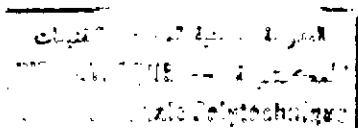


MINISTRE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE



These

Presentée à l'E.N.P.A pour l'obtention du grade de :
MAGISTER en Genie Chimique
par : LABBACI Abdallah

**Contribution à l'Etude et à la Régénération
des Huiles Minérales Isolantes**

Soutenu publiquement le : 30 decembre 1991

Devant le jury compose de :

President : Mr R. BELABBES Professeur à l'E.N.P.
Rapporteur : Mr S. E. CHITOUR Professeur à l'E.N.P.
Examineur : Mme F. MOHELLEBI C. Cours à l'E.N.P.
Examineur : Mr A. BOUBAKEUR C. Cours à l'E.N.P.
Invite : Mr M. LEBID

MINISTRE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

These

Presentée à l'E.N.P.A pour l'obtention du grade de :
MAGISTER en Genie Chimique
par : LABBACI Abdallah

Contribution à l'Etude et à la Régénération
des Huiles Minérales Isolantes

Soutenue publiquement le : 30 decembre 1991
Devant le jury compose de :

President : Mr R. BELABBES Professeur à l'E.N.P.
Rapporteur : Mr S. E. CHITOUR Professeur à l'E.N.P.
Examineur : M^{me} F. MOHELLEBI C. Cours à l'E.N.P.
Examineur : Mr A. BOUBAKEUR C. Cours à l'E.N.P.
Invite : Mr M. LEBID

MINISTERE AUX UNIVERSITES

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT:GENIE CHIMIQUE

PROMOTEURS:Pr. S.E.CHITOUR & Mme F.MOHELLEBI

ETUDIANT EN MAGISTER:A.LABBACI

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع : اسهام في دراسة زيوت المحولات الكهربائية المستعملة
قصد اعادة تكريرها.

الملخص:

يهدف هذا العمل الى دراسة احدى طرق اعادة تكرير زيوت
المحولات الكهربائية المستعملة والمسماة (حمض - تربة) لهذا الغرض عرضنا
الزيت المستعمل لعدة فحوص و من بينها، التأثير بالحوامض، تمرير على البنتونيت
(تربة)، الرش ثم الجف، وذلك لتعيين العوامل الفضليات الضامنة لأحسن شروط نزع
التلون من الزيت المفخومة اعتمادا على نتائج الكثافة الضوئية.
أخيرا عدة تحاليل أجريت بعد كل فحص للزيت لهدف متابعة
تغير الخصائص الفيزيائية والكيميائية وخاصة كهربائية.

SUJET: Contribution à l'étude et à la régénération des huiles
minérales isolantes

RESUME: Le but de ce travail consiste en l'étude d'un des procédés de
régénération des huiles minérales isolantes usagées, qui communément
appelé procédé acide-terre. Pour ce faire, nous avons fait subir à
l'huile usagée les différents traitements à savoir; l'attaque
acide, l'adsorption, filtration et le sechage, afin de déterminer les
paramètres optimas régissant les meilleures conditions de
décoloration de l'huile ainsi traité, en se basant sur les résultats de
la densité optique (transmission). Enfin divers analyses ont été
effectuées après chaque étape de traitement de l'huile, dans le but de
suivre l'évolution de ses propriétés physico-chimiques et
particulièrement électriques.

SUBJECT : Contribution to the study and regeneration of
insulated mineral oil.

ABSTRACT: The aim of this work consists of the study of one of
the processes of the regeneration of insulated mineral oil. This
oil when used in this way is commonly called "earth-acid process".
This oil has undergone different treatments like the attack of
acid, adsorption, percolation and the drying up, so as to
determine the optimum parameters that govern the best
conditions of the discoloration of the treated oil, this was
based on the results of the optic density (transmission).
Finally, various analyses were carried out after each stage of
the oil treatment to follow the evolution of physico-chemical
and particularly electric oil properties.

REMERCIEMENTS

Je remercie très chaleureusement Monsieur S.E.CHITOUR, Professeur à l'E.N.P d'avoir bien voulu me proposer le sujet de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et ma reconnaissance pour les précieux conseils qu'il m'a sans cesse prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur R.BELABBES d'avoir accepté la présidence du jury.

Je remercie Madame F.MOHELLEBI, chargée de cours à E.N.P d'avoir accepté de siéger à ce jury étant que rapporteur a fin de juger ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur A.BOUBAKEUR, chargée de cours à l'E.N.P; d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur A.CIESLAK maître assistant à l'E.N.P, d'avoir m'aider au cours de notre travail.

Je tiens à remercier Monsieur M.LEBID Ingénieur chef subdivision de laboratoire de chimie des huiles de SONELGAZ au HAMMA (ALGER), de même je tiens à remercier Monsieur M.BENCHERIF Technicien du laboratoire sur son aide pendant la période de notre travail.

II. Régénération de l'huile isolante usagée	53
II.1 Traitement acide	53
II.1.1 Température de contact acide-huile	54
II.1.2 Temps de contact acide-huile	54
II.1.3 Optimisation de la quantité d'acide sulfurique...	54
II.1.4 Analyse de l'huile après attaque acide	55
II.1.5 Conclusion.	63
II.2 Traitement à la terre	64
II.2.1 Activation chimique	64
II.2.2 Activation thermique	66
II.2.3 Détermination des paramètres optimas d'adsorption	67
II.2.3.1 Méthode d'évaluation de la couleur.	67
II.2.3.2 Détermination de la meilleur terre décolorante et la quantité minimale.	68
II.2.3.3 Conclusion	75
II.2.3.4 Détermination du température de contact terre-huile	76
II.2.3.5 Détermination du temps de contact terre-huile	76
II.2.3.6 Conclusion	81
Conclusion générale	82
Annexe.	84
Bibliographie	95

المدسة الوطنفة المفعدة الففنفاف
BIBLIOTHEQUE — المففففة
Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'élimination des huiles usées pose un problème d'ordre pratique d'une grande importance. En effet, leur quantité représente environ la moitié de la quantité des huiles neuves[1].

Au plan mondial, l'estimation du marché des huiles minérales isolantes était en 1985, de 500000 tonnes, dont plus de 200000 tonnes pour les Etats Unis et sans doute près de 100000 tonnes pour les pays de l'Est.

La grande consommation de ces produits, et les diverses contraintes qu'ils présentent ont obligé certains pays à régénérer ces huiles après détérioration ou vieillissement. Parmi ces contraintes, on note l'absence de biodégradabilité et les risques de formation de produits toxiques (dans le cas des askarels). C'est dans ce sens et eu égard au développement industriel du pays, la nécessité de la révalorisation ainsi que la conservation de tous ressources naturelles est particulièrement indiquée, ce fait conduit à la réutilisation des huiles minérales isolantes usagées, après régénération paraît une voie fécondé à plus d'un titre. Cependant, la régénération des huiles usagées en vue de leur réutilisation dans le transformateur, condensateur ou dans les moteurs est un sujet controversé depuis de nombreuses années mais, depuis la crise de l'énergie, cette solution est plus en plus adoptée[2].

En effet, la régénération est considérée dans de nombreux pays comme une forme d'économie d'énergie. C'est aussi une forme de lutter contre la pollution de l'environnement. On se doit donc de la considérer comme une activité qui a une justification économique et sociale.

PARTIE THEORIQUE

I. LES HUILES ISOLANTES

I.1 DEFINITION :

Les huiles isolantes, dites en général diélectriques, sont des substances qui ont une faible conductivité électrique (voir tableau I.1) autrement dit, elle possèdent très peu de porteurs de charge électriques libres (électrons libres, ions positifs ou négatifs) pouvant se déplacer dans un champs électrique [3].

Parmi ces huiles, on distingue les huiles minérales isolantes obtenues par distillation du pétrole. Celles-ci sont très utilisées dans la technique des hautes tensions. Cette importance relève du fait que dans les huiles isolantes, étant que liquides, les distances intermoléculaires sont faibles, et présentent alors des tensions de claquages plus élevées que les gaz, aussi elles assurent un bon isolement.

I.2 LES DIFFERENTES CATEGORIES D'HUILES ET LIQUIDES ISOLANTS :

I.2.1 LES HUILES MINERALES :

Les huiles minérales sont actuellement définies comme étant des dérivées du pétrole. Ces lubrifiants représentent en moyenne 5 à 6% de tous les produits issus du pétrole brut [5].

Ce sont des huiles dont les performances en service, depuis une certaine d'année n'ont cessé de s'améliorer et sont encore susceptibles de progrès. Leur première phase de développement a porté sur l'amélioration de leur stabilité à l'oxydation [4].

Catégorie	Type	Application	Caractéristiques
huiles minérales	-naphténiques -paraffinées	-matériels à haute tension -transformateurs	-bas points d'écoulement -stabilité à l'oxydation
Hydrocarbures de synthèse	-polybutènes -alkylbenzènes -hydrocarbures alcoylés à noyaux aromatique (D.I.P.N) -alkylbiphényle (M.I.P.B) -alkyldiaryles alcane (BT, DPT)	-cables -traversées -condensateurs -condensateurs -condensateurs	-faible perte diélectrique. -absorption gazeuse sous décharges partielles -bonne rigidité diélectrique choc de foudre -biodégradabilité -absorption gazeuse sous décharges partielles
hydrocarbures halogénés	-askaréls -polychlorodiphénylméthanes (TCBT+TCB) -polychloroalcanes	-transformateurs de distribution, condensateurs -transformateurs -transformateurs	-inflammabilité -inflammabilité -biodégradabilité
éster organique	-huiles végétales -ésters simple -phtalates (DEHP) -ésters complexes	-condensateurs pour générateur de choc -condensateurs au papier -remplacement de P.C.B -transformateurs de distribution	-faibles pertes diélectriques -permittivité relative à 20°C supérieur à 5 -utilisé pour augmenter le point de feu -point de feu supérieur à 300°C
huiles silicones	-polydiméthylsiloxanes PDMS -polydiméthylphénylsiloxanes	-transformateurs de distribution -transformateurs de distribution	-bon(I.V), point de feu supérieur à 300°C -absorption gazeuses sous décharges
liquides divers	éthers-oxydes (alkyldiphényl-éther ditoly-éther) mélanges de liquides gaz liquéfiés (argon)	condensateurs condensateurs matériels cryogéniques et supraconducteurs	permittivité relative à 20°C, supérieurs à 3 adaptabilité adaptabilité réduction ou suppression de pertes Joule

Tableau I.1 Huiles et liquides isolants [4].

1.2.2 LES HYDROCARBURES DE SYNTHÈSE :

Les hydrocarbures de synthèse élaborés principalement par l'industrie pétrochimique appartenant à deux groupes de liquide: les polybutènes et les hydrocarbures aromatiques. Leur comportement diélectrique est meilleur que celui des huiles minérales dans la synthèse de liquides à haute viscosité pour câbles (polybutènes) et à fort pouvoir d'absorption gazeux sous ionisation (alkylbenzène) [4].

1.2.3 LES HYDROCARBURES HALOGENES :

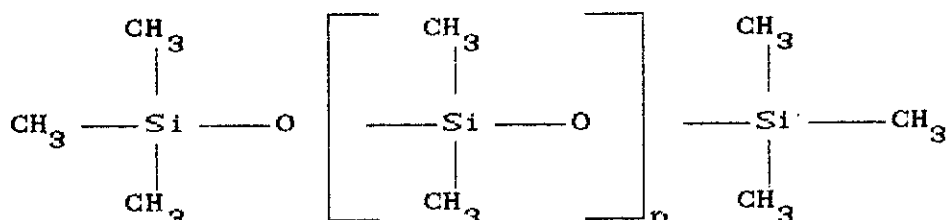
Les premiers hydrocarbures halogénés connus, désignés sous le terme générique d'askarèl, sont des polychloro-biphényles (PCB). Ils sont obtenus à partir du biphenyle et peuvent être utilisés en mélange avec des chlorobenzènes. Ils n'ont pas de point de feu et sont ininflammables. Ces liquides sont connus commercialement sous les noms de pyralènes en France, et plus universellement d'aroclor. Ce sont des liquides dipolaires donc dissociants. Ils présentent une stabilité chimique éprouvée par des décennies d'utilisation. Ils sont non biodégradables et peuvent donner des produits toxiques à haute température [4].

1.2.4 LES ESTERS ORGANIQUES :

Les esters pour l'électrotechnique, nés dans les années cinquante, sont les premiers produits hydrocarbonés à groupement fonctionnels.

On distingue différents types d'esters, selon que l'on part d'acides minéraux ou d'acides organiques. A partir des acides minéraux, on obtient les esters aryl-phosphoriques qui possèdent un bon comportement au feu (point de feu: 350°C), mais

La formule générale est la suivante [6] :



la valence de l'indice "n" caractérisant son degré de polycondensation est environ de 30.

1.2.6 LIQUIDES DIVERS :

Ces liquides peuvent correspondre à des conceptions nouvelles: transformateurs à points chauds limités par enthalpie de vaporisation, bobines cryogéniques ou condensateurs de puissance à champ électrique élevé.

1.3 LES HUILES MINÉRALES ISOLANTES :

1.3.1 ORIGINE :

Les huiles minérales isolantes sont obtenues par distillation sélectionnée (distillats) sous vide du pétrole brut. Ces huiles ont pendant longtemps été fabriquées à partir de bruts naphéniques. Cependant, devant leur origine très limitée, on utilise maintenant et concurremment des bruts paraffiniques [4].

1.3.2 LES HUILES DE BASE :

Selon leur viscosité, les fractions lubrifiantes sont appelées "distillat léger", "distillat moyen", "distillat lourd". Chacune de ces fractions sont caractérisées par leurs propriétés usuelles telles que : densité, viscosité, point d'éclair etc...

Ces fractions sont ensuite transformées en huile de base par des traitements successifs destinés à retirer les constituants indésirables (soufre, suie).

I.3.3 LES DIFFERENTES TENDANCES DES HUILES :

Les huiles de base répondent à de grandes tendances chimiques de caractères spécifiques particuliers qui sont :

a- La tendance paraffinique :

Elle est représentée par l'ensemble des hydrocarbures saturés à chaîne droite ramifiée ou non, mais non cyclique. Les paraffines ramifiées qui sont plus intéressantes, se rencontrent en quantité appréciable dans les fractions de bruts paraffiniques. Alors que les paraffines à chaîne droite de poids moléculaire élevé sont retirées par déparaffinage [7].

Les caractères de cette famille d'huile riche en hydrocarbures paraffiniques sont :

- faible densité pour une viscosité donnée,
- variation relativement faible de la viscosité en fonction de température ,
- faible volatilité pour une viscosité donnée,
- faible pouvoir solvant.

b- La tendance naphtéénique :

Les types de naphtéènes ayant seulement quelques cycles par molécule et une prépondérance d'atomes de carbone sous forme de longues chaînes paraffiniques possèdent probablement les propriétés qui sont les plus désirées dans les huiles de graissage. Les caractéristiques physiques et chimiques de ces hydrocarbures se traduisent en particulier par :

- une densité relativement élevée pour une viscosité donnée,
- des variations assez rapides de viscosité en fonction de température,

- une plus grande volatilité que les fraction paraffiniques correspondantes de meme viscosité,
- un pouvoir solvant relativement élevé [7].

c- *La tendance aromatique :*

Ces fractions présentent des caractères encore plus prononcés que les hydrocarbures naphthéniques. Mais si leur densité est très élevée et leur indice de viscosité très faible, leur importance dans la composition des huiles fines est limitée [7].

Ils sont facilement oxydables, ceci provoque la formation de produits résineux ou asphaltiques, accompagnés de dérivés corrosifs [17].

I.3.4 *ROLE DES ADDITIFS :*

Les huiles de base ne sont pas utilisées telles quelles. En pratique, on fait appel à certains additifs. Ces derniers sont des produits chimiques dont une petite quantité est incorporée dans l'huile de base pour améliorer ses propriétés telles que l'indice de viscosité, pouvoir antioxydant, etc... [18, 19].

I.3.5 *LES DIFFERENTS ADDITIFS :*

Il existe de nombreux additifs qui sont d'une importance capitale dans les huiles minérales isolantes on distingue :

a- *Les antioxydants :*

Ce sont des additifs incorporés à un isolant liquide pour réduire ou retarder sa dégradation par oxydation. Pour cela, on distingue deux catégories d'huile minérales isolantes:

- huile non inhibée : c'est une huile isolante qui ne contient pas d'antioxydants, mais qui peut contenir d'autres additifs.

- huile inhibée : c'est une huile isolante qui contient un antioxydant de 0,15 à 0,40 % en masse, de 2,6 diterbutyl-paracrésol (DBPC) ou de 2,6 diterbutyl-phenol (DBP) , pour augmenter la stabilité de l'huile à l'oxydation [18,19].

b- *Les améliorants du point d'écoulement :*

Ce sont des produits d'addition qui permettent d'abaisser le point d'écoulement.

c-*Les améliorants d'indice de viscosité :*

Ce sont des polymères du type polyisobutène et surtout polyméthacrylates dont la masse moyenne peut varier de 200000 à 800000. Les produits de plus haut poids moléculaires sont les plus efficaces pour améliorer l'indice de viscosité ,mais ce sont aussi les plus sensibles à la dégradation.

1.4 CARACTERISTIQUES D'UNE HUILE ISOLANTE :

Les caractéristiques les plus importantes d'une huile isolante sont :

- la rigidité électrique,
- le facteur de dissipation diélectrique $\tan \delta$,
- la constante diélectrique ou permittivité relative,
- l'acidité,
- le coefficient de dilatation thermique,
- la chaleur spécifique,
- le coefficient de conductivité thermique .

1.4.1 LA RIGIDITE ELECTRIQUE :

La rigidité électrique d'une huile est la valeur maximale du champs électrique que l'on peut lui appliquer sans décharge. Dans l'industrie, elle est maximisée conventionnellement par la tension efficace nécessaire pour provoquer, dans des conditions normalisées, le claquage d'un volume de liquide compris entre deux électrodes, dont les formes, distance et

nature sont spécifiées, d'où son nom de tension de claquage [4].

La rigidité électrique n'est pas un critère de la qualité de fabrication des huiles isolantes, mais un essai conventionnel destiné à déceler leur état plus ou moins grand de pollution physique, par l'eau et d'autres matières en suspension, et à conclure ou non à l'opportunité de faire un traitement de séchage et filtration avant introduction dans les appareils aux quels elles sont destinées [8].

1.4.2 LE FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE $tg\delta$:

Le facteur de dissipation diélectrique ($tg\delta$) d'un matériau isolant est la tangente de l'angle de perte. L'angle de perte est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée et le courant qui en résulte lorsque le diélectrique du condensateur se compose exclusivement du matériau isolant [9].

Cette caractéristique est très sensible à la présence de produits de vieillissement de l'huile.

Il existe une relation entre ce facteur et l'acidité de l'huile. Une acidité élevée est accompagnée par une valeur élevée de la $tg\delta$, mais l'inverse n'est pas vérifié. Une valeur défavorable de la $tg\delta$ peut être due à la dissolution dans l'huile des produits qui n'ont pas pour origine l'altération de l'huile [4,9].

1.4.3 LA CONSTANTE DIELECTRIQUE: ϵ_r

Elle est définie comme étant le rapport de la capacité (C) d'un condensateur ayant pour diélectrique de liquide isolant à la capacité (C_v) du même condensateur ayant le vide pour diélectrique.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_v}$$

Elle est influencée par la température ainsi que la fréquence appliquée à cette liquide isolant donc elle donne une idée sur la charge électrique qu'elle contient. Elle est comprise entre 2,0 et de 2,2 pour les huiles minérales isolantes.

1.4.4 L'ACIDITE TOTALE:

L'acidité représente les dérivés acides formés au cours du vieillissement de l'huile. Sa détermination procure le moyen le plus direct pour apprécier et suivre l'altération de l'huile. Elle est exprimée par la mesure de l'indice d'acidité qui est le nombre de mg de KOH décimolaire nécessaire pour neutraliser un gramme d'huile.

L'acidité d'une huile neuve est très faible en service. Elle est de l'ordre de 0,02 à 0,03 mg de KOH / g d'huile en service. Aux premiers stades d'oxydation, elle augmente pour atteindre après un certain temps de service une valeur ou elle reste constante. Cette stabilité s'explique par le fait qu'à ce stade, l'acidité de l'huile est absorbée par les dépôts qui précipitent [9].

1.5 ROLE D'UNE HUILE ISOLANTE DANS UN TRANSFORMATEUR :

dans un transformateur électrique, l'huile se doit d'assurer plusieurs fonctions qui sont:

- un isolement entre spires,
- un isolement entre couches ou bobines,
- un isolement entre les enroulements basse tension et la masse,
- un isolement entre les enroulement basse tension et entre les enroulements de haute tension,
- un isolement entre les enroulements haute tension et la masse,
- l'accroissement de rigidité électrique et la diminution des pertes diélectriques,
- le refroidissement du transformateur par circulation autour des noyaux et des bobines en vue d'une évacuation des pertes d'énergies [10].

- une isolation au sens strict, c'est à dire un ralentissement de l'oxydation direct de l'isolation solide,
- une résistance à l'incendie, c'est un pouvoir d'extinction d'arcs électrique, dans les chambres de coupures des commutations en charge et des disjoncteurs,
- un pouvoir lubrifiant, pour les matériels renferment des pièces en mouvement (sélecteurs de prises, pompes immergées) [41].

1.6 DETERIORATION DES HUILES EN SERVICE :

En service, les huiles isolantes subissent des modifications normales dues aux conditions d'utilisation. Par exemple, dans beaucoup d'applications, l'huile est en contact avec l'air. Elle est par conséquent, le siège de réactions d'oxydation activées par la température et la présence de catalyseur (cuivre et fer solide, composés métalliques dissous).

Il en résulte un changement de couleur et la formation de produits acides. Le facteur de dissipation diélectrique peut augmenter et, à un stade d'oxydation avancé, des dépôts peuvent apparaître. Toutes ces modifications peuvent affecter les isolants solides et liquides, nuire au bon fonctionnement du matériel électrique, en réduire la durée d'utilisation et, dans certains cas, augmenter les pertes à vide [11].

1.7 LES CONTAMINANTS D'UNE HUILE ISOLANTE :

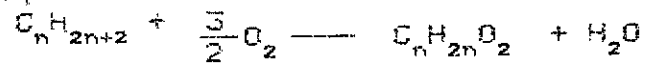
Les contaminants d'une huile isolante usagée peuvent se diviser en trois catégories.

1.7.1 LES PRODUITS VOLATILS:

Les contaminants volatils les plus connus dans l'huile isolante en service sont :

a- L'eau:

Cette eau peut provenir de l'atmosphère ou être produite au cours de la dégradation des matériaux isolants (papier isolant) et des réactions d'oxydation [11]. En effet, au contact d'une atmosphère humide, l'huile se charge d'humidité dans une proportion égale par rapport à la saturation, de sorte que la teneur massique en eau peut atteindre 10^{-6} dans les liquides saturés non aromatiques et quelque 10^{-4} dans les liquides aromatiques [12]. La réaction d'oxydation est :



La présence d'eau quelque soit son origine est néfaste à plusieurs égards :

- elle favorise des réactions d'oxydations, donc elle peut jouer un rôle catalyseur,

- elle influe défavorablement sur les caractéristiques de l'huile telles que : la rigidité électrique, le facteur de dissipation diélectrique et la résistivité [11].

b- Les gaz dissous :

Dans les conditions de service normal, il se forme de petites quantités de CO et de CO₂ et de très petites quantités d'hydrogène et d'hydrocarbures. Les huiles minérales renferment un certain nombre de gaz, parmi lesquels l'oxygène qui provoque une oxydation de l'huile d'autant plus rapide que la température est élevée.

Cette oxydation entraîne la formation de produits acides et, dans une phase ultérieure, de dépôts solides, en partie solubles dans l'huile, mais qui augmentent sa viscosité et peuvent se déposer sur les isolations avec lesquelles l'huile est en contact [4]. Les produits d'oxydation direct sont

toujours des peroxydes, produits éminemment instables amorçant de véritables réactions en chaîne souvent nommées :

" oxydations autocatalytiques " [17] .

Les gaz contenus dans l'huile (par exemple CO , CO_2 , H_2 , O_2 , C_2H_4) sont susceptibles de se libérer sous l'effet d'un champ électrique intense, provoquant alors l'apparition de décharges partielles et la formation de nouveaux produits de dégradation [4] .

1.7.2 LES PRODUITS INSOLUBLES DANS L'HUILE :

Ils peuvent provenir de l'oxydation de l'huile , de la dégradation du papier isolant (carbone), des usures mécaniques (métal, oxydes métalliques) et de l'air ambiant (poussière) [11] .

En service, ils sont entraînés par l'huile en circulation et finissent par se déposer sur les parois des canaux de circulation et sur les conducteurs . Vu leur conductibilité thermique très faible, ils ralentissent les échanges thermiques, entre l'huile et les différents organes à refroidir , en provoquant en ces points des échauffements exagérés [11] .

1.7.3 LES PRODUITS SOLUBLES DANS L'HUILE :

Ils comprennent toute la famille des corps formés par oxydation, les produits réactifs aux acides et non acides, les résines et les asphaltes .

1.8 INFLUENCE DES PRODUITS DE POLLUTION DANS L'HUILE :

La présence des différentes impuretés (les dépôts , l'eau , particules solides et poussières) dans l'huile isolante ont une action néfaste sur le rôle que doit jouer l'huile dans un transformateur .

1.8.1 LES PARTICULES SOLIDES ET POUSSIÈRES :

Ces impuretés dans l'huile sont indésirables car elles jouent un rôle catalytique dans les réactions d'oxydation. Les poussières et les fibres, vu leur légèreté (faible densité), ne se décantent pas, et sous l'effet du champ électrostatique, elles se polarisent et forment des chaînes conductrices. Ces polluants diminuent la rigidité électrique et la résistivité de l'huile [11]. Les produits polaires influent particulièrement sur les pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) et en moindre mesure sur la résistivité [11].

1.9 EXEMPLES DE VIEILLISSEMENT DE QUELQUES TYPES D'HUILE :

a- polychlorobiphenyle (P.C.B) :

Les polychlorobiphényle ou P.C.B sont fabriqués industriellement depuis 1930. Leurs propriétés remarquables, en particulier leur stabilité chimique et leur ininflammabilité, ont entraîné leur utilisation dans de nombreuses industries.

Formule de P.C.B est : $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ $1 \leq x \leq 10$

Le rôle d'isolation électrique des parties activés et de dissipation de la chaleur était généralement assuré par l'huile minérale, la réduction du "risque au feu" a justifié l'emploi des Askarels [29].

Les P.C.B peuvent se dégrader sous l'action du rayonnement solaire, on peut s'attendre à ce que ces composés s'éliminent lentement lorsqu'ils sont présents dans l'atmosphère. Cependant, plusieurs études ont montré que certains P.C.B sont biodégradable; la vitesse de biodégradabilité décroît lorsque le nombre d'atomes de chlore fixés sur la molécule de biphenyle augmente, on estime que les molécules de P.C.B comportant 1 à 4 atomes de chlore se dégradent assez rapidement; leur demi-vie a pu être estimée de 9 à 10 ans [30].

Les propriétés d'un Askarel sont susceptible de varier au cours de la vie d'un transformateur (voir tableau I.2).

propriétés	variation	
	sens	signification physique
indice de couleur	↗	dissolution partielle d'un matériau solide: joints, vernis, colle, etc....
aspect (turbidité)	↗	eau en sursaturation, phénomène d'incompatibilité, amorçages
teneur en eau	↗	reprise d'humidité, partie active humidité vieillissement des isolants solides.
masse volumique indice de réfraction viscosité point de feu point d'écoulement contaminants par les hydrocarbures	↗	mélange accidentel avec un autre produit, au cours d'un complément ou d'un traitement .
indice de neutralisation	↘	les askarels ne s'oxydent pas en acide organique les changements importants ne peuvent provenir que de libération de HCl (décomposition locale).
fixation de HCl	↘	sa diminution traduit une destruction locale de l'askarel avec libération de HCl capté par le fixateur.
chlore ionisable	↘	décomposition locale.
tension de claquage	↘	humidité ou particules.
facteur de dissipation diélectrique	↘	pertes par conduction ou orientation dipolaire : passage en solution d'espèces ioniques ou polaires. incompatibilité, décomposition locale.

Tableau 1.2 propriétés d'un askarel susceptible de varier au cours de la vie d'un transformateur [31].

b- Le néocaprato de benzyle (B.N.C) :

La valeur de l'humidité à une température donnée reflète celle des enroulements : le facteur de dissipation

diélectrique, quand à lui, renseigne sur la possibilité de pollution ionique ou polaire résultant par exemple d'une incompatibilité entre les isolants liquides et solides, etc ...[25].

Bien que le néocaprato de benzyle soit soigneusement purifié lors de sa fabrication. Un traitement diélectrique par les terres absorbantes est nécessaire pour obtenir les très faibles valeurs de l'angle de pertes requises pour son emploi comme imprégnant de condensateur [28].

- *Stabilité à la lumière :*

Ce comportement du B.N.C à la lumière s'apparente aux réactions de photolyse de certains esters, dont les esters benzyliques qui ont fait l'objet d'études récentes (voir tableau I.3 ci-dessous).

	valeur initial	90 jours à la lumière	90 jours à l'obscurité
indice d'acidité	0,01	1,39	0,02
benzaldehyde(ppm)	6	728	6

Tableau I.3 Résultats d'un test de stabilité à la lumière

- *Stabilité à l'oxydation :*

Les essais de vieillissement sous atmosphère inerte ont montré l'excellente stabilité du B.N.C jusqu'à 200°C. Mais en présence d'air, l'analyse montre une évolution marquée par la formation d'acidité ainsi que de benzaldehyde.

analyse	valeur initial	une heure de chauffage à la température(°C)			
		125	130	140	150
indice d'acidité (mg KOH/g d'huile)	0,01	0,03	0,31	1,22	1,91
benzaldehyde (ppm)	6	30	700	1300	1900

Tableau 14 Résultats d'un test de stabilité

... d'oxydation ...
 ... Différence ...
 ... Stabilité thermique ...

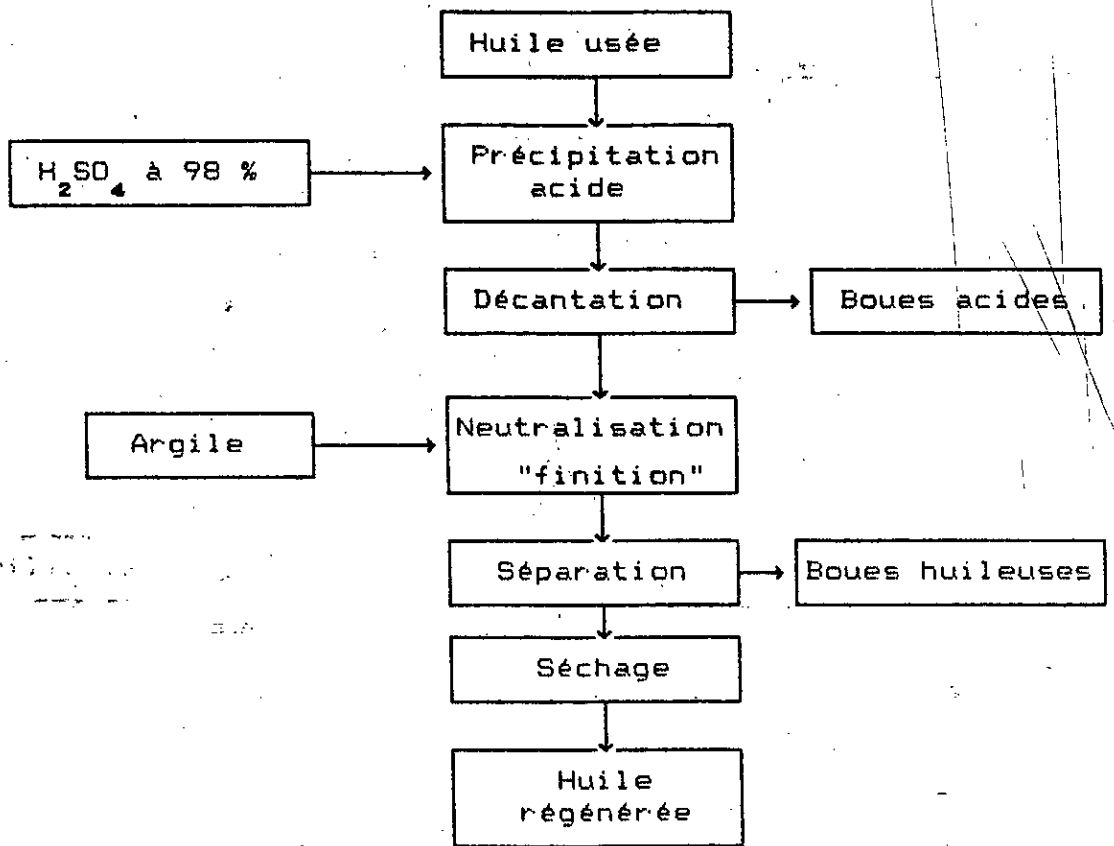
Les résultats de cette étude sous une atmosphère inerte à une durée de 100 jours, sont données par le tableau 15.

température d'essai (°C)	150	175	200
indice d'acidité (mg KOH/g huile)	0,10	0,18	0,37

Tableau 15 Résultats d'un test de stabilité thermique

L'élévation de température entraîne une élévation d'indice d'acidité qui est néfaste pour une huile isolante.
 En effet, dans des conditions sévères de vieillissement (atmosphère d'oxydation ou d'eau) la forte baisse de rigidité diélectrique laisse suggérer que le matériau a été dégradé dans toute son épaisseur.

Le mécanisme à l'origine du vieillissement se produit dans le liquide interstitiel.



Schema II.1 Procédé de régénération :Acide-terre

II.2.2 PROCEDE MATTHYS GARAP [11] :

Ce procédé est une variante du procédé acide, il combine la distillation à la précipitation acide, en vue d'une part de permettre le traitement continu des huiles et d'autre part, de diminuer considérablement le volume de boues .

Les traitements acides étant pratiqués sur les fractions distillées, ceci favorise non seulement l'ajustement des volumes de l'acide sulfurique mais aussi leur diminution du fait qu'une grande partie des contaminants se trouve dans le résidu de distillation .

Les étapes du procédé sont les suivantes :

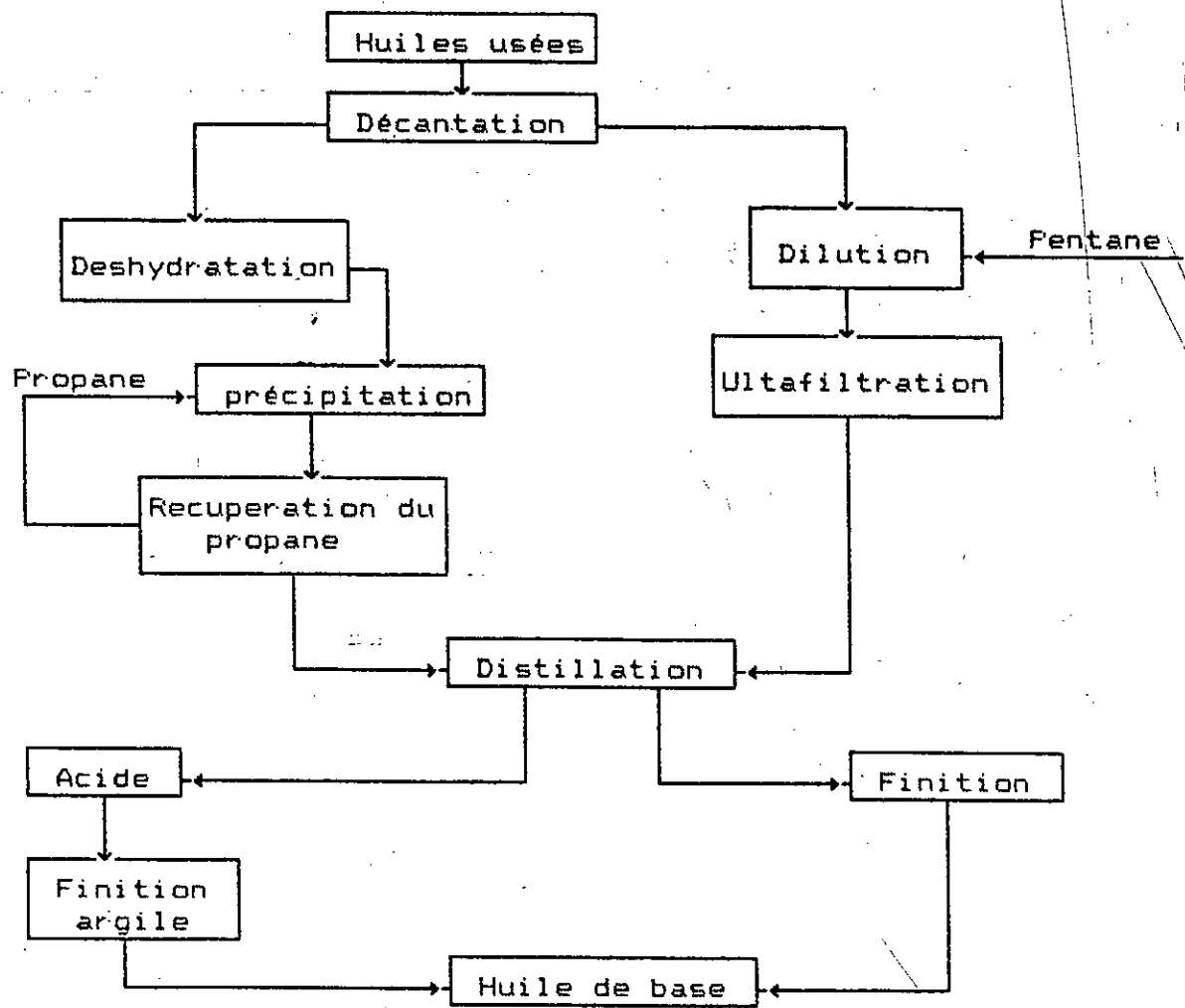
- décantation (déchets solides),
- déshydratation éclair (eau),
- distillation fractionnée ,
- acidification des boues ,
- adsorption sur l'argile ,
- séparation des boues acides huileuse ,
- huile de base .

II.2.3 PROCEDE I.F.P [11] :

L'institut français du pétrole a mis au point un procédé dans lequel le prétraitement de précipitation est réalisé au moyen du propane .

C'est un procédé sélectif qui présente un rendement élevé . Il nécessite cependant, un prétraitement complémentaire à l'acide , lui même suivi du traitement conventionnel à l'argile . La aussi , les quantités d'acide sont considérablement réduites .

Plus récemment , l'I.F.P a développé un nouveau procédé qui consiste en l'utilisation de l'ultrafiltration des huiles usées préalablement diluées au moyen de pentane (voir schéma II.2).



Schema II.2 Les étapes du procédé I.F.F.

L'ultrafiltration est réalisée au travers de membranes organiques. Les avantages offerts sont :

- une bonne qualité d'huile .
- un volume d'acide optimisé .

Quant aux inconvénients, ce sont :

- important volume de prépaire .
- température et pression : complexité et procédé discontinu .

IL24 PROCÉDE BERC (Bartlesville Energy Research Center) (11)

Cette technique de précipitation fait appel à l'utilisation de solvants qui provoquent la coagulation des différentes suspensions contenues dans l'huile usée .

Les étapes de ce procédé se résument comme suit :

- déshydratation .
- traitement aux solvants (alcool + acétone) .
- séparation des solvants .
- distillation sous vide .
- hydrofinishing .
- huile de base .

L'avantage de ce procédé est de fournir des boues neutres dont l'élimination ne pose pas de problème particulier pour l'environnement et le rendement varie de 75 à 95 % .

L'inconvénient réside cependant dans une grande consommation d'énergie lors du pré-traitement .

IL25 PROCÉDE FROF (Phillips Petroleum Company) (11)

C'est à chaud entre 150 et 200°C et sous pression de 25 Kg cm⁻² que l'élimination des contaminants est réalisée dans ce procédé et ce au moyen d'une solution aqueuse de sel d'ammonium. Leur rendement est de 75 à 90 % .

La deshydratation de l'huile est réalisée après précipitation. Ce procédé présente des avantages :

- il est en accord avec les principes de la protection de l'environnement .
- il est moins onéreux que le procédé B.E.R.C du fait que les solvants ne sont pas utilisés .

Cependant, il présente également des inconvénients :

- celui de nécessiter un double traitement de finition.
- de ne pouvoir facilement être intégré dans une usine de traitement existante .

Pour les traitement de finition, ce procédé utilise l'argile comme adsorbant et ensuite un traitement à l'hydrogène.

II.2.6 PROCÉDE K.T.I (Kinetic Technology Incorporation) (1)

Ce procédé utilise un évaporateur sous vide à couche mince qui permet de limiter considérablement les contraintes thermiques que subit l'huile pendant la distillation et ce qui par ailleurs, semble résoudre le problème des mousses .

Ce procédé comprend principalement les séquences suivantes : - un assèchement atmosphérique par enlèvement de l'eau et gazoline .

- une distillation sous vide pour la récupération des huiles lubrifiantes .

- une hydrofinishing des distillats lubrifiants.

L'avantage majeur est que ce procédé fait intervenir seulement l'hydrogène comme agent chimique de traitement, donc pas de problème de pollution due à la déposition des boues acides ou caustiques et la contamination de la terre par l'huile. Le rendement est de 75 à 80 % et les sous produits peu polluants. Ce pendant les inconvénients sont :

- faible pression .
- investissements importants .

ILS ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES CONSTITUANTS DE L'HUILE:

a- Les hydrocarbures paraffiniques :

Cette réaction est très souvent modérée à froid surtout pour les termes les plus légers de la série. Elle croît pour devenir très importante avec la production d'acide sulfonique et disulfonique et le dégagement des CO_2 et SO_2 . Elle augmente avec la concentration d'acide et la température (3).

b-Sur les hydrocarbure naphthenique :

Les homologues inférieurs sont dissous rapidement dans l'acide concentré, la molécule subit alors une modification avec hydrolyse et production d'alcools aliphatiques.

Les homologues supérieurs ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique peu concentré à température ordinaire par contre l'acide fumant les attaque et provoque une deshydrogénation quelque fois avec production de nouveaux aromatiques (4).

c-Sur les hydrocarbures aromatiques :

L'action de l'acide sur les différents hydrocarbures aromatiques varie considérablement d'un composé à l'autre. Le benzène, les dérivés disubstitués en para et les dérivés tétra-substitués ne sont attaqués que très lentement par l'acide à 95% alors que toluène et les autres sont rapidement sulfonés.

d-Sur les oléfines (non saturés) :

Lorsque les oléfines sont traitées à l'acide sulfurique, il se produit des polymerisations ainsi que la formation d'alcools secondaires et tertiaires, d'esters monosulfoniques et sulfuriques neutres. Ce sont principalement les produits de réaction qui sont enlevés de l'huile, mais quelques uns, tels que les dipolymères, les alcools supérieurs et les sulfates

aliphatiques se dissolvant dans le distillat raffiné
Les hydrocarbures instables sont la cause de la formation de
gomme et de perte de couleur etc... Les esters ne sont pas
enlevés par lavage à la soude car ils sont insolubles en milieu
alcalin mais ils ne décomposent lorsqu'ils sont chauffés au
dessus de 140°C [13].

e-Sur les résines et les asphaltes :

Les matériaux asphaltiques contenus dans les distillats
de pétrole contiennent principalement des résines et des
asphaltènes et aussi des carbènes,carboides ainsi des traces
d'acides asphaltogéniques.

Tous ces composés contiennent de l'oxygène en petite
quantité de 15 à 33 et souvent beaucoup de soufre leur poids
moléculaire est élevé ainsi que le point d'ébullition qui
dépasse 400°C sous vide ou présence de vapeur d'eau. Les
asphaltes sont responsables de la couleur noire des
distillats.

Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer la
précipitation des asphaltes par l'acide. Certains auteurs
prétendent que l'acide agit comme solvant, d'autres prétendent
qu'il y a floculation.

Les asphaltes ou asphaltènes durs sont moins riches en
hydrogène, sont solubles dans les aromatiques. Les asphaltènes
réagissent avec l'acide sulfurique pour donner des dérivés de
l'oxonium [13].

f-Sur les composés oxygénés et azotés :

On rencontre une grande variété de composés dans les
pétroles bruts et dans les huiles qu'on tire. On trouve des
acides naphthéniques et les phénols qui sont les plus souvent
présents. L'acide sulfurique n'enlève qu'incomplètement les

acides naphthéniques, c'est une dissolution qui se produit de même que pour le phénol.

Les composés azotés sont détruits à la distillation et donne des substances ayant les caractéristiques de la pyridine ou de la quinoléine, qui sont aisément éliminés par l'acide sulfurique [13].

II.4 ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'HUILE :

a-Sur la couleur :

La couleur foncée des huiles est attribuée aux différentes impuretés de nature oxydée (péroxyde), les asphaltes et les résines. Le changement de couleur qui en résulte a été imputée par certains auteurs aux substances instables formant des résines [13].

b-Sur la teneur en soufre :

Les composés du soufre sont attaqués par l'acide concentré et fumant. La diminution dépend généralement de la nature des constituants.

c-Sur la viscosité :

Les asphaltes, les aromatiques, les naphthéniques sont, à égalité de point d'ébullition, beaucoup plus visqueux que les paraffiniques. Le traitement acide fait chuter la viscosité de l'huile traitée [13].

d-Sur le point de congélation :

La solidification d'une huile est le fait soit de l'augmentation de la viscosité qui devient infinie sous l'effet du refroidissement, soit de la cristallisation des paraffines. Dans ce dernier cas, le point de congélation est fonction de la concentration en paraffines [13].

e-Sur l'indice de viscosité

Le traitement acide a une action variable sur l'indice de viscosité qui dépend essentiellement de la nature et des proportions des hydrocarbures en présence.

En effet, l'acide sulfurique épargne les paraffiniques et les naphthéniques. Les premiers par définition ont un indice de viscosité voisin de 100, tandis que l'indice des seconds approche de zéro. Par contre, les aromatiques non saturés, et les asphaltiques que l'acide élimine, ont des indices nettement négatifs. Le traitement acide poussé améliore très sensiblement cette caractéristique [13].

f-Sur le carbone conradson :

L'acide provoque sur les huiles résiduelles une chute rapide du carbone conradson toutefois, la courbe de réduction en fonction du pourcentage d'acide s'incurve rapidement et devient asymptotique à un pourcentage de résidu limite dépendant de la nature de l'huile [13]

g-Sur la résistance à l'oxydation

Au stockage prolongé ou à l'usage, certaines huiles fortement raffinées se détériorent. Si l'on étudie les variations des caractéristiques de stabilité des huiles en fonction du raffinage à l'acide, on constate tout d'abord, une amélioration suivie ensuite d'une diminution très rapide lorsque l'on emploie un excès d'acide. A ce maximum de stabilité correspond un pourcentage d'acide optimum qu'on a intérêt à ne pas dépasser [13].

II.5 ACTION DES TERRES SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'HUILE :

a- Sur la couleur :

La décoloration de l'huile au cours du traitement à la terre est un phénomène visible . Les substances colorées telles que : les asphaltes , les résines , les produits d'oxydation , les non saturés, les aromatiques et autres , en solution dans l'huile ,sont plus ou moins éliminés par la terre alors que les paraffiniques,cycloparaffiniques et naphténiques,généralement incolores , ne le sont pas .

Il faut remarquer que certains hydrocarbures à caractère fortement aromatique composés de noyaux aromatiques soudés par des chaînes paraffiniques,ont une couleur propre.Certains sont jaune,orange,rouge,marron etc...Ils confèrent à l'huile une certaine couleur (jaune pale,rouge etc...) qu'il n'est pas possible d'éliminer économiquement par le traitement à la terre.Le traitement à l'acide sulfurique est alors nécessaire[13].

b- Sur l'acidité :

Les acides organiques,naphténiques sont d'autant mieux adsorbés que leur masse moléculaire est élevée.Mais l'adsorption n'est jamais totale,aussi le traitement à la terre réduit seulement l'acidité organique des huiles minérales [13] .

c- Sur la stabilité :

A l'usage et au stockage prolongé ,les huiles isolantes s'oxydent.Leur couleur devient plus foncée,leur teneur en matériaux asphaltiques et résineux augmente.Leur indice d'acidité croît,leur tension interfaciale avec l'eau diminue.

L'objectif principal du traitement sera de stabiliser l'huile, de la rendre stable au stockage prolongé ainsi qu'à l'usage. Cette évolution est due à la transformation de certains hydrocarbures instables, riche en double liaison (liaisons non saturées), ou en anneaux aromatiques, qui se polymérisent et s'oxydent sous l'action simultanée des facteurs suivants :

la température, l'oxygène de l'air, le temps (plusieurs années pour les huiles isolantes) et l'effet catalyseur des matériaux avec les quels l'huile est en contact avec (le fer, le cuivre et leurs oxydes). Pour l'obtention de la stabilité, on pourra opérer à basse température pour les huiles très raffinées comme les huiles blanches, techniques et pales, et à température élevée pour les huiles qui auront en service à résister à des températures élevées telles que : les huiles moteurs et les huiles isolantes [13] .

III.L'ADSORBANT UTILISE

LES ARGILES : MONTMORILLONITIQUES-BENTONITES :

La bentonite est utilisée comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, comme boues de fourage, en tant que catalyseur et échangeur d'ion. Elle est également utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutique, dans la fabrication du savon, en agriculture pour l'amendement des sols etc ...[15] .

III.1 CARACTERISTIQUE DE LA BENTONITE :

Les argiles sont des minéraux appartenant au groupe des phyllosilicates. Ce sont des silicates à structure en feuillet. Ces argiles sont qualifiées de "gonflantes", parce que leurs feuillets peuvent plus ou moins se séparer en permettant la pénétration de molécules d'eau ou de divers composés organique [14].

III.1.1 PROPRIETES PHYSIQUES :

La bentonite est une roche tendre, friable, présentant un aspect gras elle est très onctueuse au toucher. Sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant considérable de 5 à 30 fois par rapport à son volume initial [15] .

III.1.2 COMPOSITION CHIMIQUE :

Les adsorbants motmorillonitiques de provenance différente, différent fortement les uns des autres. Ce fait,

s'explique par les teneurs dissemblables en impuretés (Fe,Ca, Mg,Na,Ti,K,Mn,et Si) sous forme de feldspath,gypse,mica, carbonate de calcium,biotite,limonite,apatite et silice sous forme de quartz.Ces impuretés présentent parfois une grande fraction,influant négativement sur la qualité de l'adsorbant [15].

Parmi les propriétés chimiques les plus importantes des argiles en général et des bentonites en particulier, c'est l'affinité adsorptionnelle aux liquides polaires .

III.2 STRUCTURE DES ARGILES GONFLANTES :

Un grand nombre de phyllosilicates dérivent de la pyrophyllite et du talc (fig.III.1) par la substitution d'une fraction des ions Si,Al et Mg par des ions de valences différentes . Ces substitutions peuvent se produire en position octaédrique (Al remplacée en partie par Mg comme dans la montmorillonite (fig.III.2),Mg par Li comme dans l'hectorite) ou en situation tétraédrique (Si remplacé en partie par Al, comme dans la beidellite et la saponite). Ces substitutions entraînent un défaut de charge positive dans le réseau des feuillets,défaut que l'on exprime en électron par maille "x" .

Ces défauts de charges positives sont compensés par la présence de cations monovalents ou polyvalents qui sont intercalés entre les feuillets et qui sont appelés "cations compensateurs" [14] .

Les argiles gonflantes sont caractérisées par des valeurs de "x" de 0,5 à 1,5...1,8 (entre 0,5 et 1,0 pour les montmorillonites).

Dans le tableau III.1 sont indiquées les formules structurales simplifiées de divers phyllosilicates, avec leur domaine de valence de "x" ,la nature des cations compensateurs les plus fréquents dans leur état naturel et leur possibilité de gonflement [14] .

Groupe	Diocœdrique	trioœdrique	X	Cation	gonflement
pyrophyllite talc	pyrophyllite $Al_4 Si_8 O_{20} (OH)_4$	talc $Mg_6 Si_8 O_{20} (OH)_4$	0	néant	nul
smœctite	montmorillonite $[Al_{4-x} Mg_x Si_8 O_{20} (OH)_4]^{-x}$	hœctorite $[Mg_{6-x} Li_x Si_8 O_{20} (OH)_4]^{-x}$	0,5 à 1,0	Ca, Na	important
	bœidellite $[Al_4 Si_{8-x} Al_x O_{20} (OH)_4]^{-x}$	saponite $[Mg_6 Si_{8-x} Al_x O_{20} (OH)_4]^{-x}$	1,0	Ca, Na	important
vœmiculite		vœmiculite $[Mg_6 Si_{8-x} Al_x O_{20} (OH)_4]^{-x}$	1,2 à 1,8	Mg	moyen
micas	illite $[Al_6 Si_{8-x} Al_x O_{20} (OH)_4]^x$		1,2 à 1,8	K	nul
	muscovite:Id	phlogopite $[Mg_6 Si_6 Al_2 O_{20} (OH)_4]^{-x}$	2,0	K	nul

Tableau III.1 formules structurales simplifiées de la maille
des phyllosilicates

x = la valeur du défaut de charge positive par maille

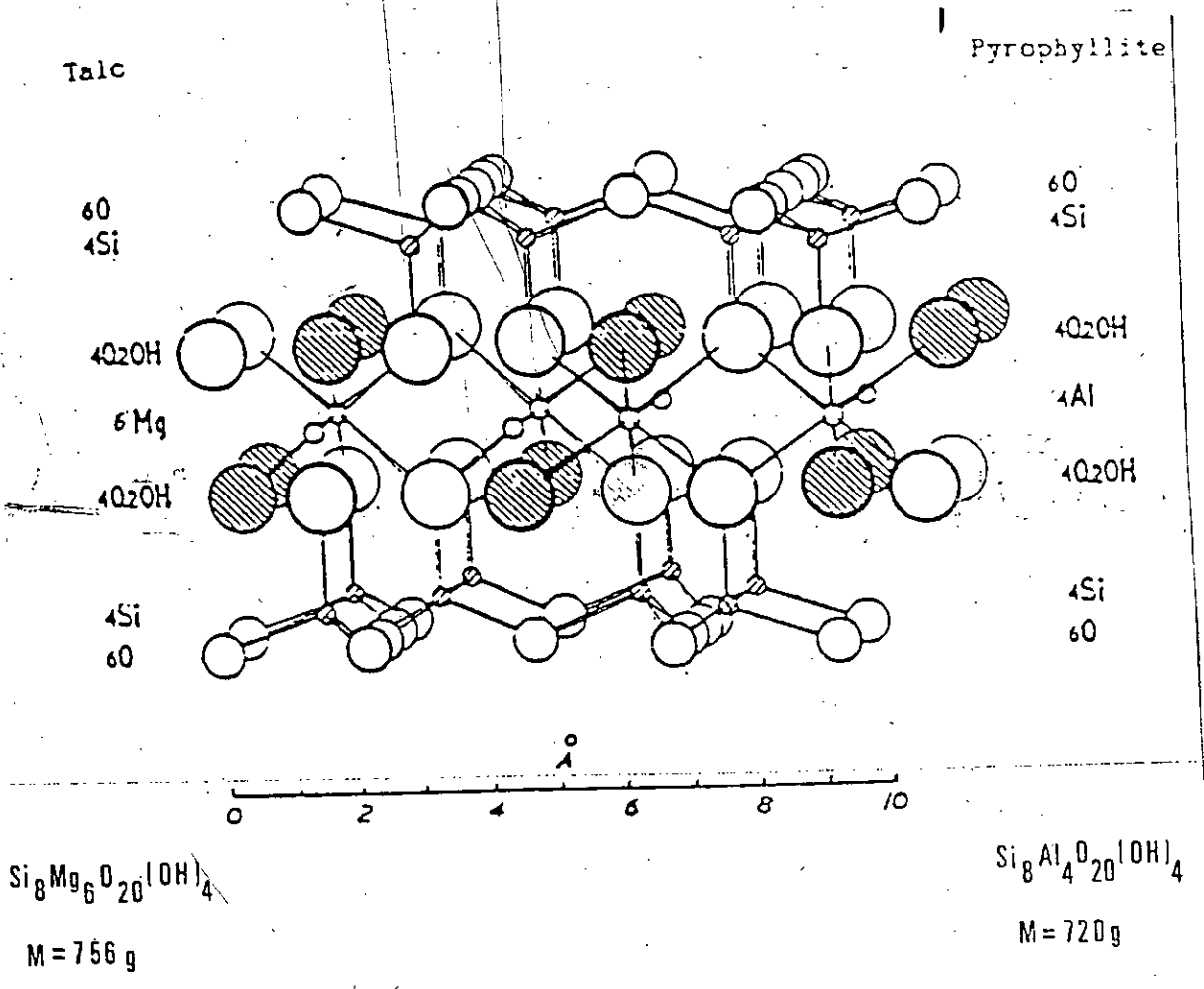
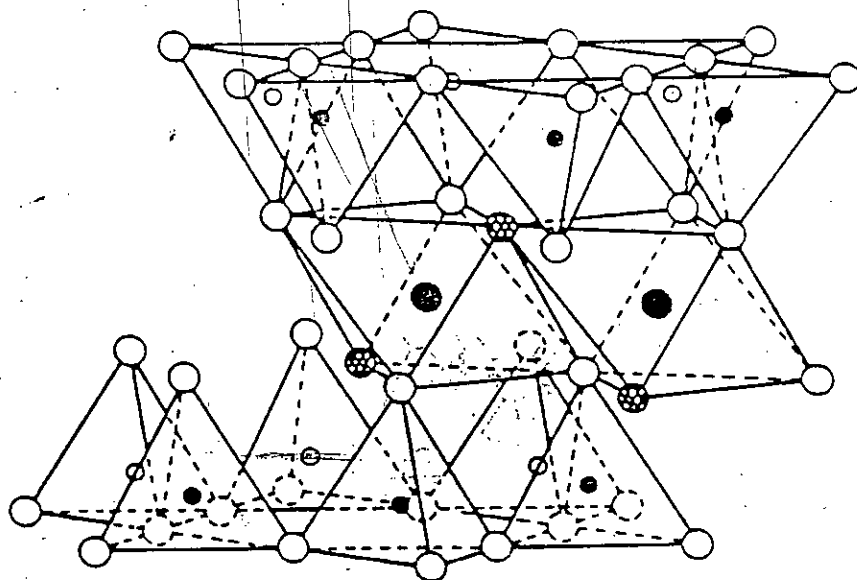
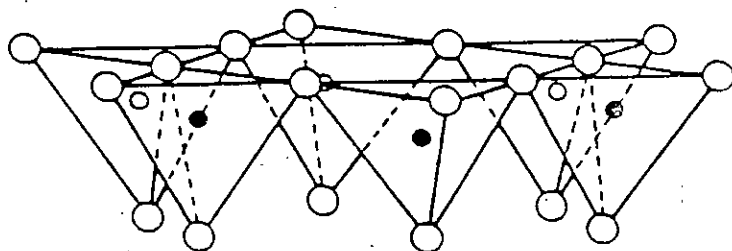


fig III.1 Représentation d'un feuillet de phyllosilicate
 (exemple du talc et de la pyrophyllite)
 M: masse molaire de la maille cristallographique



Cations échangeables

nH_2O



○ oxygène ● Hydroxyle ● Aluminium, Fer, Magnesium
 ○ et ● Silicium éventuellement Aluminium

fig III.2 Schema de structure de la montmorillonite

III.3 CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE :

Les smectites et les vermiculites mises en contact avec des solutions aqueuses (ou alcooliques) de sels minéraux peuvent échanger leurs cations compensateurs avec des cations de ces solutions . Cet échange se fait dans la phase aqueuse (ou alcoolique) se trouvant alors entre les feuillets des argiles gonflées . Cet échange est de meme nature que celui qui a lieu avec les résines échangeuses d'ions . La capacité d'échange s'exprime en milliéquivalent par gramme (ou par 100g).

Le fait que les intervalles entre feuillets soient accessibles à l'eau rend les cations compensateurs accessibles aux échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile . La fixation des cations par majorité des sols est liée à la fois à la taille et la charge des ions. L'ordre préférentiel de fixation est le suivant : $(H^+ > Ca^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+)$. Il existe deux localisations des cations échangeables: interne et superficiel (externe) . Notons que l'ensemble des cations échangeables composent bien la charge globale des feuillets ,mais chaque cation se trouve éloigné des charges locales qu'il compose d'où une diminution de cohésion entre les feuillets et, par conséquent leurs dissociations faciles par les molécules polaires [15].

III.4 LA TEUNEUR EN EAU DES MONTMORILLONITES :

Les montmorillonites sont très hydrophiles. Simplement laissées à l'air, ces argiles, apparemment sèches, contiennent une assez grande quantité d'eau. Quand l'argile, séchée au préalable à la température suffisante, fixe de l'eau par contact avec une atmosphère humide, on assiste à une adsorption de l'eau et si cette opération a lieu à température constante, on peut obtenir une isotherme d'adsorption donnant la quantité d'eau adsorbée

en fonction de l'humidité relative (voir fig.III.3).

De même,l'élimination de l'eau de l'argile,par élévation de température ou par diminution de l'humidité relative,est considérée comme une désorption de l'eau [14] .

On distingue cinq localisations d'eau :

- l'eau d'interposition:elle est retenue par simple entrainement mécanique.On peut l'extraire par chauffage à 100°C, par le vide ou par exposition dans une atmosphère desséchante (sur P_2O_5 et $CaCl_2$).

- l'eau d'adsorption ou l'eau liée:elle est retenue par action de surface ou par des ions du réseaux cristallin. Cette eau ne participe pas à la structure de la molécule .

- l'eau zéolithique : elle est liée à des composés cristallisés présentant des lacunes des réseaux de dimensions suffisantes pour loger des molécules d'eau. Ces corps constituent les hydrates non stoechiométriques dans les quels les molécules d'eau sont distribuées de façon variable à travers un réseau permanent.

- l'eau de cristallisation :elle constitue l'eau des hydrates stoechiométriques.Les molécules d'eau participent à la structure du cristal.

- l'eau de constitution:en fait,il s'agit non pas de molécules d'eau mais de groupement -OH intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimique du composé .La quantité de l'eau d'adsorption dépend de la surface spécifique de l'argile [14] .

III.5 PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES (BENTONITE ALGERIENNE)

En Algérie,les principaux gisements d'argile se rencontrent dans le nord ouest(région de maghnia et de mostaganem).Ces argiles sont connues sous le nom de bentonite;

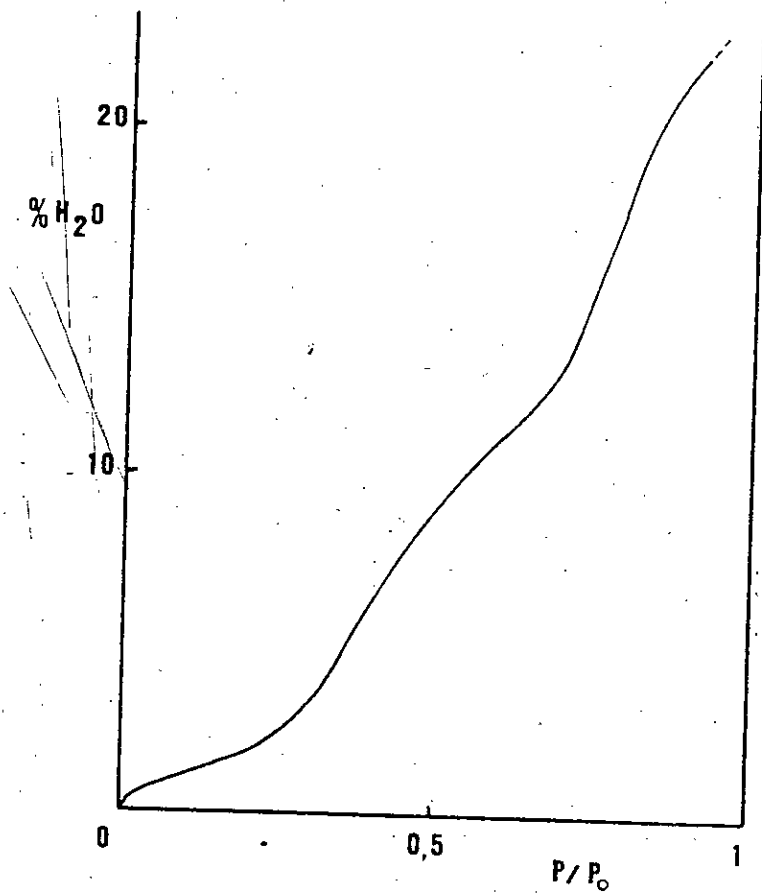


fig III-3 isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur une montmorillonite sodique à 30°C

elles présentent un intérêt dans diverses industries, car elles sont classées dans le groupe des argiles gonflantes .

L'affinité adsorptionnelle de la bentonite est fortement exploitée bien qu'à l'état brut, elle présente une faible capacité adsorptionnelle. Pour améliorer cette dernière, il est recommandé de procéder à une activation chimique ou thermique; ou encore, à un échange cationique.

III.5.1 L'ACTIVATION THERMIQUE :

Selon certains auteurs, l'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant et ce, grâce à la libération de surface actives occupées par d'adsorption [21].

En effet, le chauffage d'une argile à une température de 105°C, permet l'élimination d'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que le carbonate de calcium, ce qui transforme les pores et les surfaces spécifiques de l'argile et par conséquent sa capacité adsorptionnelle .

III.5.2 L'ACTIVATION CHIMIQUE :

On note également une amélioration de capacité adsorptionnelle lors d'un traitement par les acides qui conduiraient à la formation des " bentonite-H " (bentonite acide) .

Grâce à la formule structurale, certains auteurs ont expliqué cette amélioration adsorptionnelle par la formation de " bentonite-H " qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale composée de quatre atomes d'aluminium. Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par

un ion H^+ , de l'acide de traitement qui confère le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption .

Notons que d'une façon générale, l'activation par l'acide sulfurique est la plus usuelle. D'autres acides tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique peuvent s'y prêter en effet, le premier présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels [21].

Le choix du traitement est essentiellement en fonction du but de leur utilisation . Dans notre cas , on utilise la bentonite activée comme agent décolorant pour les huiles minérales isolantes .

PARTIE EXPERIMENTALE

I. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET ELECTRIQUES DE L'HUILE MINERALE ISOLANTE USAGEE

I.1 NATURE ET ORIGINE DE L'HUILE USAGEE :

Nous avons récupéré l'huile minérale isolante usagée de l'unité de régénération de Sonelgaz d'EL HAMMA (ALGER). Cette unité reçoit des huiles qui proviennent de différents transformateurs et stations électriques implantés à travers le territoire national.

I.2 ETUDES PHYSICO-CHIMIQUE ET ELECTRIQUE DE L'HUILE USAGEE:

a- CARACTERISTIQUES PRINCIPALES :

Une huile minérale isolante neuve ou usagée est généralement caractérisée par un certain nombre d'analyses types (voir tableau I.1). Ces dernières sont effectuées tout d'abord sur une huile neuve puis sur l'huile usagée après chaque type de traitement pour les améliorées aux normes du fonctionnement du transformateur.

Les résultats obtenus sont alors comparés à ceux d'une huile minérale isolante neuve de même type ; la démarche adoptée est la suivante; nous donnons les caractéristiques principales d'une huile minérale isolante neuve et d'une huile minérale isolante usagée (tableau I.1).

L'huile minérale isolante neuve provient de l'extérieur (importation). Cette huile était stockée dans des fûts étanches, protégée à l'air et à la lumière. On évite ainsi à l'huile de se dégrader et de s'humidifier.

Une vingtaine de propriétés, parmi les plus importantes ont été déterminées, les normes utilisées sont Américaines (Américain standards for testing materials), et la plupart des essais, ont été réalisés dans le laboratoire d'analyse de SONELGAZ au Hamma (Alger).

propriétés	valeurs		normes
	huile neuve	huile usagée	
viscosité cinématique à: 20°C 50°C 100°C	20,5	30,0	ASTM D 445
	07,5	10,5	
	02,74	03,1	
densité à 20°C d_4^{20}	0,8663	0,8700	ASTM D 1298
point d'éclair (°C)	153,0	170,0	ASTM D 92
point de feu (°C) en V.O	164,0	178,0	ASTM D 92
point d'écoulement (°C)	-41,0	-38,0	ASTM D 97
teneur en eau (% V)	0,0	0,002	ASTM D 95
teneur en sédiments (% P)	0,0	0,2	ASTM D 473
résidu conradson (%)	0,0	0,3	ASTM D 189
tension interfaciale (N/m) à 25°C	0,0438	0,0424	ISO 6395
couleur	1,5	4,5	ASTM D 1500
indice d'acidité (mg KOH/g d'huile)	0,022	0,123	ASTM D 974
point d'aniline (°C)	80,0	85,0	ASTM D 611
tension de claquage (KV)	>60,0	>18,0	NFC-27-101 UTE
rigidité électrique (KV/cm)	>270,0	>85,0	NFC-27-101 UTE
facteur de dissipation diélectrique (tgδ) à 90°C	0,0048	0,096	NFC-27-210 VDE
capacité (P.F)	124,450	134,000	NFC-27-210 VDE
constante diélectrique ϵ_r	2,07	2,23	par calcul
indice de viscosité	90	73	ASTM D 2270

Tableau I.1 caractéristiques d'huiles minérales isolantes
usagée et neuve

b- INTERPRETATION DES RESULTATS :

La comparaison des résultats de l'analyse de l'huile minérale isolante usagée avant tout traitement à ceux d'une huile neuve, révèle :

- une élévation de l'acidité et du facteur de dissipation diélectrique ($\text{tg}\delta$) de huile usagée, cette élévation est probablement due à la présence dans l'huile usée de divers contaminants tels que les acides (organiques) et les composés polaires.

- une diminution de la rigidité électrique de l'huile minérale isolante usagée, due à la présence d'humidité (H_2O) et d'impuretés (petites particules tels que poussières, particules carbonées, résines ...).

- une diminution de la tension interfaciale passe de 0,0438 à 0,0424 N/m (tension superficielle) due à la présence d'une couche saturante d'eau qui était produite pendant l'oxydation de l'huile.

- un point d'aniline élevée est peut être due à une desalkylation des aromatiques.

- l'élévation du point d'éclair et point de feu, due à la présence d'hydrocarbures lourds.

Compte tenu de ces résultats, la suite du travail consistera à contribuer à l'élimination des différents contaminants existants dans l'huile usagée. A fin d'en améliorer les performances physico-chimiques et plus particulièrement électriques telles que : la $\text{tg}\delta$ et la tension de claquage, qui sont les paramètres les plus importants pour une régénération.

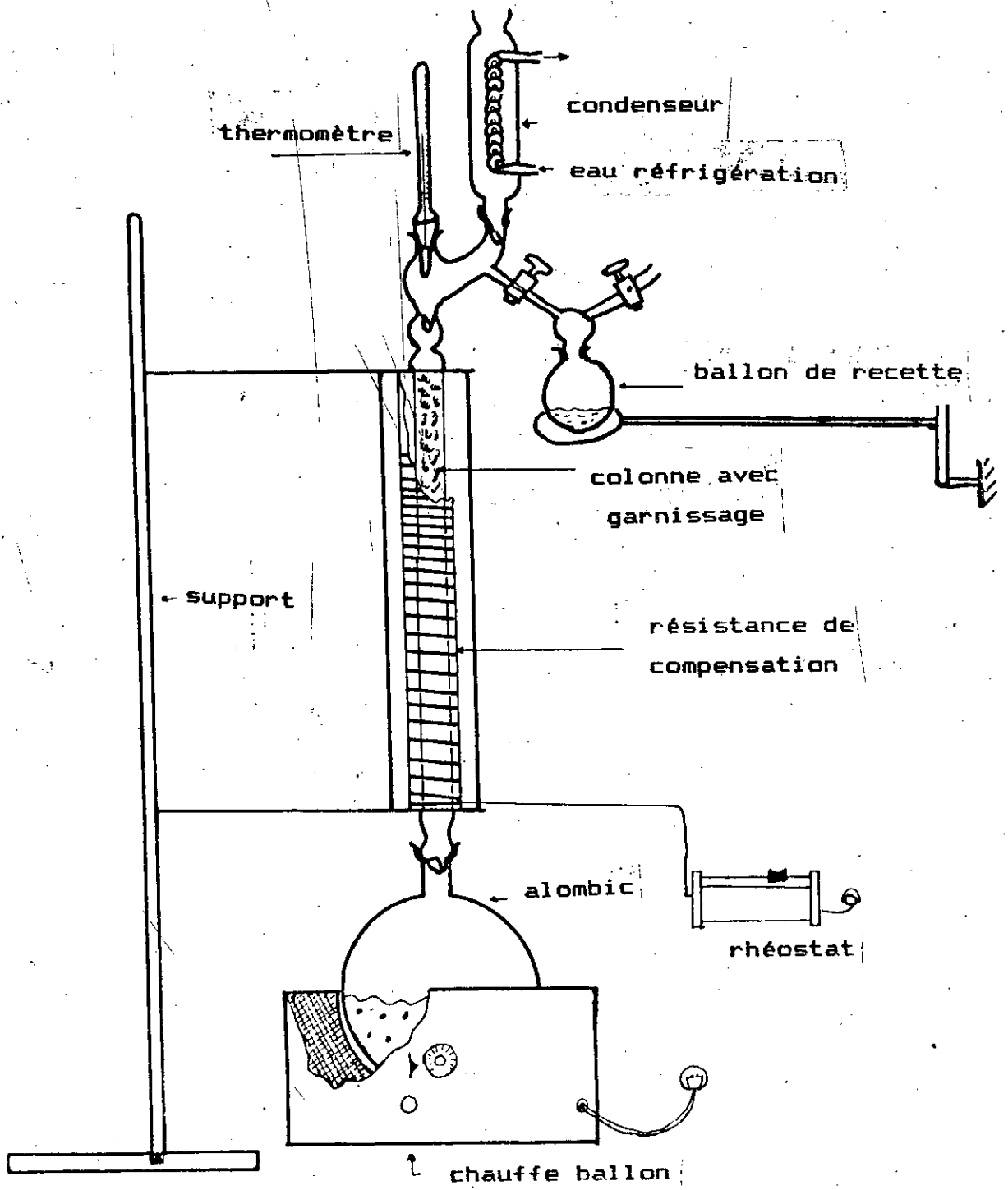


Schéma I.1 Appareil de distillation fractionnée

N°fraction	intervalle de température(°C)	volumique	d_4^{20}	n^{20}	P.A(°C)
1	140--296	10,5	0,8483	1,4701	75,5
2	296--316	07,0	0,8575	1,4736	78,5
3	316--330	11,2	0,8620	1,4763	80,5
4	330--344	12,5	0,8696	1,4794	82,5
5	344--356	15,7	0,8728	1,4815	85,5
6	356--362	11,7	0,8746	1,4828	86,5
7	362--372	14,7	0,8778	1,4851	88,0
8	372--384	06,5	0,8790	1,4859	89,0
résidu	384 ⁺	06,0	0,9077	1,4983	90,5
perte	---	04,2	----	----	----

*Tableau I.2 Analyse des fractions après distillation
atmosphérique*

Après ces résultats on constate une augmentation dont les paramètres suivants: indice de réfraction (n^{20}) et le point d'aniline (P.A) qui logique, mais pour la densité, on voit qu'elle augmente qui n'est pas normal car à partir de 316 °C il y a commencement de cracking d'où on récupère des fractions légères.

Concernant la distillation sous vide, n'est pas nécessaire pour une huile minérale isolante usagée, car le vieillissement est dû à la présence de quelques petites particules de carbone ou poussière qui se transforme comme conducteur de courant et au changement de couleur qui s'explique par une oxydation de l'huile.

Cette distillation sous vide est préférable pour une huile minérale usagée moteur (lubrifiante), qui contient beaucoup d'impuretés tels que: l'eau, hydrocarbures légers, métaux, poussières etc...

-Tendance de la charge (huile usagée) après distillation fractionnée.

Pour déterminer la tendance de la charge, nous appliquons la méthode N D PA basée sur les mesures de l'indice de réfraction (n), la densité (d), le point d'aniline (PA) et sur l'utilisation des deux relations empiriques [19].

$$\% C_A = 1039,4 .n - 470,4.d - 0,315.PA - 1094,3$$

$$\% C_N = -1573.n + 840,15.d - 0,4619.PA + 1662,2$$

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

ou C_A , C_N et C_P correspondent au pourcentage en carbone (aromatique, naphthinique et paraffinique)

L'analyse de la charge donne les paramètres suivants :

$$d_4^{20} = 0,8700 \quad , \quad n^{20} = 1,4800 \quad , \quad PA = 85^\circ C$$

On procède alors au calculs des pourcentages C_A , C_N et C_P

$$\text{On trouve :} \quad \% C_A = 7,99$$

$$\% C_N = 25,83$$

$$\% C_P = 66,18$$

On peut dire alors que l'huile a une tendance paraffinique .

**I.3 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA VISCOSITE
DE L'HUILE USAGEE**

La viscosité est considérée une des principales propriétés qui caractérise une huile, aussi nous avons jugé utile d'étudier sa variation en fonction de température, On appliquant la norme utilisée ASTM D 445.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.3

T (°C)	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ν (cst)	30,0	21,7	14,0	10,5	08,2	06,1	05,0	04,0	03,1

Tableau I.3 Variation de la viscosité en fonction de la température

Les valeurs du tableau ci-dessus ont été portées sur un graphe (graphe I.1). Nous remarquons que lorsque la température augmente, la viscosité diminue, qui sera expliquée par la modification de l'état de l'huile (diminution de force adhésion entre molécules), qui donne naissance à un fluide moins visqueux en deça des conditions du fonctionnement du transformateur, de même une huile trop visqueuse ne convient pas au fonctionnement, car elle influe sur la circulation ralentissement pour le refroidissement des éléments du transformateur.

Graphes I.1 Variation de la viscosité en fonction de la température d'une huile usagee

II. REGENERATION DE L'HUILE MINERALE ISOLANTE USAGEE

Le procédé de régénération pour lequel nous avons opté est le procédé acide-terre (voir chapitre II) et ceci compte tenu des moyens dont nous disposons et de son adaptation à l'échelle industrielle à moindre frais.

Le procédé acide-terre, se fait en deux étapes essentielles qui sont :

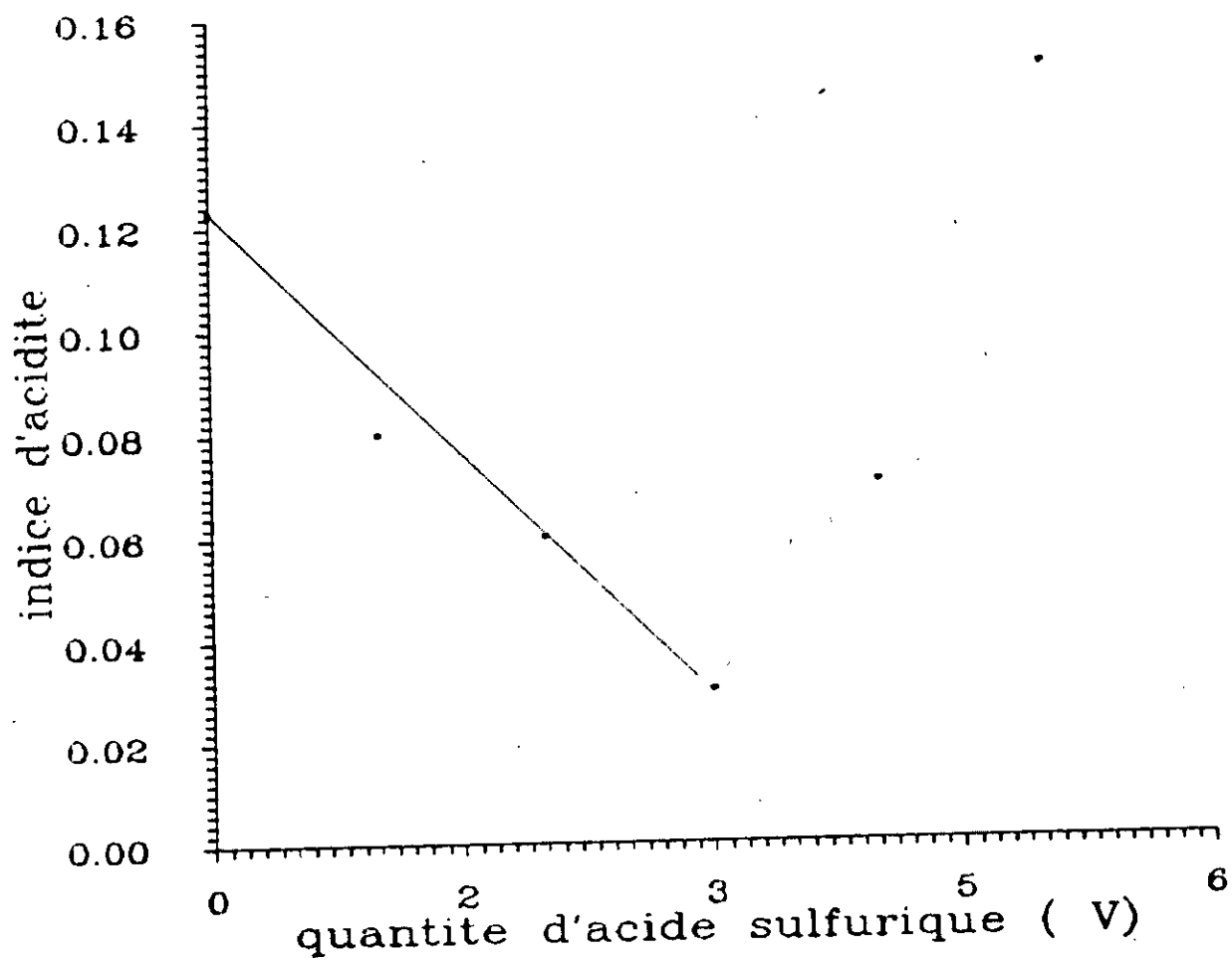
- 1- le traitement acide,
- 2- le traitement à la terre.

II.1 TRAITEMENT ACIDE :

L'acide utilisée est l'acide sulfurique concentré à 98 % . Le traitement à l'aide de ce dernier conduit à la floculation des suspensions carbonées et à celle des produits oxydés sans pour autant provoquer une attaque de l'huile elle même.

Notre but dans cette étape est d'optimiser la quantité d'acide sulfurique utilisée. En effet, pour l'influence de l'acide sur l'huile usagée, faute d'autres critères d'évaluation de l'efficacité d'attaque acide sur l'huile, nous nous référons à la couleur et plus souvent à l'indice d'acidité.

En effet, l'augmentation de l'indice d'acidité est néfaste pour la qualité de l'huile, puis qu'elle augmente aussi le facteur de dissipation diélectrique ($\text{tg}\delta$), la valeur supérieure à ne pas dépasser est $\text{tg}\delta < 5 \cdot 10^{-3}$ d'après la norme utilisée; cependant l'inverse n'est pas vérifié. L'indice d'acidité reste le paramètre le plus important pour l'amélioration de la qualité des huiles.



Graphe II.1 Variation de l'indice d'acidite en fonction du pourcentage volumique acide/huile

usagée et le volume d'acide sulfurique nécessaire (3% en volume soit 30 ml).Nous agitons de façon à fin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution acide-huile et pour éviter l'attaque locale de l'huile (voir schéma d'installation II.1).

Après réaction,on laisse l'huile décanter (décantation par gravité),puis on passe à l'analyse de l'huile. La déposition des boues acides est assez lente,bien que la centrifugation nous a paru nécessaire .

Les résultats des analyses réalisés (une vingtaine) sont regroupés dans le tableau II.2 suivant :

propriétés	valeurs		
	huile neuve	huile usagée	huile acidi- fier
viscosité cinématique (cst) à : 20°C 50°C 100°C	20,5	30,0	19,74
	07,5	10,5	0,6
	02,74	03,1	02,25
densité à 20°C d_4^{20}	0,8663	0,8700	0,8690
point d'éclair (°C)	153	170	163
point de feu (°C) en V.O	164	178	170
point d'écoulement (°C)	-41	-38	-32
teneur en eau (% V)	0	0,002	0,001
teneur en sédiment (% P)	0	0,2	0
tension interfaciale (N/m) à 25 °C	0,0438	0,0424	0,0430
couleur	1,5	4,5	2,5
indice d'acidité (mg KOH/g huile)	0,022	0,123	0,03
tension de claquage (KV)	>60	>18	>50
rigidité électrique (KV/cm)	>270	>85	>230
facteur de dissipation diélectrique tgδ à 90°C	0,0048	0,0960	0,0617
capacité (P.F)	124,45	134,0	124,0

Tableau II.2 valeurs caractéristiques de l'huile minérale isolante usagée après attaque acide

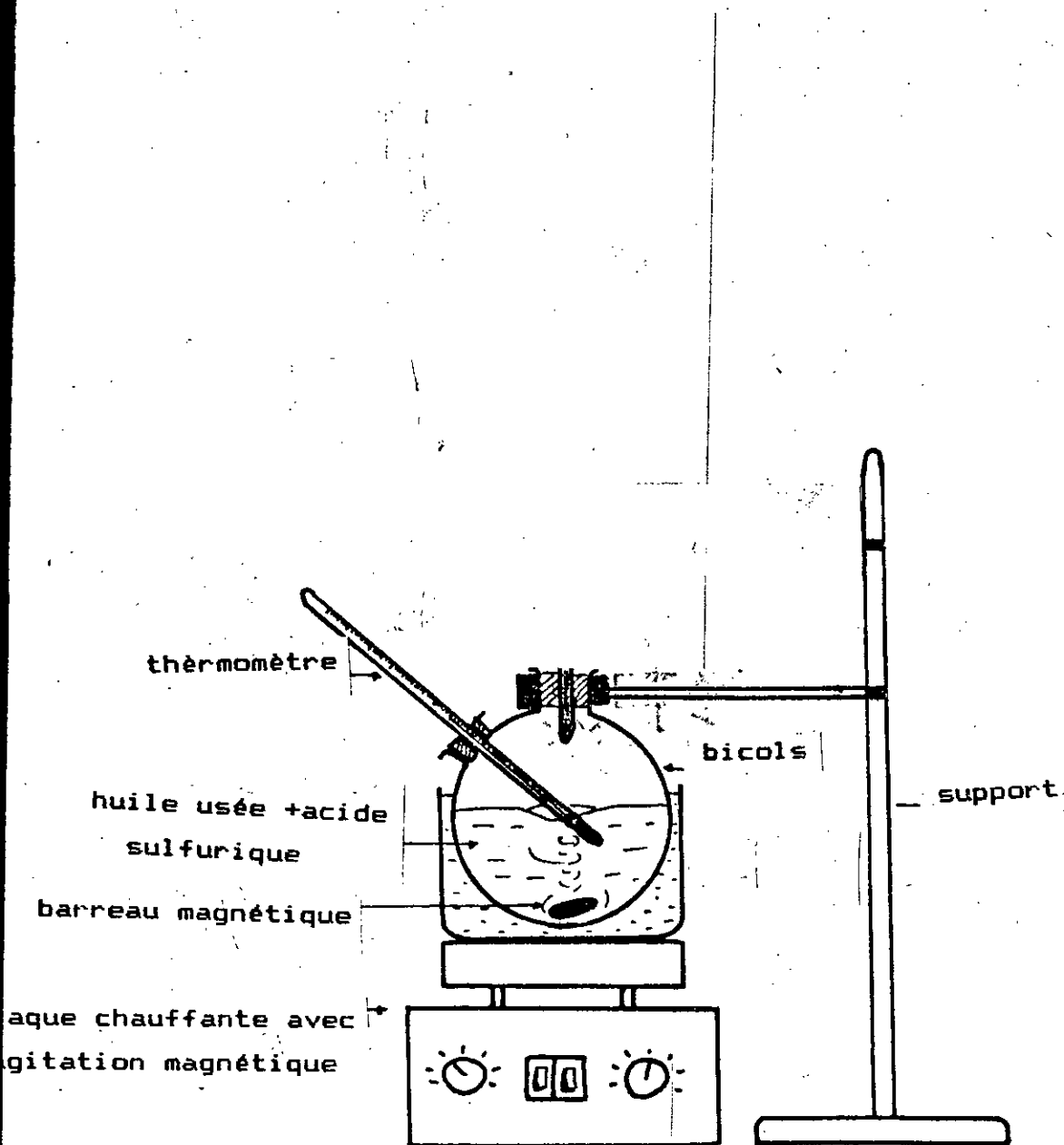


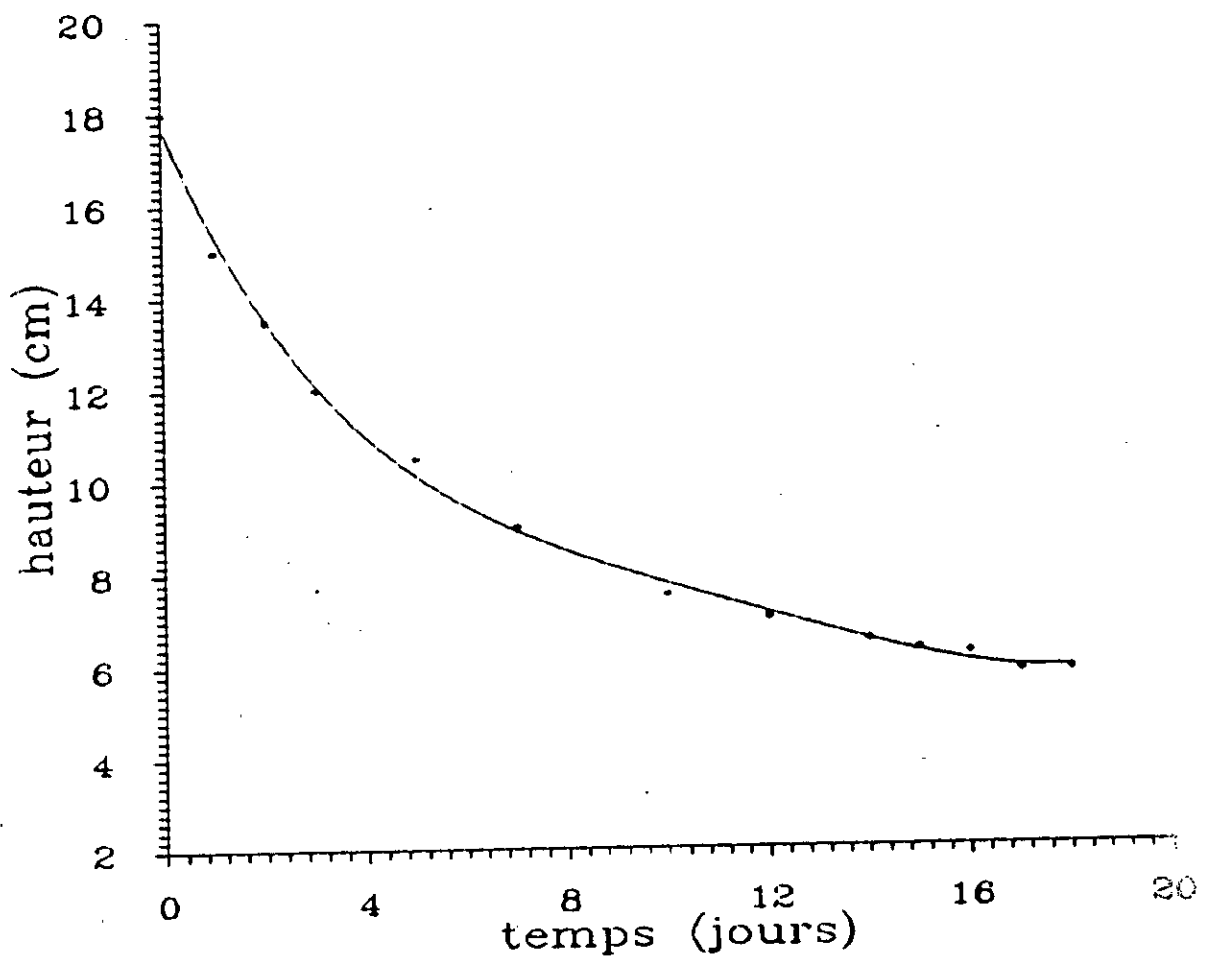
Schéma II.1 Dispositif utilisé pour l'attaque acide de l'huile

Nous avons procédé à une centrifugation en raison de la déposition lente des boues acides. Nous avons fait un essai en parallèle pour évaluer la déposition des boues acides en fonction du temps. L'essai a été réalisé comme suit : dans une éprouvette de 200 ml, nous avons mis 180 ml d'huile après attaque acide, nous avons suivi l'évolution de la déposition des boues acides en fonction du temps (voir le tableau II.3).

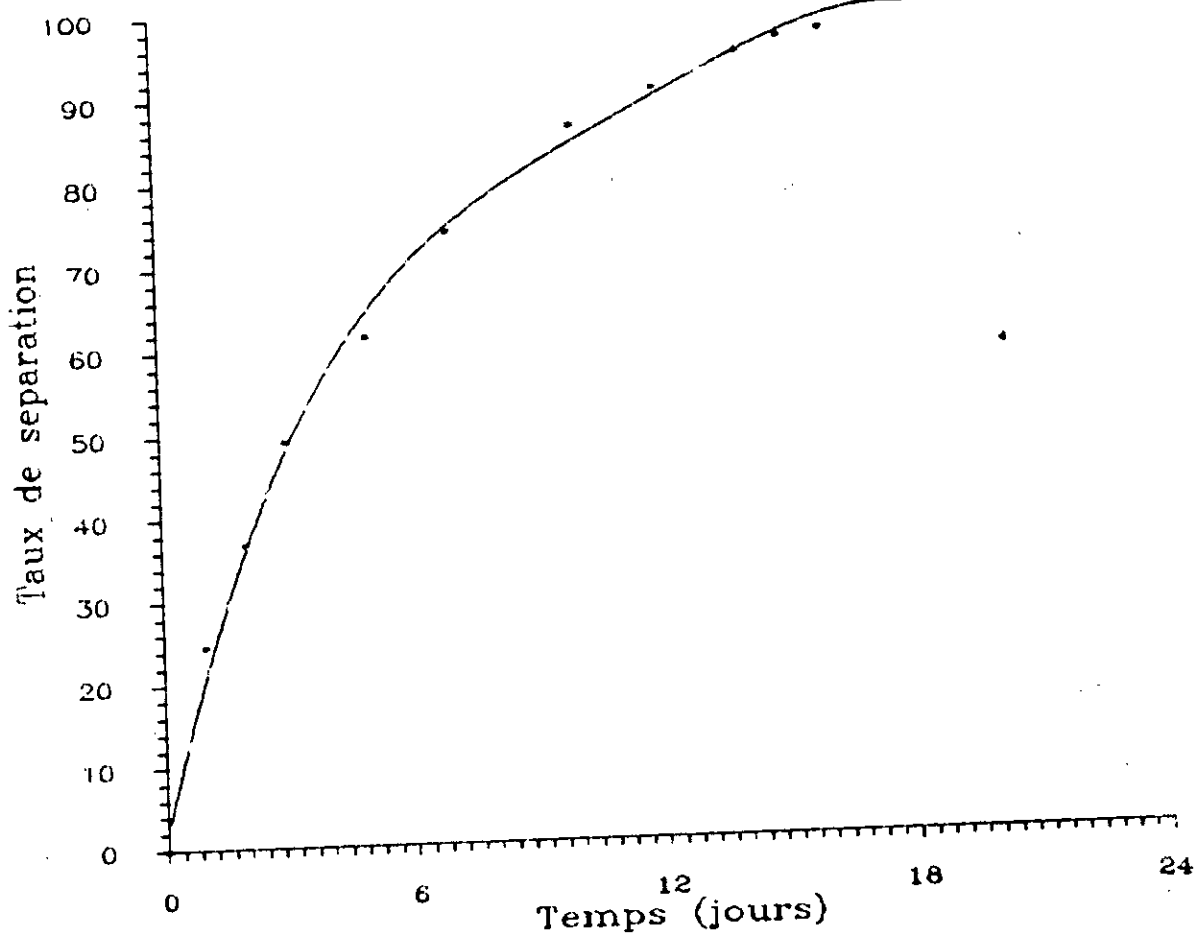
On constate que le temps de déposition est lent (voir graphe II.2 et II.3), aussi nous avons pensé à la centrifugation à fin de gagner du temps et de diminuer la boue acide qui entraîne l'augmentation du rendement en huile de ce procédé.

hauteur (cm)	% de séparation	temps (jours)
18,0	0,00	0
15,0	24,60	1
13,5	36,88	2
12,0	49,18	3
10,5	61,47	5
09,0	73,70	7
07,5	86,00	10
07,0	90,16	12
06,5	94,26	14
06,3	95,90	15
06,2	96,72	16
05,8	100,00	17
05,8	100,00	18

Tableau II.3 Hauteur de déposition en fonction du temps



Graphe II.2 Hauteur de diposition des boues acide en fonction du temps (jours)



Graphe II.3 Variation du taux de separation des boues acide en fonction du temps (jours)

II.1.5 CONCLUSION:

D'après les résultats de l'analyse de l'huile minérale isolante usagée , ainsi que ceux de l'huile qui a subi un traitement acide (voir tableau II.2), on constate une nette amélioration des caractéristiques physico-chimiques et électriques. Les paramètres principaux pour contrôler l'efficacité de l'huile sont :

- la viscosité (à 20°C); celle-ci subit une diminution au cours du traitement acide (de 30 à 19,47 cst) qui s'explique par l'enlèvement des particules solides et des substances carbonées telles que les résines et les asphaltes.
- l'indice d'acidité; il passe de 0,123 à 0,03 mg de KOH/g d'huile, cette diminution est due à l'action d'acide sur les différents contaminants existants tels que les produits oxydés.
- la tension interfaciale; l'augmentation légère de celle-ci (de 0,0424 à 0,043 N/m) à 25 °C, elle est due à la diminution d'eau car avec 0,5 à 1,0 % d'acide sulfurique il est nécessaire de sécher l'huile [5] et le reste d'acide concentré qui joue son rôle de solvant pour les résines, les asphaltes et les hydrocarbures oxydés.
- tension de claquage; l'augmentation de 18 à 50 KV est due à la diminution des particules solides telles que la poussière, corps oxydés et l'eau qui jouent le rôle d'un conducteur dans l'huile qui est l'objet du claquage.
- le facteur de dissipation diélectrique $tg\delta$ a subi une diminution de 0,0960 à 0,0617. Celle-ci est due à la diminution des molécules polaires qui ont réagi avec l'acide sulfurique, car l'existence de ces derniers augmente la $tg\delta$ qui est néfaste pour l'huile (Voir la norme qui indique que $tg\delta < 0,005$).

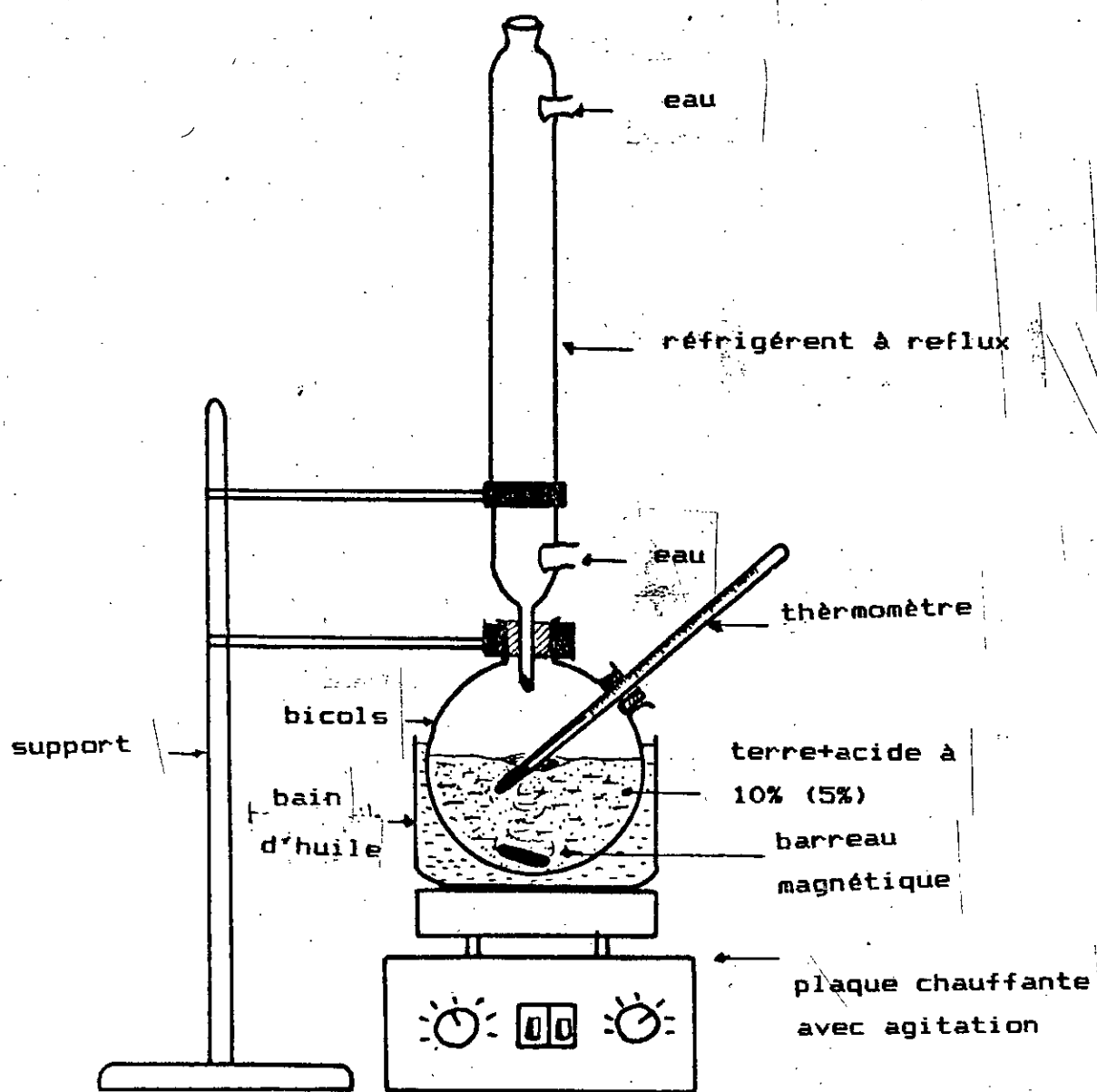


Schéma II.2 Dispositif utilisé pour l'activation acide de la bentonite

Le mélange est sous agitation pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque ne détruise les minéraux argileux. Le temps de contact est fixé à 6 heures; [20] est déterminé à partir de l'instant où la température atteint 90°C.

Les échantillons de bentonites activées sont par la suite filtrés sur buckner, puis lavés avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des ions (Cl^- ou SO_4^{2-}) introduit par les deux traitements acide (H_2SO_4 et HCl) soient éliminés.

L'absence totale des ions SO_4^{2-} et Cl^- est vérifiée comme suit :

1- dans le cas du traitement à l'acide sulfurique : par l'action d'une solution saturée de chlorure de baryum (BaCl_2) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc de sulfate de baryum indique que les ions SO_4^{2-} introduits par cette activation sont éliminés.

2- dans le cas du traitement à l'acide chlorhydrique : par l'action d'une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO_3) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc de chlorure d'argent indique l'élimination des ions Cl^- introduits par ce traitement .

Après de telles activations, l'environnement ionique de la bentonite est modifiée et l'argile obtenu est une bentonite sous forme hydrogénée (bentonite-H). En suite après séchage de 105 à 110°C. On réduit la bentonite à la granulométrie initiale de 125 μm de diamètre.

L'activation des argiles traitées par voie chimique conduit de même au développement des pores [22].

II.2.2 ACTIVATION THERMIQUE :

Nous faisons subir aux deux échantillons d'argile un traitement thermique à 250°C dans une étuve, avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 50°C/h. La durée du traitement a été fixée environ à 6 heures [20].

II.2.3 DETERMINATION DES PARAMETRES OPTIMA D'ADSORPTION :

Les paramètres qu'il est nécessaire d'optimiser sont les suivants:

- la quantité ou le type de bentonite (aussi que le pourcentage terre-huile),
- le temps de contact terre-huile,
- la température de contact terre-huile.

Faute d'autres critères d'évaluation de l'efficacité du passage de l'huile sur les terres adsorbantes, nous avons dû nous référer à la densité optique, pour avoir l'amélioration des caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'huile usagée.

II.2.3.1 METHODE D'EVALUATION DE LA COULEUR :

La diversité des pigments colorés et leurs activités à faible concentration, ne permettent pas de suivre la décoloration par une série de dosage plus ou moins spécifiques. Aussi sommes nous obligés d'avoir recours à la mesure de l'effet des pigments, c'est à dire à l'estimation de la couleur des huiles. Il existe différentes méthodes d'appréciation de la couleur. Dans notre travail nous avons utilisé la méthode par mesure absolue.

Les mesures absolues sont réalisées à l'aide de spectrophotomètre ou l'estimation de la couleur d'une huile est réalisée par comparaison avec les solutions étalons ou des verres colorés. L'obligation d'exprimer la couleur par un seul nombre conduit à n'utiliser que les mesures faites à une longueur d'onde constante (appareils monochromatiques) ou par une bande passante déterminée (appareils à filtre) [23].

Toute fois, les spectres de transmission permettent de suivre la disparition sélective de tel ou tel pigment pendant

la décoloration de l'huile; [15]. Notons également les spectrophotomètres nous permettent d'évaluer la couleur par la mesure du taux de transmission (T) ou du coefficient d'adsorption lumineuse D (densité optique). La relation entre T et D est la suivante :

$$D = \text{Log} \frac{100}{T}$$

II.2.3.2 DETERMINATION DE LA MEILLEUR TERRE DECOLORANTE ET LA QUANTITE MINIMALE :

On applique à l'huile (après attaque acide), le procédé de décoloration par des terres pour déterminer la meilleure bentonite décolorante.

a- technique de décoloration :

- matériel:

L'appareil que nous avons utilisé comprend un ballon de 250 ml, muni d'un réfrigérant et d'un doigt de gant pour prise de la température. L'agitation est réalisée au moyen d'un barreau magnétique (2000 tr/mn). Le ballon est chauffé dans un bain d'eau placé sur une plaque chauffante (voir schéma II.3 du dispositif expérimental).

- conditions opératoires:

Nous avons travaillé dans un premier temps avec les conditions suivantes :

- température de contact : 30°C,

- temps de contact : 15 mn,

- pourcentage terre/huile : 2% ,4% ,6% ,7% et 10% .

Les conditions précitées seront ultérieurement optimisées.

- mode opératoire :

L'huile est pesée directement dans le ballon de décoloration. Celui-ci contenant également le barreau magnétique. Le tout est plongé dans un bain d'eau où la température est de 30 °C. Lorsque la température de l'huile atteint la valeur

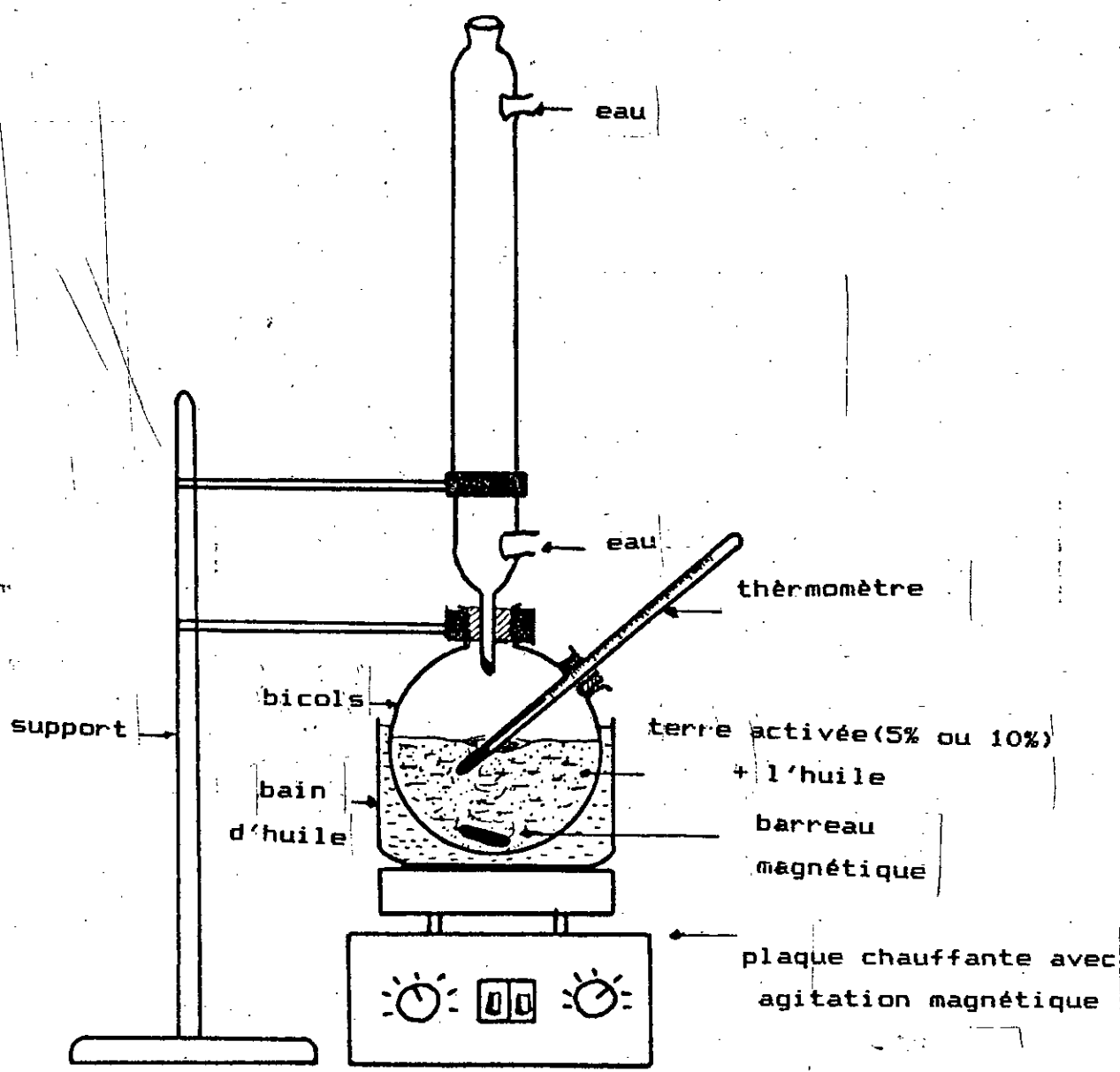


Schéma II.3 Dispositif utilisé pour le passage à la terre (terre - huile)

d'environ de 30 °C, on arrête l'agitation et on introduit la quantité voulue d'adsorbant.

Après cela, on remet en marche l'agitation. Le temps de contact est déterminé du moment où l'on introduit l'adsorbant. Dès que le temps de contact fixé est écoulé, on procède à la séparation huile-boue par centrifugation. L'huile ainsi séparée est analysée par spectrophotométrie. On relève ainsi le taux de transmission des différents échantillons qui ont subi le traitement à la terre pour voir leur pouvoir décolorant.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre LED modèle 2000, qui fonctionne sur la base de filtres limineuses monochromatiques. Elles émettent de la lumière sur une longueur d'onde déterminée et dans un domaine spectral visible. Cet appareil possède quatre filtres limineuses qui sont :

- filtre bleu : $400\text{\AA} < \lambda < 540\text{ nm}$
- filtre vert : $540\text{\AA} < \lambda < 590\text{ nm}$
- filtre orange : $590\text{\AA} < \lambda < 610\text{ nm}$
- filtre rouge : $610\text{\AA} < \lambda < 700\text{ nm}$.

On fait une sélection de ces filtres. Ainsi le filtre orange nous donne un pourcentage de transmission maximal. Nous avons pris comme échantillon de référence l'huile neuve pour étalonner le spectrophotomètre.

a-DECOLORATION DE L'HUILE PAR LES BENTONITES NATURELLES :

Les résultats sont regroupés dans le tableau II.4

type de bentonite	% en poids terre- huile						
	0	2	4	6	7	8	10
bentonite de Maghnia	8	54,0	56,4	58,2	59,0	59,0	60,0
bentonite de Mostaganem	8	50,6	52,0	54,2	55,4	56,0	56,4

Tableau II.4 Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage terre/huile

b-DECOLORATION DE L'HUILE PAR LA BENTONITE ACTIVEE PAR VOIE THERMIQUE :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5

type de bentonite	% en poids terre/huile						
	0	2	4	6	7	8	10
bentonite de Maghnia	8	52,0	54,0	56,4	58,4	60,2	60,5
bentonite de Mostaganem	8	48,6	50,0	51,4	53,2	55,6	56,0

Tableau II.5 Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage terre/huile

D'après les résultats trouvés pour la décoloration des huiles par les deux types de bentonite naturelle et activé par voie thermique, on voit qu'il n'y avait pas de grande différence entre eux les deux types de bentonite aboutissent au même résultat. Le pouvoir décolorante reste toujours limité à cause du manque de site actif, donc il faut utiliser une grande quantité pour éliminer toutes impuretés qui n'est pas nécessaire, car il faut optimiser la quantité de terre.

Pour cela nous avons pensé à l'activation chimique de la bentonite pour augmenter le pouvoir décolorant (pouvoir d'adsorption).

c- DECOLORATION DE L'HUILE PAR LA BENTONITE ACTIVEE
PAR HCl (à 5% et 10%) :

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.6

type de bentonite	% en poids terre/huile						
	0	2	4	6	7	8	10
bentonite de Maghnia activée à : 5 % et 10 %	8	66,0	70,0	72,2	73,4	73,5	73,5
		62,2	65,6	68,0	70,0	70,2	70,3
bentonite de Mostaganem activée à : 5 % et 10 %	8	56,0	60,4	63,2	65,0	66,4	66,4
		51,0	54,0	58,2	60,0	61,4	61,4

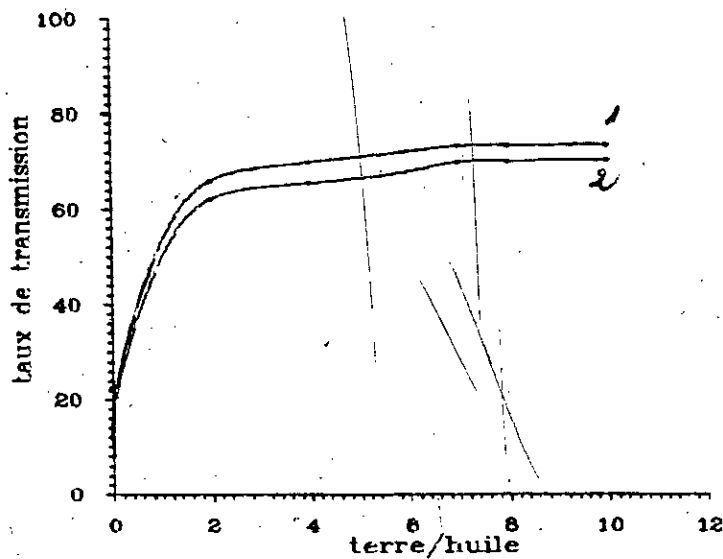
Tableau II.6 Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage en poids terre/huile

d- DECOLORATION DE L'HUILE USAGEE PAR LA BENTONITE ACTIVEE
PAR H₂SO₄ :

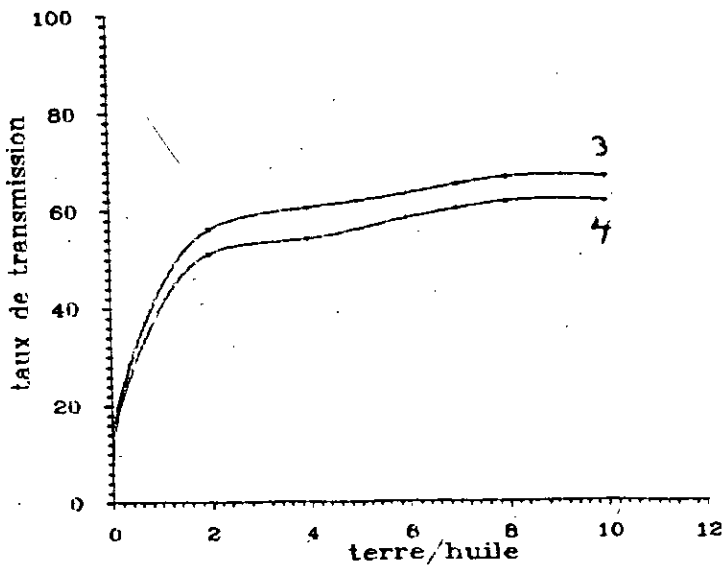
type de bentonite	% en poids terre/huile						
	0	2	4	6	7	8	10
bentonite de Maghnia activée à : 5 % et 10 %	8	64,2	68,6	70,3	72,0	72,2	72,2
		61,0	63,2	67,3	70,2	70,4	70,4
bentonite de Mostaganem activée à : 5 % et 10 %	8	54,0	56,4	59,0	60,6	60,6	60,5
		50,2	53,0	55,4	58,6	59,0	59,5

Tableau II.7 Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage terre/huile

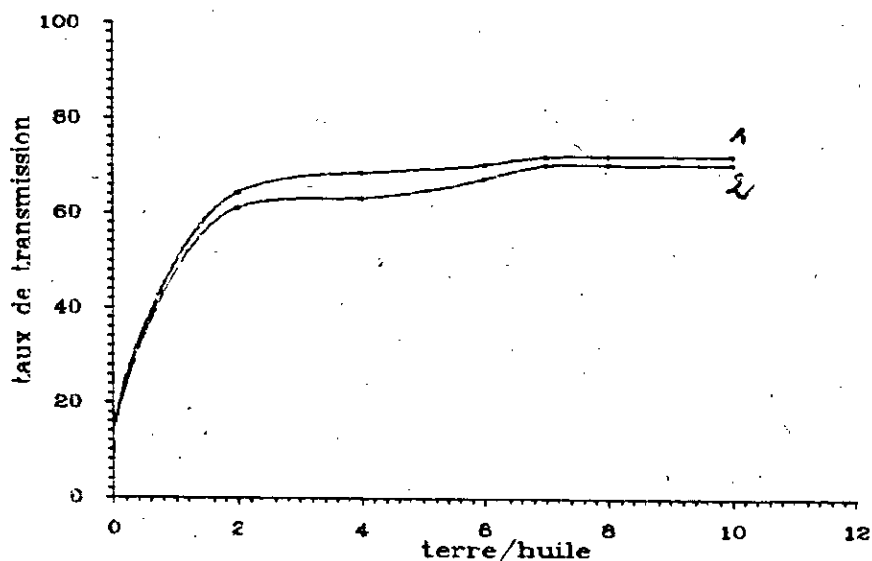
D'après les résultats trouvés pour les deux types de bentonites activées par HCl et H₂SO₄ à 5 % et 10 % .On constate qu'il y a une augmentation du taux de transmission



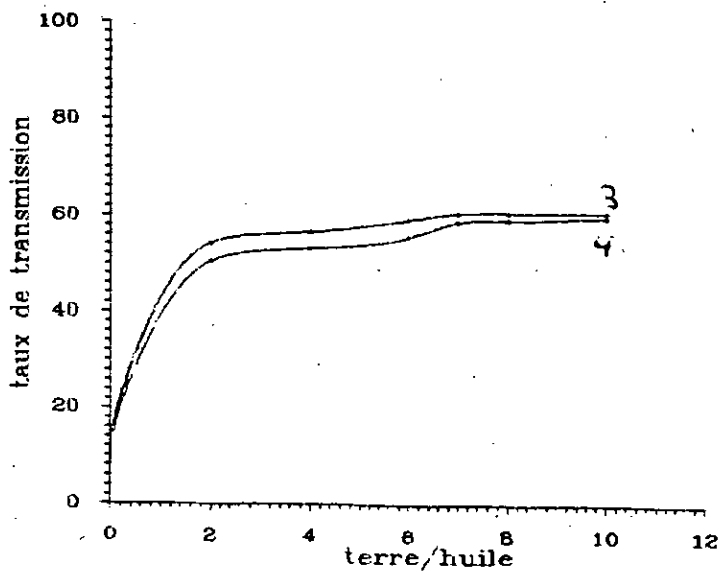
Graph II.4.a Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage terre/huile (bentonite de Maghnia activee par HCl: 1-activee à 5% ,2-activee à 10%)



Graph II.4.b Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage terre/huile (bentonite de mostaghanem activee par HCl :3-activee à 5% ,4-activee à 10%)



Graph II.5.a Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage terre/huile (bentonite de Meghnia activees par H_2SO_4 ; 1-activee a 5%, 2-activee a 10%.)



Graph II.5.b Variation du taux de transmission en fonction du pourcentage terre/huile (bentonite de Mostaghanem activee par H_2SO_4 ; 3-activee a 5%, 4-activee a 10%.)

puis elle devient constante à un certain pourcentage de terre-huile, voir graphe II.4 et II.5 .

Cette augmentation du taux de transmission est due à l'élimination des impuretés et des corps acides, puis il devient constant à un pourcentage terre/huile en poids de 7% . On conclut que ce taux (de 7 % en poids) est nécessaire à la décoloration de l'huile.

De même on voit un petit écart entre les deux courbes de chaque type de terre, qui s'explique ainsi par la destruction des sites active qui favorisent l'adsorption.

D'où l'activation de la bentonite à 5 % en poids est meilleure terre décolorante que celle de 10 % . On déduit d'après ces résultats que la bentonite de Maghnia activée à 5 % en poids par HCl est la meilleure terre décolorante.

II.2.3.3. CONCLUSION :

De nos résultats nous tirons les informations suivantes:

- l'activation thermique ne conduit pas à de bonnes terres décolorantes.

- l'activation acide améliore le pouvoir adsorbant des bentonites.

- l'activation des bentonites par un excès d'acide est néfaste au pouvoir adsorbant, comme on peut le voir sur les graphes II.4 et II.5, la bentonite activée par l'acide à 5 % est meilleure que celle traitée par l'acide à 10 % . Aussi un excès d'acide détruit l'activité du bentonite.

- on conclue que la bentonite qui au taux de transmission le plus élevé est celle de Maghnia traitée par l'acide chlorhydrique à 5 % .

- de même on déduit la quantité de terre optimale elle correspond au pourcentage de 7 % en poids (c'est à dire 7g de bentonite pour 100g d'huile à décolorer).

- la bentonite naturelle a un pouvoir adsorbant limité, il faut utiliser une importante quantité de terre pour arriver au même résultat qu'une bentonite activée.

II.2.3.4 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE CONTACT :

A fin d'optimiser la température, nous avons travaillé dans les conditions suivantes :

- temps de contact : 15 mn,
- type de terre : bentonite de Maghnia activée à 5 % par l'acide chlorhydrique,
- rapport terre/huile : 7 % ,
- agitation continue,
- température de contact : 25, 40, 50, 70, 80, 90 et 100°C.

Après avoir passé nos échantillons au traitement à la terre aux différentes températures citées ci dessus, on procède à la séparation huile-boue par centrifugation. On analyse l'huile à l'aide du colorimètre; on détermine ainsi le taux de transmission de chaque échantillon comme indiqué par le tableau II.8 suivant :

température de contact en (°C)	25	40	50	70	80	90	100
taux de transmission en (%)	73.4	74.0	76.0	78.0	75.0	69.0	63.0

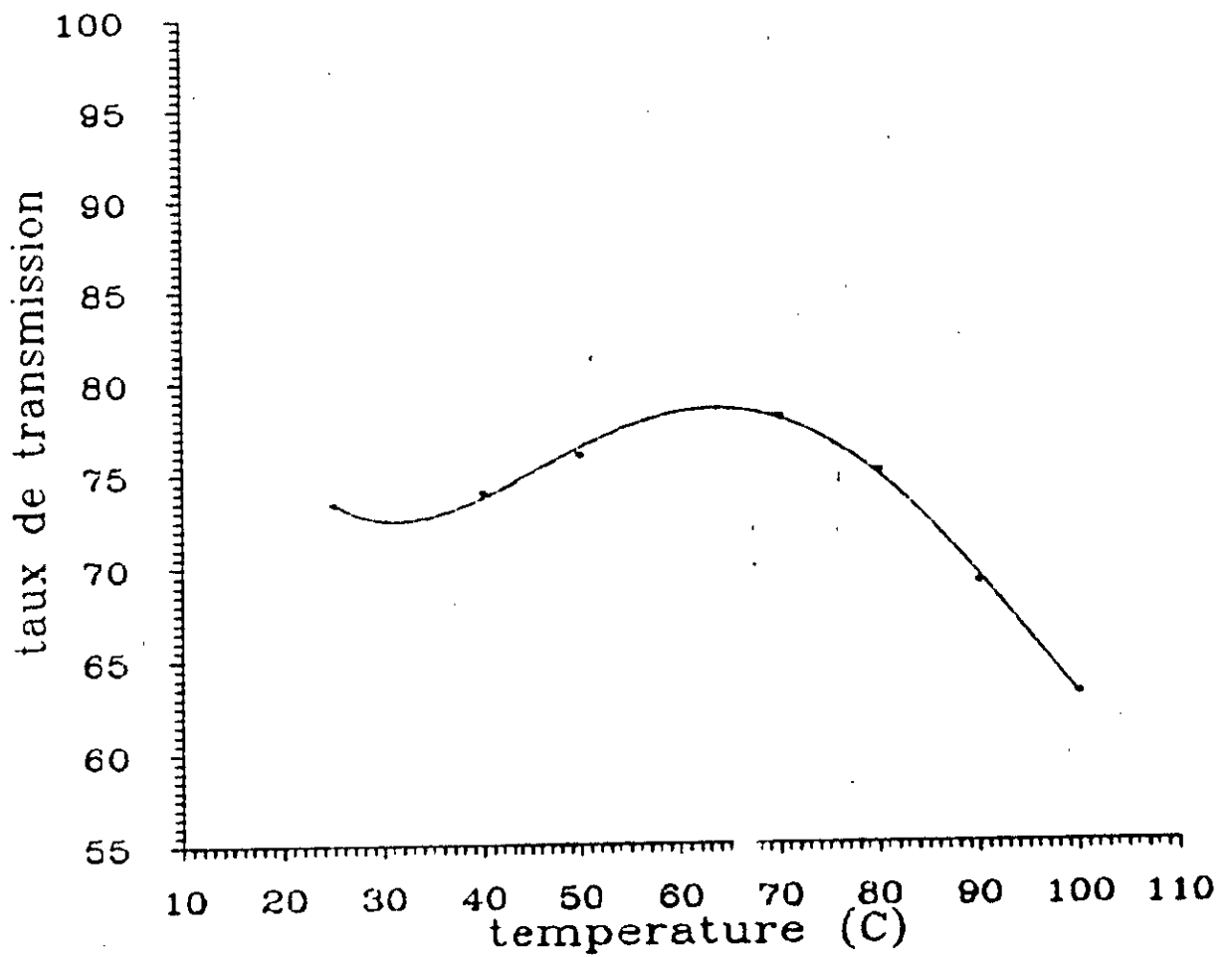
Tableau II.8 Variation du taux de transmission en fonction de la température

D'après nos résultats on constate que lorsque l'on augmente la température de taux de transmission augmente jusqu'à une température de 70°C (voir graphe II.6) puis diminue. L'élévation de température défavorise l'adsorption. On peut considérer que la température de contact est de 70°C, elle correspond à un taux de transmission maximal.

II.2.3.5 DETERMINATION DU TEMPS DE CONTACT :

Nous avons fait varier le temps de contact et maintenu constant les paramètres suivants :

- température de contact : 70°C,
- rapport terre-huile : 7 % ,
- volume d'huile : 100 ml,
- sous agitation continue.



Graphe II.6 Variation du taux de transmission en fonction du temperature de contact

temps de contact en (mn)	10	15	20	30	40	60
taux de transmission en (%)	73.0	78.0	80.0	79.0	76.0	75.0

Tableau II.9 Variation du temps de contact en fonction du taux de transmission

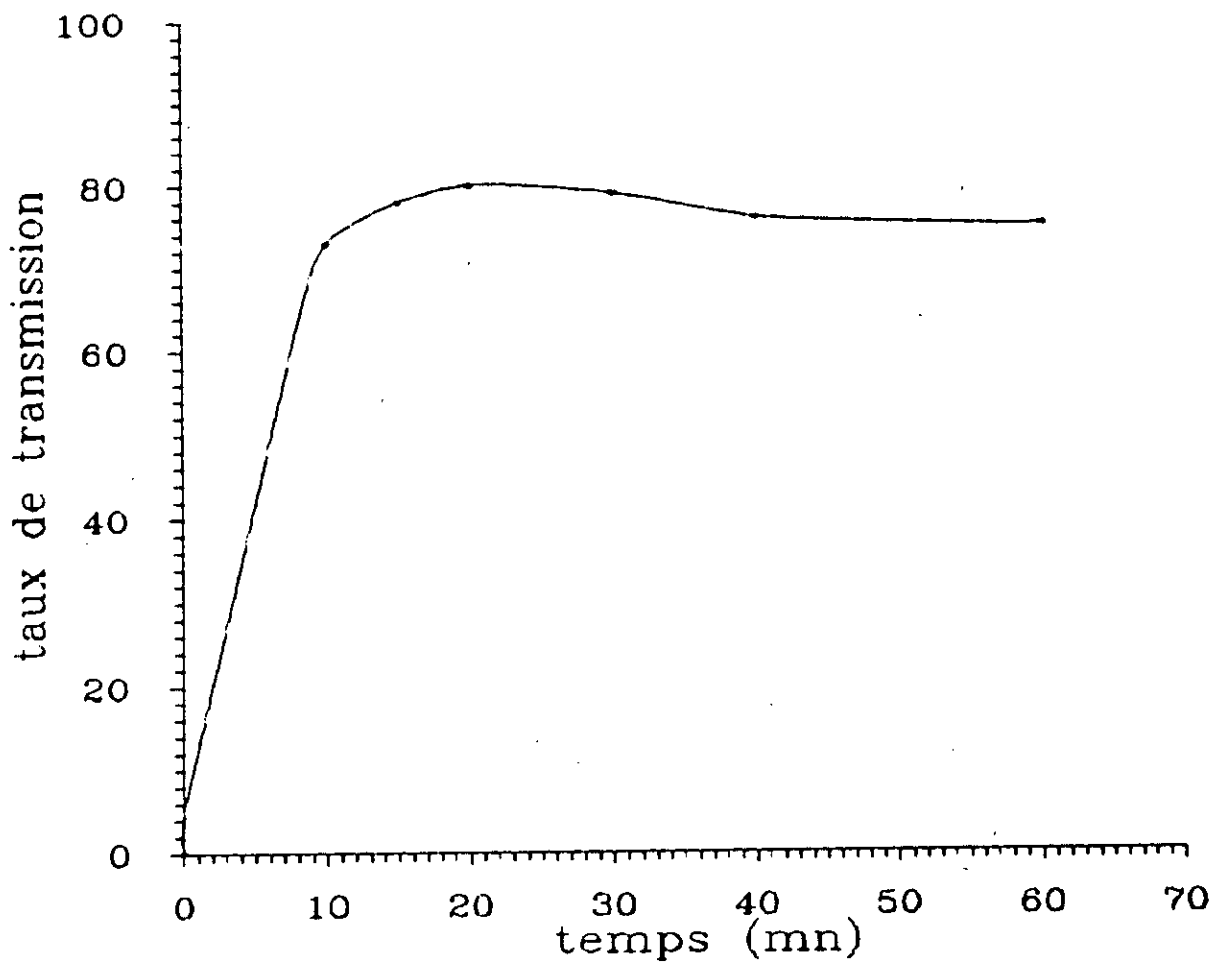
D'après ces résultats, on voit que le taux de transmission augmente en fonction du temps de contact jusqu'à un temps de 20 mn (voir graphe II.7), puis au delà, on observe une diminution du taux de transmission qui serait expliqué par le phénomène de desorption.

type de traitement de la bentonite	activation acide (HCl à 5 %)
rapport terre/huile	7 %
temps de contact huile-bentonite	20 mn
température de contact huile-bentonite	70°C

Tableau II.10 Tableau récapitulatif des paramètres optimas

Après la détermination des paramètres optimas, on les applique à l'étape du traitement à la terre, à fin de pouvoir suivre l'amélioration des propriétés physico-chimiques et électriques de l'huile isolante (après traitement acide).

Les analyses de l'huile à traiter sont regroupées dans le tableau II.11 suivant :



Graphe II.7 Variation du taux de transmission en fonction du temps de contact

propriétés	valeurs			
	huile neuve	huile usagée	huile acidi- fiée	huile traitée à la terre
viscosité cinématique (cst) à	20,5	30,0	19,74	21,77
	50°C	07,5	10,5	6,0
	100°C	2,74	3,1	2,25
densité à 20°C	0,8663	0,8700	0,8690	0,8660
point d'éclair (°C)	153	170	163	155
point de feu (°C) en V.O	164	178	170	165
teneur en eau (%V)	0,0	0,002	0,001	0,0
tension interfaciale (N/m) à 25°C	0,0438	0,0424	0,0430	0,0440
couleur	1,5	4,5	2,5	1,5
indice d'acidité (mg KOH/g huile)	0,022	0,123	0,03	0,025
teneur en sédiment (%P)	0,0	0,2	0,0	0,0
tension de claquage (KV)	>60	>18	>50	>55
rigidité électrique (KV/cm)	>270	>85	>230	>253
facteur de dissipation diélectrique (tgδ) à 90°C	0,0048	0,0960	0,0617	0,0043
capacité (P.F)	124,45	134,00	124,00	130,00

Tableau II.11 Valeurs caractéristiques de l'huile minérale isolante après traitement à la terre

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié la régénération de l'huile minérale isolante usagée par adsorption sur la bentonite Algérienne .

Le traitement acide à pour but d'éliminer par précipitation les impuretés qui existent dans l'huile usagée tels que les produits oxydés et les particules carbonées. Pour cela nous avons opté de faire une optimisation de la quantité d'acide sulfurique concentré à 98 % qui est suffisante à cette précipitation .

Pour l'optimiser, on a pris comme critère la couleur et plus particulièrement l'indice d'acidité qui est un paramètre le plus important qu'il doit être suivi au cours de ce traitement, car l'élévation de ce dernier entraîne aussi l'élévation du facteur de dissipation diélectrique $tg\delta$, qui est néfaste pour l'huile. D'autre part l'indice d'acidité soit inférieur à $3 \cdot 10^{-2}$ suivant la norme utilisée. D'après nos résultats (voir tableau II.1) on trouve que le pourcentage volumique acide-huile est de 3 % que l'on a pris comme quantité optimum.

Le traitement à la terre sert à la décoloration de l'huile usagée (après attaque acide), à cette étape nous avons pris deux types d'argiles : bentonite de Maghnia et de Mostaganem qui ont subi deux traitements : acide et thermique pour augmenter leur pouvoir adsorptionnel (pouvoir décolorante).

D'après les résultats trouvés, on constate que la meilleure terre décolorante est la bentonite de Maghnia activée à 5 % par l'acide chlorhydrique, qui a un taux de transmission maximum à un pourcentage terre-huile de 7 % en poids, que l'on a pris comme quantité optimum (voir tableau II.4).

Un excès d'acide détruit leur activité (c'est à dire leur pouvoir décolorante diminué).

La température et temps de contact terre-huile sont respectivement 70°C et 20 mn .

La décoloration des huiles par les bentonites activées par attaque acide chlorhydrique est assez importante : d'une part on obtient un rendement décolorante meilleur que celui obtenu par les bentonites activées par l'acide sulfurique ou thermique et d'autre part les conditions d'activation sont très appréciable du point de vue économique. Aussi l'acide chlorhydrique est préférable si on peut l'obtenir à bas prix.

Pour évaluer le procédé acide-terre, on a fait une étude comparative aux différents étapes du traitement (voir tableau II.11), on constate une bonne amélioration des caractéristiques principales de l'huile minérale isolante tels que la viscosité et l'indice d'acidité qui varie de 0,123 à 0,03 après attaque acide puis à 0,025 après traitement à la terre qui convient à la norme. De même pour la tension de claquage qui passe de 18 à 51 KV, aussi le facteur le plus important qui est le facteur de dissipation diélectrique $\text{tg}\delta$ qui varie de 0,096 à 0,0617 après attaque acide puis il passe à 0,0043 après traitement à la terre, qui convient à la norme (soit $\text{tg}\delta < 0,005$).

Dans notre pays, la perspective de faire une régénération des huiles usagées est très importante, vue qu'elle trouve son impact dans plusieurs domaines, mais surtout dans le domaine de l'économie du pays.

Le procédé acide-terre a un inconvénient, en effet au cours du traitement acide résultent des quantités de boues acide, qui affecteront l'environnement qui est de l'ordre de 3 à 5 % suivant nos études, c'est bien dans le but de préserver l'environnement de la pollution due aux rejets de ces huiles usées.

ANNEXES

ANNEXE.I

Les propriétés comparées d'une huile minérale et d'un askarel [32].

caractéristiques	huile	askarel
viscosité cinématique (mm/s)		
40 °C	7	8
0 °C	-	90
-15 °C	90	-
-30 °C	270	-
point d'écoulement (°C)	- 45	- 45
masse volumique (Kg/dm ³)	0,8430	1,560
indice de réfraction à 20 °C	1,467	-
50 °C	-	1,614
point d'ébullition (10 ⁵ Pa) (°C)	280 à 400	150
chaleur spécifique (J.cm ³ /deg)	-	1,67
conductibilité thermique (KJ/mol.h)	10 à 14.10 ⁻²	3,5510 ⁻³
indice de neutralisation (mg KOH/g)	<0,03	<0,03
dépôt (% en masse)	0,02	-
ions chlore libres (ppm)	sans	<0,1
permittivité: 50 à 60 HZ à 20 °C	2,2	4,6
90 °C	2,2	3,5
facteur de dissipation diélectrique		
à 90 °C	< 5 10 ⁻³	< 3 10 ⁻²
tension de claquage (KV)	> 60	> 50
point d'éclair (°C)	158	néant
point de feu (°C)	173	néant

DIELECTRIQUES LIQUIDES POUR TRANSFORMATEURS [33]

Le remplacement des PCB pour ces appareils concerne des transformateurs de distribution et certains transformateurs industriels en site protégé, à l'exclusion des transformateurs de puissance.

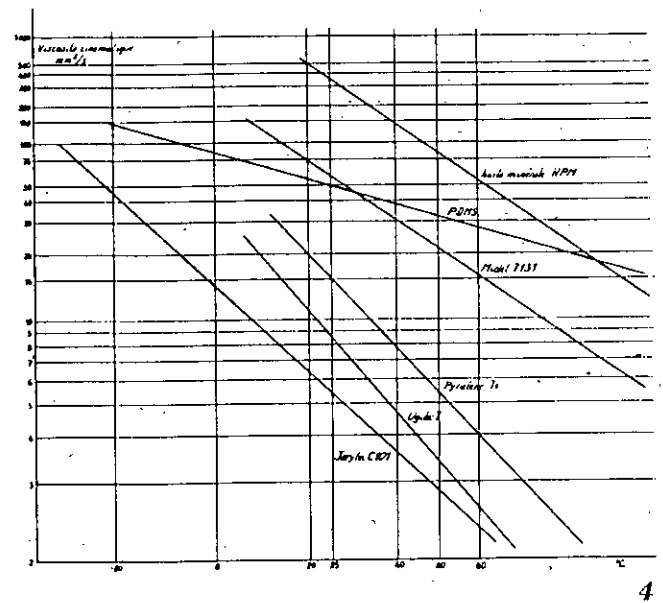
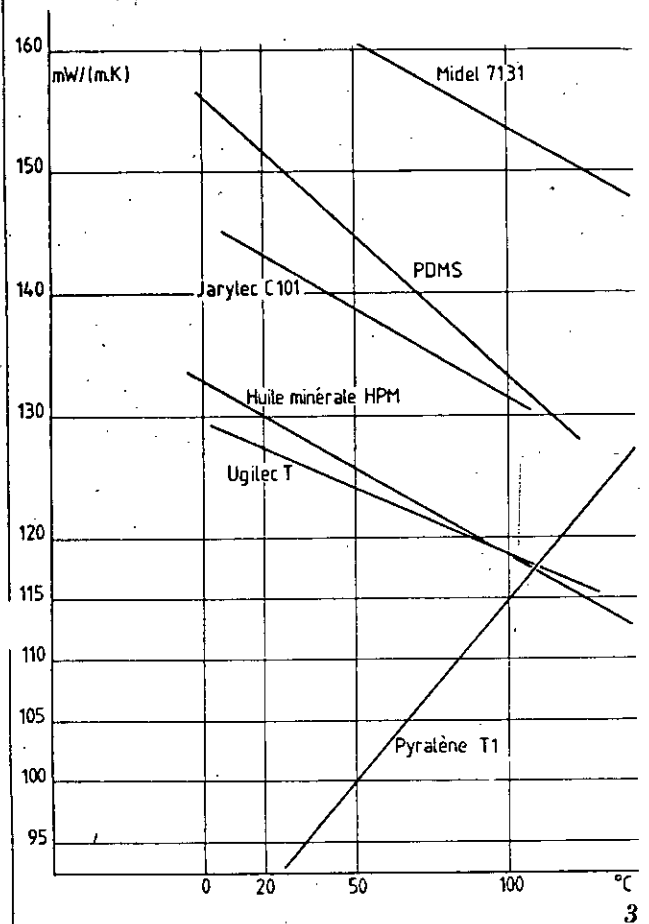
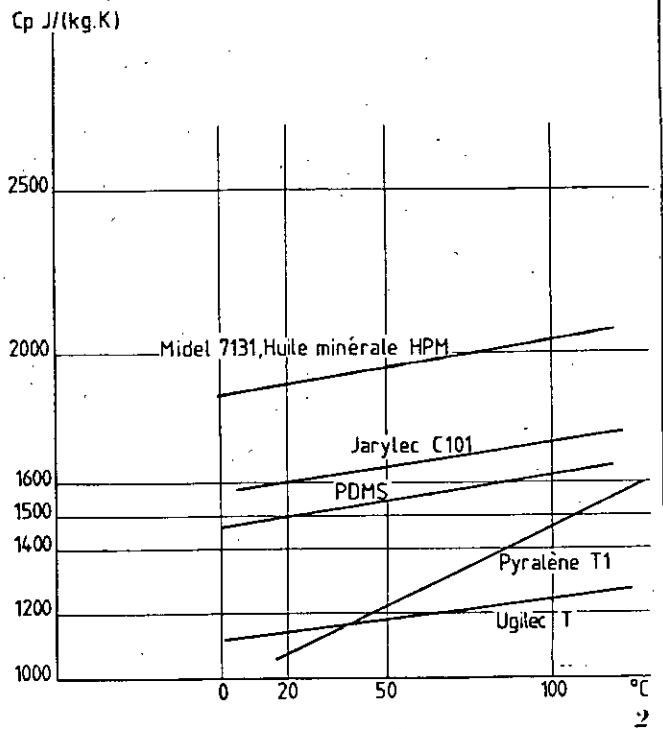
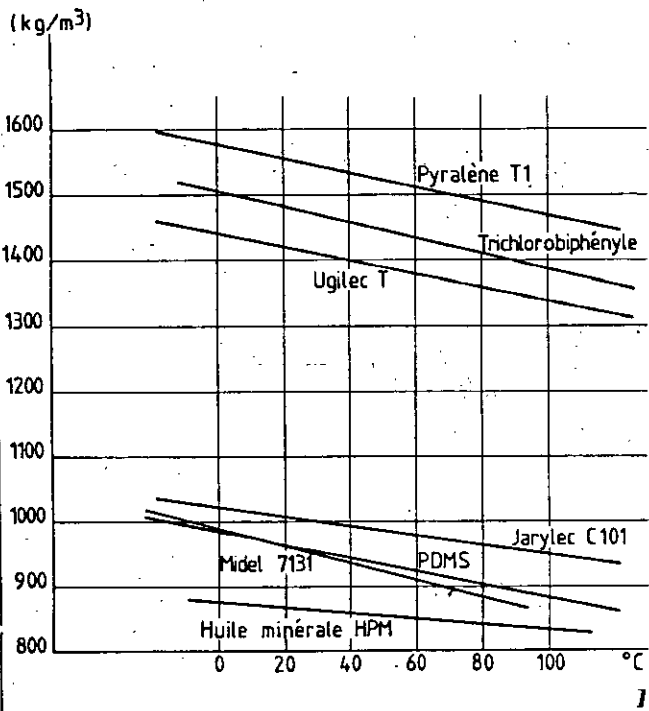
La fonction diélectrique n'a pas l'importance qu'elle revêt pour les condensateurs, exceptés certains transformateurs scellés, et l'évacuation des pertes d'énergie met au premier plan les caractéristiques d'études : masse volumique, coefficient de dilatation volumique, capacité thermique, conductibilité thermique et viscosité voir figure II.1.

-liquides diélectriques pour remplacement des PCB :

- 1- tétrachlorométhyl-diarylméthane (LIHT),
- 2- silicone liquide polydiméthylsiloxane,
- 3- esters organiques - ester du pentacrythrol,
- 4- hydrocarbure à masse moléculaire élevée.

a- Le liquide diélectrique (LIHT) proposé en remplacement des PCB est un mélange de tétrachlorobenzyltoluène (60% du mélange) et de trichlorobenzène, produits biodégradables, sans point de feu jusqu'à l'ébullition. Il s'agit d'un liquide dont les caractéristiques techniques sont très proches de PCB pour transformateurs. Ce liquide présente une résistance à l'inflammation très satisfaisante, qui dans l'état actuel de la technique, correspond aux souhaits de sécurité au feu qu'il ne faut pas perdre de vue.

b- Silicones liquides : il s'agit de polymères liquides du diméthylsiloxane : polydiméthylsiloxane, pouvant être considérés comme relevant de la chimie minérale .



- 1 Masse volumique (en kg/m^3) de diélectriques liquides commerciaux.
- 2 Capacité thermique massique (en J/kg.K) de diélectriques liquides commerciaux.
- 3 Conductivité thermique (en mW/m.K) de diélectriques liquides commerciaux.
- 4 Viscosité cinématique (en mm^2/s) de diélectriques liquides commerciaux.

Fig I. 1.

Ils se posent en substituts de PCB par leur point de feu élevé (360°C), une remarquable stabilité chimique jusqu'à 250°C.

c- Esters organiques : ce sont des tétraesters du pentacrylthrol de point de feu de l'ordre de 308°C, ils se posent en concurrents des silicones liquides, mais leurs paramètres de combustion ne sont pas différents de ceux des hydrocarbures. Du point de vue électrique, s'ils ont une bonne rigidité diélectrique (>70 KV, CEI) leur comportement sous décharges partielles et ionisation n'est pas satisfaisant. L'un des inconvénient de ces produits réside dans leur forte hygroscopicité (teneur en eau à saturation : 0,2 % à 20°C, 0,4% à 60°C). Ils sont cependant acceptables pour des transformateurs de distribution .

ANNEXE. II

ETUDE D'UN VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL DE TYPES D'HUILE INDUSTRIELLE

L'oxydation d'une huile a été effectuée dans des conditions semblables à celles d'exploitation dans un appareil, qui assure simultanément l'action d'un champs électrique et de température (95°C) en présence d'un catalyseur (cuivre) pendant 720 h . Pour la source d'un courant continu (C.C) on a pris un redresseur mono-demi-onde avec une capacité filtrante de 0,76µF (pulsation < 0,5 %).

Les types d'huile étudiés sont :

1- l'huile TK_p: qui est produite dans une usine de transformation du pétrole NPZ à Bakou conformément au standard Gost- 982-68 à partir d'un mélange des pétroles raffinés avec l'acide -base catalyseur (8 % H₂SO₄ et 5 %).

2- l'huile T-1500 : a été obtenue avec la même méthode mais elle a été raffiné avec l'acide (12 % H₂SO₄ et bentonite).

3- l'huile de FERGANE: provient d'un mélange des pétroles contenant du paraffine et un peu de soufre, raffiné avec le phénol (150-250 %) et la bentonite de (5 a 10 %).

Les résultats d'étude sont regroupés dans le tableau II.1 .

huile	courant alternatif				courant continu			
	couleur	indice d'acidité	tgδ à 70°C	dépot (%)	couleur	indice d'acidité	tgδ à 70°C	dépot (%)
TK _p	0,44	0,54	19,4	0,16	0,14	0,29	13,2	0,04
T.F (ferg)	0,13	0,36	6,19	0,08	0,11	0,27	4,84	0,03
T.1500	0,14	0,05	4,70	0,02	0,11	0,03	4,12	0,015

Tableau II.1 Caractéristiques des huiles TK_p, T.F et T-1500 après vieillissement

D'après les résultats d'étude (tableau II.1) des huiles industrielle, l'huile TK_p possède la plus mauvaise électrostabilité, soit en courant alternatif soit courant continu. Son indice d'acidité et tgδ sont 1,5 -3 fois plus important que ceux de l'huile de Fergane.

Il y a beaucoup plus de dépôt dans le cas de l'huile TK_p sur les électrodes. Parmi les huiles industrielles, c'est l'huile T-1500 qui a des meilleures qualités (anti-oxydation, tgδ).

L'augmentation de H₂SO₄ (8 à 12 %) donne alors de bons résultats (tgδ s'abaisse de 19,4 à 4,7 , l'indice d'acidité de 0,54 à 0,05 et les dépôts de 0,16 à 0,02 %).

A l'origine de ce comportement bien différent il y a une composition chimique de l'huile.

D'après cette étude on trouve la plus grande quantité d'hydrocarbures méthane-naphténique et la plus petite des hydrocarbures aromatiques dans l'huile de Fergane. L'huile TK_p possède une composition inverse. Par sa composition, l'huile T-1500 se trouve au milieu. TK_p contient 0,8 % de goudron, T-1500 et de Fergane 0,5 % .

Même la composition détaillée des hydrocarbures et des goudrons est bien différente. Dans l'huile de Fergane les hydrocarbures sont peu cycliques et contiennent des chaînes plus longues. Les goudrons ont une densité relativement basse et leur masse moléculaire est élevée. Les propriétés anti-oxydantes et électrophysique de l'huile de Fergane sont un peu plus pires par rapport à l'huile T-1500 .

Probablement à cause d'une quantité de goudron macropolymère dans T-1500 parcequ'ils sont aussi anti-oxydants, capables facilement d'être oxydés.

On voit dans le tableau II.1 que les changements sont moins visibles sous l'action du courant continu par rapport à l'action du courant alternatif. Plus l'huile est raffinée, plus sa variation est petite (entre A.C et C.C).

En prenant en considération que la présence des hydrocarbures aromatiques est l'origine de mauvaises propriétés lors d'une oxydation, on a obtenu des huiles méthano-naphténique et de iso-paraffine (seulement 4,1 % des aromates).

Leurs propriétés après le vieillissement (tableau II.2) montrent quelles sont très mauvaises. Mais après avoir ajouté 0,3 % de inol (additif anti-oxydant) ses propriétés électriques et anti-oxydants deviennent très bonnes (voir figures II.1 et II.2).

huile	courant alternatif				courant continu			
	couleur	indice d'acidité	tgδ à 70°C	dépôt (%)	couleur	indice d'acidité	tgδ à 70°C	dépôt (%)
méthano-naphténique sans additif	0,44	4,65	43,6	0,14	0,32	4,27	20,9	0,07
+ 0,3% inol	0,09	0,94	2,63	0,02	0,02	0,82	2,2	0,01
iso-paraffin sans additif	0,04	0,74	17,5	0,03	0,03	0,62	9,14	0,01
+ 0,3% inol	0,01	0,04	0,89	0,003	0,01	0,03	0,15	0,002

Tableau II.2 Comparaison entre huile avant et après une addition d'un anti-oxydant

CONCLUSION :

On a étudié l'influence d'un type de champs électrique sur le vieillissement des huiles isolantes dans des condition qui correspondent aux conditions de l'exploitation. La dégradation des huiles est plus rapide dans le courant alternatif.

Les huiles mieux raffinées résistent mieux aux conditions d'exploitation dans le champs électrique. Les meilleurs huiles ceux à partir des hydrocarbures méthano-naphténiques et des iso-paraffiniques .

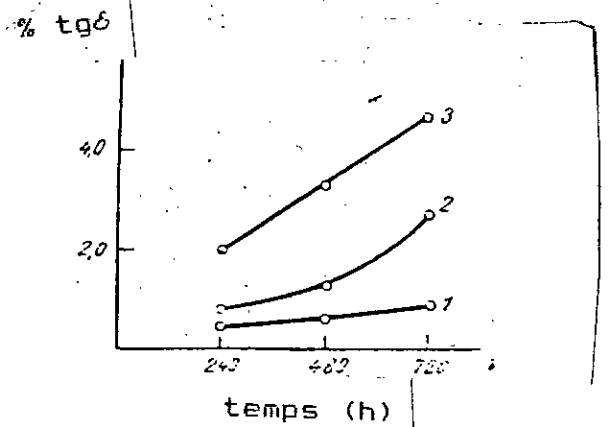
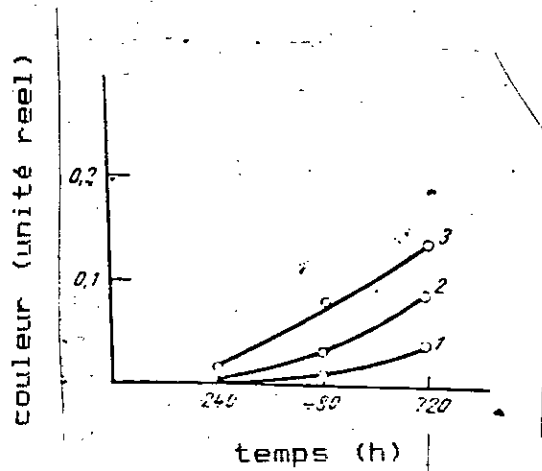


Fig. II.1 Variation du temps de vieillissement du 1,2,3 en fonction de la couleur

Fig. II.2 Variation du temps de vieillissement de 1,2,3 en fonction du facteur de dissipation diélectrique

- 1- Courbe d'une huile minérale isolante de type T- 1500.
- 2- Courbe d'une huile minérale isolante de type méthane-naphténique.
- 3- Courbe d'une huile minérale isolante de type iso-paraffinique.

ANNEXE.III

Tendance des fractions (de la distillation fractionnée):

On procède le même calcul que précédemment (charge), les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

N°fraction	% C _A	% C _N	% C _P
1	10,9	27,1	62
2	9,26	27,95	62,79
3	9,32	26,57	64,11
4	8,34	27,15	64,51
5	8,07	25,15	66,78
6	8,26	24,15	67,59
7	8,87	22,53	68,8
8	8,62	21,82	69,56

Toutes les fractions ont une tendance paraffinique suivant le pourcentage qu'en a trouvé.

ANNEXE IV.

STABILITE DES HUILES MINERALES [4]:

Stabilité à l'oxydation :

On désigne par oxydation un ensemble de réactions complexes et lentes au cours desquelles les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène dissous. Il se produit tout d'abord des produits de réaction solubles (composés carbonyles, composés carboxylés), puis par polymérisation, des dépôts insolubles ou boues d'oxydation. La vitesse des réactions d'oxydation croît évidemment avec la température et la concentration en oxygène; on admet qu'elle double pour une augmentation de 8 à 10°C dans les conditions d'emploi, à partir de 60°C. Les réactions d'oxydation sont catalysés par certains métaux (cuivre, fer), lorsqu'ils sont solubilisés et par des composés corrosifs de l'huile tels que les mercaptans.

Les conséquences de l'oxydation de l'huile sur l'isolation sont:

- une mauvaise évacuation de la chaleur par augmentation de la viscosité de l'huile oxydée et précipitation de dépôts;
- une augmentation des pertes diélectriques et de la conductivité;
- une corrosion des pièces métalliques;
- une dégradation plus rapide de l'isolation cellulosique .

Pour les mécanismes de l'oxydation de l'huile, la stabilité à l'oxydation des huiles n'est qu'un aspect d'un problème plus général de stabilité sous contraintes thermique et électrique conjuguées. Suivant la sévérité de ces contraintes, des gaz se forment dont l'analyse s'est révélée fructueuse, pour la détection de défauts naissants.

INHIBITEURS D'OXYDATION:

L'oxydation de l'huile minérale est un phénomène

autocatalytique , par l'intermédiaire de peroxydes et de sels métalliques.

Les inhibiteurs naturels : correspondent à l'action conjointe d'hétérocycles soufrés et d'hydrocarbures polyaromatiques.

Les inhibiteurs d'oxydation sont nombreux, les plus connus du type phynol comme 2,6-ditertiobutyl paracrésol .

L'action d'un inhibiteur se prolonge tant que sa concentration reste suffisante, elle est contrôlée par la détermination de la période d'induction , durée stable d'oxydation.

STABILITE THERMIQUE :

La stabilité thermique concerne généralement les matériaux en association avec l'huile, cependant la connaissance du comportement de l'huile seule présente de l'intérêt, dans le cas de points chauds hors bobinage (parois de cuivre, shunt magnétique, conducteurs nus, etc.).

STABILITE ELECTRIQUE AUX DECHARGES PARTIELLES :

Elle se caractérise par la désorption ou l'absorption de gaz sous ionisation. Ce phénomène a été étudié dans les années trente et les résultats appliqués à l'utilisation d'huiles fortement absorbantes pour câbles. L'intérêt de ce phénomène pour les transformateurs est apparu dans les années soixante. Le comportement d'une huile minérale sous l'action de décharges électriques ou gassing, dépend de l'intensité d'ionisation , de la température et de la phase gazeuse concernée .

Les hydrocarbures saturés sont peu stables et se décomposent en donnant de l'hydrogène, des hydrocarbures gazeux et des produits de polymérisation (cire X, cire à câbles), qui sont des débuts d'enchaînement polyéthyléniques.

Les hydrocarbures aromatiques sont plus stables et fixent l'hydrogène. Leur présence contribue à accroître la stabilité électrique d'une huile.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- P.BONO
"Aspects technico-économique de régénération des huiles usées"
Séminaire SONATRACH, ORON, 14-15 déc. (1981)
- 2- O.P.PANDYA
"Status of recycling of used lubricating and transformer oils"
Chemical age of india vol.12 1085 (1975) 1090.
- 3- J.ADAMCZWSKI
"Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides". Ed. Masson & Cie (1968).
- 4- P.J.VUARCHEX
" Technique de l'ingénieur " D 230-2. (1986)
- 5- P.WUITHIER
"Le pétrole raffinage et génie chimique"
Tome I ,Ed. Technip. paris (1971).
- 6- J.CASONOVAS,R.GROB
"Influence du degré de pureté d'une huile silicone de type polydiméthylsiloxane sur certaines de ses caractéristiques électriques et physico-chimiques".
Journée d'étude, TOULOUSE (1981).
- 7- S.E.CHITOUR
"Raffinage du pétrole" Tome I & II OPU Alger (1983).
- 8- NF C 27-221 "Méthode pour la détermination de la rigidité électrique des huiles isolantes". Juillet (1974).
- 9- NF C 27-210 "Mesure de la permittivité relative et le facteur de dissipation diélectrique" Avril (1979).
- 10- VON.HIPPEL
"Les diélectriques et leur application" (1961).
- 11- NF C 27-222 "Maintenance et surveillance des huiles isolantes en service" Juillet (1974).
- 12- R.TOBAZEON
"Technique de l'ingénieur" D 225

- 13- J.F.DEMACQ
 "Raffinage des huiles minérales par l'acide sulfurique"
 I.F.P. Mai (1958).
- 14- A.P.ROBERT
 "Thèse d'Etat" Toulouse (1991).
- 15- A. BENDJAMA
 "Thèse de Magister" E.N.P. Alger (1981).
- 16- J.MERING
 "On the hydration of montmorillonite"
- 17- A. SCHILLING
 "Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs".
 Tome I & II . Ed. Technip. Paris (1962).
- 18- C.E.I.(Commission Electrotechnique International)
 "Considérations générales et méthodes d'essai" (1982).
- 19- J.SZYDYWAR
 "Les huiles de graissage pour turbine à gaz d'aviation"
 Séminaire lubrifiants, ERDP, SKIKDA, NOV. (1983).
- 20- F.D.OVCHARENKO
 "Propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argileux"
 A.A. URSS, KIEV. (1961).
- 21- R.ISSAADI
 "Thèse de Magister" E.N.P. Alger (1990).
- 22- N.K.NADIROV
 "Bases théorique de l'activation et mécanisme de l'action des
 sorbants naturels dans le processus de décoloration des huiles
 végétales". Moscou (1973) P.339.
- 23- M.NAUDET & C.DRAP
 "Sur la décoloration des huiles pour les agents physiques
 d'adsorption".
 Extrait, revue française des corps gras N°3, Mars (1960) P.8.
- 24- S.A.STUDNIARZ, G.A.MULLEN, T.W.DAKIN
 "Electrical properties of some naphthenic and paraffinic
 mineral oils". IEEE Trans. and syst. vol.99 1130 (1980) 1135 .

- 25- M.CARBALLEIRA,D.HARMAND,J.M.MAUJEAN
 "Evaluation de l'état des isolations par analyse de l'huile"
 Rev.R.G.E. vol.8 18 (1990) 24.
- 26- J.BASTIAN
 "L'évaluation des diélectriques liquides"
 Rev.R.G.E. vol.4 15 (1989) 18.
- 27- P.DURAND
 "Classification des diélectriques liquides d'après leur
 comportement au feu". Rev. R.G.E. vol.4 19 (1989) 22 .
- 28- P.JAY,G.SCHWACHOFER
 "Un diélectrique entièrement nouveau B.N.C."
 Rev.R.G.E. vol.3 221 (1979) 226 .
- 29- P.GERVASON
 "P.C.B leurs propriétés et leurs applications dans
 l'électroniques". Rev. R.G.E. vol.8 5 (1987) 10 .
- 30- R.FOURNIE & F.PEYRICHOU
 "L'emploi des P.C.B. dans les transformateurs électrique"
 Rev. R.G.E. vol.8 13 (1987) 20 .
- 31- R.BONNEFILLE.M.CABALLEIRA,M.JOLY, J.YVESGAL
 "Maintenance sur site des transformateurs immergées dans les
 askarels". Rev. R.G.E. vol.8 85 (1987) 89 .
- 32- M.CARBALLEIRA,M.PARIS,J.SAMAT
 "Substituts liquides des P.C.B.méthodes d'évaluations"
 Rev. R.G.E. vol. 8 100 (1987) 103 .
- 33- P.J.VUARCHE
 "Diélectriques liquides de remplacement de P.C.B."
 Rev. R.G.E. vol.8 113 (1987) 116 .