterminée, étirée à une vitesse de 50mm/min, et à une température de 25°C.

La mesure de la ductilité du liant permet de s'assurer du non fragilité de ce dernier.

Figure III.5. Principe de l'essai de ductilité

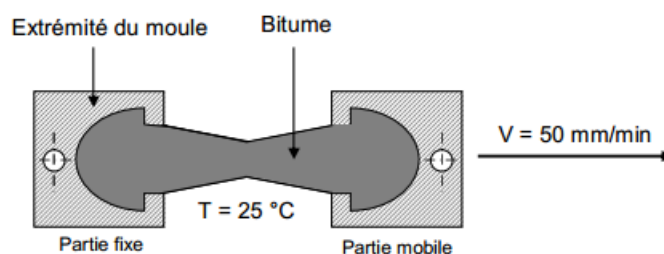


Figure III.6. Non ductilité de résidu pétrolier

III.2.2.6. Détermination de point d'éclair et point de flamme -Cleveland en vase ouvert- (EN ISO 2592 /10-2001)

- Le point d'éclair est l'inflammation des vapeurs émises à la surface du liquide.
- Le point de feu est l'inflammation d'huile et la combustion pendant au moins 5 secondes.

L'essai a été effectué au laboratoire LCTP d'Hussein-dey et les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.III.8.

Tableau.III.8. Résultats de point d'éclair et point de feu

Condition d'essai	Point d'écoulement (°C)	Point d'éclair (°C)	Point de feu (°C)	Point d'éclair de pétrole brut	Spécification point d'éclair (°C)	Température (°C)	Humidité (%)
Essai 01	50	73	93			22.5	61
Essai 02	35	62	76	75-95	>60 (EPA)	25.5	66
Essai 03	40	79	83		-	25.7	67

Pour la détermination du point d'écoulement, les résultats obtenus se font visuellement. Ce point est très important pour la détermination des conditions de pompage. Et pour le point d'éclair et de flamme ;on remarque que les valeurs sont proches des spécifications, donc le résidu est facilement

inflammable à cause de l'existence des éléments volatils dans sa composition d'origine qui est le pétrole brut léger.

III.2.2.7. l'extraction (l'extracteur soxhlet NF EN 12697-1 2006-04)

L'extracteur Soxhlet est un appareil spécialement conçu pour l'extraction continue solide-liquide. Le solvant (5 à 10 fois la quantité de l'échantillon solide à extraire) est porté à ébullition, puis condensé dans le condenseur. Le solide à extraire est mis dans une cartouche en papier dans le réservoir à siphon. Le contact entre le solvant et le produit à extraire dure le temps de l'accumulation du solvant dans le réservoir, puis quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant la substance dissoute. Ce cycle peut être répété plusieurs fois, selon la facilité avec laquelle le produit diffuse dans le solvant (Figure III .7.) [4].

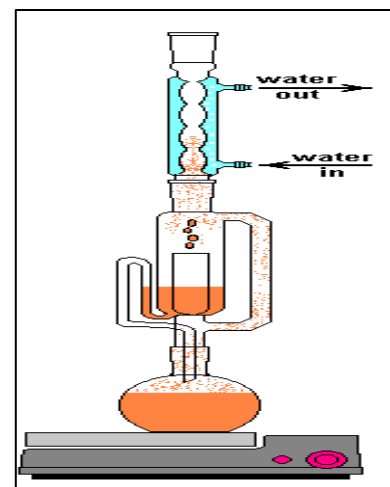


Figure III .7. l'extracteur Soxhlet

L'essai permet de faire la séparation des phases (solide, organique et eau).

D'abord, on doit extraire la phase organique de l'échantillon par extraction avec un solvant approprié qui est en général soit le n-hexane, n-heptane ou le toluène.

Le toluène est plus disponible au laboratoire, de plus, il a un pouvoir extracteur très élevé.

Les conditions d'essai sont résumées dans le tableau.III.9. et les résultats d'extraction sont résumés dans le tableau .III.10.

Tableau.III.9. Conditions d'essai

Prise d'essai	Température ambiante	Volume solvant	Température d'ébullition
94.35g	15°C	500ml	110,5°C

Tableau.III.10. Résultats obtenus de l'extraction

%	Résidu	Eau	Solides	Partie organique
Test 01 (S1)	100	24,27	5,17	70,56
Test 02 (S2)	100	27,45	8,32	64,23
Test 03 (S3)	100	21,86	7,74	70,40
La Moyenne	100	24,52	7,07	68,39
Écart type		2,80	1,68	3,61

• Interprétations des résultats

Les résultats de composition des 03 échantillons de résidu trouvés dans le tableau III.9. montrent que le résidu pétrolier contient des pourcentages importants d'hydrocarbures (environ 60 à 70%). Le reste est de 20 à 25% d'eau, et juste de 5 à 10% des solides (Figure III.9.). Ces pourcentages sont liés aux échantillons prélevés. Idéalement, ce résidu a une concentration importante (> 50%) des hydrocarbures et relativement une faible concentration des solides (<20%). ces résultats montrent que les pourcentages d'hydrocarbures sont presque identiques (70%) pour S₁ et S₃ ainsi que les solides .Par contre la teneur en eau varie d'un échantillon à l'autre (20 à 25%).

Les figures. III.8.et III.9 montrent les composants de résidu pétrolier par extracteur soxhlet.



Figure III.8. Le résidu pétrolier et leurs composantes (partie organique et solide)

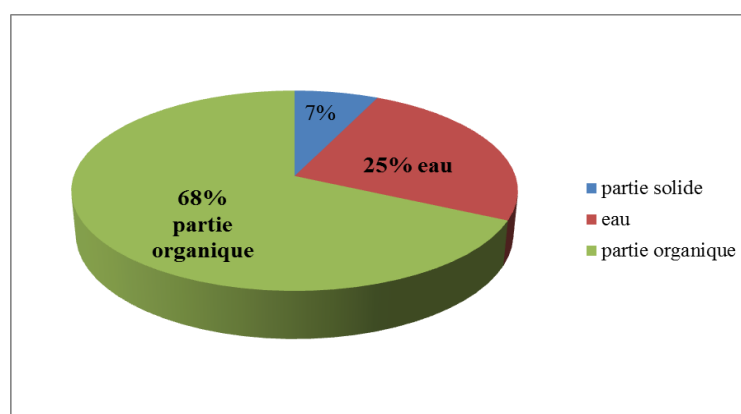


Figure III.9. Composition de résidu par extraction

III.2.2.8. Détermination de la teneur en paraffines (NF EN 12606-2)

Les paraffines sont naturellement présentes dans le résidu pétrolier, en quantité qui dépend essentiellement de l'origine du brut. Leur effet sur les propriétés d'un bitume est généralement néfaste car elles induisent une forte susceptibilité thermique ainsi que des problèmes d'adhésivité liant/granulat. S'il existe des méthodes normalisées de détermination de la teneur en paraffines, elles reposent sur une séparation chimique qui ne tient pas compte de leur structure au sein de résidu, et en particulier de leur capacité à cristalliser.

Dans ce travail nous avons utilisé l'essai de la détermination de teneur en paraffines pour un bitume en respectant le mode opératoire selon la norme NF EN 12606-2

Tableau.III.11. Conditions d'essai (teneur en paraffine)

N° d'essai	Durée d'essai (jours)	Prise d'essai (g)
01	04	1.03
02	04	0.99

• Résultats obtenus

Les résultats de pourcentages de paraffines dans le résidu pétrolier pour les deux échantillons sont résumés dans le tableau III.12

Tableau.III.12. Résultats des pourcentages de paraffine dans le résidu

N° d'essai	Masse initiale m (g)	Masse de paraffine m' (g)	% de paraffine	Moyenne
01	1.03	0.17	16.50	18.85 %
02	0.99	0.21	21.21	

Les résultats des teneurs en paraffine dans le bitume modifié par ce résidu sont résumés dans le tableau.III.13.

Tableau.III.13. Résultats du % de paraffine dans le bitume modifié par ce résidu

% de résidu	2%	5%	7%
Teneur en paraffines après modification de bitume (%)	0.37	0.94	1.32
Spécification pour bitume routier 35/50			4.5%

• Interprétation des résultats

Ces résultats montrent que le résidu pétrolier algérien contient une quantité importante de paraffine. Ces valeurs sont dans l'intervalle (10-40%) pour le pétrole brut. Cette quantité influe sur les caractéristiques du résidu c'est-à-dire augmentation de la susceptibilité thermique et diminution de l'adhésivité liant/granulat [3]. Son utilisation comme liant dans les enrobés routiers n'est pas à envisager car les spécifications recommandent des taux en paraffine inférieures à **4.5%**.

Pour utiliser ce résidu dans la modification d'un bitume 35/50, la teneur en paraffine doit être déterminée pour chaque pourcentage de résidu ajouté au bitume. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.III.13.

À l'issue de ces analyses, on constate que le taux de paraffine pour les trois teneurs en résidu sont inférieurs aux spécifications en vigueur. Donc on peut modifier le bitume 35/50 par le résidu pétrolier avec des teneurs inférieures à 7%.

III.2.3. Caractérisation chimique de résidu pétrolier

Les normes des essais chimiques effectuées sur le résidu sont résumées dans le tableau .III.14.

Tableau.III.14. Références normatives des essais chimiques effectués

N°	Essai effectué	Norme	Lieu d'exécution
01	Analyse chimique sommaire	NFISO 11048, NFP 94-048, NFEN 1744-1, NF EN 12850	LCM COSIDER
02	Détermination des métaux lourds (méthode de spectrométrie d'absorption atomique SAA)	EPA 3050 B	UR-MPE BOUMERDES CRAPC TIPAZA
03	Analyse spectroscopie infra-rouge (FTIR)	EN 238 , EN 14078	UR-MPE BOUMERDES
04	Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) analyse SARA	EPA 1654 A	CRAPC TIPAZA
05	Analyse GPC : chromatographie en phase gazeuse	EPA 1663	UR-MPE BOUMERDES

III.2.3.1. Analyse chimique sommaire des solides (ACS)

- **Les insolubles**

La notion de matière en suspension MES désigne l'ensemble des matières solides insolubles visibles à l'œil nu présentes dans un liquide. Plus une eau en contient, plus elle est dite turbide.

Elle est aussi étudiée en tant que « matrice » capable d'adsorber divers polluants, qui peuvent s'y transformer et être transportés par le courant, ou qui peuvent passer dans le réseau trophique et l'alimentation (via les organismes filtreurs notamment).

- **Teneur en carbonates, teneur en sel** (NA 16210 =NF-P 94-048)

La teneur des carbonates est réalisée par calcimétrie selon la norme NA 16210 éq NF-P 94-048.

On décompose par un acide fort (acide chlorhydrique) les carbonates de calcium contenus dans l'échantillon et on mesure le volume de gaz carbonique dégagé par la réaction à la température et à la pression atmosphérique.

Le volume de gaz carbonique dégagé lors de la réaction est mesuré à l'aide d'une burette à gaz, appelée calcimètre BERNARD. Un poids connu de carbonate de calcium pur pour analyses est traité de la même manière.

- **Les sulfates**

Pour réaliser cet essai nous avons suivi un mode opératoire selon la norme : NA 5042.

- **Perte au feu [37]**

La perte au feu PF ou LOI (loss on ignition) est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un matériau. Cette perte au feu se constate lorsque l'élaboration d'objets manufacturés nécessite une forte chaleur, par exemple en métallurgie. De fait, le produit final n'a plus la même composition chimique que le produit initial puisque de la matière est partie.

(Ce qui explique la variation de masse). On détermine la perte au feu par calcination de l'échantillon de ce résidu à une température d'environ $950 \pm 25^\circ\text{C}$. À l'issue de cet essai :

- l'eau et le CO_2 disparaissent de l'échantillon.
- Oxydation partielle des éléments présents.

- **Détermination de pH** (NF EN 12850)

Le potentiel hydrogène (pH) mesure l'activité chimique des ions hydrogènes H^+ (proton) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium appelé (ion hydronium).

Pour mesurer le pH, on doit suivre la méthode suivante :

- On met dans un bécher masse M de l'échantillon avec volume V d'eau distillée et mélanger avec un agitateur mécanique, puis porter à ébullition et laisser refroidir.
- Rincer l'électrode d'eau distillée et la tremper dans la solution
- Prélever la valeur indiquée par le pH-mètre une fois stabilisé.



Figure II.10. PH-mètre

Le tableau.III.15. montre les résultats de l'analyse chimique sommaire.

Tableau.III.15. ACS des solides de résidu

Désignation	pH	% Chlorures	% Sulfates	% CaCO ₃	% Insolubles	% PAF	% fer et Alumines
Norme utilisée	NFEN 12850	Méthode d'essai Mohr	NFISO 11048	NFP 94-048	NFEN 1744-1	NFEN 1744-1	Méthode d'essai Mohr
valeurs	6.4	0.79	[9-17]	[11-15]	[23-48]	18.45	26.62

L'analyse se fait sur les solides extraits par soxhlet. Les résultats du tableau.III.14 montrent que ce résidu contient des quantités importantes des sulfates (9 à 17%) et de carbonates (11 à 15%) ainsi que pour le fer et alumines environ 26% et les insolubles (23-48%) et faible pourcentage pour les chlorures. Ces composantes créent l'hétérogénéité de ces résidus (comportement complexe). Selon la norme NFT 18-011 (juin 2009), ce résidu est classé dans un environnement XA2 d'agressivité chimique modérée.

Le pH est de 6,4 ; donc c'est un milieu acide et respecte les spécifications de pH (entre 5.5 et 8 des déchets liquides).

D'après les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon, on peut le classer dans la catégorie du dépôt organique huileux .Il subira une série d'analyses enchainées. La phase organique, subira l'analyse FTIR, GPC et HPLC pour l'identification des composés organiques. La phase minérale (solides) sera analysée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) afin de détecter les différents métaux.

III.2.3.2. Détermination des métaux lourds (SAA)

Méthode de spectrométrie d'absorption atomique SAA de flamme

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le principe que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'ondes. L'absorption de chaque élément est spécifique, aucun autre élément n'absorbe sa longueur d'ondes. La SAA est une méthode basée sur un élément unique, utilisée pour reconstituer l'analyse des métaux d'échantillons biologiques, métallurgiques, pharmaceutiques et atmosphériques par exemple (Figure III.11.). La détermination spectroscopique d'espèces atomiques peut seulement être réalisée à partir d'un échantillon à l'état gazeux, dans lequel les atomes individuels comme l'Ag, l'Al, l'Au , le Fe et le Mg sont nettement séparés les uns des autres. Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues ;
- La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales. [7]

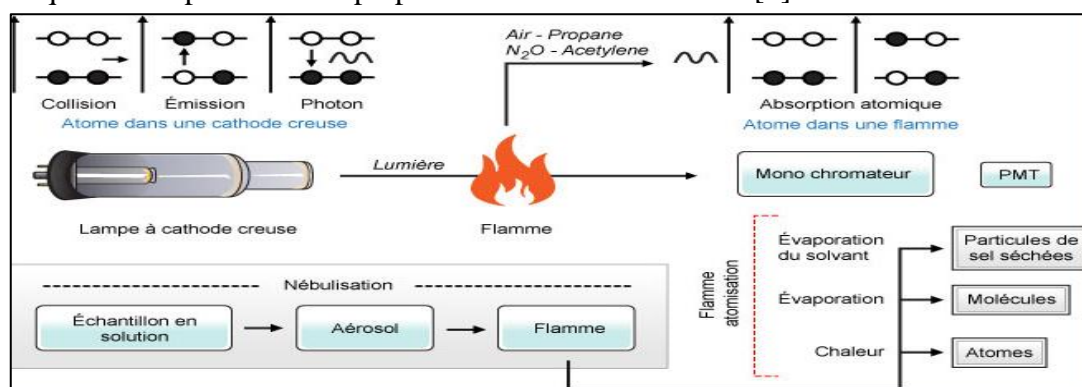


Figure III.11. Principe de spectrométrie d'absorption atomique

Les essais sont effectués sur la partie solide récupérée par l'extracteur soxhlet pour le même échantillon de résidu pétrolier n°3 coté ENIP dans les deux laboratoires (CRAPC et UR-MPE).

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux.III.16. et .III.17.

Les solides récupérés par l'extracteur soxhlet sont passés au tamis 63µm puis sont préparés par digestion selon la méthode 3050B [14] pour déterminer les métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique de flamme ; les métaux analysés par cette méthode sont : plomb, cadmium, zinc, cuivre, nickel, cobalt ainsi que sodium, potassium et l'argent.

Tableau.III.16. Concentration des métaux lourds (UR-MPE BOUMERDES).

Métal	Concentration (mg/l)	Spécification (mg/l)
Pb	0.7884	1.0
Cd	0.1467	0.20
Zn	3.3009	5
Ni	2.7300	5
Cu	4.5865	3
Na	45.840	- n'est pas lourd
K	2.2674	- n'est pas lourd
Ag	0.0000	- n'est pas lourd

Les spécifications selon celles de la norme algérienne Décret de 10 juillet 1993

NB : Ces résultats montrent que le taux de cuivre dépasse les spécifications.

Tableau.III.17. Concentration des métaux lourds CRAPC TIPAZA

Métal	Longueur d'onde (nm)	Concentration mg/l	Avec ou sans dilution
Pb	217.0	1.6330	1ml dans 50ml de H ₂ O
Cd	228.8	0.2260	-
Ni	232.0	1.7790	-
Zn	213.9	0.3219	1ml dans 100ml de H ₂ O
Co	240.0	0.2110	-

Tableau.III.18. Récapitulatif des résultats des métaux lourds pour les deux laboratoires

Métal	Concentration (mg/l)	Concentration (mg/l)	Spécification (mg/l)
	UR-MPE	CRAPC	
Pb	0.7884	1.6330	1.0
Cd	0.1467	0.2260	0.20
Zn	3.3009	0.3219	5
Ni	2.7300	1.7790	5
Co	-	0.2110	5
Cu	4.5865	-	3
Na	45.8407	-	- n'est pas lourd
K	2.2674	-	- n'est pas lourd
Ag	0.0000	-	- n'est pas lourd

Le tableau .III.18. présente six métaux lourds importants à caractère toxique selon SAA et montre qu'il y'a des concentrations de plomb(Pb) et de cuivre(Cu) qui dépassent les spécifications dans le résidu pétrolier en état liquide[7] .

On justifie la dispersion des résultats marqués pour les deux laboratoires par le manque d'étalonnage des appareils utilisés ou bien par l'hétérogénéité des échantillons testés.

Pour l'utilisation de ce résidu, on doit tenir compte des taux des métaux lourds pour éviter leurs infiltrations dans les eaux souterraines ou dans les sols.

III.2.3.3. Analyse spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode très utilisée pour l'analyse qualitative. La caractérisation et l'identification d'un composé après une purification de l'échantillon. Elle permet l'identification d'un groupement fonctionnel ou de structure avec d'autres méthodes spectrales si elle ne suffit pas.

Il existe deux types d'appareillages : IR à dispersion. IR à transformée de fourrier.

- ❖ Un spectromètre IR à balayage s'est de modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.
- ❖ Un spectromètre IR à transformée de Fourier (IRTF) est identique à un spectromètre à balayage ; le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser [36].

Le principe de ces appareils consiste à comparer un faisceau I_0 de longueur d'onde λ et un autre faisceau émergent I . Il est plus commode d'utiliser une grandeur qui est fréquente μ (cm^{-1}) = $1/\lambda$. Donc la région qu'on va étudier est située entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} (Figure II.12).

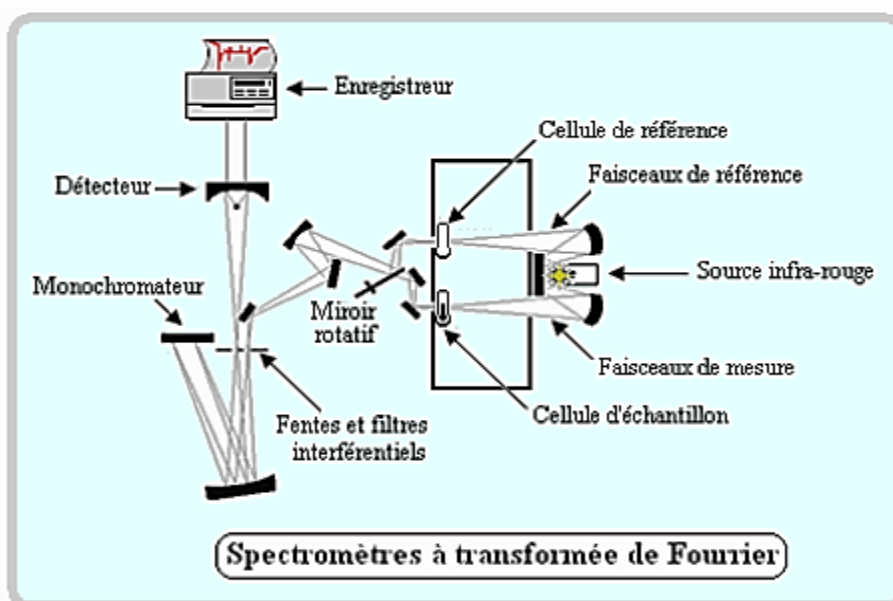


Figure III.12. Principe de spectroscopie infrarouge (FTIR) [36]

L'essai s'effectue sur la partie organique récupérée par l'extracteur soxhlet.

• Résultat obtenus

Nous avons effectué cette analyse qualitative au niveau de l'Unité de Recherche de l'université de Boumerdes. Les résultats sont présentés sous forme d'un spectre dans la figure III.13, qui représente la transmission en % en fonction de la longueur d'onde (cm^{-1})

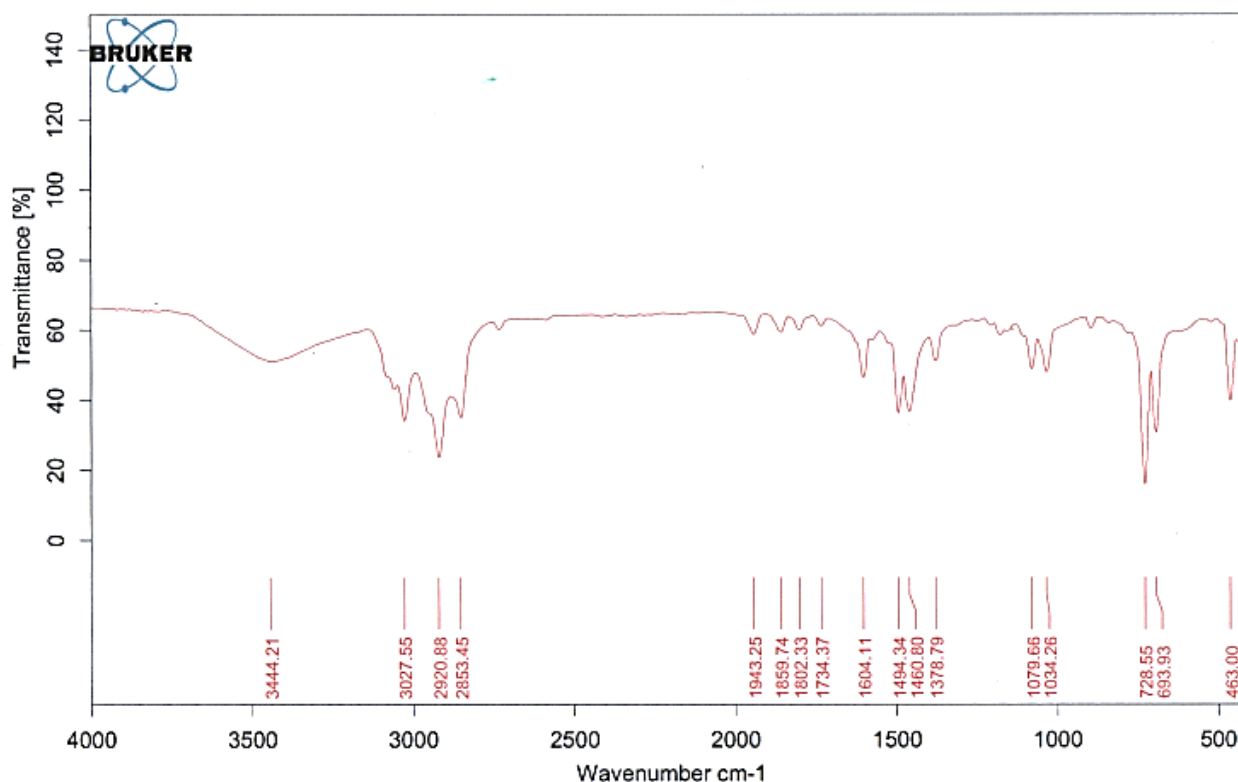


Figure III.13. Spectre d'infra rouge pour le résidu pétrolier

Nous avons identifié les groupements fonctionnels dans les molécules organiques à l'aide des tables des absorptions caractéristiques de spectroscopie infrarouge [36,37] dont chaque pic représente une liaison et son groupement fonctionnel. Les résultats sont regroupés dans le tableau .III.18.

• Interprétation

Les résultats montrent que le résidu pétrolier contient un pourcentage important d'alcane qui sont des composants saturés (environ 25%) puis des aromatiques monosubstitués (environ 20%) . Ces composants sont les mêmes pour le pétrole brut algérien qui est pauvre en composantes lourds qui donnent un bitume routier.

Tableau.III.19. Groupes fonctionnels de résidu pétrolier

N°	Bandes (cm ⁻¹)	Liaison	Intensité	Groupe fonctionnel	%	%composantes
1	463	C-X	moyenne	n-alcane	4,16	19,15
2	693.93-728.55	C _{sp2} -H	Forte	Aromatiques monosubstitué	10,59	
3	1734.37-1943.25	C -H	Faible	Aromatiques	4,41	
4	1378.79	CH ₃	Moyenne	Alcane	2,04	24,17
5	1460.80	CH ₂ ,CH ₃	Forte	Alcane	4,59	
6	2853.45-2920.88	CH ₂	Forte	Alcane	17,55	
7	3027.55	C-H	Moyenne	Alcène	8,97	8,97
8	1034.26-1079.66	C-O	Moyenne	Acide	4,80	4,80
9	1494.34	N-H	Forte	Amides secondaires	4,02	27,24
10	1604.11	N-H	Moyenne	Amides primaires	4,45	
11	3444.21	N-H	Moyenne	Amines primaires	18,77	
12	1140-1230	O-H	Faible	Phénols	2,32	2,32

III.2.3.4. Chromatographie à haute performance en phase liquide (HPLC) (Analyse SARA)

a. Principe de l'analyse

La chromatographie est une méthode physique de séparation non destructrice en son principe basée sur les différences d'affinités des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile [38,39], il y a donc une distribution ou partition des composants entre ces deux types de phase ; le flux du fluide vecteur étant continu, c'est la rétention plus ou moins longue des différentes molécules sur le support fixe, qui va les séparer les unes des autres.

La proportion de molécule dans la phase stationnaire et mobile dépend des forces d'interaction relatives entre la phase stationnaire et molécules, sauf dans le cas de la chromatographie

D'exclusion [39] Selon la nature des interactions, on a divers types de chromatographie qui sont représentés dans le Tableau.III.20.

Tableau.III.20. Différents types des chromatographies (Burgot et Burgot, 2002) [38]

Types de chromatographie	Interactions mises en jeu
Absorption ou phase directe	Polaires
Phase inverse	Hydrophobes
Interactions hydrophobes	Hydrophobes
Échange d'ions	Électrostatiques
Affinité	spécifiques
Exclusion	Pas d'interactions

La phase stationnaire, constituée de billes de granulométrie entre 3 et 50 μm est compactée sous pression dans une colonne en métal inoxydable. La phase mobile se déplace dans la colonne sous pression à l'aide d'une pompe.

La chromatographie liquide haute performance, utilisés en routine depuis 1995 a réduit au moyenne de 10 fois le temps nécessaire à l'analyse de nombreux composés biochimiques. On est passé à des durées de quelques minutes alors qu'auparavant une chromatographie requérait quelques dizaines de minutes. Le Gain de temps et haut pouvoir de résolution sont les maîtres mots de cette technologie (Audigié et al, 1995).

b. Description [38]

- L'HPLC se distingue des systèmes classiques par une augmentation de la vitesse d'échange entre phase solide et liquide et l'accroissement du nombre des plateaux théoriques (Audigié et al, 1995).

- L'HPLC est caractérisé par un fluide appelé phase mobile parcourt dans un tube appelé colonne. Cette colonne peut contenir des "granulés" poreux (colonne remplie) ou être recouverte à l'intérieur d'un film mince (colonne capillaire). Dans les deux cas, la colonne est appelée phase stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne.

- Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange, appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne.

De ce phénomène appelé rétention, il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés.

- Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé appelé chromatogramme. En effet, il dirige sur un enregistreur un signal constant appelé ligne de

base en présence du fluide porteur seul ; au passage de chaque soluté séparé il conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic (Figure.III.14).

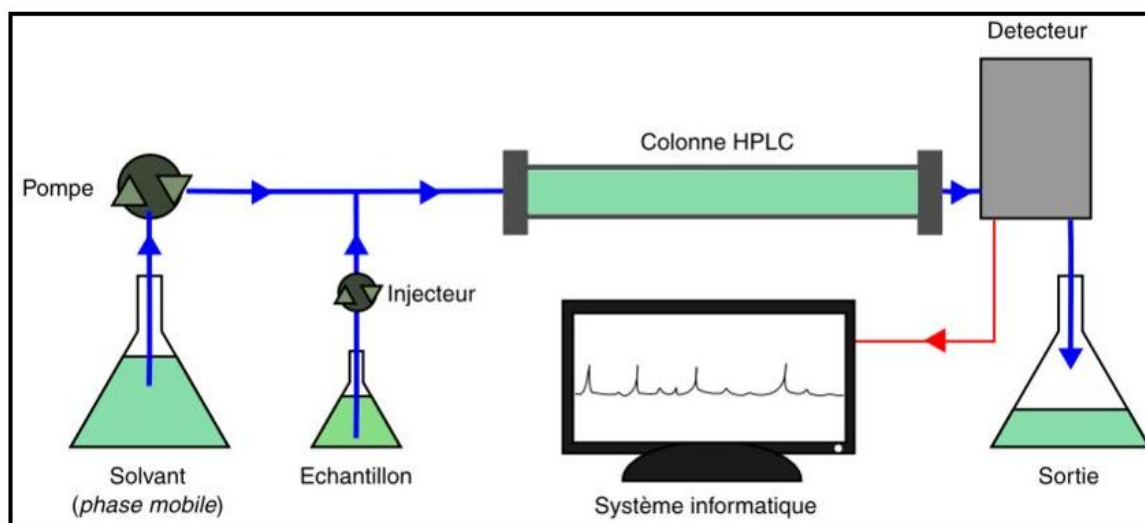


Figure.III.14. Schéma de HPLC (38).

III.2.3.4.3. Objectif de l'analyse

C'est de déterminer les hydrocarbures inclus dans le résidu (partie organique) c'est-à-dire, les fractions de SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes).

Pour les asphaltènes, la première étape de séparation par le n-heptane n'a pas été réalisée. Il est connu que le brut algérien contient une faible quantité d'asphaltènes (environ 1% selon l'analyse du pétrole saharan blend algérien ESD 98 CANADA).

L'essai HPLC/détecteur UV ainsi que la préparation de l'échantillon ont été effectués au niveau CRAPC de Tipaza.

III.2.2.4.4. Étapes à suivre de la préparation d'échantillon pour HPLC/détecteur UV [39],

1. Peser une quantité de 100mg de résidus pétrolier dans une fiole jaugée de 10ml.
2. Remplir la fiole par le **Dichlorométhane** (CH_2Cl_2) pour obtenir une concentration de 10mg/ml.
3. En utilisant une pipette volumétrique, retirer une quantité de 1.0ml de la solution obtenue et placer dans une fiole jaugée de 10ml.
4. Retirer une autre fois une quantité de 0.25ml de solution et placer dans la fiole pour obtenir une quantité totale de 1.25ml.
5. Remplir la fiole jaugée par **Acétonitrile** ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$) ou méthanol pour produire une concentration de 1.25mg /ml.
6. Filtrer dans papier filtre $<0.45\mu\text{m}$.

III.2.2.4.5. Conditions d'analyse -Appareil HPLC- [42]

Un système d'analyse complet se compose par: une pompe, injecteur simple, colonne et un détecteur ultra-violet (UV).

- **Système de pompage:** une pompe (YL9110) travaille sur un gradient isocratique ou bien un gradient linéaire qui varier de (50% eau /50% acétonitrile) à (100% acétonitrile pendant 10 minutes)
- **Injecteur simple :** capable d'injecter 30 échantillons une seule fois.

▪ **Colonne** : Capable de travailler à une chambre de température 50°C.

Le type de chaque colonne est :

- ❖ C18 columns, 150 mm long by 4.6 mm i.d., 300 angstroms (Vydac 201 TP5415)
- ❖ C18 guard column, 30 mm long by 4.6 mm i.d., 300 angstroms (Vydac 201 GCC54T)

▪ **Détecteur**: en ultra-violet (UV) opérationnel jusqu'à 254 nm (Waters 490E).

▪ **Phase mobile** : 50% water, 50% Acétonitrile

On n'a pas les étalons des composants SARA pour les comparer avec les pics de chromatogramme obtenus de résidu pétrolier mais on essaye de les détecter en fonction de la propriété de polarité et le temps de rétention de chaque composant.

III.2.2.4.6 Résultats obtenus

Plusieurs analyses ont été effectuées en modifiant le débit d'injection, la température de colonne et mode gradué de la phase mobile pour obtenir un chromatogramme avec des pics significatifs (voir figure III.15.).

Les aires des pics et les temps de retentions sont résumés dans le tableau.III.21.

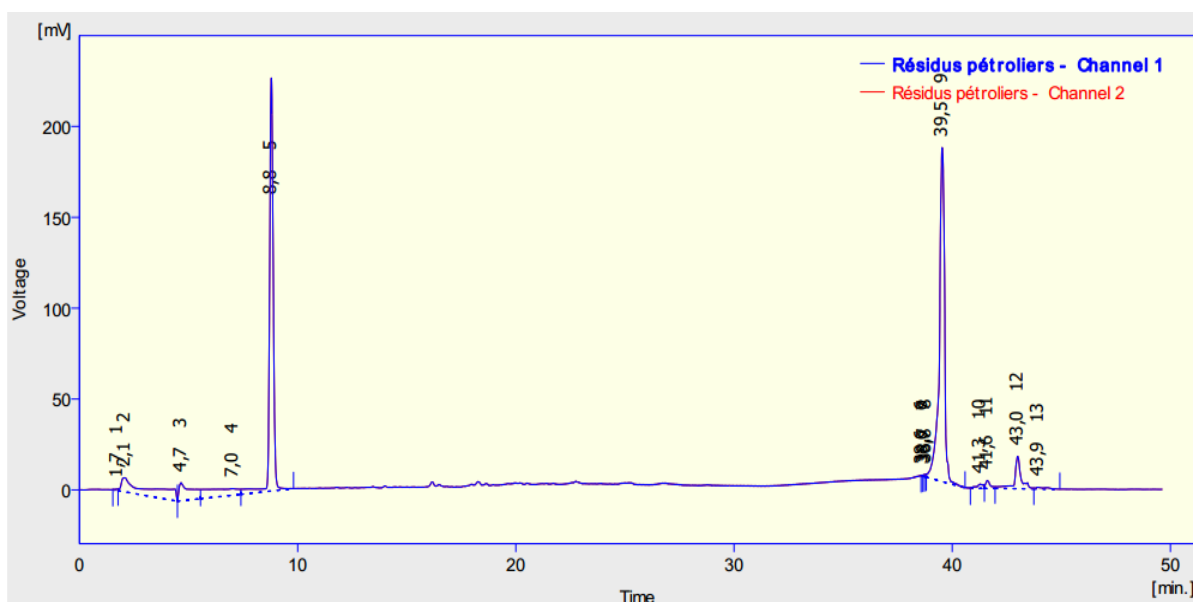


Figure III.15. Chromatogramme HPLC/UV de résidu pétrolier (partie organique).

Tableau .III.21.Résultats d'un essai HPLC de résidu.

Result Table (Uncal - Résidus pétroliers - Channel 1)

	Reten. Time [min]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]	Compound Name
1	1,733	7,131	0,850	0,1	0,2	0,24	
2	2,070	741,360	7,777	9,3	1,7	0,43	
3	4,653	392,495	9,996	4,9	2,2	1,00	
4	7,030	446,755	3,617	5,6	0,8	1,85	
5	8,790	2702,774	227,200	34,1	49,2	0,18	
6	38,627	1,792	0,619	0,0	0,1	0,06	
7	38,710	3,887	1,108	0,0	0,2	0,08	
8	38,790	6,588	1,657	0,1	0,4	0,08	
9	39,537	3122,434	183,805	39,3	39,8	0,23	
10	41,277	48,939	2,345	0,6	0,5	0,31	
11	41,610	64,346	4,356	0,8	0,9	0,20	
12	43,000	363,697	17,838	4,6	3,9	0,21	
13	43,930	34,280	0,947	0,4	0,2	0,63	
	Total	7936,479	462,115	100,0	100,0		

III.2.2.4.5. Interprétation des résultats

Selon la littérature [26] ; les saturés sont les éléments apolaires. La polarité augmente dans l'ordre de classement automatique, résines puis asphaltènes. Les asphaltènes sont des composantes très polaires et lourdes. Narve Aske montre en se basant sur le temps de rétention de chaque composante que les saturés sont plus élués en premier temps puisque ils ont une composition moléculaire léger, puis les aromatiques et en dernier temps les résines [39,40] .

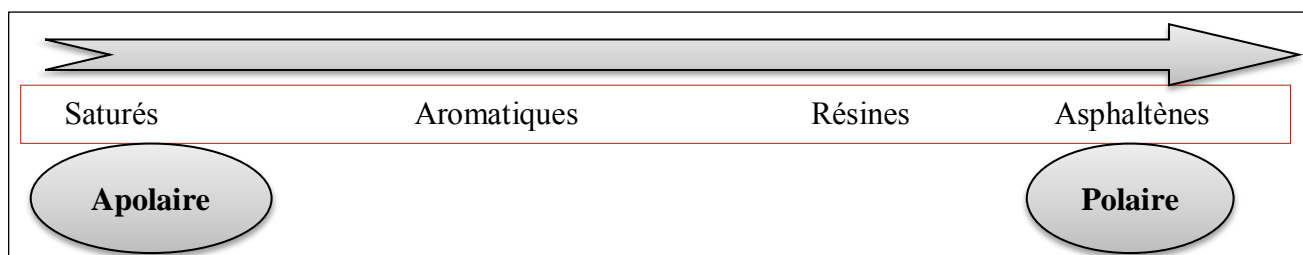


Figure III.16.Sens de polarité des composants SARA

On compare le chromatogramme obtenu de résidu avec des chromatogrammes des bruts légers Figure III.17.

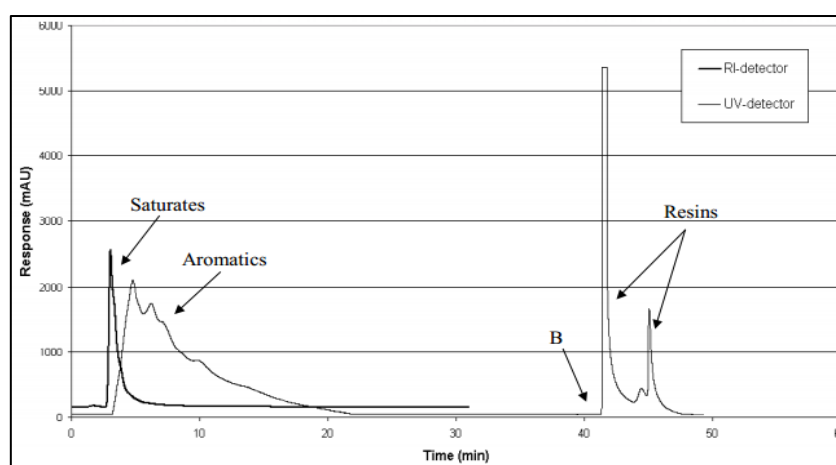


Figure III.17. Réponses du détecteur durant la séparation SARA [43]

Les résultats du tableau.III.22. représentent la fenêtre de l'ordinateur de l'analyse HPLC.

La séparation de chaque composant est l'aire de chaque pic correspondant au temps de rétention et la variation des pics significatifs.

Tableau .III.22. Analyses SARA de résidu pétrolier et de brut algérien

Fractions SARA	Résidus pétrolier	Pétrole brut (ESD 1997)	Bitume NAFTAL	BITUME +7% résidu
Saturés	53,2	69	6.5	9,77
Aromatiques	39,4	24	47	46,47
Résines	6,4	6	23.5	22,30
Asphaltènes	1	1	23	21,46
Indice colloïdale (IC)	1,18	2,33	0,42	0,45

On compare les résultats obtenus d'analyse SARA de résidu pétrolier avec quelques bruts légers (voir tableau .III.23).

Tableau.III.23. Résultats de séparation SARA des bruts légers [40]

Origin	SARA fractionation results				Density (g/cm ³)
	Saturates (wt%)	Aromatics (wt%)	Resins (wt%)	Asphaltenes (wt%)	
North Sea	50.9	34.6	14.0	0.5	0.885
West Africa	40.6	32.1	20.6	6.6	0.888
North Sea	79.8	16.5	3.6	0.1	0.796
West Africa	57.3	27.9	13.5	1.3	0.873
North Sea	60.6	30.0	9.2	0.2	0.857
West Africa	42.4	36.1	20.5	1.0	0.921
North Sea	65.0	30.7	4.3	0.0	0.796
North Sea	50.3	31.4	17.5	0.7	0.898
North Sea	55.4	28.3	12.9	3.4	0.840
West Africa	54.5	28.8	14.9	1.8	0.873
France	24.4	43.4	19.9	12.4	0.939

On remarque que les résultats obtenus sont presque identiques avec ceux du brut algérien et aussi proches des résultats obtenus par séparation SARA des autres pétroles légers.

Le brut algérien a une structure colloïdale en état sol (IC=2,33) par contre le résidu est en état sol mais plus dense que le brut.

Pour un 7% de résidu mélangé avec bitume 35/50 l'indice colloïdale augmente de 0,42 à 0,45 ce qui montre que le résidu pétrolier favorise l'état sol pour un bitume modifié qui n'est recommandé pour un liant utilisé pour une utilisation routière.

III.2.3.5. Chromatographie en phase gazeuse (GPC ou GPC)

III.2.3.5.1. Principe d'analyse [41]

La chromatographie en phase gazeuse ou CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température (Figure II.18.)

Cette technique s'applique donc aux molécules de bas poids moléculaires ($PM < 500 \text{ g mol}^{-1}$) et aux composés stables avec la température. Pour les composés peu volatils, l'analyse ne sera possible qu'après des réactions de transformation

Dans cette technique chromatographique :

- La phase stationnaire est soit un liquide soit un solide.
- La phase mobile est un gaz qui balaie en permanence la colonne et qui est encore appelé gaz vecteur. Un appareil de CPG comprend différents modules : une source de gaz, une chambre d'injection, un four dans lequel est placée une colonne, un détecteur et un système d'acquisition des données.

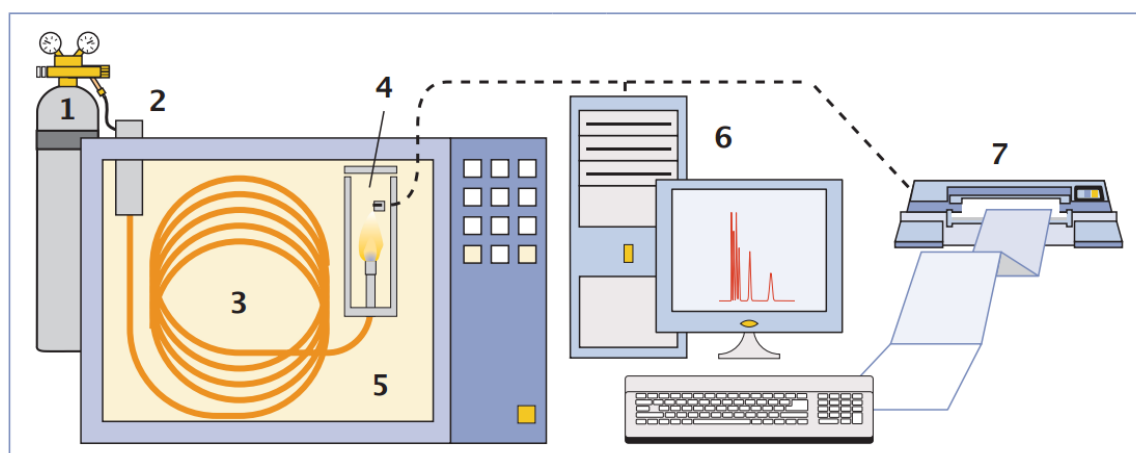


Figure II.18. Appareil Gas Chromatography (GPC) [44]

- **Phases stationnaires liquides** [44,45]

La phase stationnaire liquide immobilisée dans une colonne de chromatographie doit présenter les propriétés suivantes :

- Une stabilité thermique et faible tension de vapeur : le point d'ébullition du liquide doit être au moins 100°C au-dessus de la température maximale d'utilisation de la colonne. La température maximale d'utilisation d'une colonne doit toujours être précisée par le constructeur (en général les températures sont comprises entre 200 et 350°C)
- Une inertie chimique : les composés à séparer sur la phase stationnaire ne doivent pas subir de modification de structure à son contact.
- Des propriétés de solvant telles que k' et α se situent dans le domaine optimal pour les solutés à séparer.

- **Choix de la phase stationnaire** [44]

Le choix de la phase stationnaire dépend essentiellement de la nature chimique des molécules à séparer. La rétention des molécules étant la conséquence de leur interaction avec la phase stationnaire (solubilité), elle doit se comporter comme un bon solvant vis-à-vis des molécules pour assurer leur fixation, mais cette fixation ne doit pas être irréversible afin que la migration chromatographique puisse se réaliser.

La polarité des phases rend bien compte des analogies et il est habituel de classer les phases stationnaires par polarité. On choisira une phase dont la polarité est proche de celle des molécules à chromatographier. Celles dont les polarités sont très différentes ne pourront pas être retenues et traverseront la colonne sans être chromatographiées.

La polarité d'une molécule est mesurée par le moment dipolaire qui reflète l'effet du champ électrique qui règne au voisinage immédiat de la molécule.

- Les phases stationnaires polaires contiennent des groupements fonctionnels tels que : CN, CO et OH (phase polyester)

- Les phases stationnaires apolaires seront des chaînes hydrocarbonées ou des dialkylsiloxanes

Pour les solutés :

- Les solutés polaires sont composés d'alcools, d'acides et d'amines
- Les solutés moyennement polaires sont des éthers, des cétones ou des aldéhydes
- Les solutés apolaires sont essentiellement des hydrocarbures (les alcanes).

- **Détecteur à ionisation de flamme (FID)** [43,44]

Le détecteur à ionisation de flamme est le plus utilisé. On le considère comme un détecteur non spécifique car il peut détecter pratiquement tous les composés combustibles c'est-à-dire les composés organiques.

Il n'est pas sensible aux molécules minérales présentant un potentiel d'ionisation élevé comme l'eau, CO, CO₂, SO₂, N₂ ce qui présente un avantage lorsque l'on veut analyser des solutions aqueuses ou des composants de l'atmosphère.

Son principe est basé sur l'ionisation des molécules combustibles dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène et en la mesure du courant résultant.

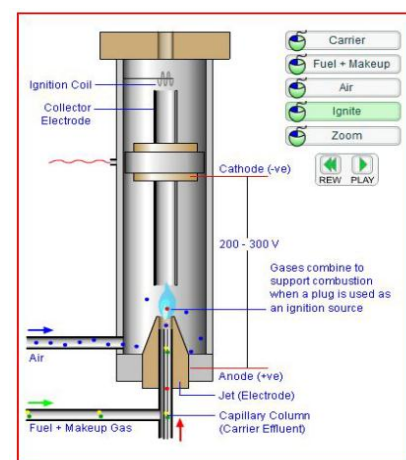


Figure III.19. Détecteur FID

- **Identification des produits**

La chromatographie est couramment utilisée pour mettre en évidence la présence ou l'absence de substances dans des mélanges qui contiennent un nombre limité d'espèces.

L'identification du produit se fera par comparaison des temps de rétention avec ceux d'un étalon. Puisque le chromatogramme ne fournit qu'une information sur chaque espèce dans un mélange (le temps de rétention), l'utilisation de cette technique pour l'analyse qualitative est limitée. On a remédié à cette limitation en couplant la sortie des colonnes de chromatographie à des spectrophotomètres ultra-violet, infrarouge, de masse et de RMN. Ces appareils constituent de puissants outils pour l'identification complète des constituants dans un mélange complexe.

- **Analyse quantitative** [44]

Le détecteur en sortie de la colonne chromatographique est l'un des organes essentiels d'un chromatographe puisqu'il permet de suivre en continu la séparation et de mesurer la concentration. La surface du pic chromatographique, ou parfois sa hauteur, est proportionnelle à la quantité de substance éluée. La détermination de cette surface permet de connaître, après un étalonnage préalable avec des étalons de concentration connue, la concentration de la substance dans l'échantillon injecté. Si les conditions sont soigneusement contrôlées, ces deux paramètres varient linéairement avec la concentration.

L'essai GPC/détecteur FID ainsi que la préparation de l'échantillon ont été effectués au niveau UR-MPE BOUMERDES.

III.2.3.5.2. Objectif de l'analyse

Le brut algérien est un pétrole léger, pauvre en soufre et à composition paraffinique prédominante riche par des saturés (69%) et des aromatiques (24%) ainsi que pour les VOCS (environ 16%) (Voir tableau 24). Donc pour faire une meilleure identification de ce résidu on utilise l'analyse chromatographique en phase gazeuse pour déterminer le pourcentage des composants volatils qui ont un caractère nocif sur l'environnement et permet de cibler la meilleure valorisation de ce matériau.

Tableau .III.24. Caractéristiques physico-chimiques de brut algérien (ESD canada 1997)

Oil properties	value	Hydrocarbons Groups	value(%)	VOCS	Value(%)
API gravity°API	45.5	Saturates	69	Benzene	0
Sulfur ratio%	0.10	Aromatics	24	Toluene	2
Pour point°C	>95	Resins	6	Ethylbenzene	1
Density (25°C)	0.8607	Asphaltens	1	Xylenes	3
Dynamic Viscosity(25°C)mPa .s)	28			C3benzene	9
				Total BTEX	5
				Total VOCS	16

(BTEX =benzene, toluene, ethylbenzene et xylene VOCS=volatile organic compounds)

III.2.3.5.3. Préparation d'échantillon pour GPC/détecteur FID

Préparation de l'échantillon et condition de système GC selon la méthode EPA 1663[43]

L'échantillon qui est le liquide d'extraction par Soxhlet selon la norme NF EN 12697-1 (partie organique +toluène). Le toluène est un diluant favorable pour les aromatiques.

Le choix de la phase stationnaire est de choisir une phase polaire qui permet d'éluer les composants apolaires et peu polaires qui sont les saturés et les aromatiques.

Phase mobile : H₂ Débit de 40ml/min

Phase stationnaire : Colonne :DB-5(5%phényl ,95% diméthylepolysiloxane)

Le diméthylepolysiloxane est fortement polaire, elle est éluée fortement les composantes hydrocarbonés linéaires (n-alcanes) ou les paraffines.

III.2.3.5.4. Conditions d'analyse-Appareil GPC/FID-

La préparation d'échantillon ainsi que les conditions d'essai de l'appareil GPC sont résumés dans le tableau.III.25.

Tableau.III.25. Conditions de l'analyse GPC/FID

Mode d'injection en splitless/indirect	Four	Colonne :DB-5(5%phényl ,95% diméthylepolysiloxane)	Détecteur :FID
Préparation d'échantillon :5µl d'une solution de 10% dans l'hexane.			
Température 280°C	Température initiale 40°C durant 1min	dimension 30mmx0.25mmx0.25µm	Température 300°C
Pression 15Psi	Rampe 1 15°C par min de 40°C à 60°C	Pression 15 Psi	Débit de H2 40ml/min
Pression total 55.8ml/min	Rampe 2 15°C par min de 60 à 280 °C	Débit 7.4ml/min	Débit d'air 400ml/min
Débit de la purge 45.6ml/min	Température finale 280°C durant 5min	Vitesse moyenne 53cm/s	Débit du « make-up » N ₂ /débit maintenu constant à 30ml/min
Durée d'application de la purge 1min		Mode constant flow	Flamme on
Débit économiseur de gaz 20ml/min pendant 5min			

La sélection optimal des deux composantes des phases est généralement est la colonne polaire (environ de 70% de GC) qui assure la séparation de non à moyen polarité des composantes (les saturés et les aromatiques).

Ainsi que, DB-5 type phases (5 % phenyl -95 % methylpolysiloxane) est le plus utilisés dans GC parce qu'il donne une stabilité thermique importante, un bon débit d'écoulement dans la colonne et bon d'activation [44].

III.2.3.5.5. Résultats obtenus

Les résultats sont représentés sous forme d'un chromatogramme dans la figure III.20. :

La concentration des composants [pA] en fonction du temps de rétention [min].

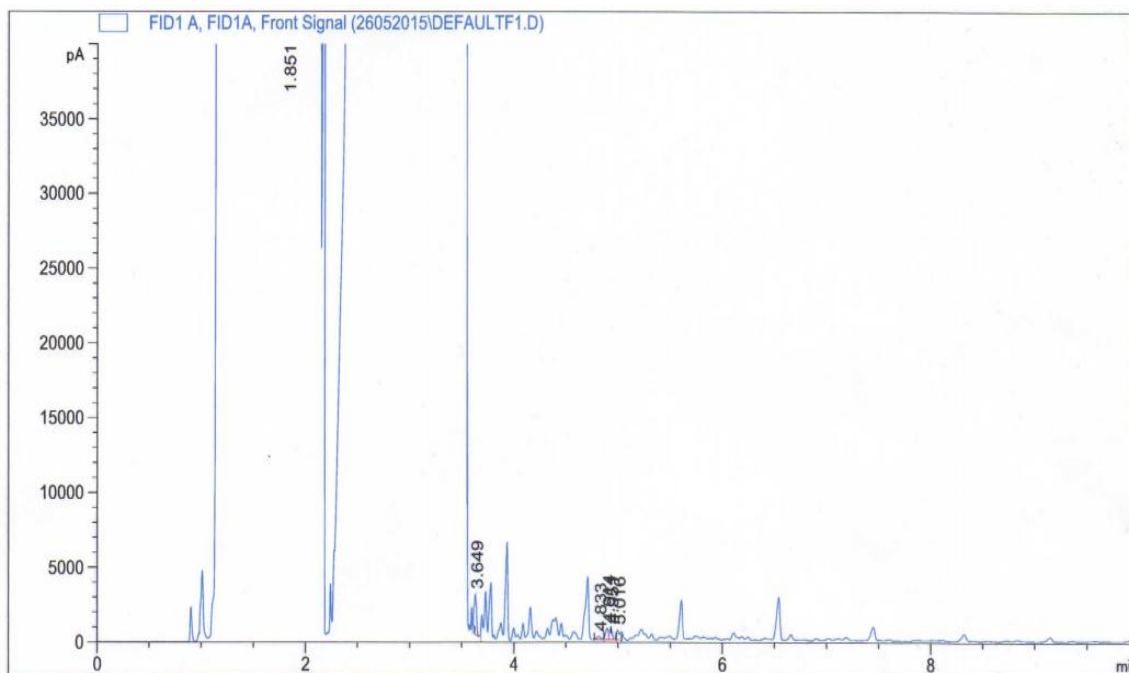


Figure III.20. Chromatogramme d’essai GPC/FID de résidu pétrolier

Les résultats des aires de chaque composante, la hauteur et le temps de rétention de chaque pique sont résumés dans le tableau.III.26.

Tableau .III.26. Pourcentage des aires des composantes de résidu

```

=====
                          Area Percent Report
=====
Signal 1: FID1 A, FID1A, Front Signal

Peak RetTime Type   Width   Area      Height   Area
#   [min]                [min] [pA*s]   [pA]     %
-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
  1   1.851 BVAS    0.0539 5.02090e4 1.55155e4 84.70987
  2   3.649 BBAS    0.0248 4486.07178 2706.78662 7.56865
  3   4.833 BV      0.0444 610.00537 213.37486 1.02917
  4   4.914 VV      0.0299 1544.09460 754.33160 2.60511
  5   4.951 VV      0.0277 1306.86536 719.02307 2.20487
  6   5.016 VV      0.0272 1115.68372 629.28955 1.88232

Totals :                               5.92717e4 2.05383e4

=====
*** End of Report ***
    
```

III.2.3.5.6. Interprétations des résultats

Les pourcentages de chaque composant avec leur groupe sont représentés dans le tableau III.20. Les symboles BVAS, BBAS, BV et VV représentent les différents types des composants dans le résidu selon leurs temps de rétention.

La phase stationnaire polaire (**Strong polar phase**) qui commence par 100 % diméthylpolysiloxane sépare fortement par volatilité les solutés non polaires qui sont les saturés (n-alkanes) [44,45]

La phase stationnaire moyenne (**Mid-polar phases**) : offre des interactions avec les composantes semi polaires ou fait la séparation en augmentant la polarité par l'ajout de phenyl et/ou groupes de cyanopropyl qui influent sur le moment des dipôles et la charge de transfert. Les solutés polarisés et élués pour cette phases sont les aromatiques (figure .III.21.) [44,45].

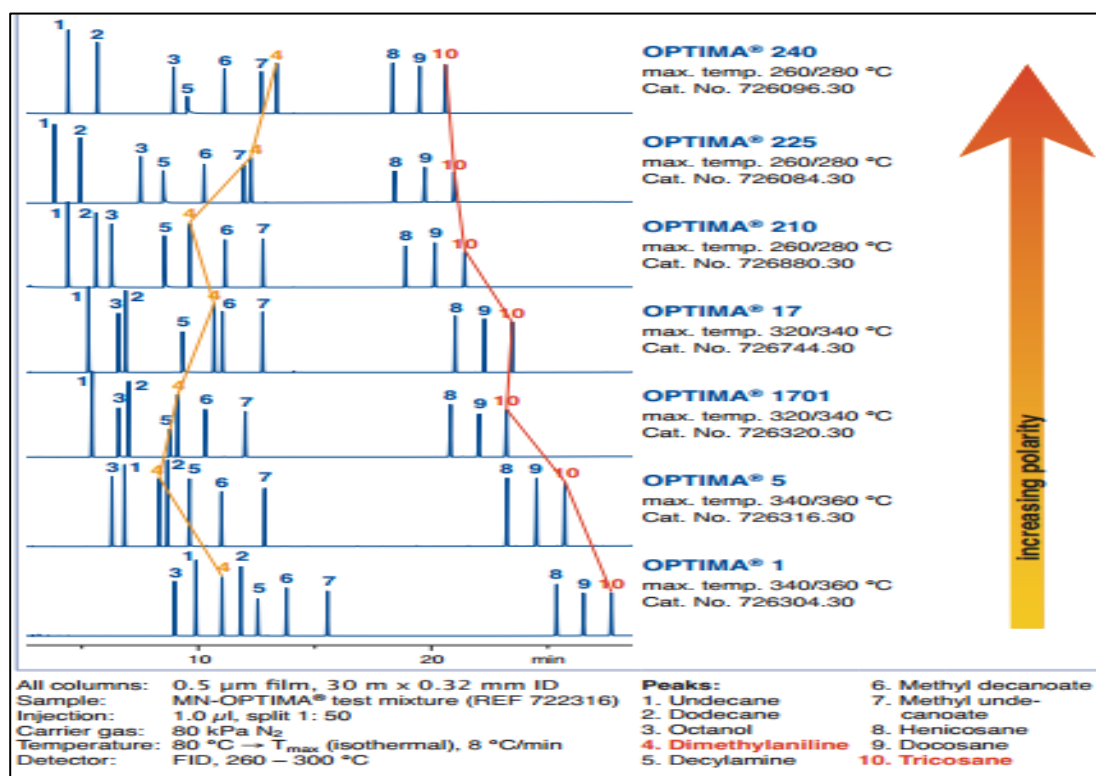


Figure III.21. Comparaison de séparation des composantes en fonction de polarité

Le pourcentage de chaque composante avec leur groupe sont représentés dans le tableau Tableau.III.27. puis représentés sur la figure III.22.

Tableau.III.27. Composition de résidu pétrolier par GPC/FID

Peak	Temps de retention	type	% Area	composantes	Groupe d'hydrocarbures	%
1	1.851	BVAS	84.70	Linear n-alkanes	Les saturés	92%
2	3.649	BBAS	7.56	Branched n-alkanes		
3	4.833	BV	1.03	Cyclic n-alkanes	Les naphènes	1%
4	4.914	VV	2.60	Aromatics		
5	4.951	VV	2.20	Aromatics	Les aromatiques	7%
6	5.016	VV	1.88	Aromatics		

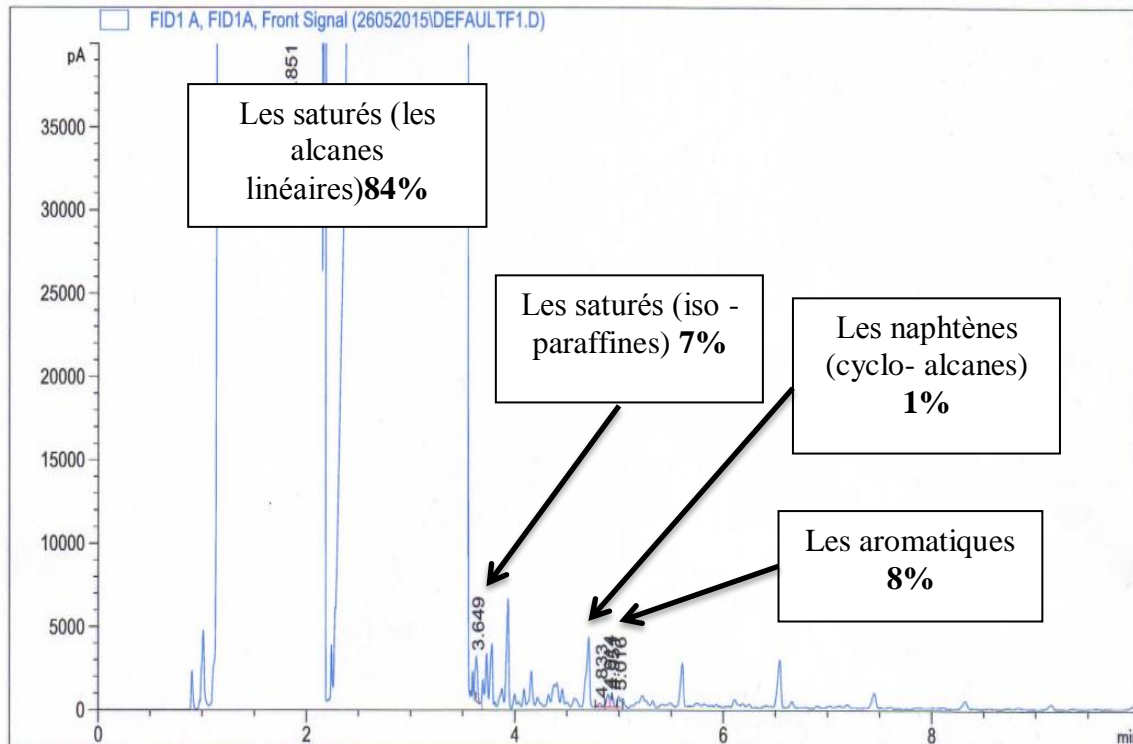


Figure III.22. Chromatogramme du résidu pétrolier (GPC)

D'après l'analyse GPC, on remarque que le résidu pétrolier contient beaucoup des composants volatils (les saturés et les aromatiques environ 92%).

CHAPITRE IV :ETUDE COMPATIBILITÉ BITUME-RÉSIDU

IV.1. Modification de bitume 35/50 par le résidu pétrolier

IV.2. Susceptibilité thermique

IV.3. Influence du temps de malaxage sur la TBA et la pénétrabilité

IV.4. Influence de vitesse de malaxage

IV.5. Influence des faibles pourcentages sur la pénétrabilité et le point de ramollissement

IV.6. L'essai RTFOT

IV.7. Essai de stabilité au stockage

IV.4. Récapitulatif des résultats

Introduction

Après la caractérisation physico-chimique de résidu tout seul, dans cette partie nous allons étudier la compatibilité bitume –résidu par la modification d’un bitume routier 35/50 par différents teneurs en résidu de 2 à 20%.

Au début, le choix des pourcentages de résidu, de vitesse et de temps de malaxage se fait d’une façon aléatoire afin de comprendre son comportement par les essais de pénétrabilité et point de ramollissement.

IV.1. Modification du bitume 35/50 par le résidu pétrolier

On utilise un bitume routier de classe 35/50 dont les résultats sont illustrés dans le tableau .IV.1. :

Tableau .IV.1. Résultats d’identification de bitume 35/50

	Type d’essai	Résultat	Spécification
	Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	41.96	35 - 50
	Température bille et anneau « TBA » (°C)	55.85	50-58
	Densité relative (g/cm ³)	1.04	1,0 - 1,1
	Ductilité à 25 °C (cm)	138	> 60
Après RTFOT	Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	22.6	-
	TBA (°C)	62.85	> 52
	Pénétrabilité restante [%]	53.86	> 53
	Δ TBA [°C]	7	< 8

IV.1.1. Mode opératoire de modification

On ajoute 2 %, 5%, 7 %, 10%, 13%, 15%, 18%, 20% de résidu pétrolier dans le bitume 35/50 en respectant le mode opératoire suivant :

- Faire Chauffer les résidus séparément à la température du 110°C jusqu’à l’évaporation totale de l’eau de constitution dans le résidu.
- Chauffer le bitume en parallèle à la température à 140±10°C.
- Mélanger les deux composants (bitume + résidu) à l’état de liquidité et malaxer à la température de 140±10°C, jusqu’à l’obtention d’un mélange homogène.

IV.1.2. Résultats obtenus de la modification

IV.1.2.1. Essai du point de ramollissement

Les résultats de l’essai mentionnés dans le tableau .IV.2. et représentés sur la figure IV.1.

Tableau .IV.2. Résultats de point de ramollissement de bitume modifié par résidu

% Résidu	0%	2%	5%	7%	10%	13%	15%	18%	20%
TBA(° C)	54,00	55,50	58,05	58,75	67,70	68,10	69,20	70,85	72,20

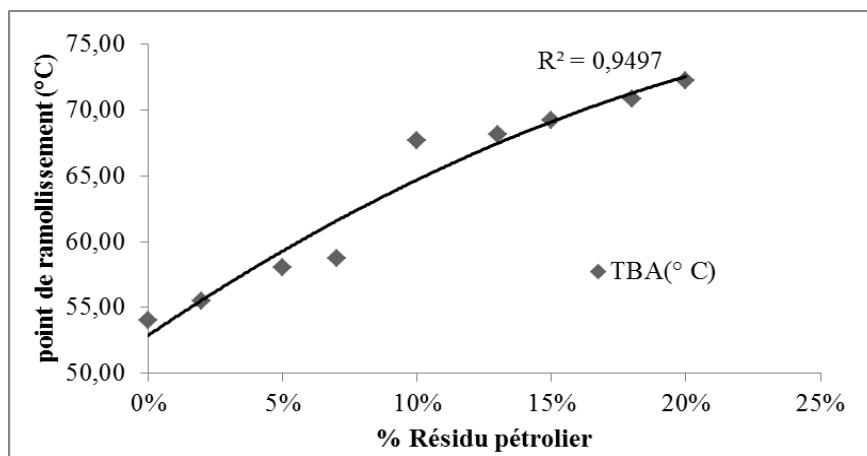


Figure IV.1. TBA de bitume modifié en fonction de % résidu

On remarque que plus on augmente le pourcentage de résidu, plus la TBA augmente.

IV.1.2.2. Essai de la pénétrabilité

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau.IV.3. et représenté sur la figure IV.2.

Tableau .IV.3. Résultats de pénétrabilité de bitume modifié par résidu

% Résidu	0%	2%	5%	7%	10%	13%	15%	18%	20%
Pénétrabilité(0.1mm)	41,00	50,40	53,50	55,00	84,36	85,60	86,49	87,90	88,57

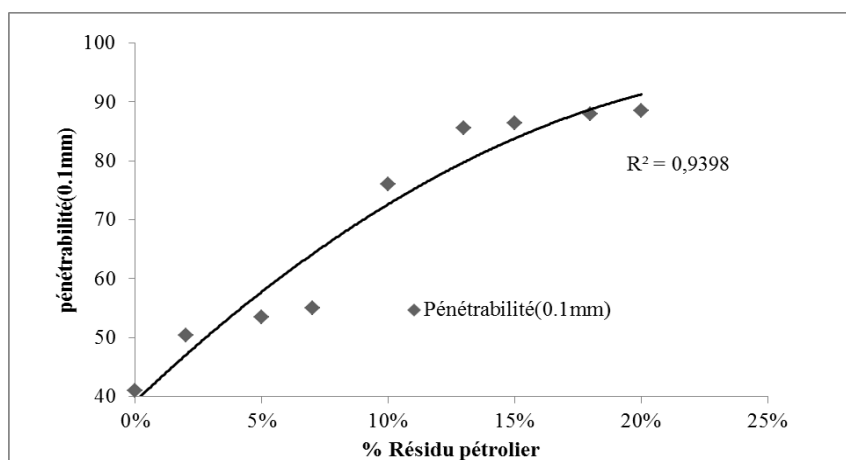


Figure IV.2. Pénétrabilité de bitume modifié en fonction de % résidu

IV.1.2.3. Interprétation des résultats (TBA, pénétrabilité)

-Plus on augmente le pourcentage de résidu ; plus la TBA et la pénétrabilité augmentent en même temps.

-Le résidu change définitivement le comportement d'un bitume pur par la diminution de la dureté de bitume et devient plus mou. Les solides favorisent l'état sol du bitume modifié et ils influent sur la dispersion des asphaltènes (éviter l'agglomération des asphaltènes) et sur les résines qui sont responsables du ramollissement du bitume.

-Les caractéristiques du bitume modifié restent acceptables pour un pourcentage de résidu inférieur à 7% comparées avec celles du bitume pur. Au-delà de cette valeur une chute importante de ses caractéristiques est observée à cause l'augmentation des impuretés dans le résidu ajouté.

-De ces résultats on peut supposer que le comportement différent de celui à un bitume pur car on a une augmentation simultanée de la TBA et de la pénétrabilité.

IV.2. Susceptibilité thermique

IV.2.1. Définition [27]

La susceptibilité thermique des bitumes est définie par l'évolution de la consistance d'un bitume en fonction de la température. En 1936, **Pfeiffer et Van Doormaal** ont montré l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme décimal de la pénétration et la température de ramollissement :

$$\log(\text{Pen}) = AT + C$$

Où A est la susceptibilité thermique et C une constante.

La valeur de A varie entre 0,015 et 0,06, ce qui montre l'existence de différences considérables en termes de susceptibilité thermique.

La valeur de A est calculée à partir des mesures de pénétration à deux températures T1 et T2

-**La méthode Pfeiffer** qui consiste à calculer la valeur de A à partir des mesures de pénétrabilité à 25°C et de la température bille et anneau « TBA » en admettant qu'à cette température la pénétration est de 800 (1/10mm).

$$A = \frac{\log(800) - \log(\text{pen à } 25^\circ\text{C})}{T_{ba} - 25}$$

-Méthode de shell-bitumen

Elle calcule l'indice de pénétrabilité IP, en utilisant les résultats obtenus par les essais de pénétrabilité et point de ramollissement par la formule : $IP = \frac{1952 - [500 \log(\text{Pen}25)] - 20T_{ba}}{[50 \log(\text{Pen}25)] - T_{ba} - 120}$

Où : Pen25 : pénétrabilité à 25°C Tba : température de ramollissement[2]

On utilise cette méthode parce qu'elle est très efficace pour les bitumes modifiés (figure IV.3).

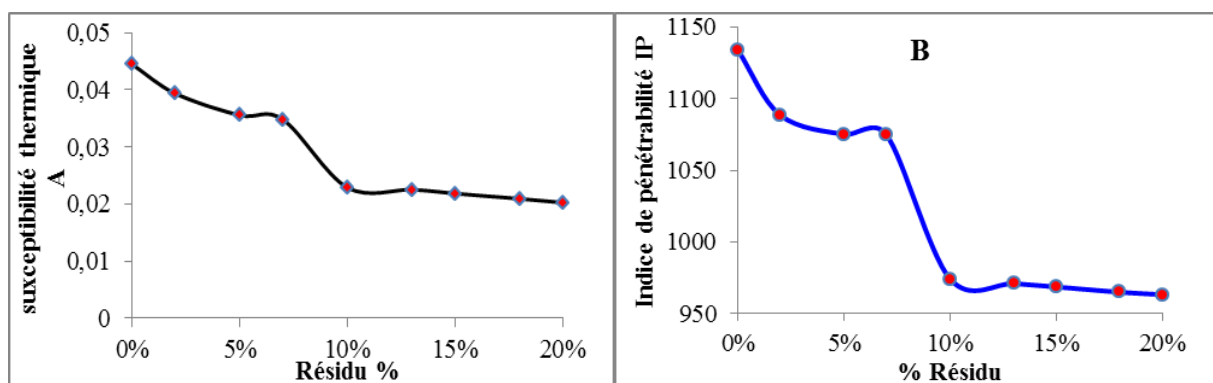


Figure IV.3. Susceptibilité thermique en fonction de % résidu

A :méthode de Pfeiffer ; B :méthode shell bitumen

IV.2.2. Interprétation

-Plus on augmente le pourcentage de résidu plus que la susceptibilité thermique diminue .

-Le bitume modifié a une susceptibilité thermique moyenne pour des pourcentages de résidu < 7% Par rapport l'intervalle de A qui varie entre 0.015 et 0.06 .Et au-delà de cette valeur une chute brusque de la consistance du mélange est observée puis elle continue de diminuer.

IV.3. Influence du temps de malaxage sur la TBA et la pénétrabilité

La minimisation de temps de malaxage a un intérêt économique. Pour cela nous avons utilisé des temps de malaxage allant de 10 minutes à 70 minutes afin de déterminer leur influence sur les

caractéristiques du bitume modifié pour un pourcentage de 7% de résidu. Le but est de déterminer le temps de malaxage optimal.

• **Résultats obtenus**

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.4.

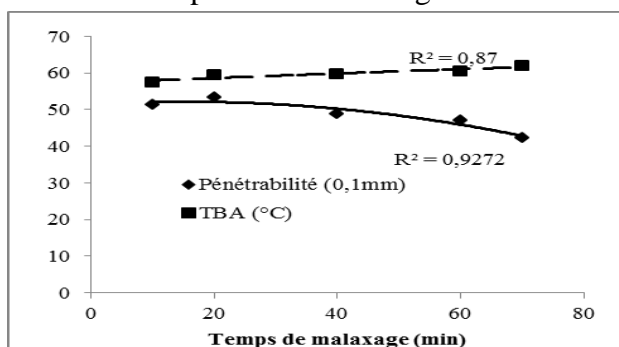


Figure IV.4. Influence de temps de malaxage sur la TBA et la pénétrabilité

• **Interprétation**

- Le temps de malaxage influe sur la TBA et la dureté du bitume modifié par ce résidu.
- Plus on augmente le temps de malaxage plus que la pénétrabilité et la TBA diminuent .
- Le temps de malaxage a une légère influence sur la variation de la TBA et la pénétrabilité. L'influence n'étant pas sensible et donc nous proposons 20min comme temps de malaxage du résidu avec le bitume.

IV.4. Influence de vitesse de malaxage

IV.4.1 Influence de vitesse de malaxage sur le point de ramollissement

Les vitesses de malaxage du bitume avec le résidu sont : 50, 300 et 400 trs/min.

Les résultats de variation de la TBA en fonction de % de résidu sont résumés dans le tableau.IV.4. et représentés sur la figure IV.5.

Tableau .IV.4. Résultats de TBA en fonction de vitesse de malaxage

% Résidu	0%	2%	5%	7%	10%	13%	15%	18%	20%
v= 50trs/min	54,00	55,50	58,15	61,75	67,70	67,83	69,30	70,65	71,20
v= 300trs/min	54,00	55,50	58,05	58,75	67,70	68,10	69,20	70,85	72,20
v= 400trs/min	54,00	55,70	57,20	58,10	60,50	62,30	62,65	67,15	69,50

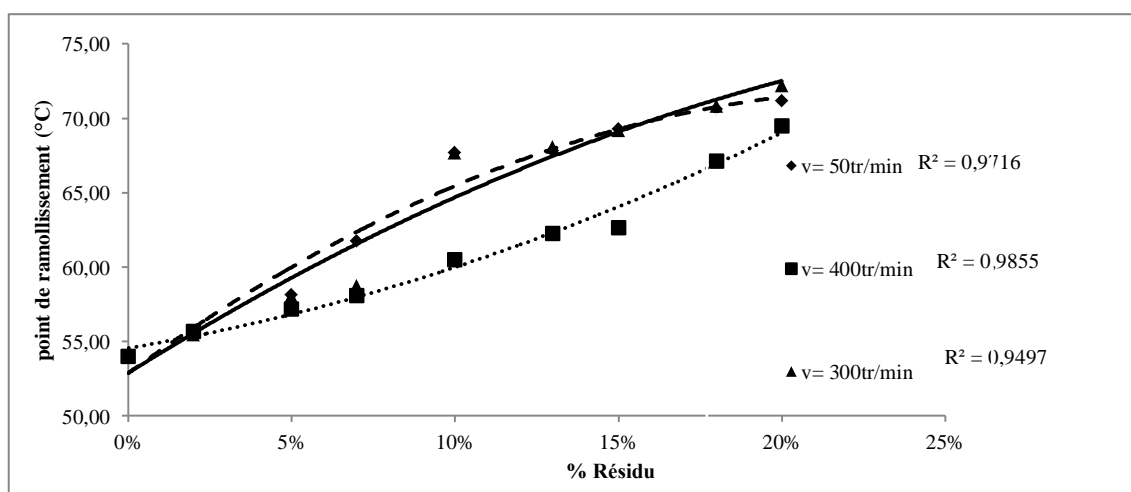


Figure IV.5. Influence de vitesse de malaxage sur le point de ramollissement

On remarque que il y'a une influence de la vitesse de malaxage sur la TBA au-delà de 300 trs/min ou on a remarqué la dispersion des valeurs pour une vitesse de 400 trs/min.

IV.4.2. Influence de vitesse de malaxage sur la pénétrabilité

• Résultats obtenus

Les vitesses de malaxage du bitume avec le résidu sont : 50, 300 et 400 trs/min.

Les résultats de variation de pénétrabilité en fonction de pourcentage de résidu sont résumés dans le tableau.IV.5. et représentés sur la figure IV.6.

Tableau .IV.5. Résultats de Pénétrabilité en fonction de vitesse de malaxage

% résidu	0%	2%	5%	7%	10%	13%	15%	18%	20%
v=50 trs/min	41	50,4	53,5	53,56	84,36	85,7	86,5	87,9	89,57
V=300 trs/min	41	50,4	53,5	53,56	84,36	85,6	86,49	87,9	88,57
V= 400trs/min	41	47,4	63,5	76,1	75,43	81,2	81,76	84,36	88,57

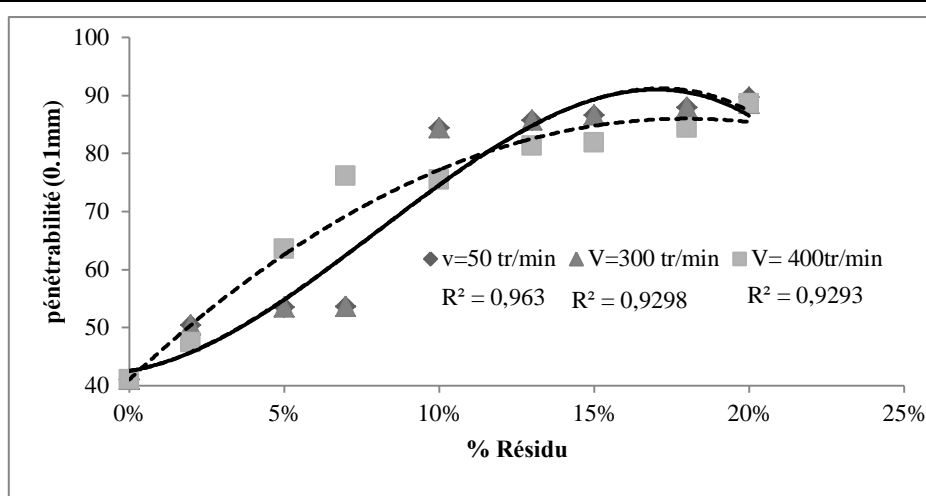


Figure IV.6. Influence de vitesse de malaxage sur la pénétrabilité

• Interprétation des résultats (TBA et pénétrabilité)

La vitesse de malaxage influe sur le mélange (bitume +résidu).Au-delà de 300 trs/min il y'a une dispersion pour le point de ramollissement et la pénétrabilité. Nous proposons de malaxer à la vitesse de 300tr/min.

IV.5. Influence des faibles pourcentages sur la pénétrabilité et le point de ramollissement

Dans la section IV.1.1 ;la modification de bitume routier par des grandes pourcentages d'une manière aléatoire (sans fixer le temps et la vitesse de malaxage) ne permet pas de bien comprendre le comportement de bitume modifié per le résidu. Pour cela on va étudier l'influence de résidu sur les caractéristiques physiques du bitume pur (pénétrabilité ,TBA)par des faibles pourcentages de résidu (0, 0.25, 0.50 et 0.75%).

La modification se fait par une vitesse de malaxage est fixée à 300 trs/min pendant 20min.

• Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.6 et représenté sur la figure IV.7.

Tableau .IV.6. Résultats de pénétrabilité et TBA pour faibles pourcentages de résidu

% résidu	0	0,25	0,5	0,75	1	1,25	1,5	2
TBA(°C)	54	53,55	57,75	60,75	60,75	60,75	60,75	55,5
Pénétrabilité(0,1mm)	41	46,43	47,43	47,77	47,77	47,77	47,77	50,4

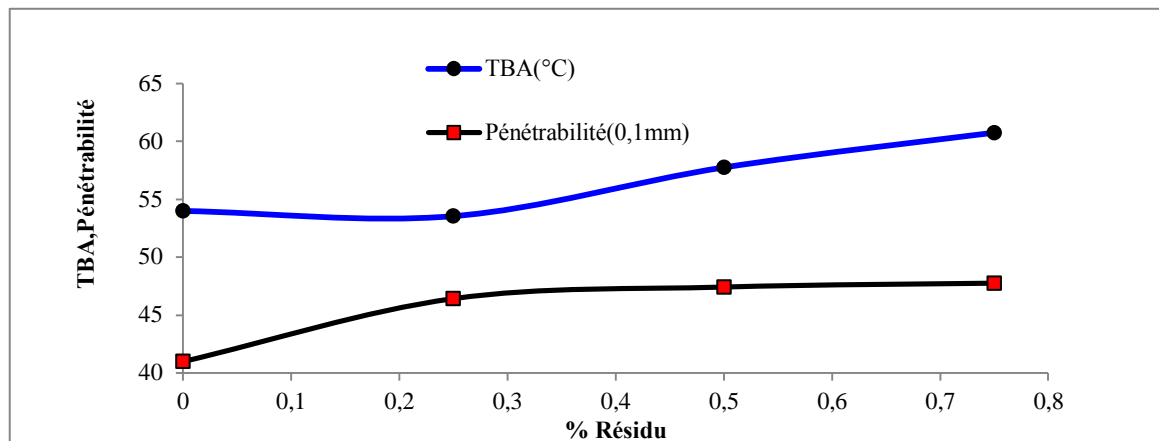


Figure IV.7. Influence des faibles pourcentages de résidu sur la pénétrabilité et la TBA

• Interprétation des résultats

Nous avons les mêmes tendances que pour les teneurs de résidu supérieures à 1%.

Plus on augmente pourcentage de résidu d'un pas de 0,25% jusqu'à 1%; plus que la pénétrabilité et le point de ramollissement augmentent simultanément. Cette comportement est différent de celle d'un bitume routier 35/50.

IV.6. L'essai RTFOT (EN 12607-1)

Le RTFOT permet de simuler l'évolution d'un bitume pendant la fabrication et la mise en place d'un enrobé bitumineux. L'essai consiste à soumettre le bitume en film mince à une température de 163 °C, en l'exposant à un flux d'air chaud dont le débit est contrôlé(figure.IV.8.). On mesure ensuite les propriétés habituelles sur le liant vieilli : la pénétrabilité et la température de ramollissement. Ces valeurs, dites après RTFOT, sont alors comparées aux valeurs initiales. Elles sont plus proches de celles du liant extrait de l'enrobé bitumineux, que de celles obtenues sur le bitume d'origine.

On a choisi un bitume modifié par 7% de résidu parce que elle est la valeur maximale qui garde les caractéristiques d'un bitume modifié proches que celles d'un bitume pur. Donc on va tester au premier temps le vieillissement à court terme pour cette pourcentage.

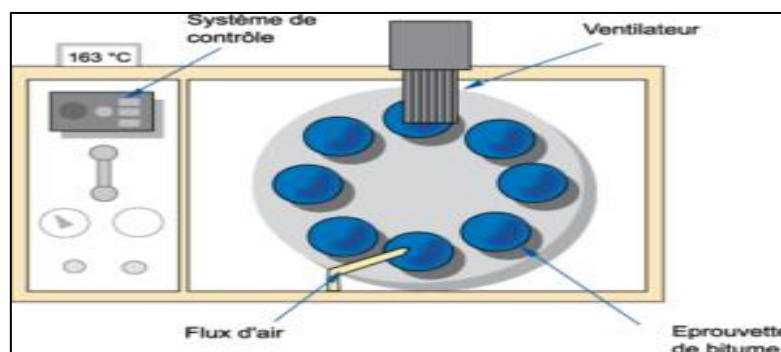


Figure.IV.8. Principe de l'essai de RTFOT

- **Résultats obtenus**

Le tableau.IV.7. présente les valeurs après RTFOT d'un bitume modifié par 7% du résidu pétrolier.

Tableau.IV.7. Résultats de RTFOT pour 7% de résidu

Type d'essai	Résultat Essai 1	Résultat Essai 2	Résultat Essai 3	Spécification
Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	53,56	53,56	53,56	35-50
Température bille et anneau « TBA » (°C)	58,75	58,75	58,75	50-58
Après RTFOT Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	24.30	30.5	27.33	-
TBA (°C)	67.75	66.15	68	> 52
Pénétrabilité restante [%]	45.36	56.94	51.02	> 53
Δ TBA [°C]	9	7.4	10,75	< 8

- **Interprétation**

On remarque bien que les résultats obtenus (pénétrabilité et TBA) ne répondent pas aux spécifications pour 7%. On constate que le bitume modifié a vieilli pour 7% de résidu pétrolier dans l'essai 1. Par contre dans l'essai 2 les valeurs sont acceptables soit vis-à-vis de la pénétrabilité ou du point de ramollissement. Ceci se justifie par le manque d'homogénéisation de l'échantillon ou sa composition chimique elle-même.

Maintenant on va tester le vieillissement par RTFOT de bitume modifié par les pourcentages 2, 5, 7 % pour déterminer à partir quel pourcentage ce bitume modifié subit un vieillissement.

Le tableau.IV.8. présente les valeurs après RTFOT d'un bitume modifié par 2, 5 et 7 % du résidu.

Tableau.IV.8. Résultats de RTFOT pour 5% de résidu

Type d'essai	2%	5%	7%	Spécification
Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	50,4	53,50	53,56	35-50
Température bille et anneau « TBA » (°C)	55,50	58,05	58,75	50-58
Après RTFOT Pénétrabilité à 25 °C (1/10 mm)	21.75	28,10	27.33	-
TBA (°C)	55.43	65,05	68	> 52
Pénétrabilité restante [%]	56,40	53,15	51.02	> 53
Δ TBA [°C]	5,03	7	10,75	< 8

On remarque que le bitume modifié par une teneur en résidu inférieure à 5% ne subit pas un vieillissement à court terme et on justifie ça par la quantité des solides qui accélèrent le vieillissement.

IV.7. Essai de stabilité au stockage [11]

La stabilité de stockage du bitume modifié a été examinée comme suit. L'échantillon a été versé dans un tube de 30 millimètres de diamètre et 15.0 cm d' hauteur. Après la fermeture de tube sans clôture d'air, il a été stocké verticalement à 163°C dans un four pendant 48 H. Puis on laisse le contenu de tube refroidi à la température ambiante et couper horizontalement en trois sections égales puis on mesure les points de ramollissement entre le dessus et la section du fond du tube.

Quand la différence était plus moins de 2.5° C (article 21(2007) 1528-1533), l'échantillon pourrait être considéré comme ayant une bonne stabilité de stockage.

Quand on a trouvé précédemment que pour un pourcentage de 5% de résidu ,le bitume modifié ne vieillit pas . Donc on garde ce pourcentage et on va étudier la stabilité de stockage de ce bitume modifié.

- **Résultats obtenus**

Les résultats de stabilité de la température de ramollissement (inférieure et supérieure) sont résumés dans le tableau IV.9.

Tableau.IV.9. Résultats obtenus d'essai de stabilité

Essai	TBA °C Partie supérieure	TBA(°C) Partie inférieure	TBA(°C) (Différence)	Spécification
01	60,95	61,15	0.20	Stable < 2.5°C
02	57.9	59 .05	1.15	Stable < 2.5°C

- **Interprétation des résultats**

À la sortie de tube de l'étuve, nous avons remarqué la formation d'un grand trou de profondeur environ 4cm dans la partie supérieure du tube. Ce qui explique que tous les éléments volatils qui ont un point d'ébullition inférieur à 163°C composant le résidu se sont évaporés. Ceci a contribué à la stabilité au stockage du bitume modifié.

La dispersion des résultats est justifiée par la manque d'homogénéité des échantillons ou bien par l'évaporation des composantes volatiles de résidu. Néanmoins pour un bitume modifié par 5% de résidu , on a un bitume modifié qui est stable au stockage.

IV.4. Récapitulatif des résultats

On résume les propriétés de résidu obtenus par des essais de caractérisation dans le tableau IV.10.

Tableau. IV.10.Fiche identique de résidu pétrolier des bacs de stockage (Coté ENIP Bejaïa)

N°	Propriété	Valeur obtenue	Observation
01	Densité relative	0.972	Plus lourd que le pétrole brut moins dense que le bitume 35/50
02	Composition physico chimique : Teneur en eau Partie solide Partie organique	25% 7% 68%	Teneur en eau très élevée et contient des éléments solides A une valeur économique de la partie organique >50%
03	TBA(°C)	>80°C	TBA très élevée
04	Pénétrabilité(0.1mm)	199	Très mou
05	Ductilité (cm)	0	Non ductile
06	Point d'écoulement Point d'éclair (°C) Point de flamme	32 71 84	Très visqueux avec un point d'éclair >60 contient des éléments volatils inflammable
07	RTFOT(un% avec bitume 35 /50)	> 5%	Il y'a un vieillissement
08	Stabilité au stockage avec le bitume 35/50 (5% de résidu)	0.67	Stable à stocker mais avec l'évaporation des éléments volatils
09	ACS Les chlorures Les sulfates Les carbonates Les insolubles PAF Fers et alumines	0.79 9.75 14.28 48.33 18.45 26.62	Les carbonates ,les insolubles et les fers sont très élevées
10	Teneur en paraffine	18.85	Riche par la paraffine , augmenter la susceptibilité thermique Diminuer l'adhésivité
11	Teneurs des métaux lourds	Pb : 1.2107 Cd :0.1865 Zn :1.8114 Ni :2.2545 Co : 0.1055 Cu :4.5865	Dépassement des métaux lourds pour Pb et Cu Matériau danger sur l'environnement (l'eau souterrain et les sols)
12	FTIR spectroscopie infra-rouge Les groupes fonctionnels	Aromatiques :19.15 Alcanes :24.17 Alcènes :8.97 Acides :27.24 Amides :2.32	Riche en aromatiques et alcènes
13	Analyse SARA par HPLC	Saturés : 53,9% Aromatiques :39,4% Résines : 6,4%	Presque la même composition chimique de pétrole brut algérien
14	Les composantes volatils VOCS par (GPC)	Saturés : 91% Naphènes : 1% Aromatiques : 7%	Beaucoup des VOCS ,l'évaporation de ses éléments crée un problème de toxicité vis-à-vis l'environnement

CHAPITRE V : VALORISATION DU RÉSIDU PÉTROLIER DANS LE DOMAINE ROUTIER

V.1.LES BITUMES FLUIDIFIÉS CUT BACK 0/1

- V.1.1. Principe et objectif de l'application
- V.1.2. Mode opératoire
- V.1.3. Résultats des essais effectués et interprétation

V.2. UTILISATION DE RÉSIDU DANS LES ENROBÉS

V.2.1. Choix de GB0 /20 classe 2

V.2.2. Par modification de bitume 35/50 (méthode humide)

- V.2.2.1.Mode opératoire
- II.2. 2.2.L'essai presse à cisaillement giratoire(PCG)
- II.2. 2.3. L'essai Duriez de compression simple
- II.2. 2.4. L'essai module de rigidité par traction indirecte
- II.2. 2.5 .Corrélation entre module complexe et module par traction indirecte

V.2.3. Par l'ajout avec les granulats (méthode sèche)

- V.2.3.1. Mode opératoire
- VI.2.3.2. Essai de la presse à cisaillement giratoire(PCG)
- VI.2.3.3. Essai module de rigidité par traction indirecte
- VI.2.3.4. Essai duriez (tenue à l'eau)

V.3. CONCLUSION (INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS)

Introduction

Dans les chapitres III et IV, nous avons tenté de caractériser le résidu pétrolier par sa composition chimique. Les résultats montrent que ce résidu est un matériau huileux contenant un pourcentage (>50%) important des hydrocarbures légers (VOCS) qui sont très nocifs pour l'environnement ;

riche en paraffine comme le brut algérien et aussi contient une quantité très élevée d'eau qu'il doit être éliminée ainsi que le taux des métaux lourds pour le plomb(Pb) et le cuivre(Cu) en dépassement.

Les caractéristiques physico-chimiques montrent que le résidu pétrolier est un matériau mou, visqueux et hétérogène. Son comportement n'est pas comme celui du bitume routier et la modification du bitume par le résidu donne un bitume modifié avec des caractéristiques différentes ; très molle, stable au stockage et subit un vieillissement pour des grandes teneurs en résidu (>5%).

D'après l'approche réglementaire vis-à-vis de l'environnement, le résidu pétrolier est un déchet toxique polluant parce qu'il contient des métaux lourds qui peuvent contaminer les eaux souterraines et les sols et créer des maladies chroniques, et aussi contient des hydrocarbures légers (VOCS) ou leur évaporation engendre une pollution atmosphérique toxique sur la vie de la faune et la flore.

Le choix de procédé de traitement du résidu pétrolier doit tenir compte de trois exigences où le matériau produit par ce traitement doit répondre à des caractéristiques d'utilisation souhaitées en respectant l'environnement ;

- L'élimination de l'eau incluse et assurer la meilleure compatibilité avec le bitume pour atteindre de bonnes caractéristiques.
- Éliminer ou encapsuler les métaux lourds.
- Éliminer ou diminuer l'évaporation des composants volatils dangereux (VOCS).

Dans ce chapitre cinq (V) nous avons proposé deux applications pour traiter le résidu :

1. L'incorporation de résidu avec le bitume 35/50 après fluxation avec l'huile vidange pour produire un cutback 0/1.
2. L'ajout de résidu dans les graves bitumes 0/20 soit par modification de bitume routier 35/50 ou à ajouter directement aux granulats lors de la fabrication.

V.1. Les bitumes fluidifiés cutback 0/1 - Valorisation 01 -

V.1.1. Principe et objectif de la valorisation

L'objet de ce travail est de produire un cutback 0/1 pour la couche d'imprégnation à base de bitume 35/50 fluxé par l'huile de vidange modifié par le résidu pétrolier.

L'utilisation de résidu pétrolier dans le cutback en raison de :

- Le résidu contient beaucoup d'aromatiques qui favorisent la fluidification du bitume.
- Bonne compatibilité avec le bitume et composante volatil vis-à-vis de la composition chimique.
- Le résidu contient beaucoup des composantes volatiles (VOCS) et dans le cutback permet d'évaporer pendant la mise en œuvre dans le terrain.
- Le cutback est utilisé comme couche d'imprégnation et si il y'a des effets secondaires du résidu pétrolier ; ils n'influent pas sur la portance du corps de chaussée.

Définition du cutback

Le cutback est un bitume 80/100 (environ 60 à 65%) fluidifié par kérosène (35 à 40%). Il est utilisé comme la couche d'imprégnation de la grave non traité(GNT) qui aura pour rôle de protéger et d'imperméabiliser la partie supérieure de l'assise grâce à sa pénétration aussi profondément que possible et assurer la liaison avec la couche de base.

Il faut noter que le kérosène bien qu'entrant dans la composition, ne demeure pas dans la couche, il s'évapore rapidement après sa mise en œuvre. Son rôle est de fluidifier le bitume pour diminuer sa viscosité.

Le dosage du bitume fluidifié utilisé est de l'ordre de 1,2 à 1,3kg/m² ou 4 à 5 l/m².

Les principaux bitumes utilisés en Algérie dans le domaine routier sont: bitume de classe 35/50 et 80/100.

L'entreprise NAFTAL utilise le bitume de classe 80/100 pour produire les différentes classes de cut-back selon le temps d'écoulement(STV) défini par la norme NF 66-05

- Cut back 0/1 (65% bitume+35% kérosène)
- Cut back 150/250 (86% bitume+14% kérosène)
- Cut back 400/600 (89% bitume+11% kérosène)

Teneur maximale de kérosène ne doit pas dépasser 47% pour les 150/250 et 15% pour les 400/600

L'objectif de ce travail est de trouver une formulation de Cut back de classe 0/1 de façon à injecter un pourcentage de résidu pétrolier avec le bitume 35/50 fluxé par l'huile de vidange après l'élimination de l'eau par évaporation en respectant la procédure ci-dessous (voir figure V.1.)

V.1.2. Mode opératoire (Formulation cut-back 0/1)

- Chauffer le bitume 35/50 à 150°C
- Utilisation d'huile de vidange (5 à 7%) pour fluxer le bitume 35/50 et transformer vers la classe 80/100
- Chauffer le résidu à 100°C jusqu'au l'évaporation de l'eau inclus.
- Faire mélanger (bitume +résidu) à la température de 140 ±10°C avec agitation électrique 300 tr/min pendant 20 min.
- Préparer une quantité de composant volatil qui est le kérosène.
- Faire mélanger (bitume modifié par résidu) avec kérosène en agitant électriquement par une vitesse de rotation environ 300tr/min à une température de 125±10°C.
- Faire l'essai de temps d'écoulement (STV) pour les bitumes fluidifiés.

Le travail de fluxation de bitume 35/50 par l'huile de vidange est effectué à cause de manque de disponibilité de bitume 80/100 au niveau de marché algérien.

La procédure à suivre pour produire un cutback0/1à effectuer est résumée dans la figure V.1.

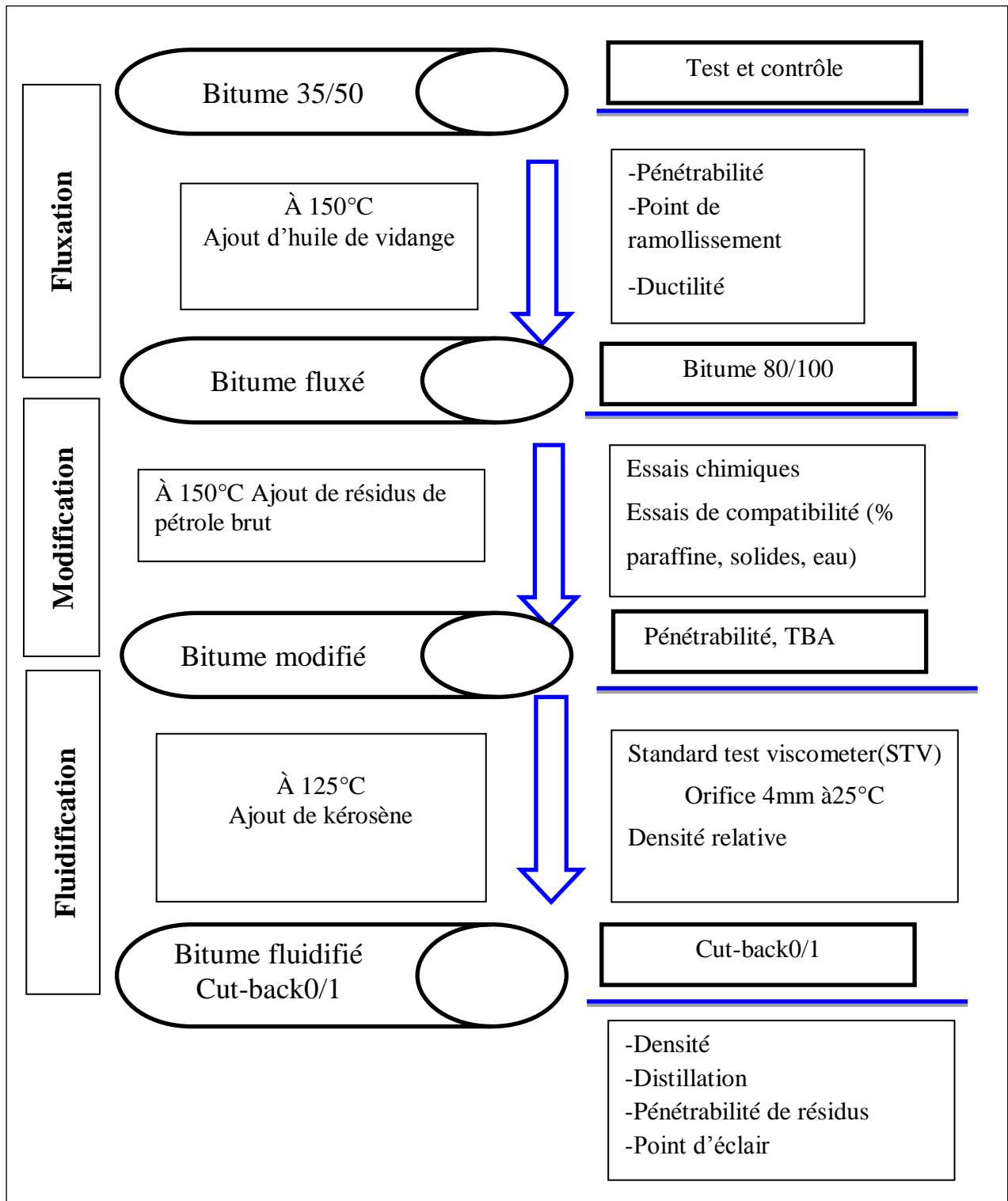


Figure V.1. Procédure de production d' un cutback

V.1.3. Formulation d'un cut-back (0 /1) de référence

Dans un premier temps, nous allons produire un cutback de référence sans l'ajout de résidu pétrolier pour permettre de mesurer leur influence sur le le bitume fluxé et sur le temps d'écoulement .

V.1.3.1. Fluxation de bitume 35/50 (EN 15322) [39]

- **Huile de vidange**

Une huile usagée est une huile qui, après utilisation, devient contaminée. Ses propriétés sont altérées, elle ne peut pas continuer à remplir sa tâche convenablement. C'est le cas des lubrifiants de moteur, des liquides hydrauliques, des liquides servant à travailler le métal, des fluides isolants et des liquides de refroidissement.

Elles sont constituées de 80 à 90 % d'huile lubrifiante de base et de 10 à 20 % d'additifs destinés à améliorer leurs performances. Durant l'usage, leur composition change en raison de certains facteurs, tels que la modification physique et chimique des molécules (à cause de l'élévation de température de certaines parties du moteur), la dégradation des additifs, l'addition de métaux provenant de l'usure du moteur et l'infiltration de substances étrangères (comme des solvants, des glycols et de l'essence) [39].

- **Fluxer un bitume**

C'est une préparation constituée de bitume pur et de fluxant.

Les bitumes sont des produits hydrocarbonés complexes de masse moléculaire élevée, issus du traitement des pétroles bruts.

Les produits fluxants ont pour fonction de ramollir le bitume pendant son stockage et sa mise en œuvre, puis par évaporation d'assurer une remontée en consistance du produit final. À l'heure actuelle, la majorité des fluxants utilisés sont issus de la chimie de la houille (origine carbochimique) ou de la distillation du pétrole (origine pétrochimique). Ils comportent de grandes quantités de composés organiques volatils qui s'évaporent dans l'atmosphère [40].

- **Mode opératoire**

- Chauffer le bitume 35/50 à $150 \pm 10^\circ\text{C}$.
- Chauffer légèrement l'huile de vidange à $100 \pm 10^\circ\text{C}$.
- Malaxer le bitume et huile de vidange à 150°C jusqu'au l'homogénéisation pendant 10 min (vitesse de malaxage est 300 tr/min).
- Effectuer les essais de classement : point de ramollissement, pénétrabilité et ductilité.

- **Résultats obtenus**

Pour chaque opération de fluxation, on ajoute un pourcentage d'huile de vidange de 2 à 10%.

Pour connaître l'influence de l'huile de vidange sur le bitume 35/50 ; on effectue les essais de pénétrabilité, du point de ramollissement et de ductilité. Ces essais qui sont utilisés pour identifier le bitume fluxé produit pour les différents pourcentages d'huile.

V.1.3.1.1. Pénétrabilité à 25°C

Les résultats de la pénétrabilité en fonction de la teneur en huile de vidange sont présentés dans le tableau V.1. et représentés par figure V.2.

Tableau V.1. Pénétrabilité en fonction de la teneur en huile de vidange

% Ajout	Pénétrabilité à 25 C (1/10 mm)	Spécification
0	41.96	40-50
2	69.93	50-70
5	87.33	70-100
7	109.8	100-150
10	120.1	100-150

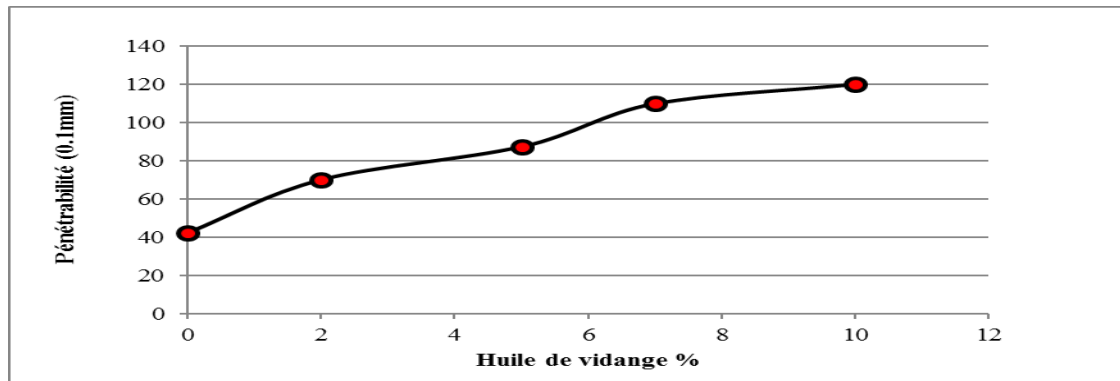


Figure V.2. Pénétrabilité en fonction l'ajout d'huile de vidange

V.1.3.1.2. Point de ramollissement

Les résultats de la température de ramollissement en fonction de la teneur en huile de vidange sont présentés dans le tableau V.2.représentés par la figure V.3.

% Ajout	TBA (°C)	Spécification
0	55.85	40-50 (50-58)
2	53.9	50-70 (46-54)
5	49.65	70-100 (43-51)
7	48.55	100-150 (39-47)
10	45.4	100-150 (39-47)

Tableau V.2. TBA en fonction de la teneur en huile de vidange

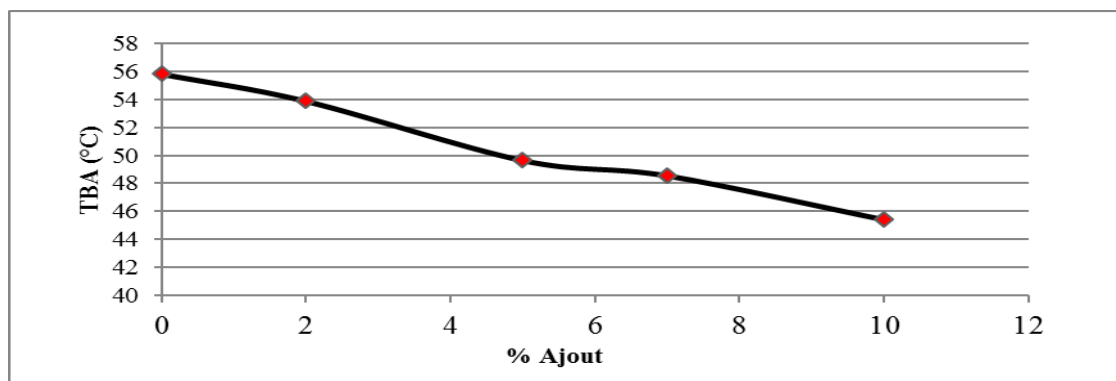


Figure V.3. Point de ramollissement en fonction l'ajout d'huile de vidange

• **Interprétation des résultats**

-Pour chaque pourcentage d'ajout il y'a une correspondance entre la pénétrabilité et le point de ramollissement (quand la pénétrabilité augmente la température de ramollissement diminue) ce qui montre que pour chaque pourcentage d'huile ; le bitume évolue en une classe adjacente plus molle (voir figureV.4).

-Pour un pourcentage de 5% à 7% , l'huile de vidange transforme le bitume 35/50 en un bitume moins dur 80/100.

L'huile de vidange contient des composantes aromatiques qui augmentent la partie huileuse et favorise l'état sol de bitume.

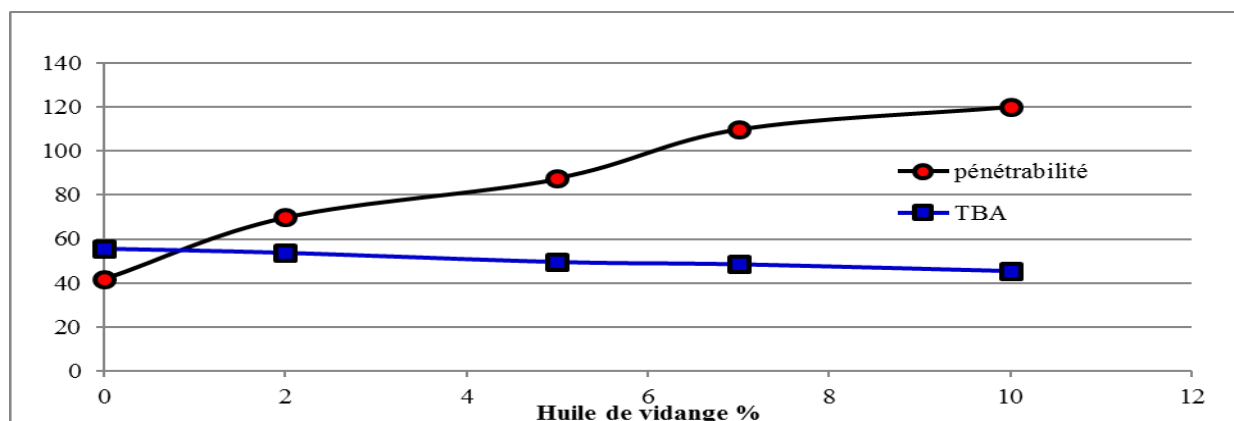


Figure V.4. Pénétrabilité, TBA en fonction l'ajout d'huile de vidange

V.1.3.1.3. Ductilité

Les résultats de la ductilité en fonction de la teneur en huile de vidange sont présentés dans le tableauV.3.etreprésenté par la figure V.5.

Tableau V.3. Ductilité en fonction de la teneur en huile de vidange

% ajout	Ductilité (cm)	Spécification
0	138	40-50 (>60)
2	138	50-70 (>80)
5	> 145	70-100 (>100)
7	126	100-150 (>100)
10	117	100-150 (>100)

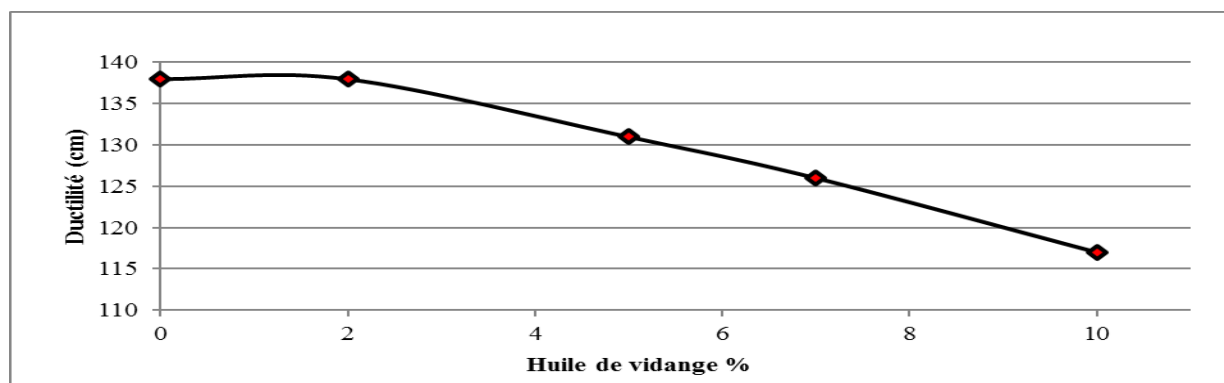


Figure V.5. Ductilité en fonction l'ajout d'huile de vidange

• Interprétation des résultats

- Plus on augmente le pourcentage de l'huile; plus que la ductilité de bitume fluxé diminue.
- Chaque pourcentage d'huile de vidange augmente la classe de bitume et influe sur bitume par l'augmentation de la dispersion des asphaltènes en augmentant la partie huileuse (les maltènes) par l'apport d'éléments aromatiques.
- En utilisant cette caractéristique de transformer le bitume 35/50 vers un bitume 80/100 par l'ajout de 5 à 7% d'huile de vidange, nous avons mis au point une formulation de cut-back 0/1.

V.1.3.2. Modification d'un bitume fluxé par le résidu pétrolier

Après la fluxation du bitume par l'huile et l'évolution vers la classe 80/100 ; on choisit un pourcentage de 5% et on modifie le nouveau bitume par des différents pourcentages de résidu en respectant le mode opératoire V.1.2.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.4.

Tableau V.4. Pénétrabilité, TBA en fonction de la teneur en résidu

Essai	Bitume pur	Huile de vidange	Classe après fluxation	Bitume fluxé	Résidu	TBA (°C)	Pénétrabilité (0.1 mm)	Classe après modification
01					00%	48.55	109.80	80/100
02					2%	49.25	97.53	80/100
03	100%		80/100	100%	2%	49.95	87.63	80/100
04		5%			2.5	49.5	96.70	80/100
05					3%	50.90	100.80	80/100
06					5%	52.60	101.20	80/100

• Interprétation

Pour un bitume fluxé par un pourcentage de 5% d'huile de vidange ; l'ajout de résidu pétrolier graduellement de 2% jusqu'à un pourcentage de 5 % n'a aucune influence sur la classe du bitume fluxé qui est 80/100 et au-delà de cette valeur le bitume devient plus mou (5% de résidu).

Le bitume modifié garde la même classe après modification par le résidu pétrolier à des teneurs inférieures à 5% que bitume fluxé a la même structure colloïdale que le résidu et au-delà de 5% il devient plus mou parce que le résidu contient beaucoup des aromatiques qui favorise l'état sol de bitume modifié.

Donc pour un pourcentage inférieur à 5% on garde la même classe de bitume 80/100 pour produire un cutback 0/1.

V.1.3.3. Fluidification du Bitume fluxé et modifié par l'ajout de kérosène

On utilise le kérosène comme un agent fluidifiant le bitume fluxés par l'huile de vidange.

La température de malaxage est de $125 \pm 10^\circ\text{C}$ avec une vitesse de malaxage de 300 à 400tr/min.

La durée de malaxage est de 20min.

La première formulation est :

- Bitume fluxé : **65%**
- Kérosène : **35%**

- **Le kérosène**

Le kérosène est un mélange d'hydrocarbures contenant des alcanes (C_nH_{2n+2}) de formule chimique allant de $C_{10}H_{22}$ à $C_{14}H_{30}$. Issu du raffinage du pétrole, il résulte du soutirage pendant la distillation d'une coupe avec un point initial (PI) de distillation compris entre 150 °C et 180 °C, et un point final (PF) de distillation compris entre 225 °C et 250 °C. Il doit être exempt de soufre.

- **Essai effectué sur le cutback produit** (détermination de temps d'écoulement)

L'essai effectué est le temps d'écoulement des bitumes fluidifiés a pour but de définir la classe de cut-back produit (NA 5222 EQ NF EN 13357).

-On utilise l'orifice 4mm à 25°C.

- **Résultats obtenus** (sans modification par le résidu)

On cherche en premier lieu la formulation sans résidu qui nous un Cut back 0/1 qui respecte les spécifications des bitumes fluidifiés. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.5:

Tableau V.5. Temps d'écoulement de Cut back pour la formulation de référence

Test	Fluxation		Fluidification		Durée de malaxage (min)	STV orifice 4mm (25°C) (seconde)	Densité relatVe	Spécification Cutback0/1
	bitume	Huile de vidange	Bitume fluxé	kérosène				
01			65	35		74		
02			65	35	20	104		
03	100	5	65	35	(300 tr/min)	73	0.987	STV < 30 s
04			60	40		25		
05			60	40		28		

- **Conclusion**

Donc La formulation de référence de Cut back témoin sans ajout de résidu pétrolier obtenue est :

- ❖ Huile de vidange 5% pour 100 % de bitume 35/50
- ❖ Bitume fluxé 80/100 : 60%
- ❖ Kérosène : 40%
- ❖ Température de malaxage : 100 à 130°C avec une durée de 20min (300 tr/min).

- **Formulation d'un cut-back à base d'un bitume fluxé modifié par le résidu**

Les résultats des essais effectués de produire un cutback sont résumés dans le tableau V.6.

Tableau V.6. Temps d'écoulement de cutback pour la formulation avec l'ajout de résidu

Test	Fluxation		Modification		Fluidification		STV orifice 4mm (25°C) (seconde)	Densité relatVe
	Bitume (%)	Huile de vidange (%)	Bitume fluxé (%)	Résidu (%)	Bitume modifié (%)	Kérosène (%)		
01				0			28	0.987
02				2			27	0.992
03				2			29	0.994
04	100	05	100	2.5	60	40	45	0.993
05				3			49	0.997
06				5			51	1.01
07				5			53	0.998

- **Interprétation et conclusion**

-Le résidu pétrolier influe sur le temps d'écoulement. Plus on augmente le pourcentage de résidu plus le temps d'écoulement augmente.

-On remarque aussi que pour la même valeur de résidu, on atteint des valeurs différentes pour le temps d'écoulement ainsi que le taux de variation d'une valeur à l'autre est très grand.

-À notre avis, l'hétérogénéité de résidu réside dans la quantité des solides présente influe sur le pseudo viscosité du cut back.

-En analysant l'ensemble des échantillons des dispersions sont constatés par le temps d'écoulement pour des pourcentages du résidu identiques.

-La densité relative augmente légèrement avec l'augmentation du pourcentage de résidu mais elle est restée dans l'intervalle des spécifications [0.92-1.02].

On remarque que pour un pourcentage de 2% de résidu pétrolier ajouté au bitume fluxé par l'huile de vidange, le temps d'écoulement correspond à un cut-back 0/1 qui respecte les spécifications. Néanmoins ce cut-back à la base de résidu pose quelques problèmes qui sont :

- ❖ L'évaporation de composantes volatiles (VOCS) qui ont un aspect nocif sur l'environnement.
- ❖ le problème d'homogénéité du résidu donne chaque fois des résultats différents à cause des conditions de stockage au niveau au terminal marin.
- ❖ L'existence des sédiments (solides) dans le résidu peuvent boucher les flexibles ou les trous de la répanduse pendant l'utilisation ; ce qui nécessite pour une bonne valorisation du résidu dans les bitumes fluidifiés, un traitement d'élimination des sédiments avant d'utiliser.

V.2. Valorisation de résidu pétrolier dans les enrobés

V.2.1. Choix de GB0/20 classe 2 (NF P 98-138 Novembre 1999)

Le choix a été fait sur une grave bitume GB 0/20 pour les raisons suivantes :

- Permettre d'éviter l'évaporation des composantes volatiles à faible masse molaire qui sont très néfastes pour l'environnement parce que la grave bitume est protégé par une couche de roulement en surface c'est-à-dire n'est pas en contact direct avec l'air et la température.
- Permettre d'éviter la contamination des eaux souterraines et les sols par l'infiltration des eaux qui ruissellent et emportent les métaux lourds et les composantes organiques nocives.
- Utiliser pour les routes à faible trafic.

Le travail effectué est mené avec des granulats de la carrière ENG d'Ain Touta Batna et la carrière KEDDARA de Boumerdes.

On a choisi de travailler sur deux granulats différents pour permettre de séparer l'influence des granulats à de liant et donc on peut connaître facilement que n'importe quel changement est lié aux liant.

V.2.2. Formulation de GB 0/20 pour les deux carrières

V.2.2.1. Formulation 01 (Carrière ENG- BATNA)

Les granulats constituent le squelette granulaire, en principe inerte, du béton et agglomérés par liant, qui doit être le plus compact et le plus durable possible. Ils doivent être choisis de façon à ce qu'ils confèrent au l'enrobé un maximum de compacité.

Ils ne doivent pas contenir, d'éléments nuisibles qui pourraient porter préjudice à la résistance, et donc à la sécurité et la durée de la chaussée.

Les caractéristiques intrinsèques et de fabrication doivent être conformes aux spécifications.

Le tableau V.7. représente les caractéristiques physiques et mécaniques des fractions granulaires

Tableau V.7. Les caractéristiques physiques et mécaniques des fractions granulaires (ENG)

Essai	Résultat	Spécifications
Poids spécifique (t/m³)	Gravier 3/8:2.61 Gravier 8/15:2.65 Gravier	-
	15/25 :2.69	-
	Sable 0/3:2.65	-
Propreté	Sable ES =69	V _{si} = 55
LOS ANGELES	Classe 15/25 : LA=18 Classe 8/15 :LA=18 Classe 3/8 :LA=18	V _{ss} =25
MICRO-DEVAL	MDE humide :13	V _{ss} =20

Nous avons travaillé sur cette formulation ou les pourcentages des fractions granulaires mentionnés dans le tableau V.8.

Le tableau V.9. montre la teneur en liant en fonction de module de richesse

Tableau V.8. Les pourcentages des fractions granulaires de formulation (ENG)

Formule GB 0/20(%)		Masse volumique (t/m ³)
G15/25	22,0	2,7
G8/15	22,0	2,67
G3/8	22,0	2,65
S0/3	32,0	2,63
fillers	2,0	2,40
Σ	100	2,654

Tableau V.9. Teneurs en liant en fonction module de richesse

Teneurs en liant				
N°	1	2	3	4
K	2,90	2,95	3,00	3,05
TL	4,69	4,77	4,85	4,94

Les courbes granulaires de fractions utilisées dans formulation ainsi que la courbe de mélange qui est dans le fuseau granulaire de grave bitume GB 0/20 sont représentées sur les figures V.6. et V.7.

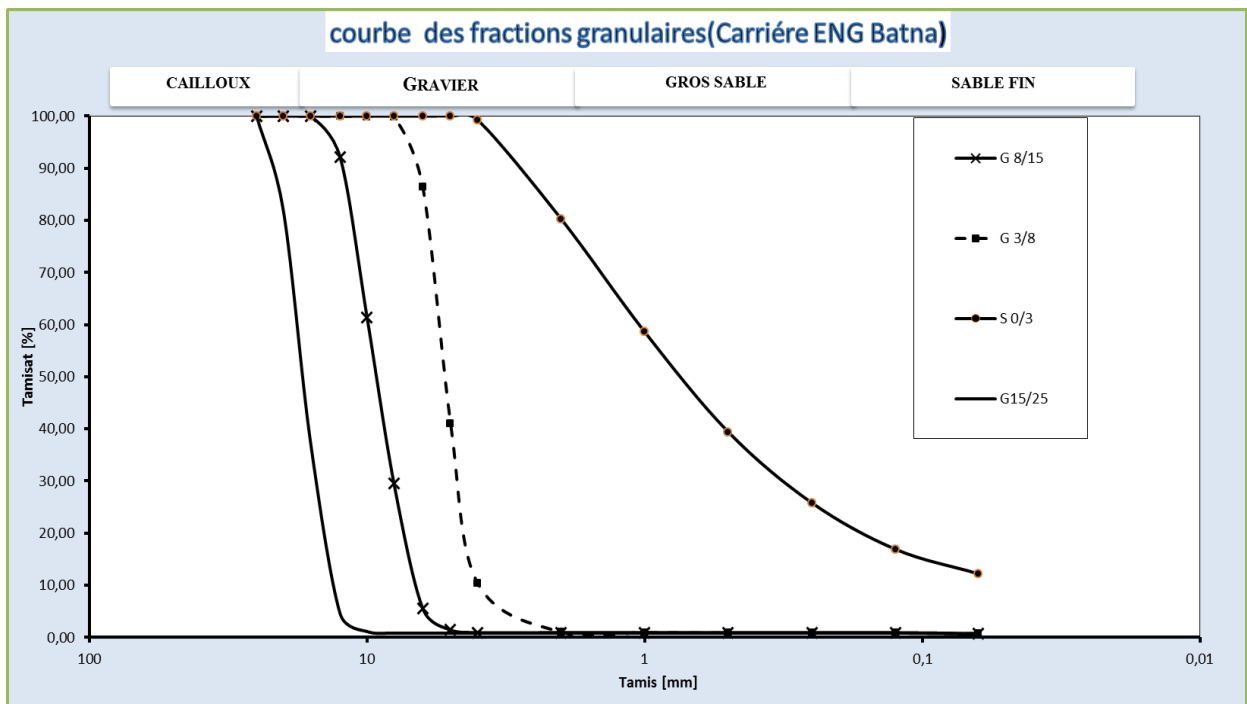


Figure V.6. Courbes des fractions granulaires (carrière ENG Ain-Touta)

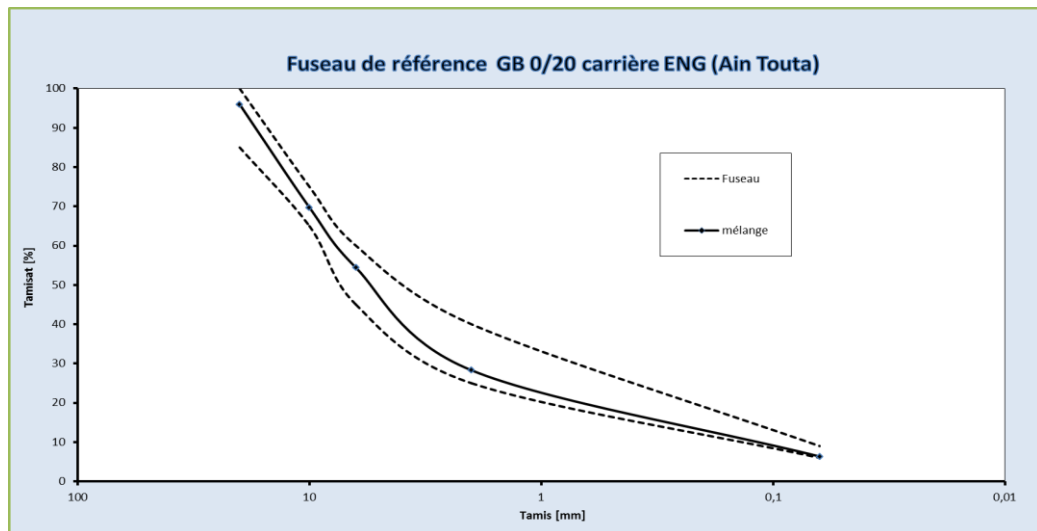


Figure V.7. Courbe de mélange (ENG Ain Touta)

V.2.2.2. Formulation 02 (Carrière KEDDARA Boumerdes)

Le tableau V.10. représente les caractéristiques physiques et mécaniques des fractions granulaires

Tableau V.10. Les caractéristiques physiques et mécaniques des fractions granulaires

Essai	Résultat	Spécifications
Poids spécifique (t/m3)	Gravier 3/8:2.66 Gravier 8/15:2.67 Gravier 15/25 : 2.68 Sable 0/3: 2.64	-
Propreté	Sable ES =50	Vsi = 55
LOS ANGELES	Classe 15/25 :LA=21 Classe 8/15 : LA=21 Classe 3/8 : LA=21	Vss =25
MICRO-DEVAL	MDE humide :14	Vss=20

Nous avons travaillé sur cette formulation ou les pourcentages des fractions granulaires mentionnés dans le tableau V.11.

Les courbes des fractions granulaires ainsi que la courbe du mélange sont représentées par la figure V.8. et V.9.

Tableau V.11. Les pourcentages des fractions granulaires de formulation (KEDDARA)

Formule GB 0/20(%)		masse volumique (t/m3)	Teneur en liant (%)
G15/25	20,0	2,7	4
G8/15	24,0	2,67	
G3/8	20,0	2,65	2.5
S0/3	36,0	2,63	
Σ	100	2,654	

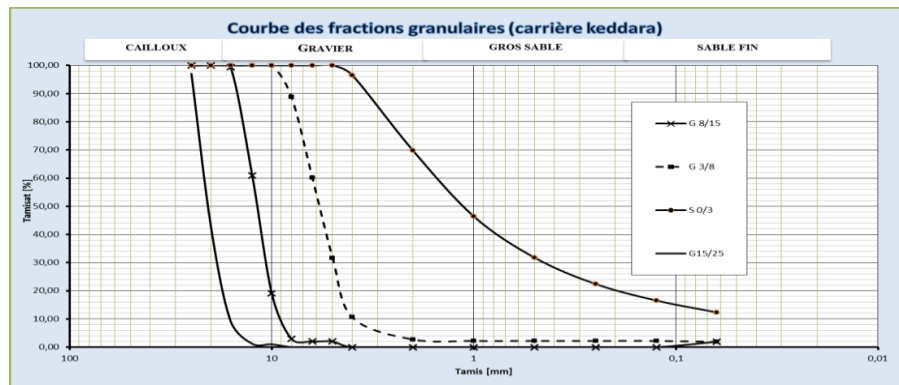


Figure V.8. Courbes granulométriques des fractions granulaires (carrière KEDDARA)

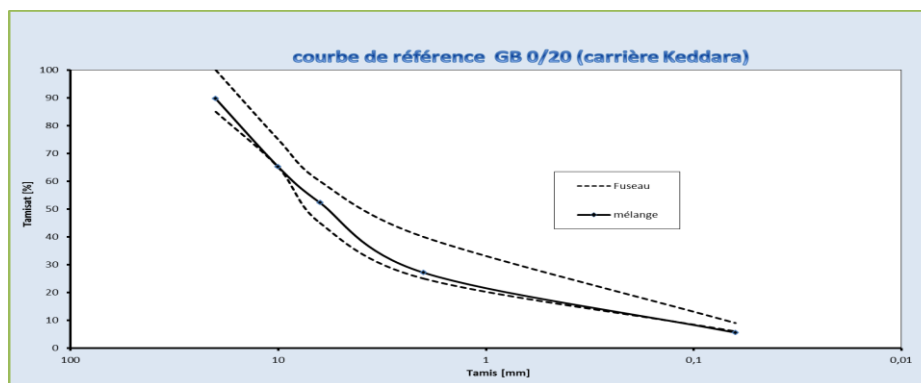


Figure V.9. Courbe de mélange (KEDDARA)

V.2.3. Application de la formulation GB 0/20 classe 2 :

Pour étudier l'influence du résidu pétrolier sur les caractéristiques mécaniques du grave bitume GB 0/20 ; les essais mécaniques effectués sont :

- Essai PCG (presse à cisaillement giratoire) pour étudier la compactibilité de l'enrobé par l'estimation du pourcentage de vide pour chaque éprouvette.
- Essai Duriez : pour étudier la tenue à l'eau.
- Essai Module de rigidité par traction indirecte : pour déterminer le module de rigidité par traction indirecte de chaque éprouvette formulé.

La valorisation de ce résidu pétrolier dans la grave bitume se déroulent comme suit :

- ❖ La première étape ; préparer des enrobés témoins de référence pour les deux carrières (ENG, KEDDARA) avec du bitume pur 35/50.
- ❖ La deuxième étape ; modifier la bitume avec des différents pourcentages différentes de résidu puis faire les formulations de l'enrobé avec bitume modifié. Il s'agit un processus humide.
- ❖ La troisième étape ; fabriquer des enrobés bitumineux par le processus sec : introduire le résidu avec les granulats puis ajouter le bitume.

La préparation des éprouvettes et les essais mécaniques sont effectués au nouveau laboratoire central des matériaux (LCM Cosider).

V.2.3.1. Par modification de bitume 35/50 (méthode humide)

V.2.3.1.1. Mode opératoire

Les étapes à suivre pour fabriquer une grave bitume GB0/20 à la base d'un bitume modifié par pourcentage de résidu pétrolier (Bourbier) sont représentés par la figure V.10.

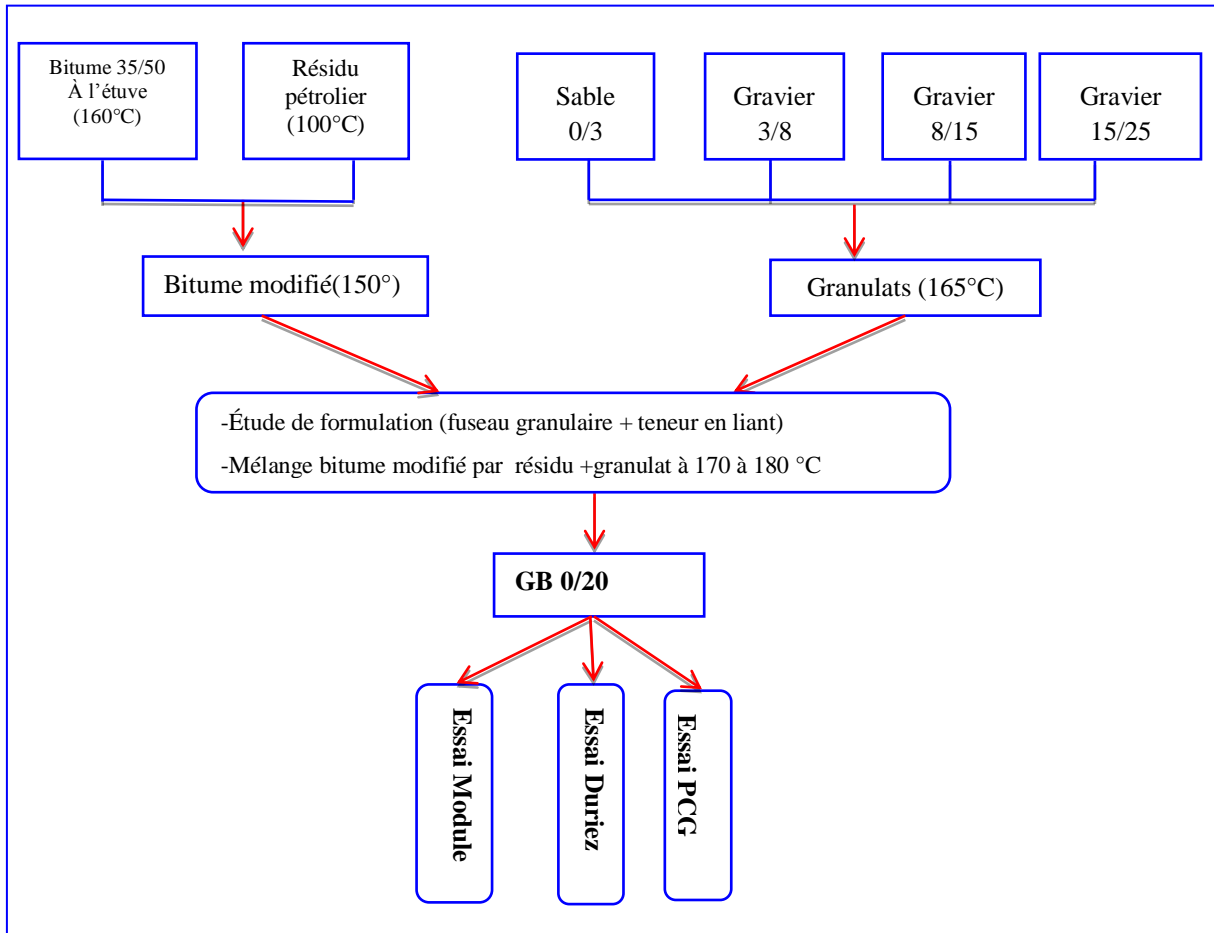


Figure V.10. Schéma du mode opératoire de GB0/20 (méthode humide)

V.2.3.1.2. Résultats obtenus

A. Carrière ENG Batna

- **Essai de compactibilité : Pourcentage des vides PCG**
(NF EN 12697-31 équivalent NA 17309-312)

-Principe d'essai

Le mélange hydrocarboné préparé en laboratoire, est placé, foisonné et à la température d'essai (130°C à 160°C environ) dans un moule cylindrique de 150 mm ou 160 mm de diamètre. On applique sur le sommet de l'éprouvette une pression, verticale de 0,6 MPa en même temps, l'éprouvette est inclinée d'un angle faible de l'ordre de 1° (externe) ou 0,82° (interne) et soumise à un mouvement circulaire.

Ces différentes actions exercent un compactage par pétrissage. On observe l'augmentation de compacité (diminution du pourcentage de vides) en fonction du nombre de girations.

-But d'essai

Pour un nombre de girations donné, fonction du type d'enrobés, de la nature des granulats et de l'épaisseur de mise en œuvre, le formateur peut prévoir le pourcentage de vides sur le chantier. Dans le cas de couches de roulement très minces, il s'agit plutôt d'approcher la macro-texture que la compacité.

L'essai est très sensible aux facteurs de formulation, comme le frottement du squelette granulaire (angularité), la teneur en liant.

Cet essai permet également de déceler les changements imperceptibles par les essais courants sur les granulats. Aussi, la Presse à Cisaillement Giratoire sert à vérifier la constance des formules dans le temps.

Le tableau V.12. présente les résultats de pourcentages des vides pour 0, 2, 5 et 7% de résidu

Les résultats de pourcentage des vides pour un mélange préparé par un bitume modifié par 7% de résidu pétrolier sont représentés par la figure V.11.

Tableau V.12. Pourcentage des vides en fonction % de résidu (ENG)

Essai	Teneur en liant (%)	Masse moule(Kg)	Masse volumique (Kg/m ³)	% vide (120 girations)	Spécification % vides
Bitume pur			2320	6.32	
bitume+2% résidu	4,69%	6551	2367	5.49	
bitume+5% résidu			2341	6.82	<11
bitume+7% résidu			2300	7.17	

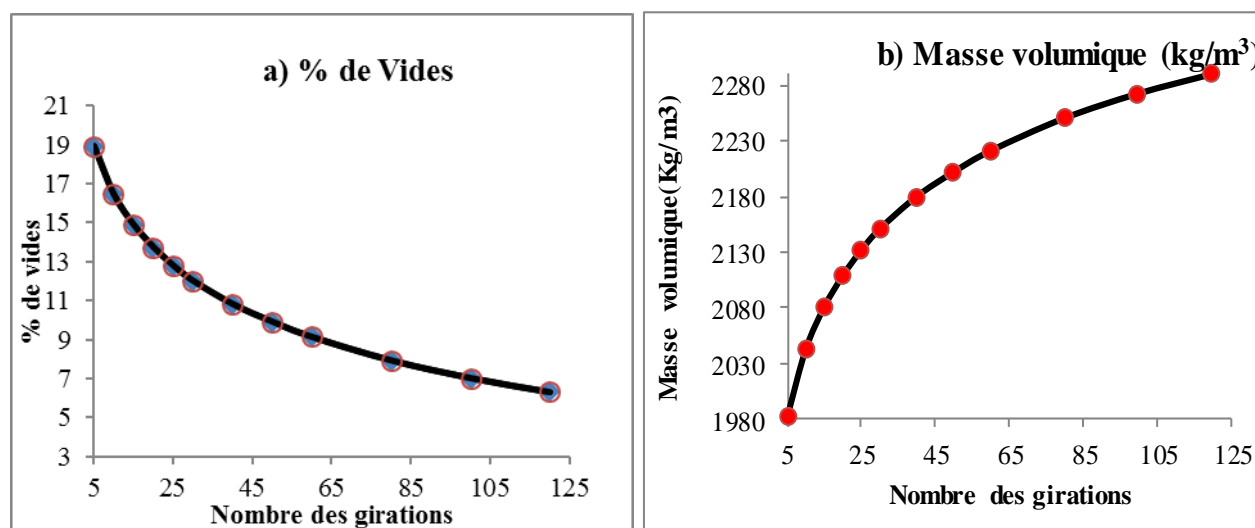


Figure V.11. % de vides et masse volumique en fonction de nombre des girations (a et b)

-Interprétation des résultats

L'ajout de résidu pétrolier à l'enrobé (GB 0/20) par modification du bitume n'a pas une grande influence sur la compactibilité. Mais le pourcentage de vides reste conforme aux spécifications pour des valeurs inférieure à 7% de résidu.

➤ **Essai module** : Module de rigidité par traction indirecte (NF EN 12697-26)

-Principe de l'essai

La rigidité du mélange est déterminée soit par un essai de module complexe (solicitation sinusoïdale sur éprouvette trapézoïdale ou parallélépipédique) soit par un essai de traction uniaxial (sur éprouvette cylindrique ou parallélépipédique). La charge est appliquée dans un domaine de petites déformations, en contrôlant le temps ou la fréquence, la température, la loi de chargement.

-But de l'essai

Le module (rapport de la contrainte à la déformation) est calculé pour chaque essai élémentaire. Grâce à l'équivalence temps-température, on trace la courbe maîtresse du module à une température donnée. Cette représentation permet de connaître le comportement du mélange sur un large spectre de temps de charge ou de fréquence.

La spécification porte sur le module à 15 °C et une fréquence de 10 Hz ou un temps de charge de 0,02s.

Le module de rigidité est un indicateur du degré de décohésion au sein de la structure d'un matériau. La plupart des matériaux de construction se caractérisent par un module d'élasticité permettant une bonne appréciation de leur comportement mécanique. Dans le cas d'un enrobé bitumineux, ce comportement est fort lié à la température et la fréquence de chargement, du fait de la rhéologie du liant hydrocarboné. L'étude des propriétés de l'enrobé conduit à introduire la notion de module complexe c.à.d. le module de rigidité et l'angle de phase. Plusieurs méthodes normatives existantes pour déterminer le module des enrobés bitumineux. L'essai de module en traction indirecte et essai de module complexe en flexion sur éprouvettes trapézoïdales sont parmi les méthodes les plus utilisées.

Le module traduit la résistance d'un matériau à un type de déformation mécanique.

L'essai par traction indirecte est réalisé sur éprouvettes cylindriques comme le montre le schéma suivant :

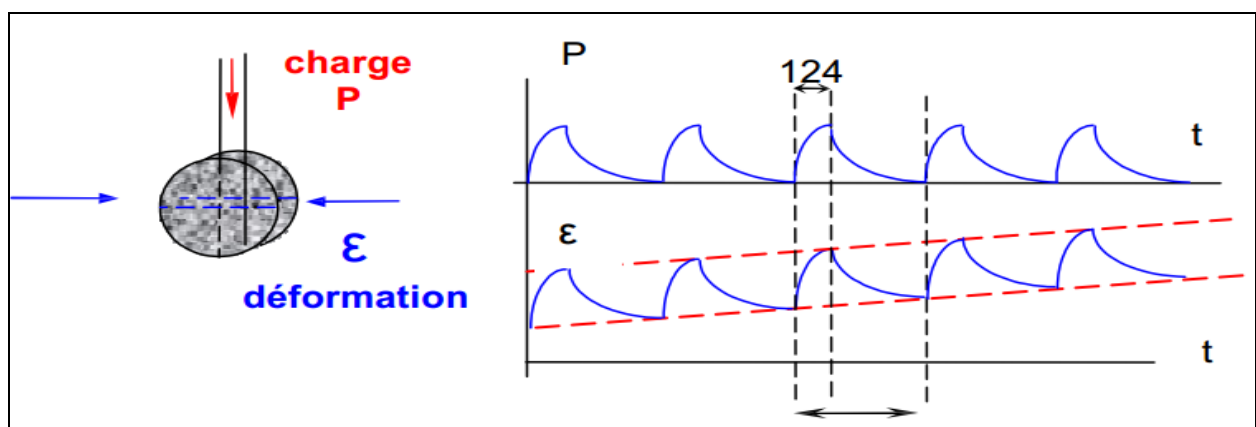


Figure V.12. Schéma module par traction indirecte

L'essai consiste en un chargement pulsionnel durant 124ms d'un enrobé supposé un matériau homogène et isotrope avec état de contrainte plane.

Le module indirect est donné donc par la formule suivante : $E=P(\mu+0,27)/t\Delta H$

Avec : $\mu = 0,35$ (Coefficient de poisson)

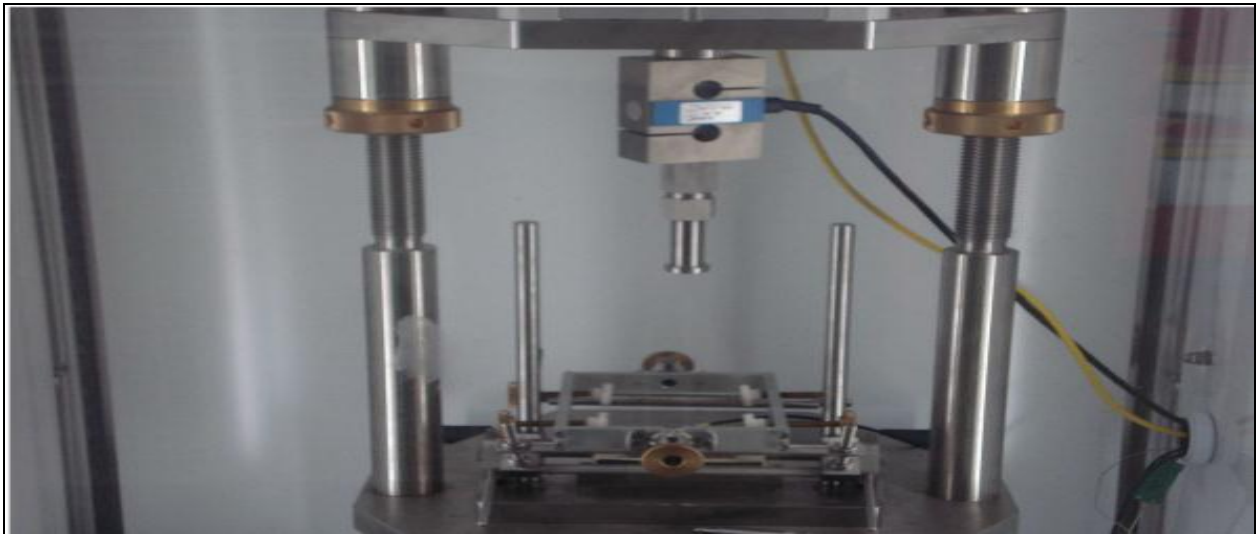
P : Charge (Imposée et mesurée par capteur de force)

t : Épaisseur de l'éprouvette

ΔH : Variation de longueur du diamètre (mesurée par des capteurs de déplacement)

Le module ainsi mesuré concerne la réponse instantané de l'enrobé lors de sa mise en charge, **il ne tient pas compte du comportement différé de l'enrobé en tant que matériau viscoélastique.**

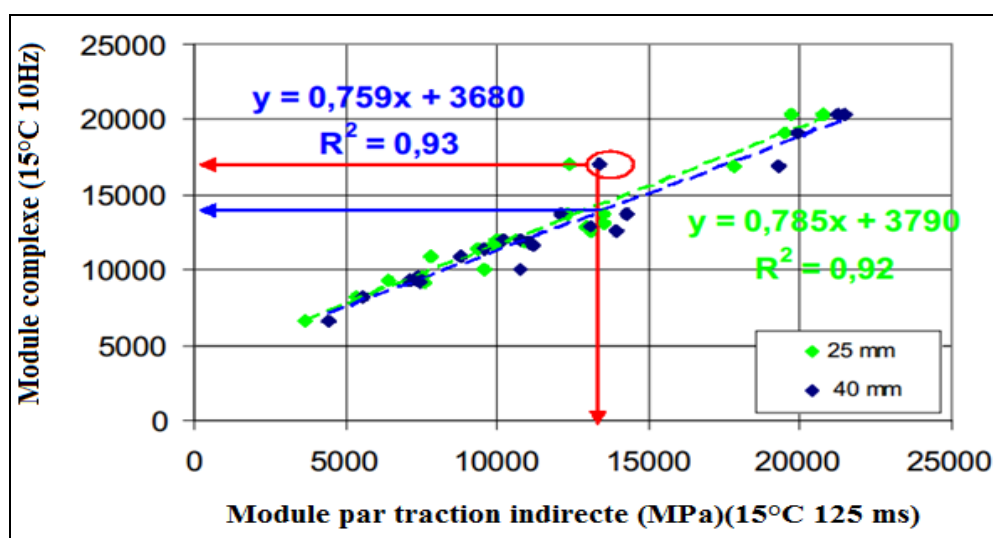
Donc cet essai sous-estime le module complexe qui sera défini par la suite. L'essai de traction indirecte ne peut prétendre en aucun cas remplacé l'essai de module complexe.



FigureV.13. Appareil de module par traction indirecte

- Corrélation entre module complexe et module par traction indirecte

Plusieurs tentatives ont été menées afin de sortir avec une corrélation entre les deux essais de module complexe sur éprouvettes trapézoïdales et indirect sur éprouvettes cylindriques. Parmi ces corrélations on cite celle décrite dans le graphique suivant :



FigureV.14. Corrélation entre module complexe et module par traction indirecte

La corrélation retenue est celle publiée en 2005 dans la revue Générale des Routes et Aérodrômes (RGRA). L'équation suivante récapitule cette corrélation : $E' = 0.759E(\text{indirect}) + 3680$

Avec un coefficient de corrélation : $R^2 = 0,93$

Les résultats obtenus de module complexe pour chaque pourcentage de résidu sont résumés dans le tableau V.13. et représentés par la figure V.15.

Tableau V.13. Résultats des modules complexe et par traction indirect (carrière ENG)

% résidu	Essai	Module Traction Indirect (E) MPa	Moyenne MPa	Module Complexe E' (MPa)	Différence Diminution de module
0%	1	8457	8327	10000	0%
	2	8197			
2%	1	7834	7967	9727	3%
	2	8100			
5%	1	6823	6889	8909	11%
	2	6955			
7%	1	5194	5397	7776	20%
	2	5600			

Module Complexe $E' = 0,759E + 3680$ (E module par traction indirecte)

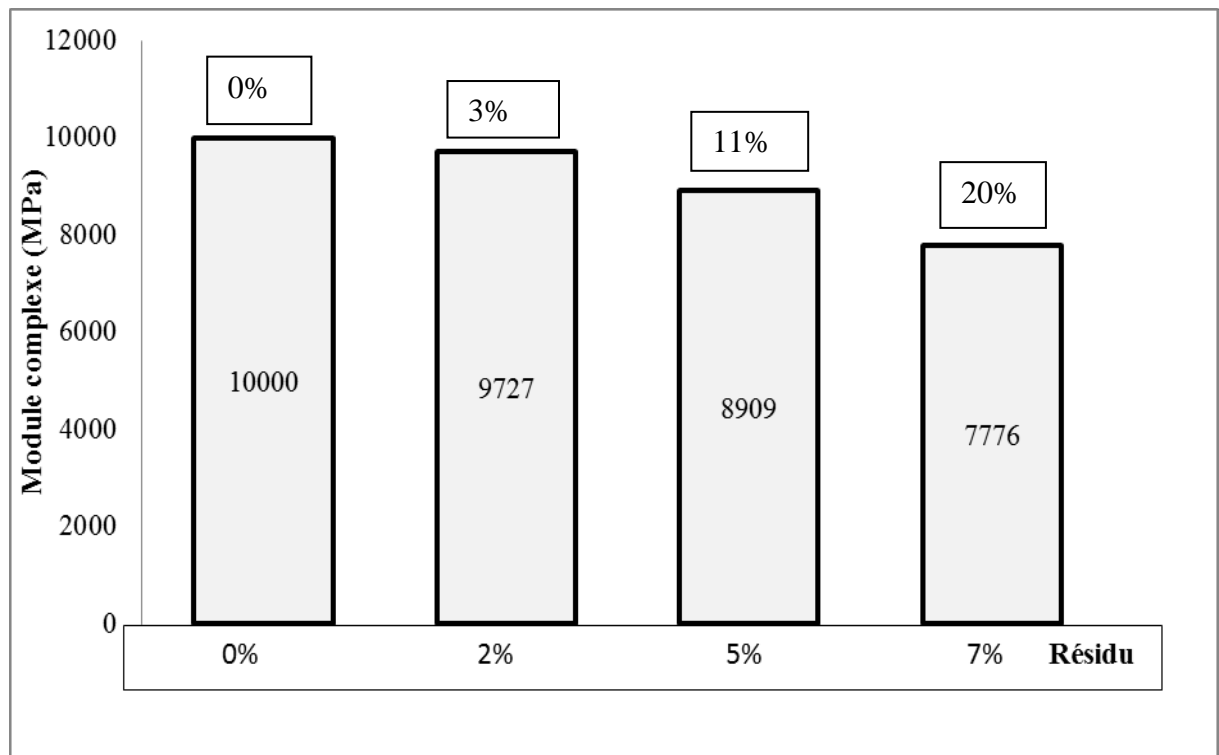


Figure V.15. Module complexe en fonction % de résidu (ENG)

Plus on augmente le pourcentage de résidu plus que le module complexe diminue

- A. Le taux de diminution de module complexe de 20% est important pour un pourcentage de résidu de 7% par rapport une grave bitume témoin sans résidu pétrolier.

B. Carrière KEDDARA

➤ Essai de compactibilité : Pourcentage des vides PCG (NF EN 12697-31)

Les résultats obtenus (variation du pourcentage des vides en fonction de la teneur en résidu sont résumés dans le tableau V.14.

Tableau V.14. Pourcentage des vides en fonction % de résidu (KEDDARA)

Test	Teneur en liant (%)	Masse moule (Kg)	% vide (120 girations)	Masse volumique (Kg/m ³)	Spécification % vides
Bitume pur			4.76	2329	
bitume+7% résidu	4%	6551	3.90	2374	
bitume+5% résidu			3.91	2396	
bitume+2% résidu			4.19	2365	<11
			3.86	2456	
			5,44	2336	
			5,95	2340	

Les résultats de (PCG) pourcentages de vides et la masse volumiques pour un grave bitume GB0/20 d'un bitume 35/50 modifié par un 7% de résidu sont représentés par la figure V.16.

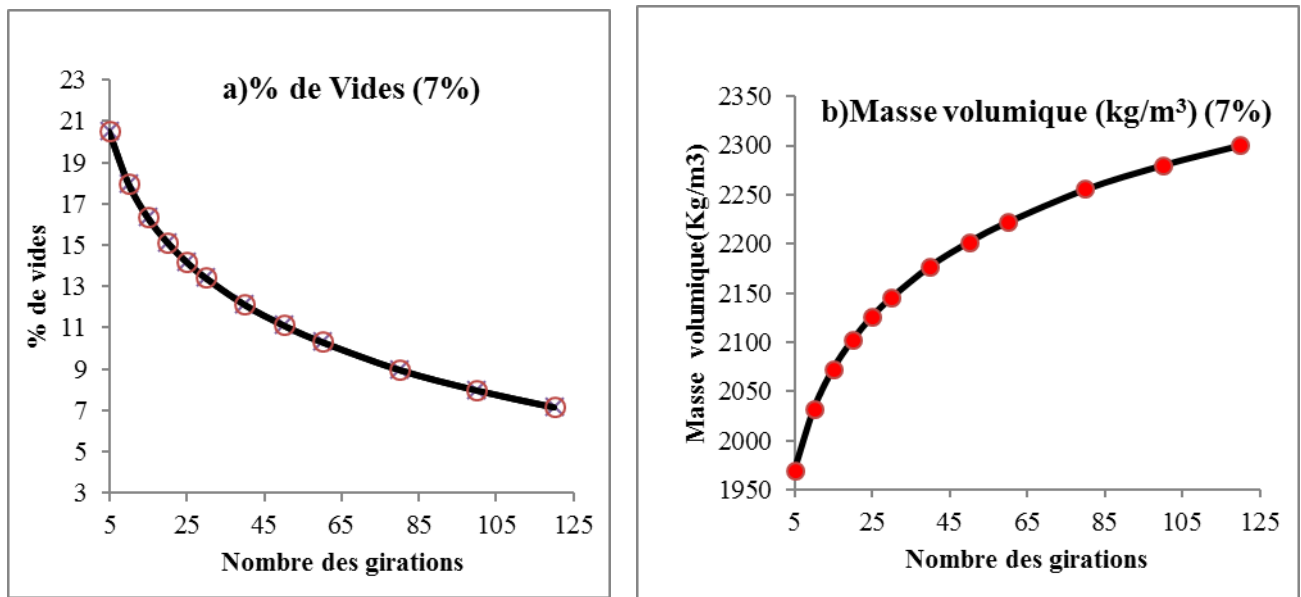


Figure V.16. % de vides et masse volumique en fonction de nombre des girations (a et b)

➤ Essai module : (NF EN 12697-26)

On varie le pourcentage de résidu de 2 à 7% puis on détermine le module par traction indirecte ; En utilisant la formule de corrélation de RGRA pour transformer le module par traction indirecte au module complexe.

Les résultats sont résumés dans le tableau V.15. et représentés par la figure V.15.

Tableau V.15. Résultats des modules complexe et par traction indirect (KEDDARA)

% résidu	Essai	Module traction indirecte E	Moyenne	E' module complexe	Différence Diminution de module
0%	1	10812	10201	11423	0%
	2	10559			
	3	9628			
	4	9805			
2%	1	9199	9320,5	10754	6%
	2	9442			
5%	1	8213	8386	10045	12%
	2	8300			
	3	8603			
	4	8428			
7%	1	6214	6039	8264	28%
	2	5876			
	3	6239			
	4	5827			

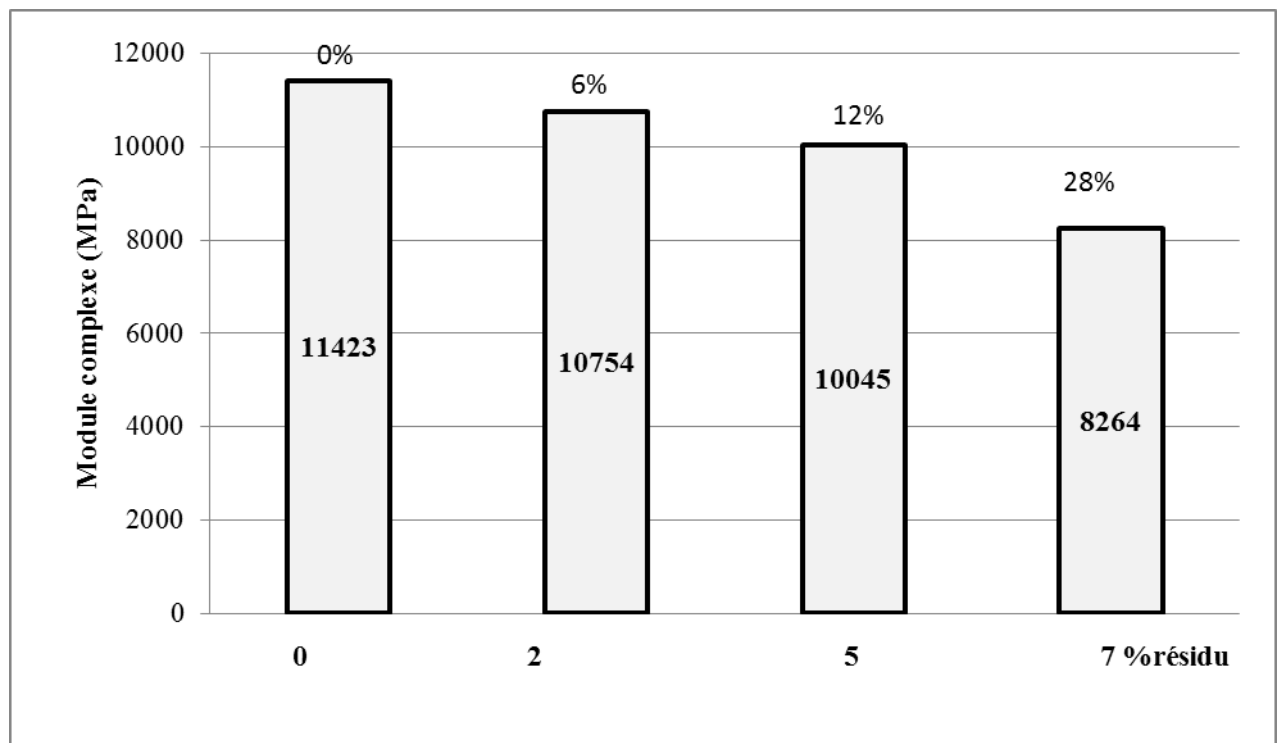


Figure V.17. Module complexe en fonction % de résidu(KEDDARA)

Plus on augmente le pourcentage de résidu, plus que le module complexe diminue
 Le module obtenu par la carrière de KEDDARA est plus grand que le module complexe obtenu par carrière ENG Ain touta (voir figure V.18.).

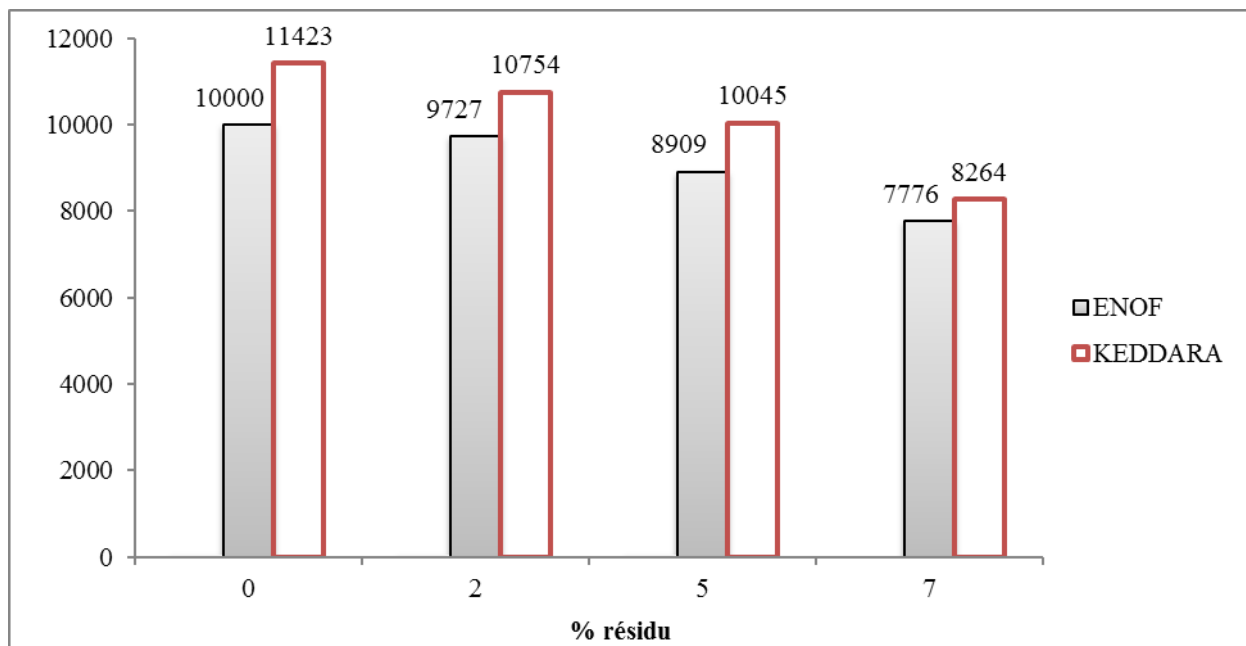


Figure V.18. Module complexe pour les deux carrières en fonction % de résidu

V.2.3.1.3. Interprétation des résultats

- Plus le pourcentage de résidu augmente, plus que le module complexe diminue
- Le module obtenu pour la carrière de KEDDARA est plus grand que le module complexe obtenu pour carrière ENG Ain Touta.
- Plus le pourcentage de résidu augmente ; plus que le module complexe diminue pour les deux carrières.
- Pour un pourcentage de résidu inférieur à 5%, les valeurs obtenues du module restent acceptables vis-à-vis des spécifications de grave bitume (>9000MPa).
- Le taux de variation du module complexe entre deux pourcentages de résidu est important (environ 1000MPa).
- Le résidu pétrolier diminue les caractéristiques mécaniques de l'enrobé.
- Le module complexe est un indicateur de cohésion pour une déformation mécanique, donc le résidu influe sur la cohésion liant-granulat ce qui signifie que le résidu diminue l'adhésivité de bitume modifié avec les granulats parce qu'il contient beaucoup de paraffine.
- L'ajout de résidu pétrolier diminue le module de rigidité de bitume qui conduit à la diminution du module de l'enrobé.
- L'utilisation du résidu pétrolier qui est un matériau huileux contenant des éléments volatils qui servent à fluidifier le bitume et diminue sa viscosité, influe sur les caractéristiques mécaniques de ce bitume.

V.2.3.2. Par l'ajout de résidu aux granulats (méthode sèche)

Dans cette partie on ajoute des pourcentages de 0,25, 0,5 et 1% de résidu pétrolier aux granulats sans modifier le bitume puis on effectue les essais de PCG et module de rigidité.

Le travail se fait sur les granulats de carrière de KEDDARA.

V.2.3.2.1. Mode opératoire

Les étapes à suivre pour fabriquer une grave bitume GB0/20 à la base d'un bitume pur et le résidu a été ajouté aux granulats après l'évaporation de l'eau inclus sont représentés par la figure V.10.

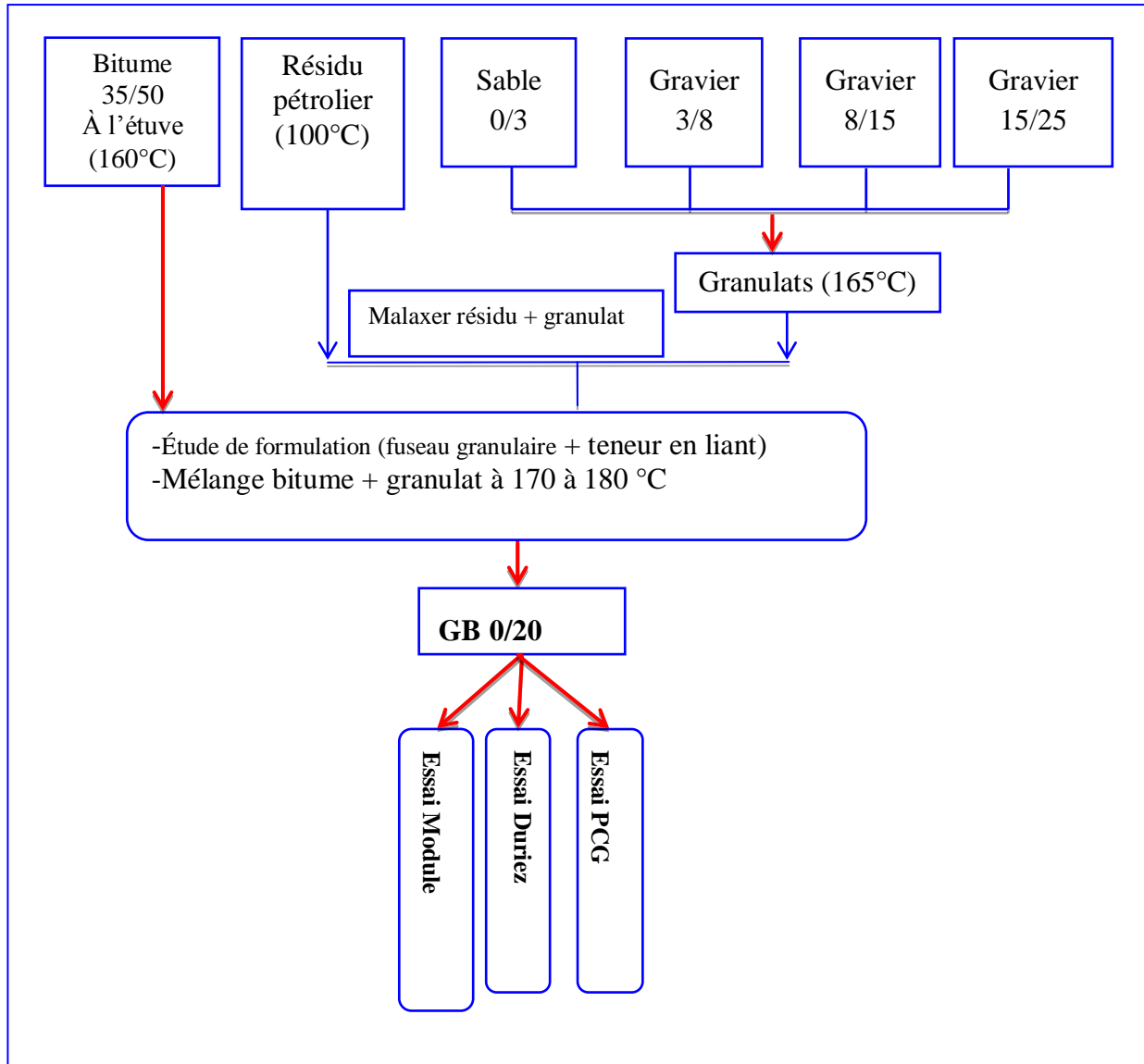


Figure V.19. Mode opératoire de l'ajout de résidu aux granulats (méthode sèche)

V.2.3.2.2. Résultats obtenus (carrière KEDDARA) :

Dans ce cas on étudie l'influence de résidu sur le pourcentage des vides et le module complexe de l'enrobé formé par l'ajout de résidu aux agrégats puis le bitume pur.

A. Essai PCG : (NF EN 12697-31) (KEDDARA)

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.16.

Tableau V.16. Pourcentage des vides en fonction % de résidu ajoutés dans les agrégats

Test	Teneur en liant (%)	Masse moule (Kg)	% vide (120 girations)	Masse volumique (Kg/m ³)	Spécification % vides
0% résidu	4%	6573	4.76	2329	<11
0,25% résidu	4%	6573	5.30	2368	
0,5% résidu	4%	6573	4.95	2356	
1% résidu	4%	6573	3,87	2383	

Les résultats de (PCG) pourcentages de vides et la masse volumiques pour une grave bitume GB0/20 d'un liant de bitume 35/50 mais avec un 0.5% de résidu ajouté aux granulats sont représentés par la figure V.18.

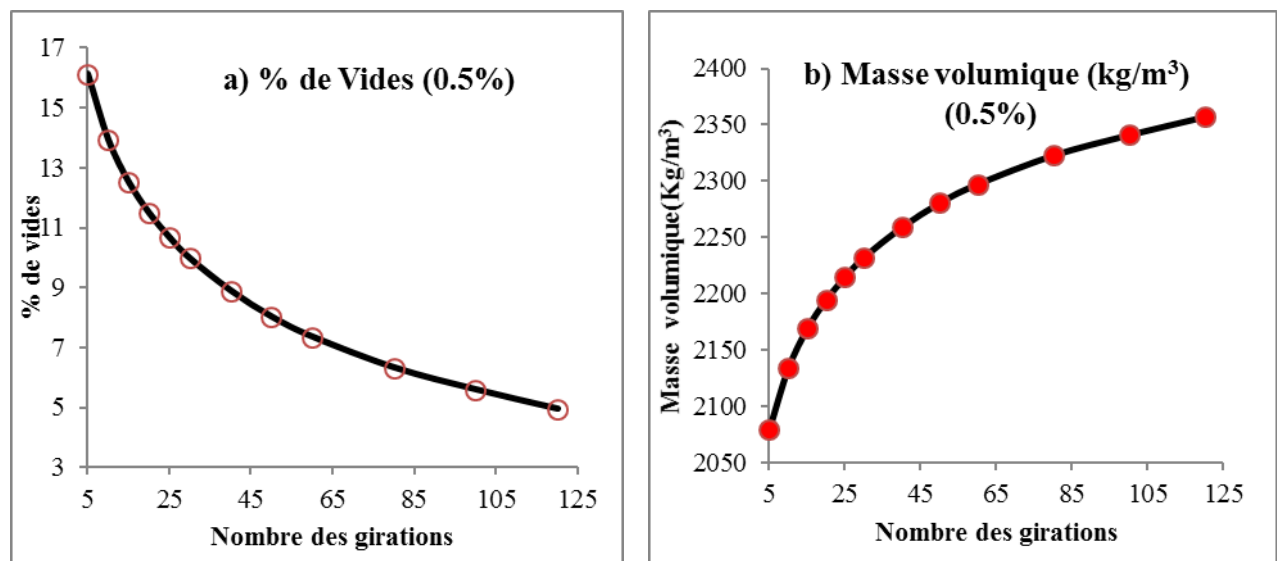


Figure V.20. % de vides et masse volumique en fonction de nombre des girations (a et b)

On remarque que plus on augmente le pourcentage de résidu ; le pourcentage des vides diminue.

L'ajout de résidu pétrolier directement aux granulats améliore la compactibilité de l'enrobé.

B. Essai module : (NF EN 12697-26)

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V.17. et représentés par la figure V.21.

Tableau V.17. Résultats des modules complexe et par traction indirect (KEDDARA)

% résidu	Essai	module traction indirecte E (MPa)	Moyenne (MPa)	E' module complexe (MPa)	Différence Diminution de module
0%	1	10812	10201	11423	0%
	2	10559			
	3	9628			
	4	9805			
0,25%	1	8950	8688,5	10275	10%
	2	8427			
0,50%	1	8273	7991	9745	15%
	2	7709			
1%	1	5612	5749,25	8044	30%
	2	4882			
	3	6969			
	4	5534			

Les résultats obtenus sont représentés par la figure V.21.

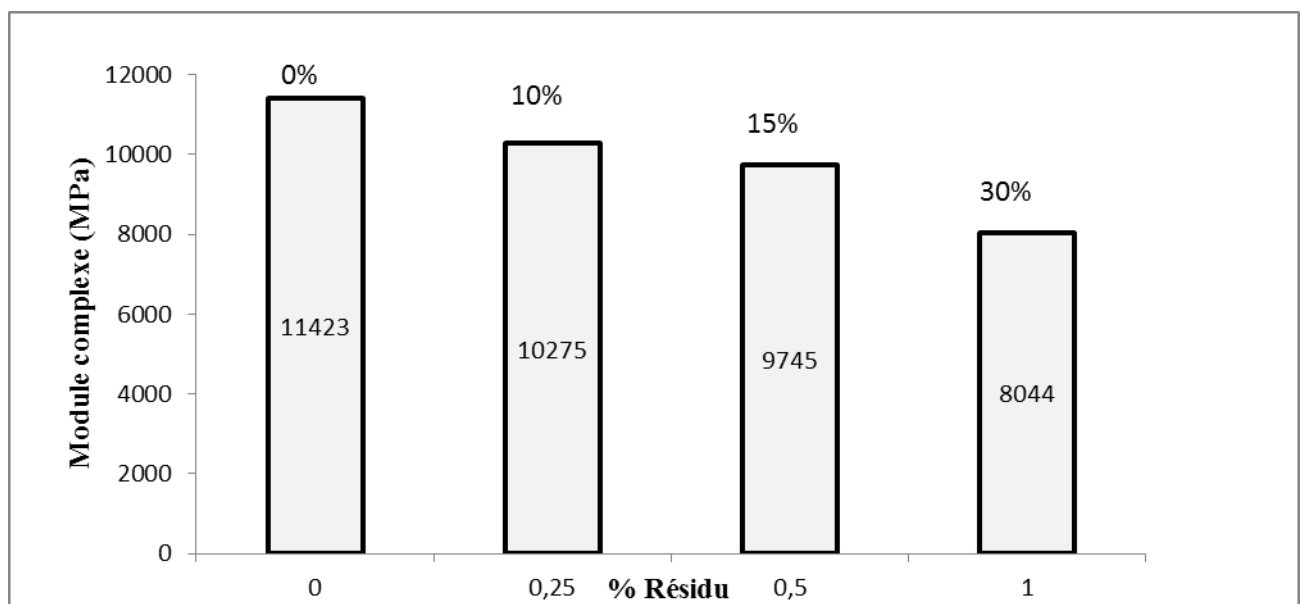


Figure V.21. Module complexe en fonction % de résidu aux granulats (KEDDARA)

Plus on augmente le pourcentage de résidu, plus que le module complexe diminue.

L'ajout de résidu pétrolier aux granulats directement par la méthode sèche diminue les caractéristiques mécaniques de l'enrobé.

C. Essai duriez à 18 °C (NF EN12697-12 équivalent NA 5226)

-Principe de l'essai

Le mélange hydrocarboné est compacté dans un moule cylindrique par une pression statique à double effet. Une partie des éprouvettes est conservée sans immersion à température (18°C) et hygrométrie contrôlées, l'autre partie est conservée immergée. Chaque groupe d'éprouvettes est écrasé en compression simple.

-But de l'essai

Le rapport de la résistance après immersion à la résistance à sec donne la tenue à l'eau du mélange. La résistance à sec est une approche des caractéristiques mécaniques, et la compacité constitue un indicateur complémentaire à l'essai de compactage à la Presse à Cisaillement Giratoire.

Pour l'essai de la tenue à l'eau ; on le effectue pour un enrobé fabriqué par un bitume pur et un bitume modifié par 5% de résidu (méthode humide).

Les résultats trouvés pour une grave bitume d'un bitume pur sont résumé dans le tableau V.18.

Tableau V.18. Résultat de l'essai duriez pour un GB0/20 de liant bitume pur

Lot Sec					
Eprouvette	EP01	EP02	EP 05	Moyenne	Écart type
Masse sèche (g)	3504,2	3510,7	3510,8		
Diamètre (mm)	120	120	120		
Longueur (mm)	137,36	138	136,4		
MVA (t/m ³)	2,2568	2,2505	2,2770		
Charge (KN)	41,73	46,58	49,25	45,85	3,81
Cd (KPa)	3692	4121	4357	4238,77	337,25
Lot Humide					
Eprouvette	EP03	EP04	EP06	Moyenne	Écart type
Masse (g)	3505,8	3489,3	3496,8		
Masse Après Immersion(g)					
Diamètre (mm)	120	120	120		
Longueur (mm)	137,56	136,67	134,93		
MVA (t/m ³)	2,2546	2,2586	2,2926		
Charge (KN)	43,64	45,28	47,00	45,31	1,69
Cw (KPa)	3861	4006	4160	4008,61	149,53
Rapport Cw/Cd				0,98	> 0,8

Le résultat obtenu de tenue à l'eau est bien respecté les spécifications.

Les résultats d'essai Duriez pour une grave bitume GB 0/20 avec un bitume modifié par 5% de résidu sont résumés dans le tableau V.19.

Tableau V.19. Résultat de l'essai duriez pour un GB de liant bitume modifié par 5% de résidu

LOT SEC					
Eprouvette	EP A	EP B	EP C	Moyenne	Écart type
Masse (g)	3503,9	3502,5	3527,1		
Diamètre (mm)	120	120	120		
Longueur (mm)	136,43	137,93	136,53		
MVA (t/m³)	2,2720	2,2464	2,2854		
Charge (KN)	53,32	41,58	46,13	49,73	5,92
Cd (kPa)	4717	3678	4081	3879,60	523,64
LOT HUMIDE					
Éprouvette	EP D	EP E	EP F	Moyenne	Écart type
Masse Après Immersion(g)	3497,8	3504,8	3510,7		
Diamètre (mm)	120	120	120		
Longueur (mm)	138,36	136,5	138,36		
MVA (t/m³)	2,2364	2,2714	2,2447		
Charge (KN)	47,93	49,94	48,44	48,77	1,04
Cw (kPa)	4240	4418	4285	4314,40	92,43
Rapport Cw/Cd				0,98 > 0,8	

Pour un bitume modifié avec 5%de résidu par la méthode humide, il y'a aucune influence de résidu pétrolier sur la tenue au l'eau. Il améliore la tenue au désenrobage et joue un rôle de dope d'adhésivité.

V.2.3.3. Interprétation des résultats

Le résidu est ajouté directement aux granulats

- Quand on ajoute le résidu aux granulats, on remarque l'évaporation des éléments volatils.
- L'ajout de résidu aux granulats influe sur la compactibilité tel que plus on augmente le pourcentage de résidu plus le pourcentage des vides diminue .Cette diminution est bénéfique pour l'enrobé bitumineux donc sur les caractéristique mécanique de l'enrobé.
- L'ajout de résidu pétrolier à l'enrobé diminue le module complexe dans les deux cas soit par la méthode humide ou sèche.
- Pour un pourcentage de résidu inférieur à 0.5%, les valeurs obtenues du module restent acceptable vis-à-vis des spécifications (> 9000MPa).
- Le taux de variation du module complexe entre deux pourcentages de résidu est important (environ 1000MPa) pour un pas de variation de résidu de 0.25%.
- Le résidu pétrolier diminue les caractéristiques mécaniques de l'enrobé.
- Le module complexe est un indicateur de décohésion pour une déformation mécanique, donc le résidu influe sur la cohésion liant-granat- L'ajout de 5% de résidu au bitume n'a pas une influence sur la tenue à l'eau d'une grave bitume GB 0/20.

V.3. Conclusion

Deux valorisations de résidu pétrolier effectués afin d'étudier la possibilité d'intégrer avec les produits noirs ou des enrobés:

Le résidu est un matériau huileux contient beaucoup d'éléments volatils (aromatiques 53%)

En utilisant cette propriété, nous avons fabriqué un bitume fluidifié pour produire un cutback 0/1.

Des tentatives d'essais ont été effectuées pour trouver une formulation de référence de cutback à base d'un bitume 35/50 fluxé par 5% d'huile de vidange, du résidu et un matériau volatil.

Les résultats obtenus montrent qu'il est possible d'incorporer ce résidu avec le bitume avec de faibles pourcentages jusqu'au 2% néanmoins ce cut-back à base de ce résidu pose quelques problèmes qui sont :

- ❖ L'évaporation des composantes volatiles (VOCS) qui ont un aspect nocif sur l'environnement.
- ❖ Le problème d'homogénéité de résidu nous donne chaque fois des résultats différents à cause des conditions de stockage au niveau terminal marin.
- ❖ L'existence des sédiments (solides) dans le résidu peuvent boucher les flexibles ou les trous de la répanduse pendant l'utilisation ; ce qui demande un traitement pour élimination des sédiments avant utilisation.

Pour l'utilisation de résidu dans une grave bitume GB0/20 :

Des essais effectués sur des mélanges d'enrobés fabriqués par la méthode humide par l'ajout de résidu pétrolier (de 2 à 7%) comme modifiant du bitume 35/50 (méthode humide) ou par l'ajout directement aux granulats (de 0.25 à 1%) (méthode sèche) provenant de deux carrières différentes afin de déterminer leur influence sur les caractéristiques mécaniques de la grave bitume GB 0/20.

Les résultats obtenus montrent que :

- Le résidu améliore la compactibilité de l'enrobé quand on ajoute avec granulats directement. Par contre aucune influence dans le cas de la modification du bitume.

-Le résidu influe sur les caractéristiques mécaniques de cohésion du grave bitume (diminution du module complexe) par la diminution du module de rigidité du bitume.

-Il y'a aucune influence sur la tenue à l'eau de l'enrobé préparé par la méthode humide.

CONCLUSION GENERALE

L'environnement est un patrimoine précieux que chacun de nous doit protéger et préserver pour les générations futures. Cet objectif ne peut être atteint sans la participation de tous les secteurs. La plupart des déchets industriels éliminés en centre de stockage doivent subir au préalable une valorisation adéquat vis-à-vis de composition chimique et la possibilité d'ajouter à des matériaux structuraux.

Notre travail s'inscrit dans la perspective d'étendre une caractérisation et essayer de trouver une valorisation d'un déchet pétrolier issu du nettoyage des fonds des bacs de stockage de pétrole brut. Deux façons de valorisation sont effectuées

- dans les bitumes fluidifiés ou,
- dans les enrobés bitumineux.

Dans un premier temps, des tests de caractérisation physico-chimique ont été appliqués au déchet. Il a ainsi été mis en évidence grâce à des analyses chimiques : par des essais de spectrométrie d'absorption atomique (SAA), analyse FTIR, GPC et analyse SARA par HPLC du déchet que ce dernier peut être considéré comme un matériau organique qui contient une valeur économique à exploiter.

L'analyse physico-chimique a montré que le déchet utilisé contient des éléments polluants toxiques dangereux sur la vie humaine comme les métaux lourds pour lesquels on a enregistré un dépassement pour le plomb et le cuivre. Ce résidu contient beaucoup d'éléments volatils qui sont très nocifs vis-à-vis de l'environnement.

La composition SARA de ce résidu montre qu'il est riche en paraffine, pauvre en résines et asphaltènes ce qui est gênant et rend difficile leur compatibilité avec le bitume routier.

En profitant de la richesse de ce matériau par des éléments volatils, nous l'avons utilisé dans les bitumes fluidifiés précisément dans les cutbacks 0/1 ou les résultats obtenus montrent qu'il est possible de l'incorporer dans la fabrication de cutback avec des faibles pourcentages jusqu'au 2%. Néanmoins ce nouveau cut-back pose quelques problèmes :

- ❖ L'évaporation des composantes volatiles (VOCS) qui ont un aspect nocif sur l'environnement.
- ❖ Le problème d'homogénéité du résidu nous donne chaque fois des résultats différents à cause des conditions de stockage de résidu au niveau terminal marin.
- ❖ L'existence des sédiments (solides) dans le résidu peuvent boucher les flexibles ou les trous de la répandeuse pendant l'utilisation ; ce qui demande un traitement pour élimination des sédiments avant de l'utiliser.

L'utilisation du résidu dans une grave bitume GB 0/20 permettra d'intégrer la partie organique (>50%) et d'encapsuler les métaux lourds mais il reste à confirmer la fiabilité de procédé à long terme.

Les résultats des essais mécaniques montrent que ce résidu diminue les caractéristiques mécaniques comme le module rigidité à cause de la présence élevée des éléments volatils et de paraffine qui ont diminué l'adhésivité liant-granulat. Néanmoins, nous avons obtenu des valeurs acceptables pour le module ($> 9000\text{MPa}$) et une augmentation de la compactibilité, ce qui permet l'utiliser de ce dernier dans les routes à faible trafic.

D'après les résultats obtenus au terme de cette étude, nous affirmons que les résidus pétroliers présentent des risques sur l'environnement à cause de leurs compositions qui dépassent les limites maximales conventionnelles de l'état algérien (métaux lourds et composantes volatils).

La valorisation de ce résidu dans le domaine routier est possible malgré la diminution de quelques caractéristiques mais reste acceptable. Une étude toxicologique est obligatoire avant n'importe quelle utilisation sur le terrain pour protéger l'environnement.

Ce travail n'est pas concluant, c'est une initialisation d'un processus très long pour permettre de bien exploiter la valeur économique de ces déchets et de préserver l'environnement contre la pollution. Pour cela on propose comme perspective :

- De traiter de résidu pétrolier pour éliminer l'eau et les sédiments ;
- D'utiliser ce résidu avec les enrobés froids.
- De traiter par des processus chimiques pour exploiter la partie organique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Poulence.R, « Manuel à l'usage des industriels », ouvrage collectif rédigé sous la direction de Serge Lambert, AFNOR, juin 1995.
- [2] Rapport annuel de Sonatrach 2012.
- [3] Daou.H, Stage pratique ENP, «station de pompage SBM Béni Mansour», Bejaïa.
- [4] Sadoudi.L, Thèse de Magister, «Traitement d'un déchet pétrolier et étude de la valorisation du produit obtenu dans le domaine de génie civil », page 14-20, ENSP Harrach.
- [5] Bousba.S, «Cours généralité sur le pétrole brut », industrie pétrolière, université de skikda,2013.
- [6] Speight.G, «Hand book of The Chemistry and Technology of Petroleum», Canada, fifth edition 2002.
- [7] Di Benedetto.M, «Les métaux lourds; Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation », École des Mines de Saint-Etienne , 1997.
- [8] Heath.Greg M, Heath.Robert.A, And Zdenek.D, «Paraffinic sludge reduction in crude oil storage tanks through the use of shearing and resuspension », Acta Montanistica Slovaca, číslo 3,184-188 , Ročník 9 (2004).
- [9] US EPA, « Crude Oil Category;Category Assessment Document », American Petroleum Institute , January 2011, volume 108 pages (p 18-19, p 21-25, p 25-39).
- [10] Goual.L, « Petroleum Asphaltenes, Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization », University of Wyoming USA, 2012.
- [11] «Fiches pédagogiques réalisées par ApplicaSciences », Cellule de Diffusion des Sciences de la FPMS, dans le cadre d'un cycle d'activités de sensibilisation au Pic du pétrole et du gaz, 2007.
- [12] Al-Futaisi.A, Jamrah.A, Yahi.B, Taha.R, «Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman », PDO, Oman, 2006.
- [13] Calgary Research Lab, « Paratene™ Sludge Fluidization and Recovery », Canada, 2005.
- [14] Decret-executif-n 24du16-04-2006, page 4 -6, journal officiel algérien, 2006.
- [15] API, «Overview of exploration and production waste volumes and waste management practices in the united states », May 2000, volume 112 pages, p18, p45.
- [16] Navarro.A et al. «Gestion des Déchets», Lamy environnement, LAMY, 1995.
- [17] Caudia Zagreau Nagy, «Oil exploration and production wastes initiatives », EPA, USA, volume 55 pages (p13, p23, p31-33, p45-47, p51).
- [18] Associated waste report, « Crude oil tank bottom and oily debris», US EPA volume 55 pages, Polimery 2010.
- [19] Nakamoto.K, « Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry », John Wiley & Sons, January 2009 , p9.
- [20] Taha.R, Hassan.H et .al, «Use of Tank Bottom Sludge to Construct and Upgrade Unpaved Roads », College of Engineering, Sultan Qaboos University, Sultanate of Oman,2007.
- [21] Hadj Abbas.A , Thèse de magister , « Les bourbier des forages pétroliers et des unités de production: Impact sur l'environnement et technique de traitement »,Ouergla, 2001,volume 114pages.
- [22] Ezra K. T. Kam , « Assessment Of Sludges And Tank Bottoms Treatment Processes » , Petroleum Research and Studies Center, Kuwait Institute for Scientific Research,2000.

- [23] Ould-Henia.M, Thèse de Doctorat, « Modélisation et prédiction du comportement rhéologique des mélanges bitume caoutchouc », Lausanne (Génie Civil) , 2005.
- [24] Magramane.DJ , Thèse de Magister, «Amélioration des performances des enrobés Bitumineux par la modification à base de polymères : poudrette de caoutchouc » , ENSTP, 2009 .
- [25] Lesueur.D, «La Rhéologie des Bitumes : Principes et Modification », Eurovia Management , Madrid, Septembre 2002.
- [26] READ.J and WHITE OAK.D, «Hand book of shell bitumen, fifth edition », 2003.
- [27] Xiaohu.L , Bjorn.K, Per.R, «A new test method for determination of wax content in crude oils, residues and bitumens », Sweden,2007, p9.
- [28] Ait Mokhtar.K, Thèse de Magister ,«Influence de l'affinité liant hydrocarboné granulat sur les caractéristiques mécaniques des mélanges hydrocarbonés » ,USTHB (Génie Civil) , 1994.
- [29] «Enduits superficiels d'usure (ESU); Enrobés coulés à froid (ECF); Actualisation des connaissances sur les revêtements superficiels », Sétra, Avril 2005.
- [30] Wauquier.J-P, Leprince.P, Trambouze.P, Favennec.J-P, « Le raffinage du pétrole », Éditions Technip, 1994.
- [31] Antoine.J-P, Marcilloux .J, « Liants anhydres de répannage ou d'enrobage la route se met au vert », John Libbey Eurotext, 1994.
- [32] «Aide au choix des techniques d'entretien des couches de surfaces des chaussées », Guide technique, Sétra, Juillet 2003.
- [33] Georges .J, «Les Enrobes Bitumineux», Tome1, Québec, Edition1982.
- [34] Delorme.J-L, «Manuel LCPC d'aide à la formulation des enrobés», Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, 2007.
- [36] Le Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales ,Québec 2010.
- [35] V.Older, « hydratation setting and lardening of portland cement », Chemistry of Cement and Concrete, , Fifth edition, 1998.
- [36] Mouni.L, « Cours de spectroscopie infrarouge, laboratoire de recherche », LGVRNAQ, Université de Bouira, 2008.
- [37] Older.V, « Hydratation setting and lardening of portland cement », Chemistry of Cement and Concrete, Fifth edition, 1998.
- [38] HadeF.L, « Optimisation des paramètres de détection et de quantification par chromatographie liquide haute performance (HPLC) d'un résidu d'antibiotique dans la viande », Université Mentouri, constantine,2009.
- [39] Méthode 1654, révision A, « PAH content of oil by HPLC /UV », Environmental Protection Agency's EPA's, USA.
- [40] Laxalde.J, Thèse doctorat, «Analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie vibrationnelle, université de lile, France, 2012.
- [41] Véronique .J, « La Chromatographie en Phase Gazeuse», Chimie de Grenob, 2010, page 3-33.
- [42] Zeng.H, Zou.F, Eric Lehne.E, Julian.Y, Dan Zhang.Z, « Gas Chromatograph Applications in Petroleum Hydrocarbon Fluids », Schlumberger DBR Technology Center, Canada, 2012 .
- [43] Method 1663, « Differentiation of Diesel and Crude Oil by GC/FID », EPA,USA.
- [44] Nagel.M, « Gas ChromatographyApplication », Guide Technical Handbook, allemande, 2003, Page (2-36), (199-200).
- [45] Bhajendra N. B, Vicente L. C and Membrado.L, « Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products », Westhollow Technology Center, SPAIN, 2000.