

8/98

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

*En vue de l'obtention du diplôme  
d'ingénieur d'Etat en Genie Chimique*

## ***THEME***

***ANALYSE DES GAZ DISSOUS DANS  
LES HUILES DIELECTRIQUES DE  
TRANSFORMATEURS***

*Proposé par  
Sonelgaz*

*Dirigé par  
M. Lebid  
T. Ahmed zaid*

*Etudié par  
I. HAMMI  
A. RABIA*

PROMOTION 1998



الهدف من هذا الموضوع هو دراسة التعديل الكمي و الكيفي عن طريق الكروماتوغرافية الغازية للمحلول كهربائي. تحليل هته الغازات المنحلة هي طريقة فعالة و جيدة تسمح بي اجتناب وقوع الخلل عند عمل المحولات الكهربائية.

#### Abstract :

The propose of this present work is the study of quantitative and qualitative dosage of dissolved gases in transformer dielectric oils, by gas chromatography.

This analysis seems to be a strong method for the diagnostic of transformers disfonctionnement. The objective is to burst to a simple method that can predict the break-down, and thus ovoid long arrest of the instalations.

#### Résumé :

L'objectif du présent travail est l'étude du dosage qualitatif et quantitatif par la chromatographie en phase gazeuse des gaz dissous dans les huiles diélectriques des transformateurs.

Cette analyse se révèle en effet, comme étant une méthode puissante dans le diagnostic des dysfonctionnements des transformateurs.

L'objectif est d'aboutir à une méthode simple pouvant prédire les pannes, évitant ainsi les arrêts prolongés des installations.



# Dédicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## ***Je dédie ce modeste travail à :***

*Ma chère Grand Mère*

*Ma Mère et mon Père*

*Mes tantes et mes oncles, en particulier El-Hadi*

*Mes soeurs et frères*

*Mes cousines et cousins*

*Tous mes amis*

*Hammî Odir*

## ***Je dédie ce modeste travail à :***

*Ma Mère et mon Père*

*Mes soeurs et frères*

*Tous mes amis*

*Rabia Aissa*



## REMERCIEMENTS

NOUS EXPRIMONS NOS PLUS SINCÈRES REMERCIEMENTS À MESSIEURS T. AHMED ZAID , CHARGE DE COURS À L'ENP ET M. LEBID, INGÉNIEUR CHEF DE SERVICE À LA SONELGAZ , QUI ONT BIEN VOULU NOUS CONSACRER UNE PARTIE DE LEUR TEMPS PRÉCIEUX AFIN DE NOUS GUIDER ET NOUS PRODIGUER DES CONSEILS TOUT AU LONG DE NOTRE PROJET DE FIN D'ÉTUDES.

NOTRE RECONNAISSANCE PROFONDE ET NOS SINCÈRES REMERCIEMENTS VONT ÉGALEMENT À MADAME R.CHARCHARI, MAÎTRE DE CONFÉRENCE À L'ENP, QUI A ACCEPTÉ DE PRÉSIDER LE JURY .

NOUS TENONS AUSSI À REMERCIER MADAME F. MOHELLEBI AINSI QUE MONSIEUR A. MEKHALDI , CHARGÉS DE COURS À L'ENP ,POUR AVOIR ACCEPTÉ DE FAIRE PARTIE DU JURY .

NOUS SOMMES HEUREUX DE SOULIGNER LA CONTRIBUTION IMPORTANTE DE LA SONELGAZ DANS NOTRE TRAVAIL.

ENFIN, NOUS PRIONS TOUS LES ENSEIGNANTS , QUI ONT CONTRIBUÉ À NOTRE FORMATION, DE CROIRE EN NOS PROFONDS ET SINCÈRES REMERCIEMENTS , ET NOUS SOUHAITONS QUE CETTE TRADITION DE SOUTIEN ET DE COLLABORATION QU'ILS NOUS ONT TRANSMISE SOIT PÉRENNISÉE PAR LES FUTURES PROMOTIONS.



## Sommaire

N° de page

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
<b><u>A/ PARTIE THÉORIQUE</u></b>	
<b>CHAPITRE I .....</b>	<b>2</b>
<b><u>LES HUILES ISOLANTES</u></b>	
I.1. Définition et rôle d'une isolation.....	2
I.2. Origine, nature et classification des huiles isolantes .....	4
I.2.1. Origine .....	4
I.2.2. Les différentes catégories d'huiles et liquides isolants.....	4
1. Les huiles minérales .....	4
2. Les hydrocarbures de synthèse .....	4
3. Les hydrocarbures halogénés.....	4
4. les esters organiques.....	5
5. Les huiles silicones.....	5
6. Les liquides divers.....	6
I.3- Les huiles minérales isolantes.....	6
I.3.1. Les huiles de base.....	6
I.3.2. Les différentes tendances des huiles.....	6
a) La tendance paraffinique .....	6
b) La tendance naphthénique.....	6
c) La tendance aromatique.....	7
I.3.3. Définition et rôle des additifs.....	7
I.3.4. les différents additifs.....	7
a. les antioxydants.....	7
b. Les améliorants de l'indice de viscosité.....	7
I.3.5. Rôle d'une huile isolante dans un transformateur.....	8
I.3.6. Comment choisir un liquide diélectrique.....	8
I.4- Caractéristiques des huiles et liquides isolants.....	8
I.4-1- Caractéristiques physico-chimiques.....	8
1. La masse volumique.....	8
2. la conductivité thermique.....	9
3. la capacité thermique massique à pression constante.....	9
4. La viscosité.....	9
5. L'indice de viscosité (VI).....	10
6. Le point d'écoulement.....	11
7. Pression de vapeur.....	11
8. Le pouvoir lubrifiant.....	11
9. Conductivité thermique.....	11
10. Point d'éclair et point de feu.....	12
I.4 -2. Caractéristiques de service.....	12



1. Solubilité des gaz.....	12
2. Solubilité de l'eau.....	14
3. L'indice de saponification.....	14
4. Teneur en composés azotés et oxygénés.....	14
5. Teneur en soufre.....	14
6. Tension interfaciale.....	14
7. Oxydation des huiles minérales isolante.....	14
a) La stabilité thermique.....	15
b) La stabilité électrique aux décharges partielles.....	15
c) Formation de gaz par l'arc électrique.....	15
8. L'acidité totale.....	16
1.4-3 Les caractéristiques électriques.....	16
1. La permittivité ou la constante diélectrique.....	16
2. La rigidité électrique ( $E_c$ ).....	17
3. Le facteur de dissipation diélectrique ( $\text{tg}\delta$ ).....	17
1.5 Les huiles pour transformateurs.....	17
<b>CHAPITRE II.....</b>	<b>19</b>
<b>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE</b>	
II.1. Introduction .....	19
II.2. Principes de fonctionnement.....	19
II.3. Appareillages et matériels.....	20
1. Source de gaz.....	20
2. chambre et procédés d'injections .....	21
3. Le four.....	21
4. La colonne.....	21
4.1. Préparation des colonnes.....	22
4-2. Le choix des dimensions de la colonne.....	22
5. Détecteurs et enregistreurs.....	22
5-1. Détecteurs à conductibilité thermique " Catharomètre ".....	23
5-2. Détecteur à ionisation de flamme (FID).....	23
II-4. Analyse qualitative.....	24
4.1. Identification par les grandeurs de rétention .....	24
4.2. Utilisation des grandeurs de rétention relative.....	24
4.3. Utilisation des logarithmes des valeurs de rétention.....	24
a . Indices de rétention de Kovats.....	24
b . Facteur de rétention $R_{x,y}$ .....	25
4.4 - Identification par la méthode de comparaison.....	25
4.5 - Identification par couplage en continu de la chromatographie avec d'autres méthodes.....	25
II.5. Analyse quantitative.....	25
1. Mesure de l'aire des pics.....	26



a. Méthode de Kaiser.....	26
b. Méthode des trapèzes .....	26
c. Triangulation.....	27
d. Intégration électronique .....	27
2. Méthodes de l'analyse quantitative.....	27
a. La normalisation interne.....	27
b. L'étalonnage interne.....	27
c. La normalisation interne avec coefficient de réponse.....	27
d- Choix de la méthode .....	27
<b>CHAPITRE III.....</b>	<b>28</b>
<b>III.INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS D'ANALYSE DES GAZ DISSOUS.</b>	
III.1.Introduction .....	28
III.2. Méthode de la table de vérité.....	28
III.3. Méthode de E. Dörnenburg.....	29
III.4. Méthode de Davies .....	30
III.5. Interprétation des résultats d'analyse.....	30
<b>B/ PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>	
<b>CHAPITRE IV.....</b>	<b>33</b>
IV. 1. Introduction .....	33
IV. 2. Protocole de prélèvement d'huile de transformateurs.....	33
IV.3. Caractéristiques et nature des échantillons.....	33
IV.4. Extraction des gaz en solution dans l'huile.....	34
IV.5. Analyses chromatographiques.....	34
5.1. Méthode d'analyse.....	35
a - Dosage de CO <sub>2</sub> , CO , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	35
b- Dosage de l'hydrogène H <sub>2</sub> .....	35
c- Dosage des hydrocarbures de C1 à C3 .....	35
5.1.1 Dosage de CO <sub>2</sub> , CO , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> .....	35
1. Préparation de la colonne .....	35
2. Conditionnement de la colonne ou maturation.....	36
3. Analyse qualitative et quantitative .....	36
3.1. Étalonnage .....	36
3.1.1. Mesures et calculs des aires.....	38
3.1.2.Détermination des coefficients de proportionnalité K <sub>i</sub> .....	38
3.2. Injection des échantillons .....	39
a) Analyse qualitative.....	41
b) Analyse quantitative.....	41
5.1.2. Dosage de l'hydrogène.....	42
1. Étalonnage .....	42
1.1. Calcul de l'aire du pic d'hydrogène.....	43
1.2. Détermination du coefficient de proportionnalité K <sub>H<sub>2</sub></sub> .....	43
2. Injection des échantillons.....	44



a) Analyse qualitative.....	46
b) Analyse quantitative.....	46
5.1.3. Dosage des hydrocarbures (C1 à C3).....	46
1. Étalonnage.....	46
1.1. Mesures et calculs des aires.....	48
1.2. Détermination des coefficients de proportionnalité $K_i$ .....	48
2. Injection des échantillons .....	49
a) Analyse qualitative.....	51
b) Analyse quantitative.....	51
IV.6. Interprétation des résultats.....	54
1. Recherche du groupe auquel appartiennent les résultats .....	54
2. Recherche de la nature de la contrainte .....	54
3. Calculs des rapports de concentration pour chaque échantillon .....	55
 Conclusion .....	 57



**INTRODUCTION  
GÉNÉRALE.**



## I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

Parmi les produits de dégradation formés lors de la décomposition d'une huile minérale isolante de transformateur en service, certains sont gazeux dans les conditions normales de température et de pression et se trouvent alors dissous dans cette huile. [1].

Les études effectuées ces dernières années ont permis d'établir des corrélations entre, d'une part la nature de la contrainte responsable de la dégradation (thermique ou électrique), la nature du phénomène physique par l'intermédiaire duquel cette dégradation se réalise, la nature des matériaux concernés et, d'autre part, la nature et les proportions des gaz formés.

Les principales méthodes connues conduisent en général à des diagnostics concordants lorsqu'il s'agit de défauts bien typés. Elles peuvent néanmoins entraîner des interprétations différentes dans le cas des dégradations lentes ou provoquées par des défauts de nature différente agissant simultanément.

La chromatographie en phase gazeuse fournit un moyen pratique et rapide d'analyse des gaz dissous dans l'huile de transformateur. C'est une technique qui permet de déterminer avec une bonne précision les concentrations même très faibles des gaz dissous.

En utilisant cette technique, nous pouvons, à partir de prélèvements d'huile convenablement échelonnés, évaluer l'état de l'isolation d'un transformateur, détecter la présence d'un défaut latent et déterminer sa nature.

L'utilisation des informations apportées par l'analyse des gaz dissous nécessite de savoir pour chaque gaz caractéristique d'une dégradation, quelle est la valeur de la concentration au dessous de laquelle le comportement d'un transformateur peut être considéré comme normal et au dessus de laquelle il importe de prendre toutes dispositions en accord avec le diagnostic.

L'objectif du présent travail se limite toutefois à l'analyse des gaz dissous dans trois échantillons d'huile prélevés de trois transformateurs en service au parc de la SONELGAZ d'EL HAMMA.

Ces analyses ont été effectuées dans une cascade de trois chromatographes de marque GIRDEL dont deux sont équipés de détecteurs à conductibilité thermique (catharomètre), et le troisième d'un détecteur à ionisation de flamme.



**CHAPITRE I.  
LES HUILES ISOLANTES.**



# I. LES HUILES ISOLANTES

## I.1. Définition et rôle d'une isolation

Les huiles isolantes, dites en général diélectriques, sont des substances qui ont une faible conductivité électrique (voir tableau 1), due à l'absence de porteurs de charges électriques libres (électrons libres, ions positifs ou négatifs) pouvant se déplacer dans un champ électrique [2].

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, en tant que liquides, les distances intermoléculaires sont très faibles et présentent alors des tensions de claquage plus élevées que les gaz. Elles assurent aussi un bon isolement.

Ces huiles isolantes sont utilisées, entre-autres, dans les transformateurs.

L'huile se doit d'assurer plusieurs fonctions, à savoir :

- Un isolement entre les spires.
- Un isolement entre enroulements basse tension et la masse.
- Un isolement entre les enroulements basse tension et les enroulements haute tension.
- L'accroissement de la rigidité électrique et la diminution des pertes électriques.
- Le refroidissement du transformateur par circulation autour des noyaux et des bobines en vue d'une évacuation de la chaleur produite par effet joule.
- Une résistance à l'incendie (pouvoir d'extinction d'arcs électriques dans les disjoncteurs).
- Un pouvoir lubrifiant pour les matériels renfermant des pièces en mouvement (secteur de prises, etc..) [3].



**Tableau 1** Caractéristiques et applications des divers catégories d'huiles diélectriques [4].

CATÉGORIE	TYPES	APPLICATIONS	CARACTÉRISTIQUES
Huiles minérales	- naphténiqnes. - paraffiniques.	- matériels à haute tension. - transformateurs	- bas point d'écoulement. - stabilité à l'oxydation bon VI.
Hydrocarbures de synthèse	- polybutenes. - alkylbenzenes. - hydrocarbure alkyles à noyaux aromatique DIPN - alkylbiphenyle MIPB - alkyl diaryles alcanes BT, DPT	- câbles. - 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 halogènes	- askarels polychlorodiphenyl methanes TCBT+TCB - polychloroalcanes.	- transformateur de distribution, condensateurs. - transformateurs. - transformateurs.	- ininflammabilité.  - ininflammabilité. - non biodégradabilité.
Esters organiques.	- huiles végétales  - esters simple. - phtalates DEHP. - esters complexes.	- condensateurs pour générateur de choc . - condensateurs au papier.  - remplacement de P.C.B. en mélange avec d'autres liquides - transformateurs de distribution et de traction.	- faibles pertes diélectriques.  - permittivité relative 20°C supérieur à 5. - utilisé pour augmenter le point de feu. - point de feu supérieur à 300°C
Huiles silicones.	- Polydimethylsiloxanes PDMS - polydimethylphenylsiloxanes	- transformateurs de distribution. - transformateurs de distribution et de traction.	- bon (I.V), point de feu supérieur à 300°C - absorption gazeuse sous décharges partielles.
Liquides divers	- éthers-oxydes (alkyldiphenyletherditolyter) - mélanges de liquides gaz liquéfiés (argon)	condensateurs.  - condensateurs. matériels cryogéniques	- permittivité relative à 20°C, supérieur à 3 adaptabilité réduction ou suppression de pertes Joule



## **I.2. Origine, nature et classification des huiles isolantès**

### **I.2.1. Origine**

Les huiles sont des composés d'aspect gras et visqueux présentant une composition chimique très complexe.

Les huiles minérales isolantes sont obtenues par distillation sélectionnée (distillats) sous vide du pétrole brut. Ces huiles ont pendant longtemps été fabriquées à partir des bruts naphéniques.

Cependant, devant leur origine très limitée, on utilise maintenant et concurremment des bruts paraffiniques [4].

Il existe différents types d'huiles classées selon leur origine et leur utilisation.

### **I.2.2. Les différentes catégories d'huiles et liquides isolants**

Il est difficile de choisir un système de classification. En effet, les liquides isolants peuvent être classés suivant leur comportement électrique : liquides polaires ou non polaires et selon le type d'équipement (la classe de tension). Ils peuvent être classés en liquides inflammables ou ininflammables, par types de produits, etc..

Le projet de norme ISO/DIS 8681 décrit un système de classification des produits pétroliers, mais il est peu adapté aux liquides diélectriques [4].

En l'absence d'une classification normalisée à l'étude, le tableau 1 présente, par catégorie, les types les plus courants d'huiles et liquides isolants.

### **1. Les huiles minérales**

Elles sont définies comme étant des dérivés du pétrole brut. Elles représentent en moyenne 5 à 6% de tous les produits issus du pétrole brut [6].

Ce sont des huiles dont les performances en service, depuis une centaine d'années 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 [7].

### **2. Les hydrocarbures de synthèse**

Les liquides d'hydrocarbures de synthèse, sont élaborés principalement par l'industrie pétrochimique. Ils appartiennent généralement à deux groupes de liquides : les polybutènes et les hydrocarbures aromatiques.

Le comportement diélectrique des liquides de synthèse à haute viscosité pour câbles (polybutènes) et à fort pouvoir d'absorption gazeux sous ionisation (alkylbenzènes) est meilleur que celui des huiles minérales [4].

### **3. Les hydrocarbures halogénés**

Les premiers hydrocarbures halogénés connus et désignés sous le terme générique d'askarel sont des polychlorobiphényles (P.C.B). Ce sont des liquides très stables, non corrosifs et qui s'enflamment, fort heureusement, très difficilement, ce qui en fait d'excellents agents thermiques ou d'ionisation.

Ils sont obtenus à partir du biphényle et peuvent être utilisés en mélange avec des chlorobenzènes.

Ces liquides sont connus commercialement sous le non de Pyralènes en France, et plus universellement d'Aroclors. Ce sont des liquides dipolaires, donc dissociants.



Ils représentent une stabilité chimique éprouvée par des décennies d'utilisation. Ils sont non biodégradables et peuvent donner des produits toxiques à haute température [4].

#### 4. Les esters organiques

L'utilisation des esters dans le domaine de l'électrotechnique a vu le jour vers les années cinquante et ce sont les premiers produits hydrocarbonés à groupement fonctionnel.

Ils résultent de la condensation d'un acide organique sur un alcool avec élimination d'une molécule d'eau. Ces composés sont modérément polaires du fait de l'électronégativité des atomes d'oxygène présents dans le squelette hydrocarboné [4]. Selon la nature de l'acide utilisé (organique, minéral), on distingue différents types d'esters.

A partir d'acides minéraux, on obtient les esters arylphosphoriques qui possèdent un bon comportement au feu (point de feu : 350°C), mais ils n'ont pas de bonnes propriétés électriques.

En revanche, les esters d'acides organiques représentés au début par le dioctylsebacate D.O.S et les esters, comme les huiles végétales, présentent de bonnes propriétés électriques [3].

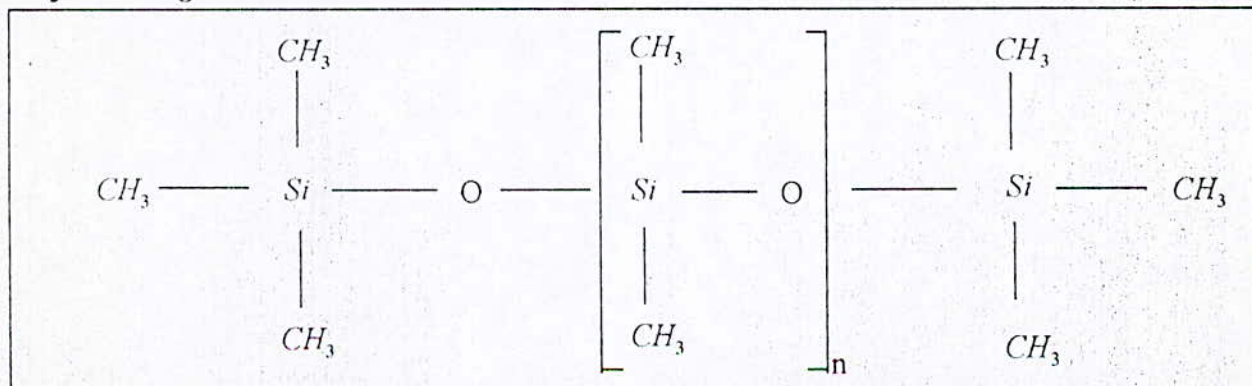
Ils sont, comme les hydrocarbures halogénés, des liquides dipolaires. Leur constante diélectrique est de l'ordre de 3 à 5 et ceci à 50 Hz et 90°C. Ces caractéristiques ont permis d'obtenir des liquides pour condensateurs à diélectriques mixtes satisfaisants.

#### 5. Les huiles silicones

Toutes les huiles silicones sont de bons diélectriques. Elles ont une résistivité élevée et elles ne sont pas hygroscopiques (la vapeur d'eau ne peut se condenser qu'en surface). Elles sont chimiquement inertes et ne détériorent pas les matériaux avec lesquels elles sont mises en contact. Leurs propriétés physico-chimiques varient très peu dans l'intervalle [90°C - 300°C].

Ces huiles sont constituées d'une chaîne moléculaire linéaire dont les éléments sont formés d'atomes de silicium et d'oxygène alternés. Les groupements organiques latéraux saturant les valences libres de l'atome silicium sont dans ce cas des groupements méthyle.

*La formule générale est la suivante :*



La valeur de l'indice (n) caractérise leur polycondensation, il est d'environ 30 [9].



## 6. Les 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.

### I.3. Les huiles minérales isolantes

La réalisation d'une formule d'huile consiste à trouver la composition optimale de base et additifs permettant de répondre aux exigences des diverses contraintes d'utilisation. La solution "cocktail" contient :

Des produits de base.

Des additifs servant soit à renforcer les propriétés des premiers, soit à conférer à l'ensemble des caractéristiques spécifiques [10].

#### I.3.1. Les huiles de base

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

Pour aboutir aux limites de base proprement dites, les fractions lourdes subissent une série de traitements destinés à en retirer les constituants indésirables.

Ces traitements sont nombreux. Parmi les plus utilisés, nous citerons :

- ◆ Le traitement à l'acide sulfurique.
- ◆ Les traitements aux solvants tels que le phénol et le furfurol.
- ◆ Les traitements de déparaffinage.
- ◆ Les traitements de neutralisation et de décoloration avec des terres spéciales [11].

#### I.3.2. Les différentes tendances des huiles

Les huiles de base répondent à de grandes tendances chimiques des 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, qui sont plus intéressantes, se rencontrent en quantités appréciables dans les fractions de bruts paraffiniques. Les paraffines à chaîne droite de poids moléculaires élevés sont retirées par déparaffinage.

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 la température.
- ◆ Faible volatilité pour une viscosité donnée.
- ◆ Faible pouvoir solvant.

##### b) La tendance naphtéinique

Le type des huiles naphtéiniques 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 ces huiles. Les caractéristiques physico-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 la température.



- ◆ Une plus grande volatilité relativement aux fonctions paraffiniques correspondantes de même viscosité.
- ◆ Un pouvoir solvant relativement élevé [12].

### c- La tendance aromatique

Ces fractions présentent des caractères encore plus prononcés que les hydrocarbures naphthéniques. Du fait de leur densité élevée et de leur indice de viscosité faible, ces fractions présentent une importance limitée dans la composition des huiles finies.

Elles sont faiblement oxydables, mais ceci peut provoquer la formation de produits résineux ou asphaltiques accompagnés de dérivés corrosifs [13].

### I.3.3. Définition et rôle des additifs

Les huiles de base ne sont pas utilisées telles quelles après les derniers traitements de purification. En pratique, ces dernières manquent d'efficacité. En conséquence, on fait appel à certains additifs chimiques, ajoutés en faible quantité aux produits pétroliers pour améliorer leurs propriétés telles que l'indice de viscosité, pouvoir antioxydant, etc.. [14].

### I.3.4. Les différents additifs

Il existe de nombreux additifs dont l'importance est capitale dans les huiles minérales isolantes. On distingue :

#### a) les antioxydants

La durée de vie d'une huile dépend d'abord de sa résistance à l'oxydation. Bien que ce phénomène ne puisse jamais être évité, il est possible de le limiter d'une façon très efficace en utilisant des composés chimiques dotés d'une activité particulière sur une ou plusieurs des différentes étapes chimiques de la réaction d'oxydation des hydrocarbures.

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

- ◆ Huile non inhibée : c'est une huile isolante qui ne contient pas d'antioxydant, mais qui peut contenir d'autres additifs.
- ◆ Huile inhibée : c'est un isolant qui contient des taux variants de 0.15 à 4% en masse d'antioxydant, et 2.6 % en masse de diterbutyl-paracrésol (DBPC) ou de diterbutyl-phénol (DBP) pour augmenter la stabilité de l'huile à l'oxydation [15].

#### b) les améliorants de l'indice de viscosité

Ces produits ont pour action d'épaissir l'huile lorsque la température s'élève. Ce sont des polymères du type polyisobutène et surtout polyméthacrylates dont la masse moyenne peut varier de 200000 à 800000 . Les produits de plus grand poids moléculaire sont les plus efficaces pour améliorer l'indice de viscosité, mais ils sont aussi les plus sensibles à la dégradation [15].



### I-3-5- Rôle d'une huile isolante dans un transformateur

Dans un transformateur électrique, l'huile se doit d'assurer plusieurs fonctions, à savoir :

- ◆ Un isolement entre spires.
- ◆ Un isolement entre couches ou bobines.
- ◆ Un isolement entre les enroulements basse tension et la masse.
- ◆ Un isolement entre les enroulements basse tension et ceux 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'énergie [16].
- ◆ Une isolation au sens strict, c'est à dire un ralentissement de l'oxydation direct de l'isolation solide ( papier cellulosique).
- ◆ Une résistance à l'incendie, c'est à dire pouvoir d'extinction d'arcs électriques dans les chambres de coupure des commutations en charge et des disjoncteurs.
- ◆ Une lubrification des pièces en mouvement (sélecteurs de prises, pompes immergées etc..) [4].

### I-3-6- Comment choisir un liquide diélectrique

Avant de choisir un liquide diélectrique, il faut prendre en considération certains facteurs, notamment :

- ◆ La toxicité du produit ( pollution froide ) : La toxicité du produit est à prendre en compte dans tous les cas d'éclatement du transformateur sans incendie.
- ◆ Le vieillissement : le liquide a-t-il tendance à vieillir et s'altérer très vite en fonction du temps ?
- ◆ L'embrassement du diélectrique dépend de son point d'ébullition et de la résistance mécanique du transformateur. Les huiles minérales isolantes remplissent ces conditions; pour cela elles sont très utilisées.

## I.4- Caractéristiques des huiles et liquides isolants

### I.4-1- Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques sont :

#### 1. La masse volumique :

Elle dépend de la nature des hydrocarbures constituant les huiles.

Les huiles paraffiniques ont des masses volumiques les plus faibles variant, à 20°C, de 825 à 865 kg/m<sup>3</sup> [4].

Les huiles paraffiniques les plus fortes ont des masses volumiques de 860 à 890 kg/m<sup>3</sup>. Dans l'industrie pétrolière on exprime souvent la masse volumique en degrés API (American Petroleum Institute) suivant la relation

$$^{\circ}\text{API} = ( 141.5 / \text{SG} ) - 131.5$$

SG : specific gravity , à la température de 60°F [4].

Elle peut se déterminer suivant les prescriptions de la norme NFT60-101 ou celle de ASTM d41.



## 2. La conductivité thermique

Elle exprime le flux thermique s'écoulant entre deux isothermes du liquide. Elle décroît lorsque la température et la masse volumique augmentent. Pour la plupart des liquides on utilise la formule de GRAGOE

$$\lambda = \frac{0.117(1 - \alpha \cdot T)}{d}$$

$\lambda$  : conductivité thermique en WATTS par mètre Kelvin

$\alpha = 5.4 \times 10^{-4}$

$d$  : densité à 15°C

La valeur moyenne de  $\lambda$  est :  $\lambda = 0.14 \text{ W/(m.K)}$ . En général la conductivité thermique intervient dans les calculs de transmission de chaleur par le nombre de PRANDLT [4].

## 3. La capacité thermique massique à pression constante :

Elle permet de définir en partie la constante de temps thermique des matériels à pleine charge suivant le type de refroidissement, naturel ou forcé. Elle croît avec la température et décroît avec la masse volumique :

$$C_p = \frac{1684 - 3.39 \cdot T}{\sqrt{\rho_{15}}} \text{ à } 20^\circ\text{C elle varie entre 1600 et 2100 J/(kg.K) pour}$$

les huiles minérales [4].

## 4. La viscosité

Les contraintes de cisaillement ou de glissement qui peuvent s'exercer dans un liquide provoquent des réactions du milieu proportionnelles au gradient de vitesse ; le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique ou viscosité absolue  $\eta$ , généralement indépendante du gradient de vitesse dans les matériels électriques où les vitesses les plus élevées que l'on puisse rencontrer en circulation forcée dans les transformateurs sont de l'ordre de quelques dizaines de centimètres par secondes. La viscosité dynamique s'exprime en pascals secondes, mais généralement on utilise la poise et la centipoise qui correspond à la viscosité de l'eau à 20°C ( $1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ) [4].

En pratique la viscosité d'un liquide se détermine suivant la norme NFT 60 - 100 (150 3104 et 3105) par l'écoulement capillaire d'un volume de liquide sous son propre poids, alors intervient le rapport :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \text{ appelé viscosité cinématique (avec } \rho \text{ masse volumique) qui s'exprime en}$$

mètres carrés par seconde. Cette caractéristique gouverne l'évacuation de la chaleur dans les matériels en convection mais également les pertes diélectriques, la résistivité et l'imprégnation des isolants solides poreux favorisées quand la viscosité diminue. La viscosité diminue avec la température. Plusieurs lois ont été établies dans ce sens. Parmi elles se trouve la loi empirique VFTH donnant  $\eta$  :



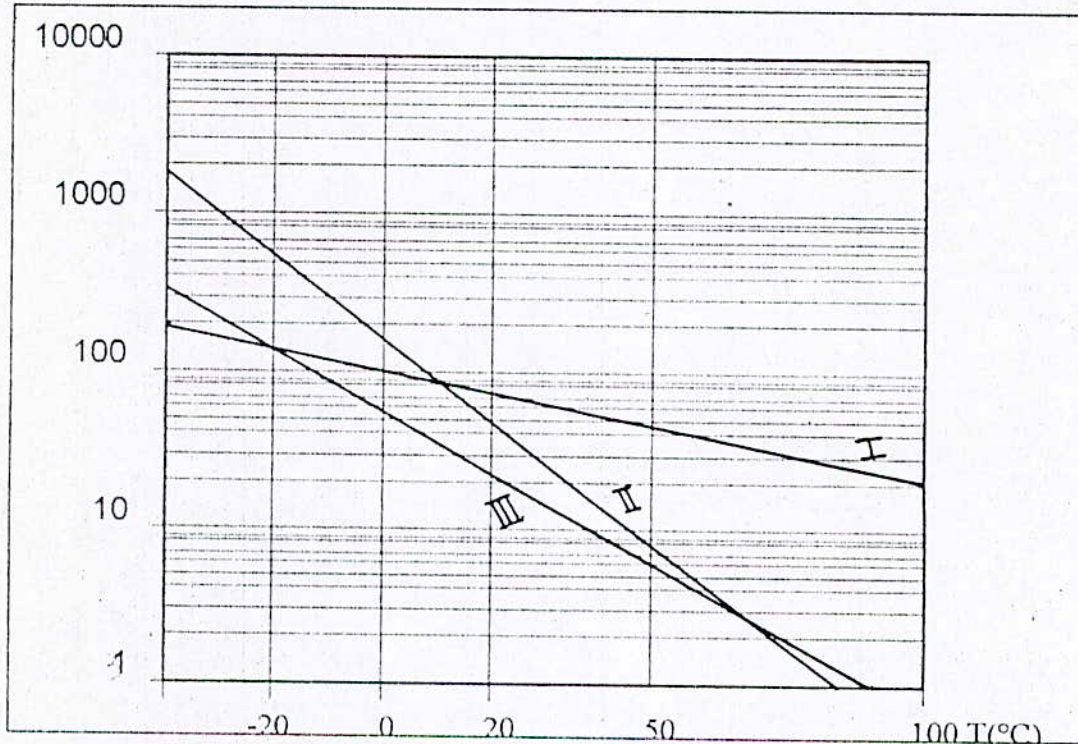
$$\log \eta = A + \left[ \frac{B}{(T - T_0)} \right]$$

avec A, B deux constantes positives (caractéristiques du liquide)

T(K) température thermodynamique

$T_0 = 273.15 \text{ K}$

La figure 1 représente la courbe de viscosité cinématique d'une huile en fonction de la température.



I huile silicone PDMS  
 II huile minérale naphénique  
 III huile minérale paraffinique

L'échelle des abscisses est graduée en  $\lg(T(K))$  et l'échelle des ordonnées en  $\lg[\lg(\nu+0.6)]$

**Figure 1.** Diagramme de Mac Coull et Walther : variation de la viscosité cinématique avec la température.

### 5. L'indice de viscosité (VI)

Le comportement à chaud et à froid d'une huile minérale peut également être caractérisé par l'indice de viscosité ou VI ; ce coefficient est obtenu en comparant la viscosité à 40°C de l'huile en essai à celle de deux huiles de référence -l'une naphénique, l'autre paraffinique - qui auraient la même viscosité à 100°C (norme NF 60 - 136).

VI qui varie de 0 à 100 est d'autant plus élevé que la variation de la viscosité avec la température est faible.

VI fournit une tendance sur la nature naphénique ou paraffinique d'une huile, selon sa valeur (faible ou élevée). [4]

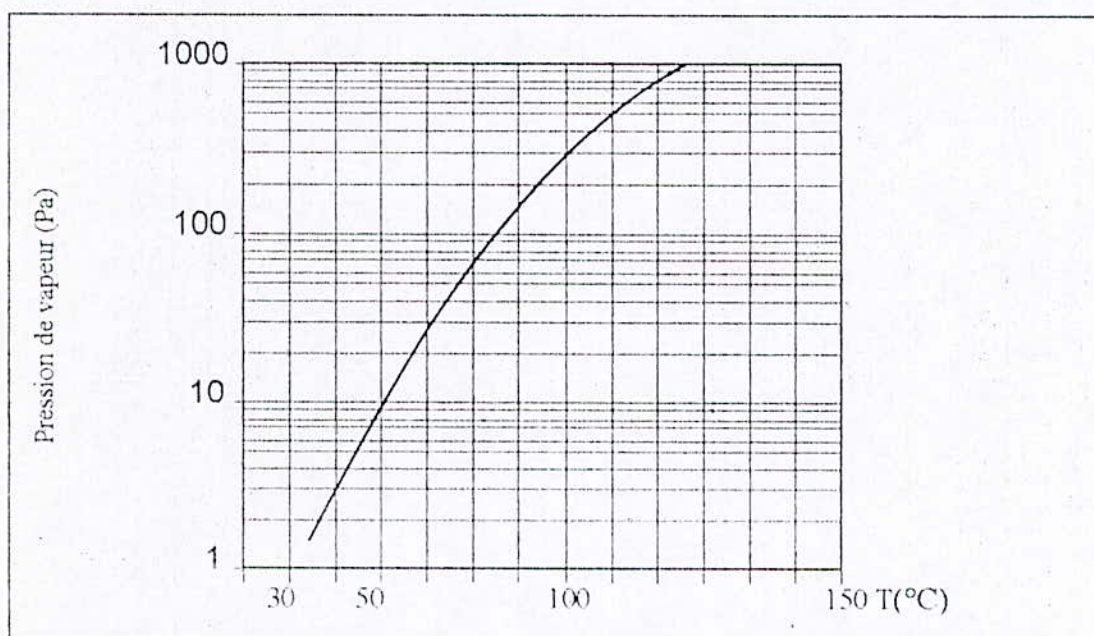


## 6. Le point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température à laquelle les liquides se figent. Il est déterminé suivant la norme ISO 3016. Il est défini comme étant la température la plus basse pour laquelle un liquide peut couler lorsqu'il est refroidi dans des conditions fixées. La température pour laquelle la viscosité permet le fonctionnement des pompes est de l'ordre de  $-25$  à  $-35^{\circ}\text{C}$  pour des points d'écoulement de  $-45^{\circ}\text{C}$  ; ce qui impose des procédures d'exploitation spécifiques des matériels par très grand froid. Les huiles de points d'écoulement les plus bas sont obtenues à partir de coupes naphthéniques [4].

## 7. Pression de vapeur

Dans la construction électrique, de nombreux processus industriels s'effectuent sous vide : imprégnation des papiers et cartons isolants, séchage et dégazage des huiles. La connaissance de la courbe de pression de vapeur est importante pour éviter l'élimination de composés volatiles ou prévoir leur recyclage après condensation [4].



Pour les valeurs au dessus de la courbe, il faut prévoir la récupération des composés volatiles.

Figure 2 . Exemple de variation de pression de vapeur d'huile minérale.

## 8. Le pouvoir lubrifiant

Il est caractéristique d'étude secondaire qu'il importe de connaître en raison du nombre de plus en plus grand de liquides proposés. Il caractérise l'aptitude d'un liquide à faciliter les frottements entre pièces métalliques en mouvement relatif, afin d'éviter l'usure, le grippage ou l'apparition d'aspérités toujours néfastes du point de vue électrique [4].

## 9. Conductivité thermique

La conductivité thermique des huiles isolantes décroît lorsque la température et la masse volumique augmentent. On peut utiliser la formule de GRAGOE valable pour la plupart des liquides [4].



$$K = \frac{0.28}{d} (1 - 5.4 \cdot 10^4 \cdot T) \cdot 10^{-3} \times 3b \times 10^2$$

avec  $d$  est la densité à 15°C

$K$  : conductivité thermique en Kcal/m.h.°C

$T$  : température en °C

$b$  : constante caractéristique du liquide.

### 10. Point d'éclair et point de feu

Le chauffage progressif d'un liquide provoque le dégagement de vapeurs suivant sa courbe de tension de vapeur, qu'il s'agisse d'un corps pur ou d'un mélange. Dès que la concentration de ces vapeurs dans l'atmosphère surmontant le liquide devient suffisante pour former un mélange inflammable, elles brûlent à l'approche d'une flamme. La température correspondante est appelée le point d'éclair du liquide. En poursuivant le chauffage, l'expérience montre qu'une combustion permanente s'établit. Celle-ci correspond au point de feu du liquide. Les liquides inflammables n'ont pas de point de feu [4].

### I-4 -2 .Caractéristiques de service

Ces caractéristiques correspondent généralement aux propriétés chimiques ou réactionnelles des liquides isolants [4].

#### 1. Solubilité des gaz

Tous les gaz se dissolvent plus ou moins dans l'huile minérale, comme d'ailleurs dans tous les liquides. Le volume du gaz qui peut être mis en solution est limité.

**Tableau 2** . Coefficient de solubilité de gaz dans une huile, saturée à 25°C et sous 1.013 bar.

Gaz	S (%)
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	7
Azote (N <sub>2</sub> )	7.5
Air	10
Monoxyde de carbone (CO)	12.5
Argon (Ar)	15
Oxygène (O <sub>2</sub> )	16.5
Méthane (CH <sub>4</sub> )	40
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	100
Acétylène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	91
Éthylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	155
Éthane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	270
Propène (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	1200
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )	1900
Butène (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> )	2000
Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )	2000

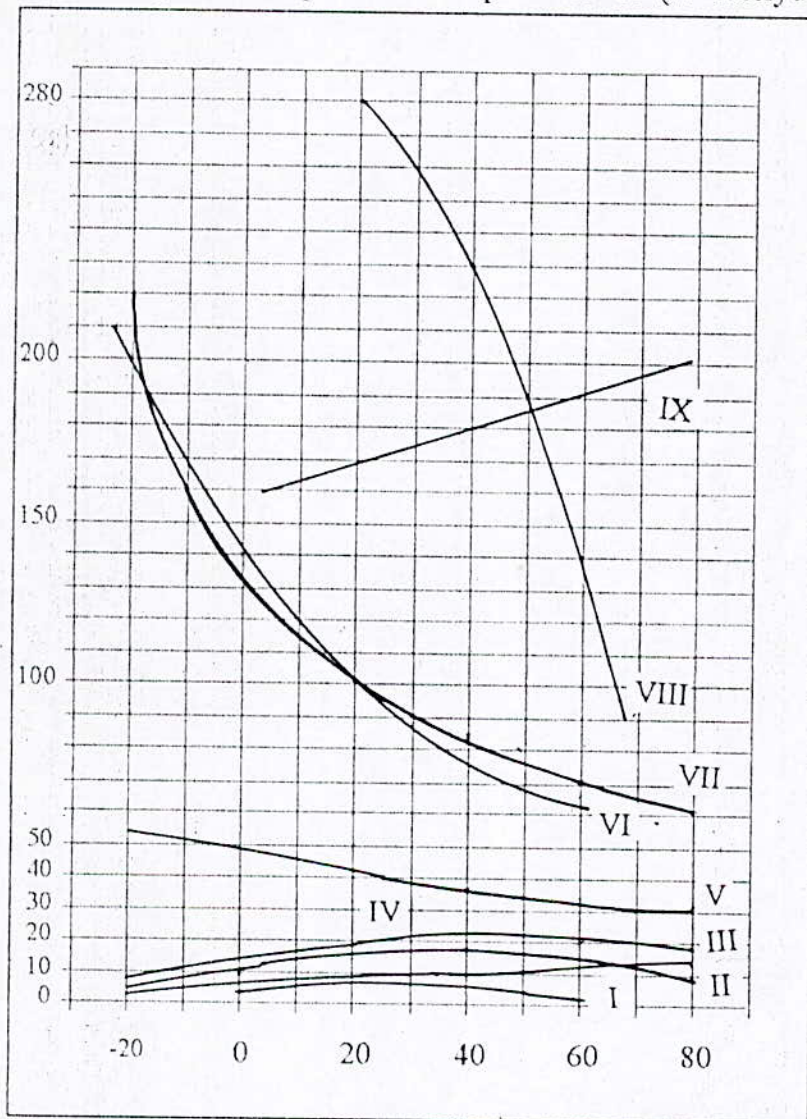
La plus grande valeur possible correspond à la saturation et s'appelle coefficient de solubilité  $S$ , c'est le rapport du volume  $V_g$  de gaz dissous au volume d'huile  $V_h$  exprimé



en pourcentage (tableau 2). Il est défini à température et pression fixées et dépend de la pression partielle  $P_g$  (en bars) du gaz considéré suivant la loi de Henry. On peut ramener le volume de gaz dissous aux conditions normales de température et de pression ( $0^\circ\text{C}$ , 1.013 bar) suivant la formule de Bunsen

$$L = S \frac{273}{T} \cdot \frac{1.013}{P_g} \text{ ou } L \text{ est la solubilité du gaz à } T \text{ et } P_g \text{ données.}$$

La figure 3 donne des exemples pour les principaux gaz rencontrés dans la pratique de variation de  $S$  avec la température. On peut constater que certains gaz sont d'autant moins solubles que la température est plus élevée (le dioxyde de carbone ou l'acétylène).



- |     |                             |      |  |
|-----|-----------------------------|------|--|
| I   | Hydrogène (H <sub>2</sub> ) | VII  | Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )      |
| II  | Monoxyde de carbone (CO)    | VI   | Acétylène (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) |
| III | Azote (N <sub>2</sub> )     | IX   | Ethylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )  |
| IV  | Oxygène (O <sub>2</sub> )   | VIII | Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )    |
| V   | Méthane (CH <sub>4</sub> )  |      |  |

Figure 3. Exemple de variation du rapport du volume de gaz dissous au volume d'huile, à pression atmosphérique (1.013 bar) en fonction de la température.



## 2. Solubilité de l'eau

Pour une huile neuve, la solubilité de l'eau croît en fonction inverse de la température absolue suivant une loi linéaire à une température donnée. La teneur en eau d'une huile en équilibre avec une atmosphère humide correspond à une humidité relative de l'huile égale à celle de l'atmosphère ; ce qui signifie que les pressions partielles de l'eau dans l'huile et dans l'atmosphère sont égales. La solubilité de l'eau dans l'huile dépend de la composition chimique de celle-ci ; elle croît avec la concentration en hydrocarbures aromatiques.

Dans le cas d'une huile vieillie, les produits de dégradation augmentent la quantité d'eau qu'elle peut contenir par suite des blocages de molécules d'eau par liaison hydrogène avec des groupements carboxyles [4].

## 3. L'indice de saponification

C'est la quantité de potasse qui réagit avec un gramme d'huile suivant l'essai ANSI/ASTMD 94, sur les composés carbonyles (cétones, aldéhydes, esters, etc.) dès les premiers stades d'oxydation de l'huile, mais également sur les composés sulfurés et halogénés. Il permet aussi l'existence de la double liaison dans les molécules [4].

## 4. Teneur en composés azotés et oxygénés

Ces composés sont normalement éliminés au raffinage, néanmoins on signale l'existence de trace d'azote (50 à 500 ppm.masse), sous forme de composés pyrroliques instables qui peuvent intervenir dans les phénomènes de formation de boues d'oxydation. Il peut rester des traces d'hétérocycles oxygénés dans le cas des huiles mal raffinées, des traces de l'ordre de 500 à 5000 ppm.masse ; ce sont des composés généralement instables qui initient les réactions d'oxydation et sont responsables de l'acidité initiale des huiles[4].

## 5. Teneur en soufre

Les composés organosoufrés laissés dans les huiles minérales correspondent à la nécessité de maintenir des hydrocarbures aromatiques pour donner aux huiles une bonne stabilité à l'oxydation et des propriétés d'absorption gazeuse sous ionisation. La teneur en soufre qui en résulte varie de 500 à 1000 ppm.masse et correspond à des composés relativement stables [4].

## 6. Tension interfaciale

Elle se détermine à l'aide du tensiomètre LECOMTE DU NOUY par la force d'arrachement d'un anneau de platine à l'interface eau/huile (ANSI/ASTM D971). Pour une huile neuve, cette force varie de  $40 \cdot 10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-3}$  N/m à 20°C. Sensible à la présence de composés polaires, provenant de l'oxydation de l'huile ou de la contamination, la tension interfaciale peut tomber à  $10 \cdot 10^{-3}$  N/m [4].

## 7. Oxydation des huiles minérales isolantes

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 réactions solubles (composés carbonyles et carboxylés), puis par polymérisation des dépôts insolubles ou boues d'oxydation .



La vitesse des réactions d'oxydation croît avec la température et la concentration en oxygène. Les réactions d'oxydation sont catalysées 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 viscosité de l'huile oxydée et précipitation de dépôt.

Une augmentation des pertes diélectriques et de la conductivité.

Une corrosion des pièces métalliques.

Une dégradation plus rapide de l'isolation cellulosique.

La stabilité à l'oxydation des huiles n'est qu'un aspect d'un problème plus général de stabilité sous contraintes thermiques et électriques. [4]

#### a) La stabilité 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 (paroi de cuve, conducteurs nus, etc.).

Il n'y a pas d'essais normalisés et nous disposons de peu de résultats particuliers. Cependant ceux connus ont montré le rôle prépondérant de l'oxygène dans la décomposition thermique des huiles, pour des températures de 175 à 235°C. Les gaz obtenus sont l'hydrogène, les hydrocarbures légers - à l'exception des hydrocarbures acétyléniques - et les oxydes de carbone CO, CO<sub>2</sub>. [4]

#### b) La stabilité électrique aux décharges partielles

Elle se caractérise par la désorption ou l'absorption de gaz sous ionisation. L'intérêt de ce phénomène pour les transformateurs est apparu dans les années soixante, mais ce n'est qu'à la fin des années soixante dix qu'un projet de document CEI a été rédigé puis caractérisé par l'édition de la publication CEI 628. Le comportement d'une huile minérale sous l'action de décharges électriques ou gasing, dépend de l'intensité d'ionisation de la température et de la phase gazeuse concernée. [4]

#### c) Formation de gaz par l'arc électrique

La stabilité thermique aux décharges partielles des huiles minérales correspond à de faibles énergies et dépendent de la composition de l'huile.

Dans le cas d'arcs électriques - et donc de températures très élevées (>200°C) - il n'y a pas de liquides qui puissent résister. La nature des gaz formés, leurs proportions relatives permettent de caractériser la sévérité de la contrainte. La décomposition de l'huile par l'arc est indiquée dans le tableau 3. La vitesse des gaz formés serait de l'ordre de 20 à 100 ml/S.KW dissipée dans l'arc. [4]



**Tableau 3 . Variation de la vitesse du dégagement gazeux et de la composition du mélange recueilli, en fonction de la température (l.b.62)**

Gaz dégagés(%)	Température (°C)		
	325	480	525
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	0.88	3.45	16.21
Méthane (CH <sub>4</sub> )	0.3	1.51	22.29
Monoxyde de carbone (CO)	1		
Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	0.23	0.14	0.74
Ethylène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )			7.68
Formol (HCHO)		0.15	
Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )			2.56
Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )			0.96
(N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> )	97.59	96.69	49.56
Temps nécessaire pour former 1 litre de gaz.....(h)	8150	26.7	0.40

### 8. L'acidité totale

L'oxydation des huiles minérales se traduit par un accroissement de l'indice d'acidité totale, en abrégé TAN (total acidity number) ; cet indice est exprimé en (mg KOH)/g d'huile et il est la somme de l'acidité soluble ou indice de neutralisation et de l'acidité volatile. L'acidité soluble a une influence sur la dégradation thermique de l'isolation cellulosique. Les huiles, de couleur jaune clair, deviennent de plus en plus foncées et à partir d'une certaine valeur de TAN elles forment des dépôts insolubles ou boues d'oxydation qui se déposent sur les isolants solides, réduisant l'évacuation des pertes ; l'huile est à régénérer.

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 où elle reste constante. Cette stabilité s'explique par les dépôts qui se précipitent [4].

### I.4-3 Les caractéristiques électriques

Les caractéristiques électriques des liquides dépendent de leur formulation (composition, constitution moléculaire, etc.) et de leurs conditions d'utilisation ou conditionnement (filtration, déshydratation, etc.). En première analyse, elles dépendent de la température et de la fréquence [4].

#### 1. La permittivité ou la constante diélectrique

Les huiles minérales isolantes sont constituées en majeure partie par des hydrocarbures saturés dont les molécules ne sont pas polaires. La permittivité d'une huile minérale pure est donc, et surtout, due aux phénomènes de polarisation électronique et atomique. C'est une caractéristique électrique liée à la formation du liquide.

La permittivité absolue s'exprime en farads par mètre. Elle définit la possibilité, sous l'action du champ électronique, de libérer des charges. La constante diélectrique ( $\xi_r$ ) est définie comme étant le rapport de la capacité ( C ) d'une cellule remplie de liquide et la capacité (C<sub>v</sub>) de la même cellule ayant le vide comme diélectrique .



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

Elle est influencée par la température ainsi que la fréquence appliquée à ce liquide isolant ; en conséquence, elle donne une idée sur la charge électrique qu'elle contient. Elle est comprise entre 2.0 et 2.2 pour les huiles minérales isolantes [4].

## 2. La rigidité électrique ( $E_c$ )

La rigidité électrique d'une huile est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut lui appliquer sans décharge. Elle s'exprime en volt par mètre ou en kilovolt par millimètre. 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 la forme et la distance en nature sont spécifiées, d'où son nom de « tension de claquage ». La rigidité électrique n'est pas 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 décharge et filtration avant introduction dans les appareils auxquels ils sont destinés.

La valeur de rigidité varie entre 12 et 40 KV/mm à température ambiante selon le liquide essayé ou son conditionnement [4].

## 3. Le facteur de dissipation diélectrique ( $\text{tg}\delta$ )

Le facteur de dissipation diélectrique d'un matériau isolant est la tangente d'angle de perte qui est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée et le courant qui en résulte lorsque le diélectrique se compose exclusivement du matériau isolant.

Tout diélectrique soumis à une tension continue ou alternative est toujours le siège de pertes électriques qui se traduisent par un échauffement plus ou moins important du liquide. La cause principale de ces pertes est, de toute évidence, la présence de courant de fluide qui traverse le liquide sous un champ électrique. Cette caractéristique est très sensible à la présence de produits de vieillissement de l'huile. Il existe une relation entre le facteur et l'acidité de l'huile. Une acidité élevée est accompagnée par une valeur élevée de  $\text{tg}\delta$ , mais l'inverse n'est pas vérifié. Une valeur défavorable de  $\text{tg}\delta$  peut être due à la dissolution dans l'huile des produits qui ont pour origine l'altération de l'huile.  $\text{tg}\delta$  est une fonction croissante de la température (généralement une fonction puissance) dans un intervalle 20 à 100°C. Les valeurs les plus courantes se situent autour de  $10^{-3}$  [4].

### I.5 Les huiles pour transformateurs

Il s'agit, dans la majorité des cas, d'huiles minérales dont le choix repose, en premier lieu, sur les caractéristiques d'études principales : viscosité et point d'écoulement adaptés aux conditions d'exploitation.

#### a. On utilise le plus souvent des huiles de viscosité cinématique comprise

entre 3 et 15  $\text{mm}^2/\text{s}$  à 40°C

entre 6 et 40  $\text{mm}^2/\text{s}$  à 20°C

entre 150 et 800  $\text{mm}^2/\text{s}$  pour des températures inférieures à -15°C.



**b. Les points d'écoulement varient de  $-30$  à  $-60^{\circ}\text{C}$** 

Le second stade de la sélection concerne les caractéristiques de service : stabilité à l'oxydation et aux décharges partielles. La résistance à l'oxydation des huiles minérales est actuellement satisfaisante.

Les propriétés électriques dépendent des processus de traitement en usine et la rigidité diélectrique au choc de foudre est une caractéristique de sélection pour les matériels de tension supérieure à 400 KV.

Les huiles minérales, dont le point de feu varie de  $110$  à  $186^{\circ}\text{C}$ , ne permettent pas d'assurer aux transformateurs une résistance à l'incendie. Quand cela est nécessaire, on utilise des liquides de synthèse esters, huiles silicones, hydrocarbures chlorés [4].



**CHAPITRE II.  
LA CHROMATOGRAPHIE  
EN PHASE GAZEUSE.**



## II - LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

### II.1. Introduction

Bien que certains historiens fassent remonter l'origine de la chromatographie jusqu'à l'antiquité, on retient, généralement, les travaux du botaniste russe TSWETT qui a pu séparer les pigments de la chlorophylle sous la forme d'anneaux colorés sur une colonne remplie de carbonate de calcium, en donnant le nom de chromatographie (séparation selon les couleurs) à la technique [17].

La CPG s'est surtout développée à partir de 1952, sous l'impulsion de JAMES et MARTIN.

Elle a pris un essor considérable, notamment entre 1960 et 1970, pour devenir l'une des méthodes de séparation les plus utilisées [18].

Ce succès est dû, dans une large mesure, à la combinaison d'une méthode de séparation rapide et performante et des détecteurs sensibles et variés permettant non seulement une quantification des espèces séparées, mais aussi une identification, pour certains d'entre eux [18].

### II.2. Principes de fonctionnement

Dans toute méthode chromatographique, les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile.

De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce de manière continue, permettant ainsi l'exploitation de différences minimales du coefficient de distribution des espèces entre les deux phases [18].

Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques. Il en résulte que les vitesses de déplacement de diverses espèces sont différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparation [19].

En CPG, la phase mobile est un gaz vecteur et la phase stationnaire peut être liquide ou solide.

Le principe de la méthode consiste à séparer des mélanges gazeux, ou tout composé susceptible d'être volatilisé par une suite continue d'équilibre s'établissant entre la phase mobile et la phase stationnaire. Couplé à un système d'injection des échantillons à analyser et à un système de séparation, il permet ainsi des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont séparés avant d'être déterminés quantitativement. De plus, des développements technologiques récents ont mené à la conception d'appareils entièrement automatiques, pilotés par microprocesseurs [19].



### II.3. Appareillages et matériels

Un chromatographe en phase gazeuse comporte schématiquement cinq parties - présentées sur la figure 1 : une source de gaz, une chambre d'injection, un four équipé d'une colonne et un détecteur couplé à un enregistreur. [20]

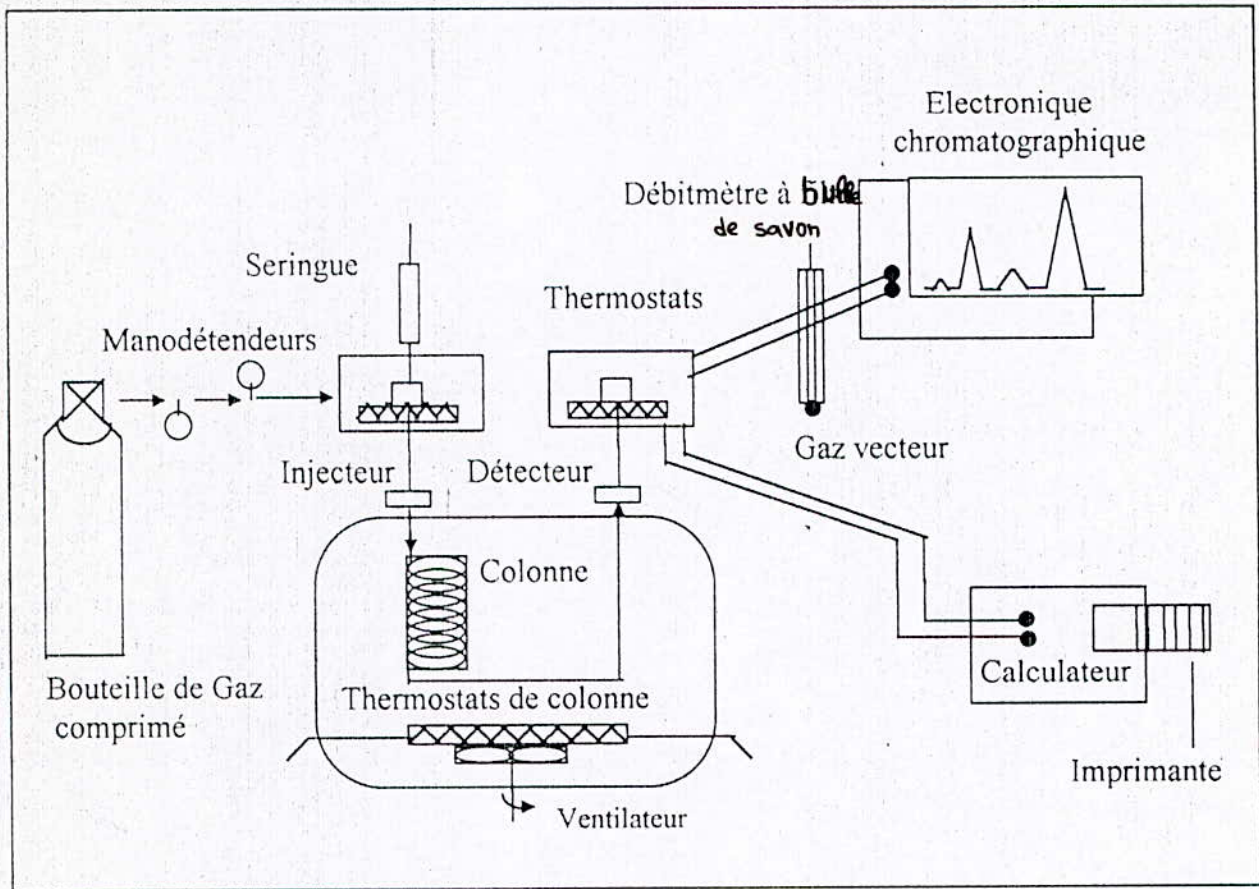


Figure 4 : Principe de chromatographie

#### 1. Source de gaz

Le gaz, souvent comprimé dans des bouteilles sous une pression forte de 200 bars, est introduit après passage dans des détendeurs dans le système chromatographique sous des pressions allant de 1 à 4 bars.

La qualité de la chromatographie dépend du débit de ce gaz ; des régulateurs permettront de contrôler et de choisir la vitesse désirée. Elle varie selon le diamètre des colonnes :

- ◆ colonne 1/4 de pouce 50 ÷ 70 ml/mn.
- ◆ colonne 1/8 de pouce 25 ÷ 30 ml/mn.

Les gaz utilisés doivent répondre à un certain nombre d'exigences :

- ◆ grande pureté.
- ◆ inertie vis à vis des substances à chromatographier .
- ◆ faible viscosité, ( la viscosité des gaz augmentant avec la température entraînerait d'importantes diminutions du débit ).
- ◆ conductibilité thermique compatible avec le système de détection.



Le choix du gaz est en grande partie lié au détecteur utilisé, l'hydrogène ou l'hélium avec un catharomètre, l'azote ou l'hélium avec un détecteur à ionisation de flamme, l'azote ou mélange argon-méthane avec un détecteur à capture d'électrons [19].

## 2. chambre et procédés d'injections

L'échantillon à analyser, préalablement mis en solution dans un solvant très volatile, est injecté à l'aide d'une micro-seringue ( 1 à 4  $\mu\text{l}$  ) à travers une membrane d'élastomère qui obture la chambre à injection. Les solvants ne doivent pas être trop concentrés et cette injection doit être rapide pour éviter les élargissements des pics.

La chambre d'injection possède une double fonction :

- ◆ Provoquer la volatilisation instantanée de l'échantillon introduit.
- ◆ Assurer le mélange homogène de la vapeur ainsi formée et du gaz vecteur.

Elle doit être maintenue à des températures relativement élevées - en général de 20 à 30 °C - supérieures à celles de la colonne, sans toutefois entraîner la décomposition thermique des substances à chromatographier.

La reproductibilité des volumes injectés est meilleure de 2%, car tous les mouvements sont reproduits de la même façon.

Un passeur d'échantillon automatique est inclus dans l'appareil ; ce qui permet d'effectuer une série d'analyses sans intervention manuelle [20].

## 3. Le four

Il est destiné à recevoir les colonnes et à les porter à la température désirée pouvant être ajustée au degré près.

Pour que celle-ci soit parfaitement homogène, le four possède un volume important et son atmosphère est brassée par un système de ventilation.

L'évolution des mélanges de composés dont les grandeurs de rétention sont très différentes, nécessite souvent une programmation de température en fonction du temps.

Un programmeur électronique qui permet d'augmenter progressivement la température améliore ainsi de manière très efficace les séparations [20].

## 4. La colonne

C'est l'élément le plus important du chromatographe, car le succès des séparations dépend d'elle, il s'agit d'un tube étroit destiné à contenir la phase stationnaire. De très nombreux matériaux sont utilisés : cuivre, aluminium, plastique, etc.. ; cependant les colonnes les plus usuelles sont en acier inoxydable ou en verre de 2 à 6 mm de diamètre intérieur ; leur longueur varie de 1 à 4 mètres. Elles sont remplies d'un support poreux (dimension des particules 100 à 200  $\mu\text{m}$ ). Elles constituent le groupe le plus important des colonnes à remplissage utilisées en CPG [19].

Les principales phases stationnaires utilisées sont :

- ◆ les tamis moléculaires : constitués par des cristaux d'aluminosilicate déshydratés se différenciant par le diamètre de leur pores.

- ◆ les polymères poreux type porapak : ce sont des composés formés par la polymérisation de molécules de vinylethyl benzène en présence de molécules de devinylethyl benzène.

Ils se présentent sous forme de perles de porosité bien déterminée dont la granulométrie est exprimée en MESH.



Ces phases solides présentent l'avantage de donner des grandeurs de rétention très stables et de permettre l'emploi de détecteurs très sensibles puisqu'elles ne peuvent pas être distillées.

Ces matériaux permettraient la séparation des composés légers et volatiles de faible poids moléculaire qui traverseraient trop rapidement les colonnes à phase liquide. C'est ainsi que sur le tamis moléculaire de 5A°, des gaz tels que l'azote, certains oxydes, et l'oxygène peuvent être séparés.

Les porapak - et en particulier la porapak Q - les plus utilisées se prêtent également à la séparation des molécules polaires comme l'eau, le méthanol et l'acétone, des gaz comme le méthane, l'éthane, etc.. [20].

#### 4-1. Préparation des colonnes

Pour les colonnes à phase stationnaire solide, le remplissage s'effectue par voie sèche : un tampon de laine de verre étant placé à une extrémité de la colonne, on introduit par l'autre côté la phase stationnaire qui est ensuite tassée à l'aide d'un vibreur de façon à obtenir un remplissage compact régulier.

Une fois l'opération terminée, la colonne est obturée par la laine de verre pour éviter toute perte de la phase stationnaire [20].

#### 4.2. Le choix des dimensions de la colonne

Pour des granulométries usuelles du support, les longueurs des colonnes remplies descendent rarement au dessous de 0,5 m et ne dépassent guère 6 m, car au delà, la pression d'entrée devient très importante. Pour une phase stationnaire donnée, le nombre de plateaux théoriques  $n$  obtenu est proportionnel à la longueur  $L$  de la colonne, car le rapport de pression d'entrée et de sortie  $p/p$  augmente avec la longueur tout comme la perte de charge.

Le diamètre de la colonne est généralement choisi en fonction des raccords existants sur l'injecteur et le détecteur. Ces raccords sont souvent de 1/8 pouce pour un détecteur à ionisation de flamme et de 1/4 de pouce pour un catharomètre.

L'avantage des colonnes de petit diamètre réside dans leur emploi en température programmée grâce à leur équilibre thermique plus rapide. Les colonnes de petit diamètre contaminent peu les détecteurs sensibles, essentiellement avec de faibles taux d'imprégnation [20].

#### 5. Détecteurs et enregistreurs

Placés à l'extrémité des colonnes, les détecteurs décèlent la présence des substances dans le gaz vecteur au fur et à mesure de leur élution. Le gaz vecteur et les variations sont transformés par le détecteur en signaux électriques qui sont amplifiés et transcrits sous forme graphique par l'enregistreur.

A chaque substance isolée correspond une courbe sensiblement gaussienne dont les surfaces sont proportionnelles aux concentrations. Et en absence de toute substance, il ne doit pas y avoir de signal ; une ligne continue - ou ligne de base - est tracée. Les principaux détecteurs utilisés sont les détecteurs à ionisation de flammes et à conductivité thermique "Catharomètre". Le choix des détecteurs se fait en fonction de leur sensibilité et de leur spécificité.

La sensibilité d'un détecteur est le rapport signal électrique issu du détecteur lors du passage du soluté sur le débit massique ou concentration du soluté.



Les détecteurs doivent, en outre, présenter un faible temps de réponse, une reproductibilité, un domaine de linéarité étendu (même pour des concentrations élevées, le signal doit être proportionnel aux quantités de substances présentes). Il est également nécessaire qu'ils puissent être portés à des températures aussi élevées que les colonnes pour éviter la condensation des vapeurs à leur contact [20].

### 5-1. Détecteurs à conductibilité thermique "Catharomètre"

Le détecteur à conductibilité thermique fut le détecteur le plus répandu au début de la chromatographie en phase gazeuse. Sa simplicité, son faible coût et son principe de détection universel constituent des avantages à ne pas négliger. Son fonctionnement repose sur la variation de la conductibilité thermique du gaz vecteur. La conductibilité d'un gaz vecteur dans des conditions données est constante. Cette conductibilité diminue en présence de molécules étrangères et en fonction de leur quantité.

Lorsqu'une intensité  $I$  traverse le filament de résistance  $R$  constituant l'une des branches d'un pont de WHEATSTON, celui-ci, par effet joule, dégage une quantité de chaleur  $q = RI^2$ . Une partie de cette énergie est transmise aux parois du catharomètre en fonction de la conductibilité thermique du gaz.

Si ces parois sont maintenues à une température constante par un système de régulation, il s'établit un équilibre entre le fil et la paroi.

Dans ces conditions, la résistance du fil prend alors une valeur  $R_T$  [20].

$$R_T = R_0 (1 - \alpha T). [24].$$

Où :

$R_T$  : résistance du filament à la température  $T$ .

$R_0$  : résistance spécifique du filament.

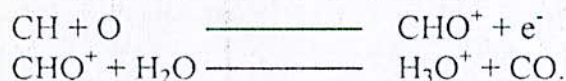
$\alpha$  : coefficient de résistance spécifique.

### 5-2. Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Le détecteur à ionisation de flamme est le détecteur le plus utilisé en chromatographie en phase gazeuse. Sa grande sensibilité et son grand domaine de linéarité, associés à une grande facilité d'utilisation ont permis son développement pour l'analyse des composés organiques dont la réponse est quasi universelle.

Les composés hydrocarbonés qui passent dans la flamme du détecteur produisent des ions. Le courant ionique ainsi formé est collecté par une électrode qui attaque un amplificateur à très haute impédance d'entrée et le signal amplifié est enregistré.

La théorie des phénomènes physico-chimiques de la production du courant ionique n'est pas très bien connue. Elle paraît assez complexe. On pense généralement que différents ions sont formés selon les réactions :



Le détecteur FID - quasi universel- est sensible à tous les composés hydrocarbonés. Il n'est cependant pas sensible aux composés suivants :  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{H}_2\text{S}$  ;  $\text{H}_2$  -  $\text{N}_2$  -  $\text{O}_2$  et autres gaz permanents ;  $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  ;  $\text{CCl}_4$  ;  $\text{SO}_3$



La sensibilité d'un FID dépend de la qualité de la flamme qui est elle-même fonction de la nature du gaz vecteur et son débit. L'azote est généralement utilisé comme gaz vecteur. Il permet d'augmenter la sensibilité par rapport à l'hélium ou à l'hydrogène.

Le chromatographe est souvent confronté à deux problèmes : une fois les constituants d'un mélange sont séparés, il doit les identifier, c'est à dire procéder à l'analyse qualitative ; ensuite il doit calculer la concentration de quelques uns ou de tous les éléments du mélange. Cette deuxième opération est appelée analyse quantitative. [20]

## II.4. Analyse qualitative

### 1. Identification par les grandeurs de rétention

La caractérisation des constituants du mélange est basée sur la considération des temps de rétention et des volumes de rétention. En effet, pour un appareil, une colonne et des conditions opératoires données, le temps de rétention d'un gaz donné X,  $T_{r_x}$  est une caractéristique de ce gaz.

En conséquence, il suffit - si l'on dispose de substance pure - de tenter de caractériser chaque pic de la courbe, en déterminant, dans les mêmes conditions de température et de débit du gaz porteur, le temps de rétention de chacune des substances de référence susceptible d'exister dans le mélange. [21],

### 2. Utilisation des grandeurs de rétention relative

Pour une phase stationnaire donnée, le volume de rétention spécifique est caractéristique du soluté concerné ; mais sa mesure précise étant difficile, on a recours aux valeurs de rétentions relatives.

Des tables ont été constituées avec comme entrée la nature de la phase stationnaire et la température [17].

### 3. Utilisation des logarithmes des valeurs de rétention

C'est la relation linéaire entre le logarithme du volume de rétention spécifique et le nombre d'atomes de carbone (n) de produits d'une famille homologue. [17]

$$\text{Lg}V_g = a \times n + b. \quad \text{En chromatographie isotherme et isobare.}$$

Où :

a : le soluté

b : l'étalon injecté sur la même colonne et les mêmes conditions

$V_g$  : Volume de rétention spécifique

En effet, le volume de rétention croit très rapidement avec la longueur de la chaîne.

#### a. Indices de rétention de Kovats

Kovats compare le volume de rétention à ceux de deux hydrocarbures paraffinés normaux dont les pics encadrent celui du soluté [17].



L'indice de rétention est donnée par :

$$I_x = \frac{\lg[(V_g)_x / (V_g)_z]}{\lg[(V_g)_{z+1} / (V_g)_z]} + 100.Z$$

Où :

X : Soluté inconnu

Z et (Z+1) : paraffines à z et (z+1) de carbone

$V_g$  : Volume de rétention spécifique

### b . Facteur de rétention $R_{x,9}$

L'idée d'Evans et Smith était de ramener les Logarithmes des volumes de rétention des solutés inconnus à celui du volume de rétention du n-nonane chromatographié sur la même colonne et dans les mêmes conditions. [17]

On peut écrire :

$$\lg\left[\frac{V_9(P_z)}{V_9(P_9)}\right] = a.(Z-9)$$

Où

$P_z$  : paraffiné à Z atomes de carbone

$P_9$  : Le nonane

a : La pente du graphe  $\lg(V_9) = f(Z)$ .

## 4. Identification par la méthode de comparaison

L'identification absolue des pics d'une analyse chromatographique n'est pas toujours indispensable. On peut se contenter de comparer le chromatogramme obtenu à celui d'un mélange type. Nous appellerons ceci la méthode des « empreintes digitales ».

On peut aussi aider à l'identification absolue en définissant au préalable la ou les familles auxquelles appartient tel ou tel pic. Ce sera souvent par comparaison avec un détecteur universel [17].

## 5. Identification par couplage en continu de la chromatographie avec d'autres méthodes

A l'heure actuelle, la spectrométrie de masse reste l'instrument de couplage par excellence, mais on a vu également le développement des couplages chromatographie/spectrométrie infrarouge, grâce aux appareils à transformées de Fourier, et même le développement des couplages chromatographie/absorption atomique. L'appareillage couplé chromatographe/spectrométrie est évidemment d'un coût élevé, mais sa puissance de travail est assez extraordinaire [19].

### II.5. Analyse quantitative

L'intérêt de l'analyse quantitative surclasse aujourd'hui largement les applications qualitatives .



L'analyse quantitative est liée à la mesure de l'aire du pic chromatographique, apparenté le plus souvent à une courbe de Gauss. Il en résulte une relation du type :

$$M_i = K_i \times A_i$$

Avec :

$M_i$  : masse de la substance  $i$  ayant traversé le détecteur

$A_i$  : l'aire du pic représentant le soluté  $i$ .

Il suffit alors de savoir intégrer correctement le signal émis par le détecteur au passage de la masse  $m_i$  du soluté  $i$  [17].

### 1. Mesure de l'aire des pics

Les aires ne peuvent être correctement évaluées si la résolution est médiocre et les pics dissymétriques, cependant, selon les cas, il est possible de plus ou moins bien approcher l'aire en fonction de la méthode d'intégration utilisée [17].

#### a) Méthode de Kaiser

Elle consiste à pondérer l'erreur commise par l'évaluation de la largeur d'un pic dissymétrique, pour cela il suffit d'effectuer la moyenne arithmétique des largeurs du pic à 15 et 85 % de la hauteur [17].

$$A = \frac{I_{15} + I_{85}}{2} \times H$$

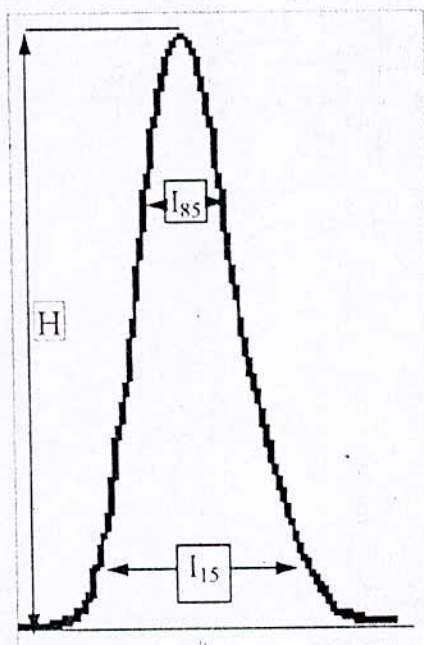


Figure. 5 Aire d'un pic dissymétrique par la méthode de Kaiser.

#### b) Méthode des trapèzes

Elle consiste à découper le pic en un certain nombre de trapèzes parallèlement à la ligne de base. On sommerá les aires [17].

$$A = \sum_{i=1}^n A_i$$



**c) Triangulation**

Elle est utilisée dans le cas de l'obtention de pics symétriques à allure Gaussienne

$$A_{ABC} = \frac{H \times BC}{2}$$

On aura

Où :

H : hauteur du pic.

BC : base du pic.

**d) Intégration électronique**

Le signal disponible à la sortie du chromatographe est échantillonné en temps réel et traduit en équivalent numérique par l'intermédiaire d'une chaîne de conversion analogique - numérique pour être traité et interprété par le calculateur [17].

**2. Méthodes de l'analyse quantitative**

L'évaluation précise de l'aire de chaque pic est indispensable mais insuffisante pour réaliser une bonne analyse, tout comme la recherche de résultats reproductibles n'entraîne pas obligatoirement l'obtention de la valeur exacte. Il faut donc choisir un procédé absolu ou relatif pour atteindre la composition vraie de l'échantillon proposé.

Les travaux préparatoires à l'analyse quantitative consistent presque toujours à rechercher un coefficient de proportionnalité ( $K_1$ ) reliant la teneur en soluté au signal délivré par l'appareillage [17].

**a) La normalisation interne**

Elle consiste à déterminer la teneur des constituants élués en ne tenant compte que de la proportion relative des aires. C'est une méthode très approximative. Elle ne donne qu'une indication, cependant très précieuse des échantillons pour en saisir les évolutions.

**b) L'étalonnage interne**

Les aires de chaque pic sont comparées à celles d'une substance de référence introduite en concentration connue dans le mélange. C'est une méthode relative. Elle permet d'obtenir des résultats à la fois reproductibles et précis avec une bonne exactitude.

**c) La normalisation interne avec coefficient de réponse**

Les coefficients de proportionnalité de chaque composé sont déterminés à l'aide de mélanges synthétiques réalisés de façon à couvrir la gamme des concentrations de la zone de mesure.

Il est facile de vérifier que  $K_i$  est constant par tracé du graphe concentration réponse pour chaque soluté.

Cette méthode ne peut s'appliquer avec rigueur qu'avec des mélanges parfaitement identifiés, dont tous les composés apparaissent sur le chromatogramme et ne subissent ni absorption irréversible, ni décomposition. Elle impose également de posséder des étalons de pureté connue [17].

**d) Choix de la méthode**

Chaque analyse constitue un cas d'espèce que seul l'analyste expérimenté est à même de résoudre pour trouver le meilleur rapport qualité/prix lié au résultat demandé [17].



**CHAPITRE III.  
MÉTHODES  
D'INTERPRÉTATION.**



## III - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS D'ANALYSES DES GAZ DISSOUS.

### III.1. Introduction

Plusieurs méthodes ont été proposées pour interpréter les résultats d'analyse des gaz dissous. Celle dont le diagnostic paraît le plus sûr, confirmée par l'expertise chaque fois qu'elle a été faite, a été mise par le L.C.I.E. On l'appelle « Méthode de la table de vérité ». D'autres méthodes basées sur d'autres techniques différentes ont été proposées par Dörnenburg et Davies [22].

Il paraît que toutes ces méthodes d'interprétation sont très généralement capables de distinguer les défauts thermiques et électriques [23].

### III.2. Méthode de la table de vérité

Les défauts sont classés en quatre groupes par ordre de sévérité décroissante de la contrainte au niveau moléculaire.

La présence d'air seul, ou de l'un de ses constituants (oxygène et azote) n'est pas dangereuse en soi. Les transformateurs sont à respiration libre ou sous poumon d'azote ; il est donc normal que ces gaz se trouvent dissous dans l'huile. Cependant, les conséquences d'air dégagé sous forme de bulles peuvent être très graves (décharges partielles – formation de points chauds localisés sous des bulles piégées).

La présence d'azote ou d'oxygène en quantité anormale devra donner lieu à la recherche des causes et à leur élimination [22].

#### a) Groupe de l'acétylène

La présence de l'acétylène dans les gaz en solution dans l'huile est toujours la manifestation d'un défaut électrique.

Si l'acétylène n'est accompagné que de méthane et d'hydrogène, il s'agit d'un arc limité dans l'huile. Si ces trois corps sont accompagnés de mono et de dioxyde de carbone, cet arc se produit dans une partie de l'isolation comportant du papier. Si ces mêmes corps, sans CO ni CO<sub>2</sub>, sont accompagnés d'éthane, éthylène, propane, propène, propyne et propadiène, ils sont la manifestation de fortes décharges partielles ou d'arcs grêles dans l'huile. Si, en plus, on observe des oxydes de carbone, ces décharges se produisent dans le papier imprégné, décharges d'intensité d'autant plus grande que les hydrocarbures insaturés dominant sur les saturés.

#### b) Groupe de l'éthylène

Si les produits de dégradation comportent de l'éthylène (sans acétylène), il s'agit dans tous les cas d'une dégradation thermique.

S'il n'y a pas d'oxydes de carbone, ce point chaud ne fait pas intervenir d'isolations celluloseuses. La température de ce défaut sera supérieure ou inférieure à 500° C selon que l'éthylène ou le méthane sont produits en plus grande quantité. En général, ces corps sont accompagnés d'hydrogène, éthane, propane et propène.

Lorsqu'en plus de ces corps, on constate la présence de dioxyde de carbone et éventuellement de monoxyde de carbone, le défaut est un point chaud de température supérieure à 130 °C dans le papier imprégné. Dans ce cas, le CO<sub>2</sub> est le corps qui est présent à la concentration la plus élevée.



### c) Groupe de dioxyde de carbone

En l'absence d'acétylène et d'éthylène le dioxyde de carbone seul ou accompagné d'un peu de méthane et d'oxyde de carbone est la manifestation de vieillissement thermique normal du papier imprégné d'huile.

Si, en plus, on observe de l'hydrogène, de l'éthane et du propane, ces corps sont dus à la présence de décharges partielles de faible charge apparente dans le papier imprégné.

### d) Groupe de l'hydrogène

La présence d'hydrogène seul accompagné éventuellement d'un peu de méthane est due à la présence de très faibles décharges partielles dans l'isolation ou à la surface libre de l'huile, ou bien est la première manifestation d'un défaut électrique plus grave, car dans ce cas, l'hydrogène étant souvent le produit qui se forme en quantités les plus importantes sera celui qui chronologiquement pourra être décelé en premier [22].

**Remarque :** Dans toute interprétation, une certaine pondération doit intervenir, car plusieurs défauts peuvent exister simultanément dans le transformateur. De plus, même dans le cas d'un défaut unique, le vieillissement thermique normal de l'isolation, provoquant la formation de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  ne doit pas entraîner d'erreur de diagnostic.

### III.3. Méthode de E. Dörnenburg

Elle consiste à porter, en coordonnées logarithmiques, le rapport des concentrations volumique méthane/hydrogène en fonction du même rapport acétylène/éthylène, conformément au schéma suivant :

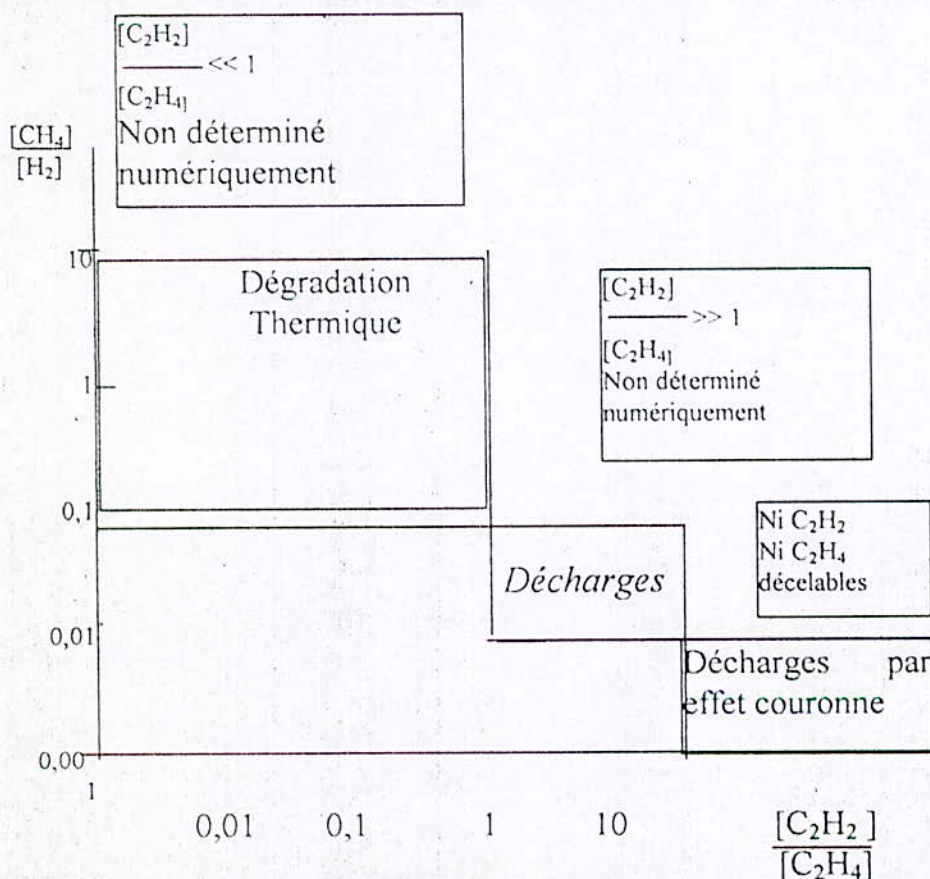


figure 6. Méthode de DÖRNENBURG d'interprétation des résultats.



On note sur ce diagramme trois grandes zones :

- La partie supérieure gauche correspondant à une dégradation thermique ; elle comporte également, groupés sur une même droite verticale, tous les points correspondant à des valeurs du rapport acétylène/éthylène très petites devant l'unité et non déterminées numériquement ;
- La partie centrale renferme tous les points correspondant à des décharges ; là aussi, si le rapport acétylène/éthylène est très grand ou non chiffrable, toutes les valeurs sont portées sur une droite verticale d'abscisse arbitraire ;
- La partie inférieure droite, enfin, est celle des décharges par effet couronne. Elle contient tous les points pour lesquels on n'observe ni éthylène ni acétylène. Sa position sur l'échelle des abscisses est donc parfaitement arbitraire [22].

#### III.4. Méthode de Davies

Elle consiste à reporter sur un diagramme triangulaire, les teneurs relatives en carbone, hydrogène et oxygène des produits trouvés. A partir de ce schéma purement empirique, seule l'expérience de l'exploitation permet de départager les transformateurs sains de ceux présentant un défaut et de faire in diagnostic sur la nature probable de ce défaut.

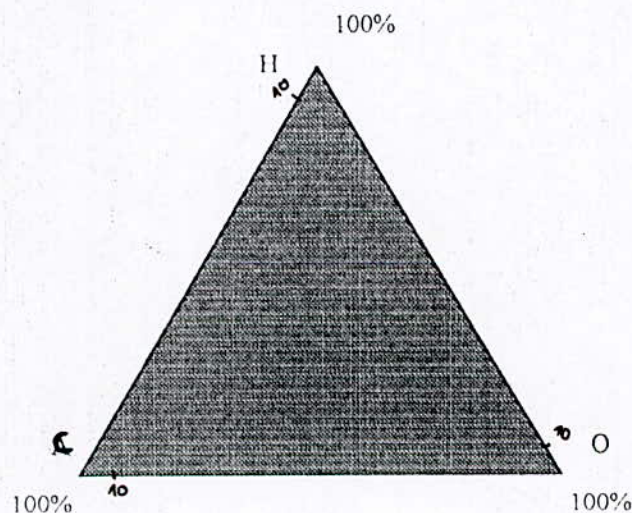


Figure.7 Méthode graphique d'aires

#### III.5. Interprétation des résultats d'essais

Si l'on considère l'interprétation des résultats donnés par le tableau I (en annexe) une constatation logique s'impose. En effet, on peut observer qu'en ce qui concerne les hydrocarbures légers le degré d'insaturation décroît si l'on part du groupe de l'acétylène pour arriver à celui de l'hydrogène.

Le premier sous-groupe, correspond à un arc électrique, ne comporte que de l'acétylène, à l'exclusion de tout autre hydrocarbure insaturé. Dans le second sous-groupe, il faut encore faire une distinction. Les décharges partielles produiront de l'éthane, de l'éthylène, du propane, du propène, du propyne et du propadiène, mais



l'énergie dissipée par ces décharges sera d'autant plus grande que la teneur en hydrocarbures insaturés sera plus élevée.

A partir du groupe de l'éthylène, on constate que les hydrocarbures comportant des triples liaisons ont complètement disparu ; seuls subsistent des doubles liaisons et des corps saturés.

Le groupe du CO<sub>2</sub> ne comporte plus que des hydrocarbures saturés, quant à l'hydrogène, il peut éventuellement être accompagné seulement d'un peu de méthane et d'éthane.

Tout ceci s'interprète facilement si l'on considère que la production de ces corps ne relève pas directement d'une cassure de chaîne d'hydrocarbures de l'huile ou de cellulose du papier, mais fait intervenir un processus radicalaire. En effet, la liaison la plus facile à rompre est la liaison C-C avec une énergie de 85 Kcal/mol. La liaison C=C, par contre, en nécessite 167. On conçoit donc qu'en toute logique, et en raisonnant en densités locales d'énergie (au niveau moléculaire/libérée par la contrainte, on forme successivement des radicaux : H<sup>•</sup>, CH<sub>3</sub><sup>•</sup>, CH<sub>2</sub><sup>•</sup>, ... et C<sup>•</sup>

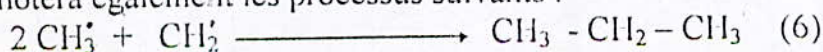
Une fois libérés par la contrainte, ces radicaux se recombinaient pour former des corps dont la composition dépendra des probabilités de rencontre de deux radicaux, donc du nombre relatif des radicaux formés. La carbonisation de l'huile, correspondant à la formation de carbone colloïdal est liée à la contrainte la plus sévère : la formation d'un arc dans l'huile ou la densité locale d'énergie dans la canal ionisé à une valeur considérable. Ce produit est sous forme solide et ne sera donc pas décelé par le chromatographe. Dans ce cas, on observera essentiellement l'acétylène et l'hydrogène formés selon les processus radicalaires suivants :



Par ailleurs, les atomes d'hydrogène étant statistiquement les plus nombreux, certains radicaux CH<sub>3</sub><sup>•</sup> se recombinaient immédiatement avec H pour donner de préférence de l'éthane.



Et on notera également les processus suivants :





En réduisant encore les énergies libérées localement, la probabilité de formation de radicaux CH va diminuer, éliminant ainsi la possibilité de réactions de type (1), (4), (5) et (8). La fonction d'acétylène, propène, propyne et propadiène sera donc improbable, et ainsi de suite. [22]

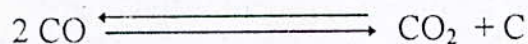
Notons que la formation du propène peut par exemple être due à un mécanisme de type :



Des processus analogues peuvent intervenir pour la dégradation du paier. En schématisant, on peut dire simplement que la molécule de cellulose étant moins stable que celle des hydrocarbures, les énergies locales nécessaires à la formation de ces produits de dégradation sont plus faibles dans le premier cas que dans le second. Par exemple, on peut voir dans le groupe de l'éthylène du tableau I (dans l'annexe) qu'à 130 °C dans le papier, on peut former les mêmes corps qu'à 500°C dans l'huile.

Un autre point remarquable est le fait que, quelle que soit la nature de la contrainte (point chaud ou arc ou décharge partielle), les produits de dégradation seront considérablement les mêmes à densité locale d'énergie libérée équivalente. Il serait donc, théoriquement possible de former de l'acétylène par dégradation thermique de l'huile, mais il faudrait pour cela une température de l'ordre de 1 300 °C qu'il est impossible de rencontrer dans la pratique. Dans une isolation cellulosique, il faudrait, de la même façon atteindre 600 °C environ pour aboutir au même résultat [22].

Enfin, un raisonnement analogique pourrait être fait sur la formation du CO et CO<sub>2</sub> par dégradation de la cellulose. Néanmoins, il est très difficile de tirer des conclusions sur les proportions relatives de ces deux corps, car il établit entre ces deux gaz en équilibre thermodynamique, fonction de la température, du type :





**CHAPITRE IV.  
PARTIE  
EXPÉRIMENTALE.**



### IV.1. Introduction

La dégradation que subissent les isolants sous contraintes thermique et électrique se traduit par des bouleversements profonds de la structure moléculaire (dépolymérisation, création de radicaux libres, de corps insaturés, nouvelle polymérisation,...) entraînant la formation de produits gazeux, essentiellement hydrogène, oxydes de carbone et hydrocarbures légers.

Ces altérations provoquent un changement radical des caractéristiques physico-chimiques de l'isolation, par conséquent le matériau isolant perd sa fonction d'isolation et provoque ainsi des arrêts prolongés des installations.

L'analyse chromatographique s'impose comme remède à ces problèmes, elle permet de rendre compte du vieillissement des isolants.

### IV. 2. Protocole de prélèvement d'huile des trois transformateurs

Le récipient d'échantillonnage est une seringue où le déplacement du piston permet de compenser immédiatement toute variation de volume due à un changement de température, sans pour cela entraîner la formation de bulles gazeuses (figure 8), où les précautions habituelles auront été prises pour éliminer les premiers litres d'huile émis lors de l'ouverture de la vanne, et où plusieurs remplissages successifs de la seringue auront été effectués avant le recueil de l'échantillon définitif.

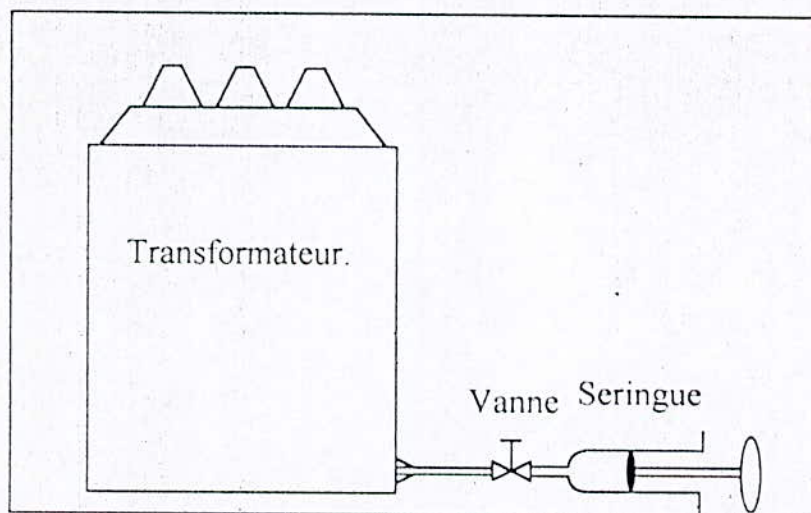


Figure 8. protocole de prélèvement des échantillons de l'huile

Cette méthode d'échantillonnage nous permettra d'aboutir à des résultats quantitatifs exacts.

### IV.3. Caractéristiques et nature des échantillons

L'huile que nous avons prélevée est une huile minérale de nature naphthénique appelée « boraque 22 ». Elle a été mise en service depuis 1985 et les caractéristiques d'un échantillon neuf sont données en annexe 2.



#### IV.4. Extraction des gaz en solution dans l'huile

Compte tenu de la faible concentration des gaz en solution dans l'huile, il n'est pas possible d'injecter directement la prise d'essai dans les colonnes du chromatographe.

Une extraction préalable des gaz est absolument nécessaire. Pour cela nous avons utilisé deux systèmes d'extraction par barbotage du gaz vecteur, pouvant être montés directement à la place de la boucle de mesure sur la vanne à gaz du chromatographe (figure 9,10).

L'intérêt des dispositifs basés sur l'extraction directe des produits de dégradation par le gaz vecteur, réside dans le fait qu'il n'existe alors pas de volumes morts, et que la totalité des gaz recueillis est analysée. Par contre la durée d'injection est relativement longue et les pics obtenus sur les chromatogrammes sont un peu étalés.

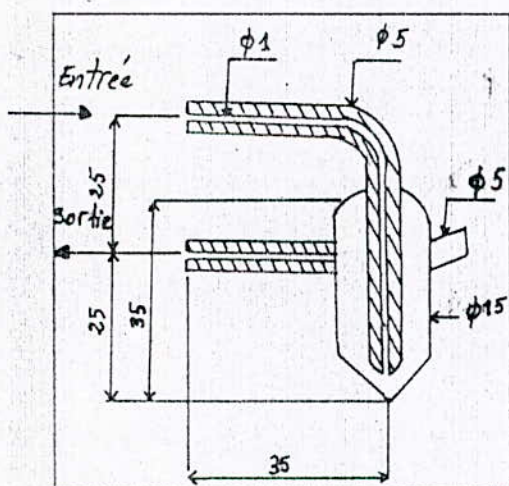


Figure 9. Cellule de 1 cm<sup>3</sup> d'extraction des gaz en solution.

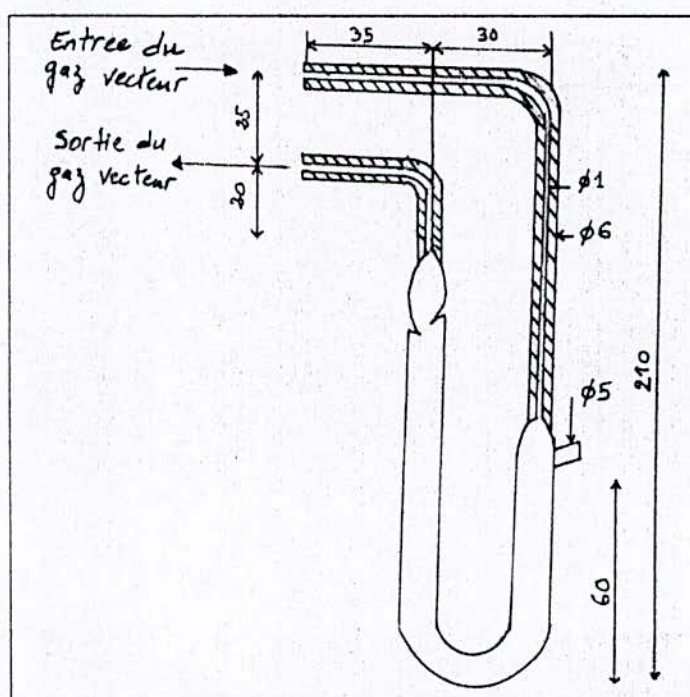


Figure 10. Cellule en U d'extraction des gaz en solution.

#### IV.5. Analyses chromatographiques

Dans le cas d'une isolation classique constituée par des matériaux cellulosiques imprégnés d'huile minérale, les composés systématiquement recherchés sont les oxydes de carbone, l'hydrogène, les hydrocarbures de C1 à C3, enfin l'oxygène et l'azote bien qu'il ne s'agisse pas là de produits de dégradation.



## 5.1. Méthode d'analyse

Afin d'atteindre des limites de sensibilité comparables pour tous les corps recherchés, les analyses sont exécutées en trois opérations distinctes.

### a) Dosage de $\text{CO}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{O}_2$ , $\text{N}_2$

La méthode consiste à utiliser deux colonnes en série.

- L'une de 2.7 m de longueur et de 4 mm de diamètre, remplie de silicagel et maintenue à  $150^\circ\text{C}$  (dans le four).

- L'autre de 3.3m de longueur et de 6 mm de diamètre, remplie de tamis moléculaire 13X et maintenue à la température ambiante (à l'air libre).

Les deux colonnes sont parcourues par de l'hélium comme gaz vecteur avec un débit de 40 ml /mn.

Le détecteur est un catharomètre.

La différence de conductibilité entre l'hélium et l'hydrogène étant faible, dans ces conditions, ce dernier n'est pas détectable.

### b) Dosage de l'hydrogène $\text{H}_2$

L'hydrogène est séparé des autres gaz sur deux colonnes de tamis moléculaire 5A de 5 m de longueur, et 3 mm de diamètre, montées en parallèle, à une température de  $50^\circ\text{C}$ , en utilisant l'argon comme gaz vecteur, avec un débit de 40 ml par minute et un catharomètre comme détecteur.

### c) Dosage des hydrocarbures de $\text{C}_1$ à $\text{C}_3$

En ce qui concerne les hydrocarbures de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_3$ , il suffit d'utiliser deux colonnes porapak (S+T) non imprégnées, de 2.5 m de longueur et de 3 mm de diamètre, montées en parallèle, avec un détecteur à ionisation de flamme et un débit de 25 ml par minute.

#### 5.1.1 Dosage de $\text{O}_2$ , $\text{N}_2$ , $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$

##### 1. Préparation de la colonne

Après avoir muni une extrémité du tube d'un court tampon de laine de verre désactivé, nous avons fixé le tube verticalement, extrémité bouchée vers le bas, sur un long support. L'extrémité supérieure raccordée à un entonnoir en verre, puis nous avons effectué le remplissage par petites portions en agitant la colonne continuellement pour assurer un bon tassement du remplissage.

Une fois la colonne remplie, nous avons bouché l'extrémité à l'aide d'un petit tampon de laine de verre désactivé.

##### - type de support utilisé :

Le support que nous avons utilisé est du type silicagel40 ,de granulométrie 70-250 mesh



**2. Conditionnement de la colonne ou maturation**

Le conditionnement de la colonne à été effectué en chauffant la colonne à 200 °C et sous un courant de gaz vecteur suffisant durant 4 h, tout en débranchant la colonne du détecteur afin de ne pas l'encrasser.

Le but principal de la maturation est de chasser toute trace d'impuretés volatiles de la phase stationnaire.

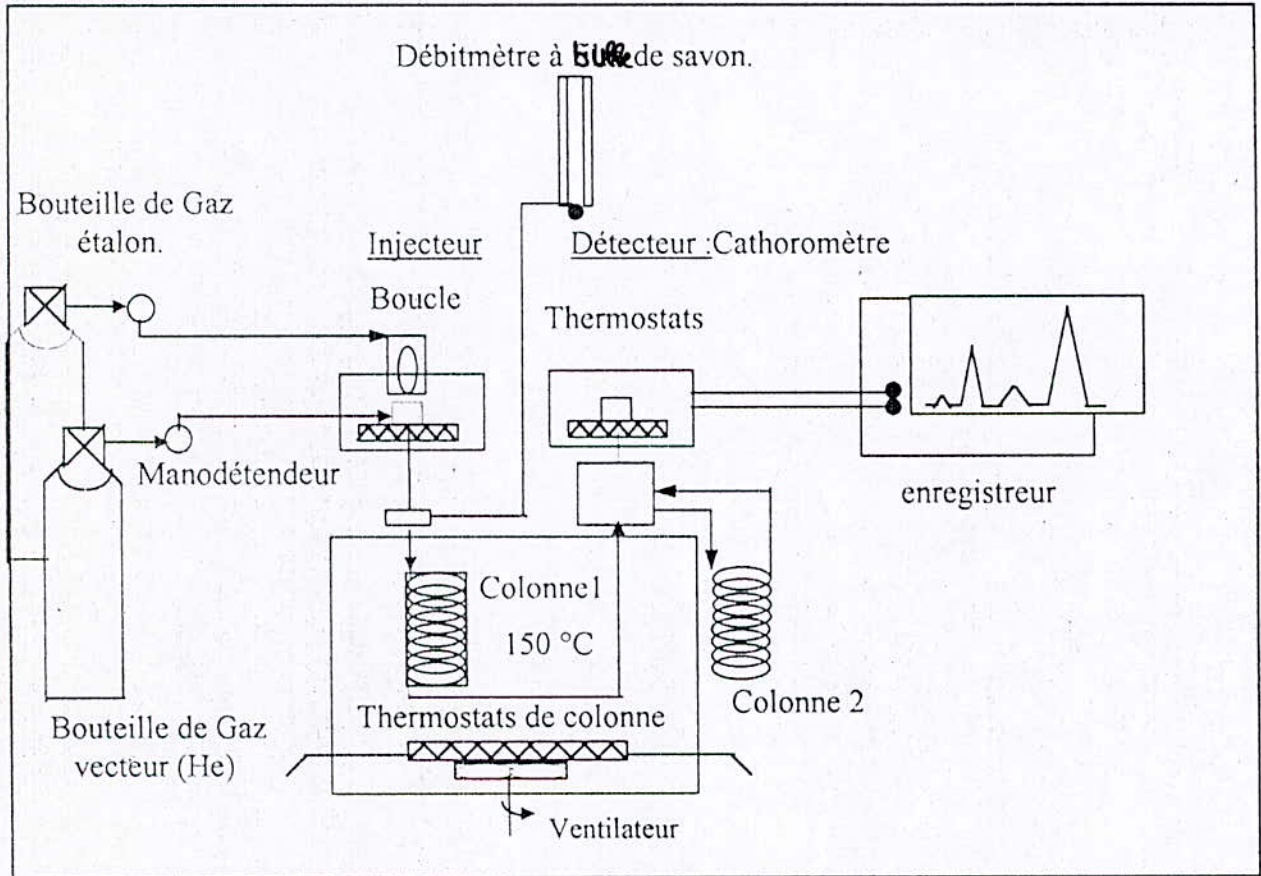


Figure 11 dispositif expérimental pour le dosage d'O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO

**3. Analyse qualitative et quantitative**

**3.1. Étalonnage**

Pour déterminer la réponse du détecteur, une quantité exactement connue d'un mélange étalon de composition pondérale connue (voir tableau 1) est injectée.

La réponse du détecteur ou coefficient de réponse est défini comme étant le rapport aire du pic sur la masse du composé injecté.

$$\text{coefficient de réponse absolue} = \frac{\text{aire du pic}}{\text{masse du soluté}}$$

$$\frac{1}{K_i} = \frac{S_i}{m_i} \Rightarrow m_i = K_i \times S_i \dots\dots\dots(1)$$

*m<sub>i</sub>* : masse du soluté *i* .



$K_i$  : coefficient de proportionnalité du soluté  $i$ .

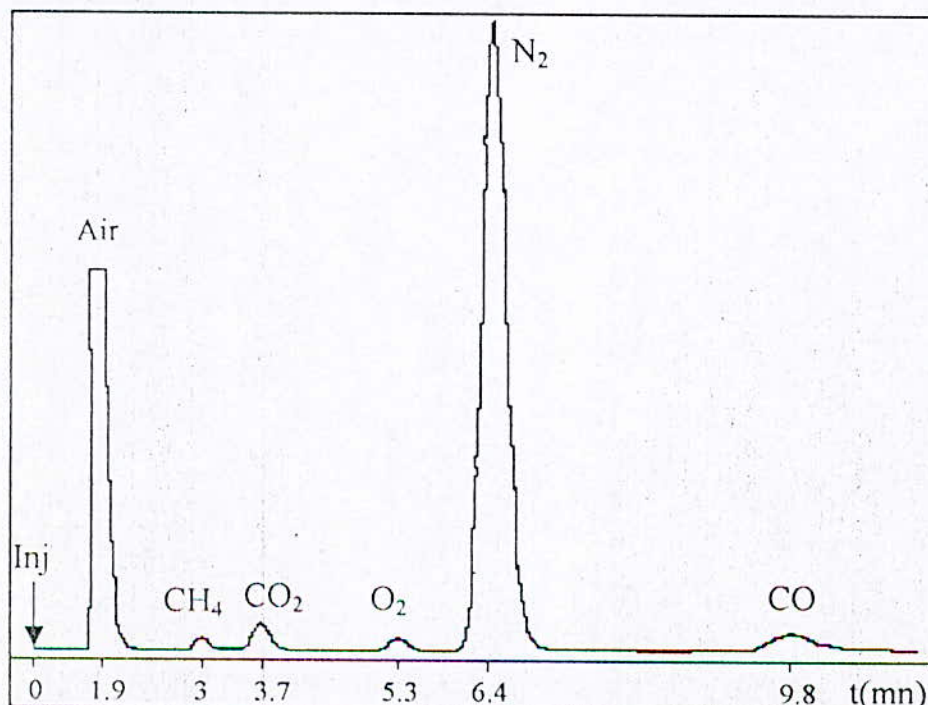
$S_i$  : aire du pic  $i$ .

**Tableau 4** nature et fraction des composés du mélange étalon

Composition du gaz étalon		% volumique
Oxygène	O <sub>2</sub>	0.554
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	1.90
Monoxyde de carbone	CO	2.00
Hydrogène	H <sub>2</sub>	4.90
Méthane	CH <sub>4</sub>	0.4720
Éthane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.5085
Éthylène	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.0421
Acétylène	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.0508
Azote	N <sub>2</sub>	89.5726

Sous les conditions opératoires ci-dessous, nous avons obtenu le chromatogramme 1.

- Température du four 150°C.
- Température du catharomètre 200°C.
- Température de l'injecteur 50°C.
- Débit du gaz vecteur (He) 40 ml par minute.
- Vitesse de déroulement du papier 10 mm par minute.
- Intensité du courant de filament 100 mA.
- Volume de la boucle 1 cm<sup>3</sup>.



**Chromatogramme 1** Analyse de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO dans le mélange étalon.



De la formule (1)  $m_i = K_i \times S_i$ , nous allons déterminer pour chaque composé du gaz étalon apparaissant sur le chromatogramme le coefficient  $K_i$  qui lui correspond, et ce après avoir mesuré l'aire de chaque pic.

### 3.1.1. Mesures et calculs des aires

Puisque le chromatogramme que nous avons obtenu présente des traînées, nous avons opté pour la méthode de Kaizer ;

$$A = \frac{I_{15} + I_{85}}{2} \times H.$$

A : aire du pic .

$I_{15}$ ,  $I_{85}$  : largeurs du pic respectivement à 15 et 85 % de la hauteur H.

H : hauteur du pic par rapport à la ligne de base.

Après mesures et calculs nous avons obtenu les résultats résumés dans le tableau 5 suivant :

**Tableau 5.** aire des pics du chromatogramme obtenu lors de l'étalonnage.

Composés	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Aire (mm <sup>2</sup> )	31.2	3920	105	56.4

### 3.1.2. Détermination des coefficients de proportionnalité $K_i$

Nous avons procédé tout d'abord à la détermination de la composition pondérale du gaz étalon en utilisant l'équation des gaz parfaits pour calculer le nombre de moles total  $n_t$  et le nombre de moles de chaque soluté  $n_i$ . Pour cela, nous avons procédé comme suit :

$$\text{L'équation des gaz parfaits} \Rightarrow n = \frac{P.V}{R.T}$$

$$\text{D'où } n_t = \frac{P.V_t}{R.T}$$

Avec :

$$V_t = \text{volume de la boucle} = 1 \text{ cm}^3.$$

$$P = \text{pression du mélange étalon à l'intérieur de la boucle} = 2 \text{ bars}.$$

$$R = 0.082 \text{ litre.atm / K.}$$

$$T = 293.15 \text{ K.}$$

Après l'application numérique, nous obtenons  $n_t = 8.43 \times 10^{-2}$  moles.

$$P.V_i = n_i . R.T \quad \text{et} \quad P.V_t = n_t R.T$$



D'où 
$$n_i = \frac{V_i}{V_t} n_t$$
 avec  $V_i / V_t$  est la fraction volumique du soluté  $i$ .

Exemple de calcul :

$$n_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_t} n_t$$

D'après le tableau 4  $\frac{V_{O_2}}{V_t} = 0.554 / 100 = 55.4 \times 10^{-4}$  et  $n_t = 8.43 \times 10^{-2}$  moles.

D'où  $n_{O_2} = 4.67 \times 10^{-4}$  moles

En procédant avec la même méthode de calcul pour les autres solutés, nous obtenons le tableau 6 suivant

**Tableau 6.** quantité de gaz dans 1 cm<sup>3</sup> de mélange étalon.

Composés	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
$n_i \times 10^4$ (mmol)	4.67	755.10	16.86	16.017
$m_i \times 10^4$ (mg)	149.44	21142.8	472.08	704.748

En appliquant ensuite la formule (1) modifiée  $K_i = \frac{m_i}{S_i}$ , nous obtenons les coefficients de proportionnalité pour chaque soluté (voir le tableau ci-dessous). Sachant que la vitesse de déroulement du papier est de 10 mm par minute et à partir du chromatogramme 1, nous déterminons le temps de rétention ( $t_R$ ) de chaque composé, et les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant:

**Tableau 7.** temps de rétention et coefficient de proportionnalité de chaque soluté.

Composés	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
$t_R$ (sec)	318	384	588	225
$K_i \times 10^4$ mg/mm <sup>2</sup>	4.80	5.40	4.50	12.50

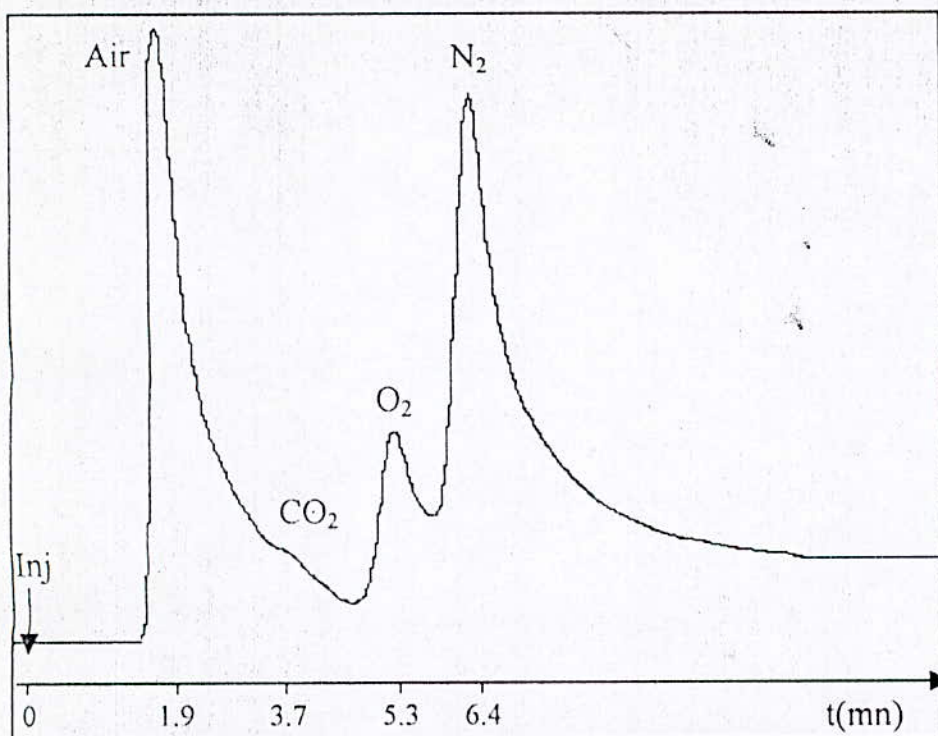
### 3.2. Injection des échantillons

Pour l'analyse de l'huile nous avons remplacé la boucle par une petite cellule d'extraction. Nous avons purgé la cellule d'extraction avec du gaz vecteur (He) pendant quelques minutes pour éliminer toutes les impuretés ainsi que les restes susceptibles de polluer les différents éléments du chromatographe (l'injecteur, la colonne, le détecteur ..etc. ). Après avoir obtenu la stabilité de la ligne de base, nous avons injecté respectivement 1 ml, 1ml, 2ml de chaque échantillon prélevé d'un des trois transformateurs à l'aide de la seringue qui contient l'échantillon. Ensuite, nous avons introduit la cellule dans un bain d'huile de manière à ramener la température de l'échantillon à 60°C afin de faciliter le dégazage.

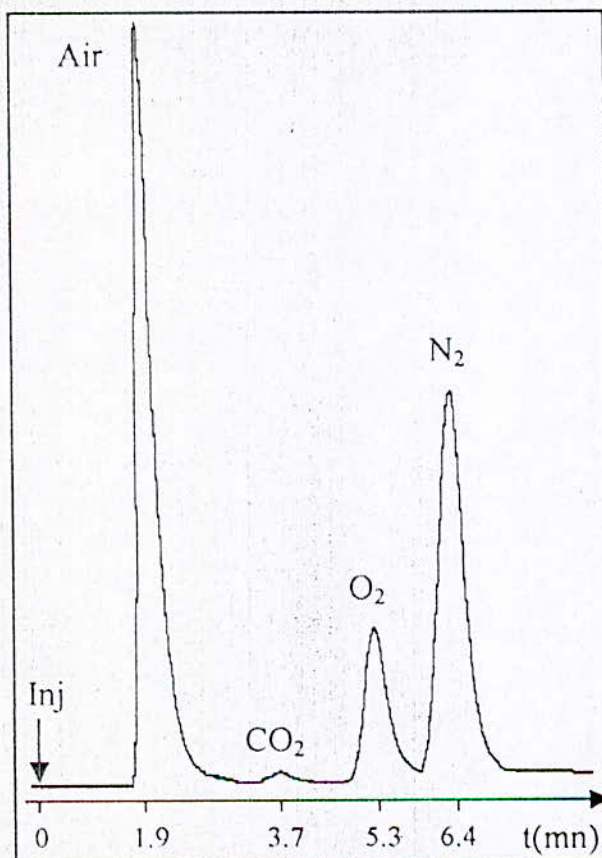
Nous ouvrons la vanne d'injection tout en notant le déplacement sur l'enregistreur. Dès que le premier pic est apparu sur le chromatogramme, nous avons fermé la vanne.



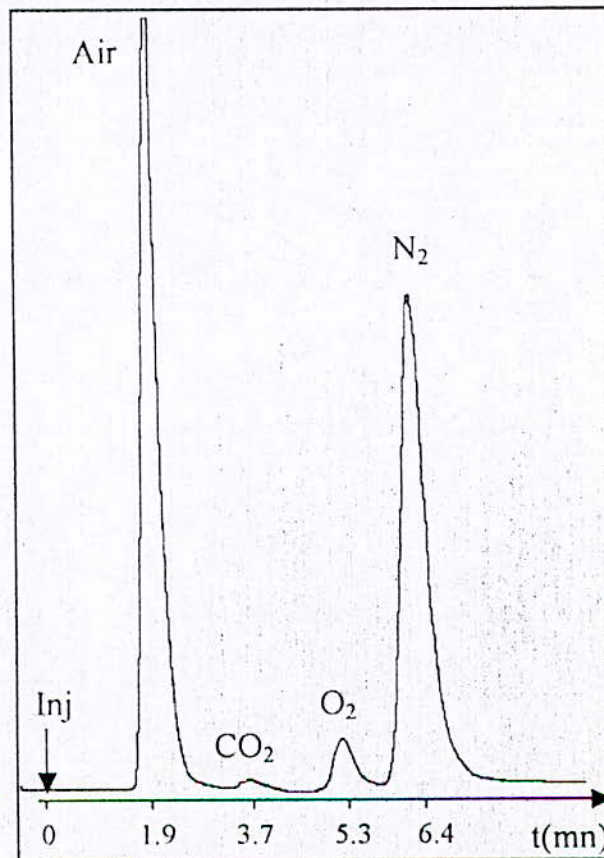
Ainsi, nous obtenons les chromatogrammes suivants:



**Chromatogramme 2 :** Analyse de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  dans le premier échantillon



**Chromatogramme 3:** Analyse de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  dans le 2<sup>ème</sup> échantillon



**Chromatogramme 4:** Analyse de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , dans le 3<sup>ème</sup> échantillon



### a) Analyse qualitative

L'identification des pics à été effectuée selon la méthode de l'empreinte digitale pour tous les chromatogrammes obtenus dans cette partie expérimentale.

D'après les temps de rétention déterminés lors de l'étalonnage ( voir tableau 7) et en appliquant la méthode de l'empreinte digitale, nous avons pu identifier les pics comme cela est indiqué sur les chromatogrammes 2, 3 et 4 .

### b)Analyse quantitative

Vu que les pics que nous avons obtenus présentent des traînées et qu'ils sont mal résolus, nous avons choisi la méthode de Kaizer pour le calcul des aires.

Le tableau suivant récapitule les mesures et calculs effectués.

**Tableau 8.** calculs des aires par la méthode de Kaizer en mm<sup>2</sup>.

Composés	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1 <sup>ier</sup> échantillon	455	38.5	7.5	----
2 <sup>ième</sup> échantillon	445	158.4	11	----
3 <sup>ième</sup> échantillon	2242	286	340	----

En appliquant l'équation (1)  $m_i = k_i \times S_i$  , sachant que  $k_i$  est le coefficient de proportionnalité du composé  $i$ , et en appliquant la méthode de normalisation interne avec étalonnage externe, nous avons pu déterminer les quantités de gaz présentés dans les échantillons d'huile introduits dans la cellule d'extraction.

#### Exemple de calcul :

$$m_i = k_i \times S_i$$

$$\text{Pour } i = O_2 \text{ nous avons } m_{O_2} = k_{O_2} \times S_{O_2} .$$

D'après les tableaux 4 et 5, nous avons  $k_{O_2} = 4.8$  et  $S_{O_2} = 38.5$ .

$$\text{D'où } m_{O_2} = 184.8 \times 10^{-4} \text{ mg.}$$

En procédant avec la même méthode de calcul pour les autres solutés, nous avons récapitulé les résultats obtenus dans le tableau suivant:

**Tableau 9.** quantités de gaz dissous dans les différents échantillons.

Composés		N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
1 <sup>ier</sup> échantillon ( 1 ml )	$m_i \times 10^4$ (mg)	2457	184.8	93.75	----
	$n_i \times 10^4$ (mmol)	87.75	5.775	2.1307	----
2 <sup>ième</sup> échantillon ( 1 ml )	$m_i \times 10^4$ (mg)	2403	760.32	137.5	----
	$n_i \times 10^4$ (mmol)	85.82	23.76	3.125	----
3 <sup>ième</sup> échantillon ( 2 ml )	$m_i \times 10^4$ (mg)	21106.8	1372.8	4250	----
	$n_i \times 10^4$ (mmol)	753.814	42.9	96.60	----



### 5.1.2. Dosage de l'hydrogène

#### 1. Étalonnage

Pour pouvoir déterminer la réponse du détecteur, une quantité exactement connue de même mélange étalon de composition pondérale connue, (voir le tableau 4) est injectée suivant les conditions opératoires suivantes:

- Température du four 50 °C.
- Température du détecteur 60 °C.
- Température de l'injecteur 50 °C.
- Débit du gaz vecteur 40 cm<sup>3</sup> par minute.
- Intensité du courant de filament I = 60 mA.
- Volume de la boucle 0.3 cm<sup>3</sup>.
- L'argon comme gaz vecteur.

Nous avons obtenu le chromatogramme 5.

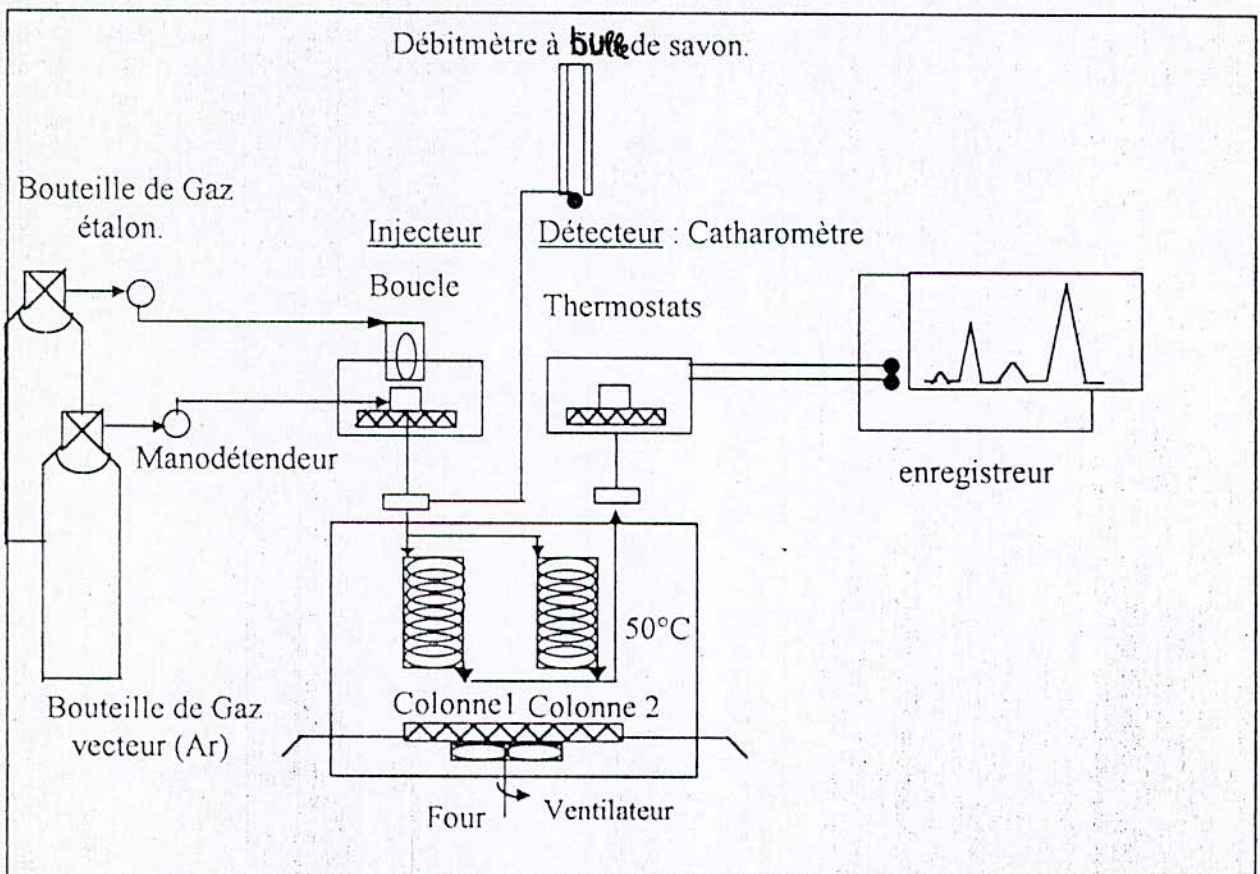
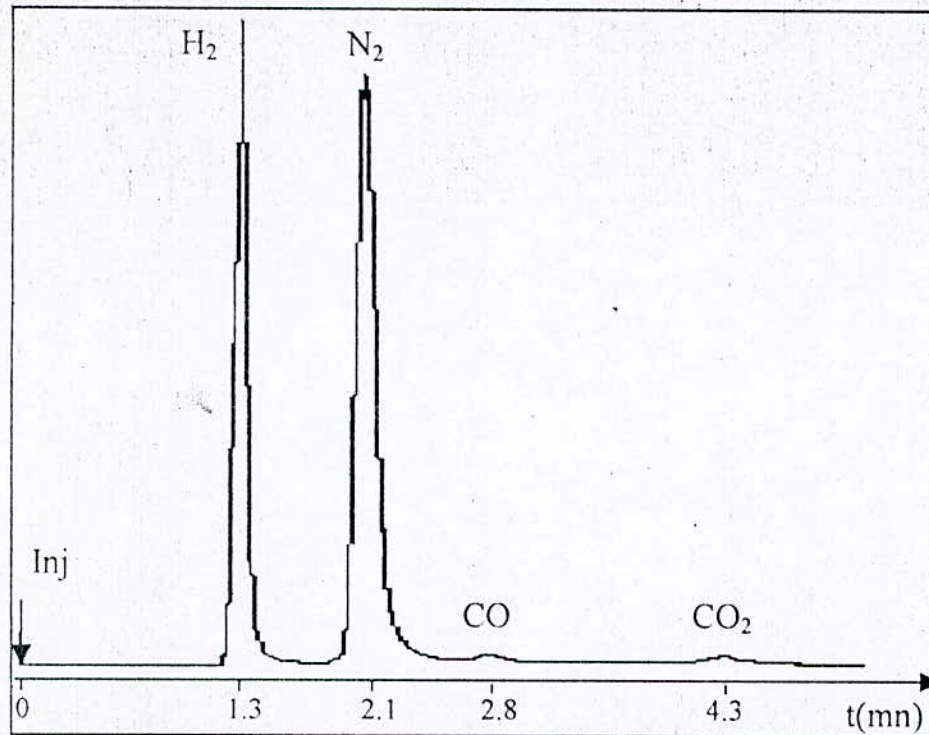


Figure 12. dispositif expérimental pour l'analyse de l'hydrogène





Chromatogramme 5 analyse de l'hydrogène dans le mélange étalon.

Dans ce cas de figure, nous allons nous intéresser uniquement à l'analyse de l'hydrogène, car les autres solutés figurant sur le chromatogramme ont été déjà analysés lors du dosage précédent.

### 1.1. Calcul de l'aire du pic d'hydrogène

Pour effectuer ce calcul nous avons choisi la méthode de Kaiser

$$A = \frac{I_{15} + I_{85}}{2} \times H$$

Après mesure et calcul nous obtenons  $A_{H_2} = 1460 \text{ mm}^2$ .

### 1.2. Détermination du coefficient de proportionnalité $K_{H_2}$

Comme précédemment, nous avons procédé tout d'abord à la détermination de la composition pondérale du gaz étalon en utilisant l'équation des gaz parfaits.

$$\text{L'équation des gaz parfaits} \Rightarrow n = \frac{P.V}{R.T}$$

$$\text{D'où } n_t = \frac{P.V_t}{R.T}$$

Avec :

$V_t$  = volume de la boucle =  $0.3 \text{ cm}^3$ .

$P$  = pression du mélange étalon à l'intérieur de la boucle = 2 bars.

$R = 0.082 \text{ litre.atm / K}$ .



$$T = 293.15 \text{ K.}$$

Après l'application numérique nous obtenons  $n_t = 2.53 \times 10^{-2}$  mmol.

$$P.V_i = n_i R.T \quad \text{et} \quad P.V_t = n_t R.T$$

D'où

$$n_i = \frac{V_i}{V_t} n_t \quad \text{avec } V_i / V_t \text{ est la fraction volumique du soluté } i.$$

$$n_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_t} \times n_t$$

D'après le tableau 4  $\frac{V_{H_2}}{V_t} = 4.9 / 100 = 4.9 \times 10^{-2}$  et  $n_t = 2.53 \times 10^{-2}$  mmol.

D'où  $n_{H_2} = 12.4 \times 10^{-4}$  mmol.

D'où  $m_{H_2} = 12.4 \times 10^{-4}$  mg.

Et pour calculer  $K_{H_2}$  il suffit d'appliquer la formule (1)  $K_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{S_{H_2}}$

avec  $S_{H_2} = A_{H_2} = 1460 \text{ mm}^2$  et  $m_{H_2} = 12.4 \times 10^{-4}$  mg.

D'où  $K_{H_2} = 8.5 \times 10^{-7} \text{ mg/mm}^2$ .

A partir du chromatogramme 5, nous avons déterminé le temps de rétention  $t_r$  de l'hydrogène.

Le tableau suivant récapitule tous les calculs que nous avons effectués.

**Tableau 10.** Les paramètres résultant de l'analyse de l'hydrogène dans le mélange étalon

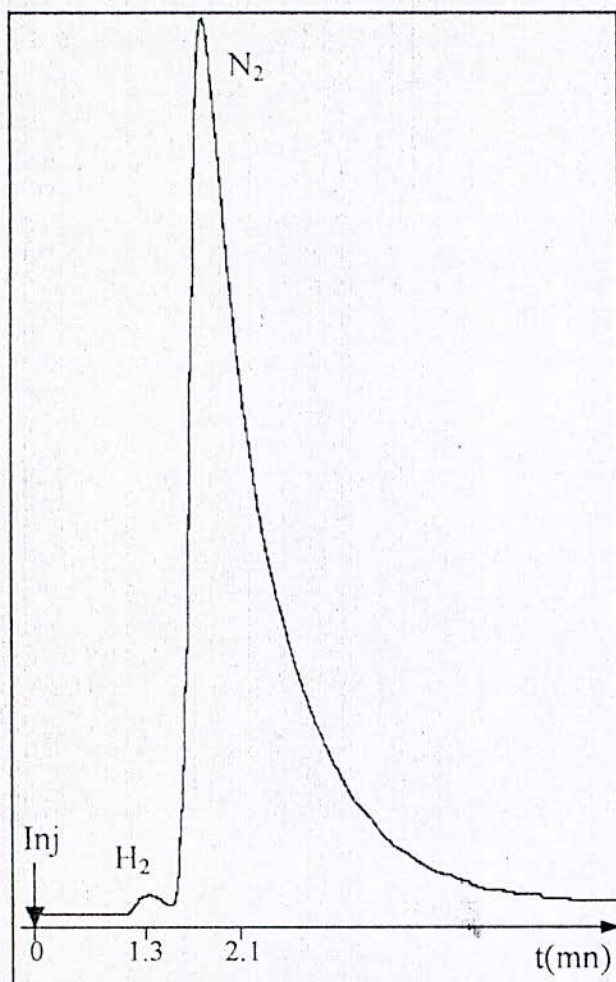
$A_{H_2}$ ( $\text{mm}^2$ )	$n_{H_2} \times 10^4$ (mmol)	$m_{H_2} \times 10^4$ (mg)	$K_{H_2} \times 10^7$	$t_r$ (sec)
1460	12.4	12.4	8.5	84

## 2. Injection des échantillons

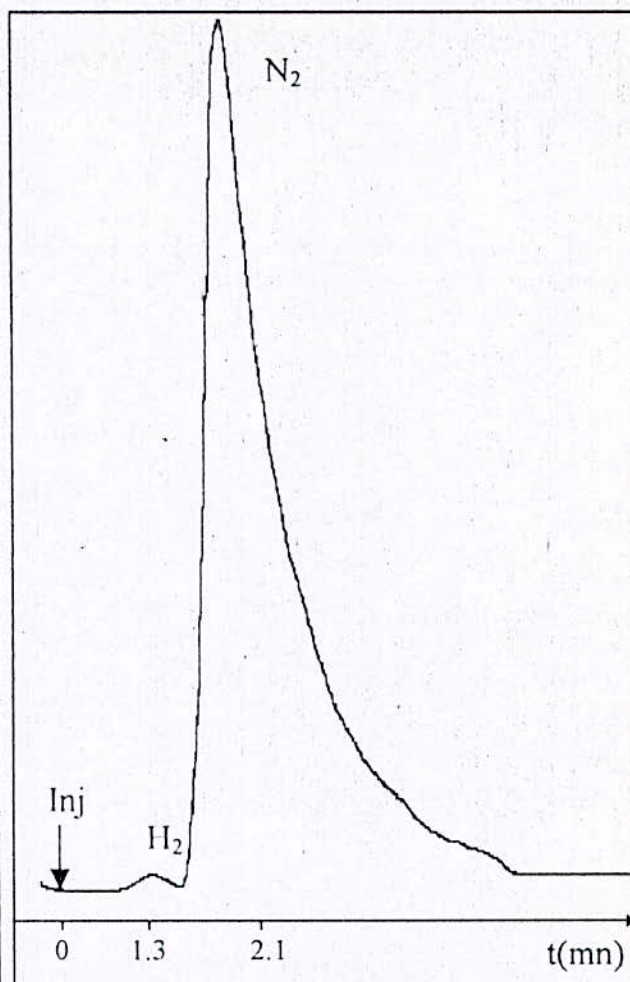
Pour l'analyse des échantillons d'huile, nous avons remplacé la boucle de  $0.3 \text{ cm}^3$  par la cellule d'extraction en U, tout en prenant les précautions évoquées précédemment lors de la première injection, à savoir la purge de la cellule, la stabilité de la ligne de base, et l'injection à l'aide de la seringue qui contient l'échantillon pour éviter l'éventualité d'une pollution des échantillons par l'air ambiant, et enfin l'immersion de la cellule avec son contenu dans un bain d'huile de manière à ramener la température des échantillons à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  pour faciliter le dégazage.

Et sous les mêmes conditions opératoires établies lors de l'étalonnage, nous avons injecté  $3 \text{ cm}^3$  d'huile pendant chaque opération d'analyse d'un des trois échantillons. Nous obtenons ainsi les chromatogrammes 6,7 et 8 suivants:

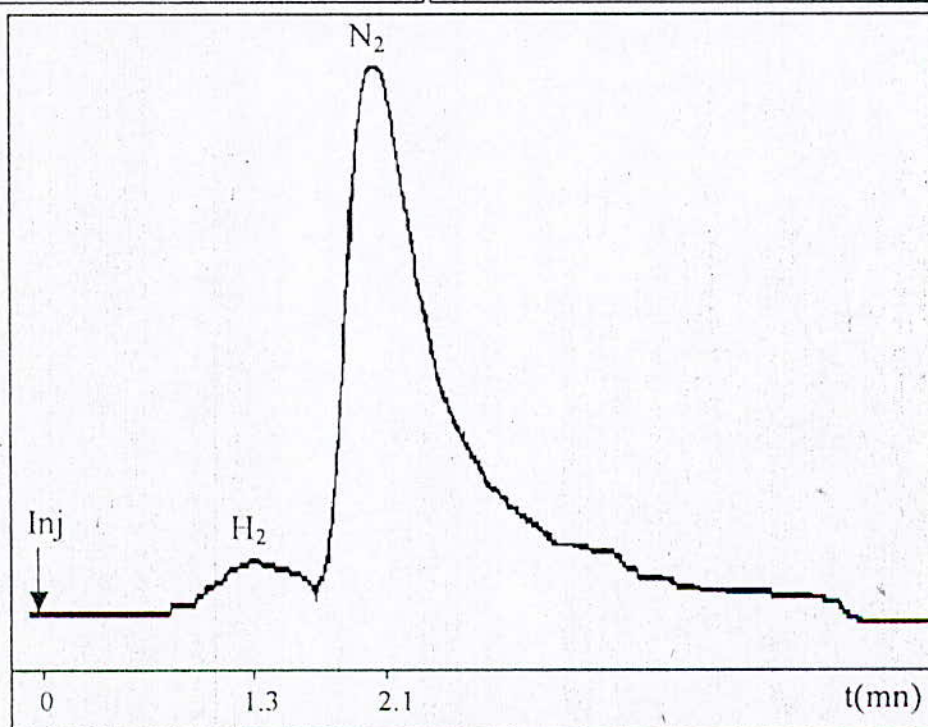




**Chromatogramme 6** Analyse de l' $H_2$  dans le premier échantillon



**Chromatogramme 7** Analyse de l' $H_2$  dans le deuxième échantillon



**Chromatogramme 8** Analyse de l' $H_2$  dans le troisième échantillon



### a) Analyse qualitative

D'après les temps de rétention déterminés lors de l'étalonnage précédent, nous avons identifié les pics, comme cela est indiqué sur les chromatogrammes 6, 7 et 8.

### b) Analyse quantitative

Pour des raisons de symétrie et d'étalement des pics obtenus, nous avons procédé par la méthode de Kaizer pour le calcul des aires et la méthode la normalisation interne avec coefficient de réponse, sachant que les quantités injectées sont de 3 cm<sup>3</sup> à chaque injection. Les résultats obtenus figurent sur le tableau suivant:

**Tableau 11.** Les paramètres résultant de l'analyse de l'hydrogène dans les trois échantillons

Les échantillons	Aires (mm <sup>2</sup> )	$n_i \times 10^7$ (mmol).	$m_i \times 10^7$ (mg).
Premier	60	510	510
Deuxième	12.8	106.25	106.25
Troisième	25	212.5	212.5

Remarquons que la quantité d'hydrogène dissoute dans l'huile est relativement faible par rapport aux quantités dissoutes des autres gaz.

### 5.1.3. Dosage des hydrocarbures (C1 à C3)

Pour l'analyse qualitative des hydrocarbures de C1 à C3, nous avons procédé par la méthode de l'empreinte digitale pour identifier les pics de CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, et en s'inspirant des travaux déjà effectués par la Sonelgaz et d'autres publications, tout en respectant les mêmes conditions opératoires et en utilisant les mêmes types de supports et de détecteurs ainsi que le même type et dimensions de colonnes. Nous avons pu identifier les autres pics en C3.

Pour l'analyse quantitative, nous avons procédé par la méthode de la normalisation interne avec coefficient de réponse pour un certain nombre de solutés, et par la méthode de normalisation interne avec étalonnage interne pour d'autres, et ce en supposant que la réponse du détecteur est la même durant l'étalonnage et pendant l'analyse des échantillons.

#### 1. Étalonnage

Le même mélange étalon (voir tableau 4) a été injecté pour déterminer les coefficients de réponse, suivant les conditions opératoires ci-dessous:

- Température du four 45 °C jusqu'à l'apparition du pic de l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), puis nous effectuons une programmation de température à raison de 10 °C par minute jusqu'à 80 °C.
- Température du détecteur : 200 °C.
- Température de l'injecteur : 100 °C.
- Pression du gaz vecteur : 1.8 bars.
- Débit de l'hydrogène : 25 cm<sup>3</sup> par minute.
- Débit de l'air : 350 cm<sup>3</sup> par minute
- Vitesse de relèvement du papier : 10 mm par minute.
- Volume de la boucle : 0.3 cm<sup>3</sup>.



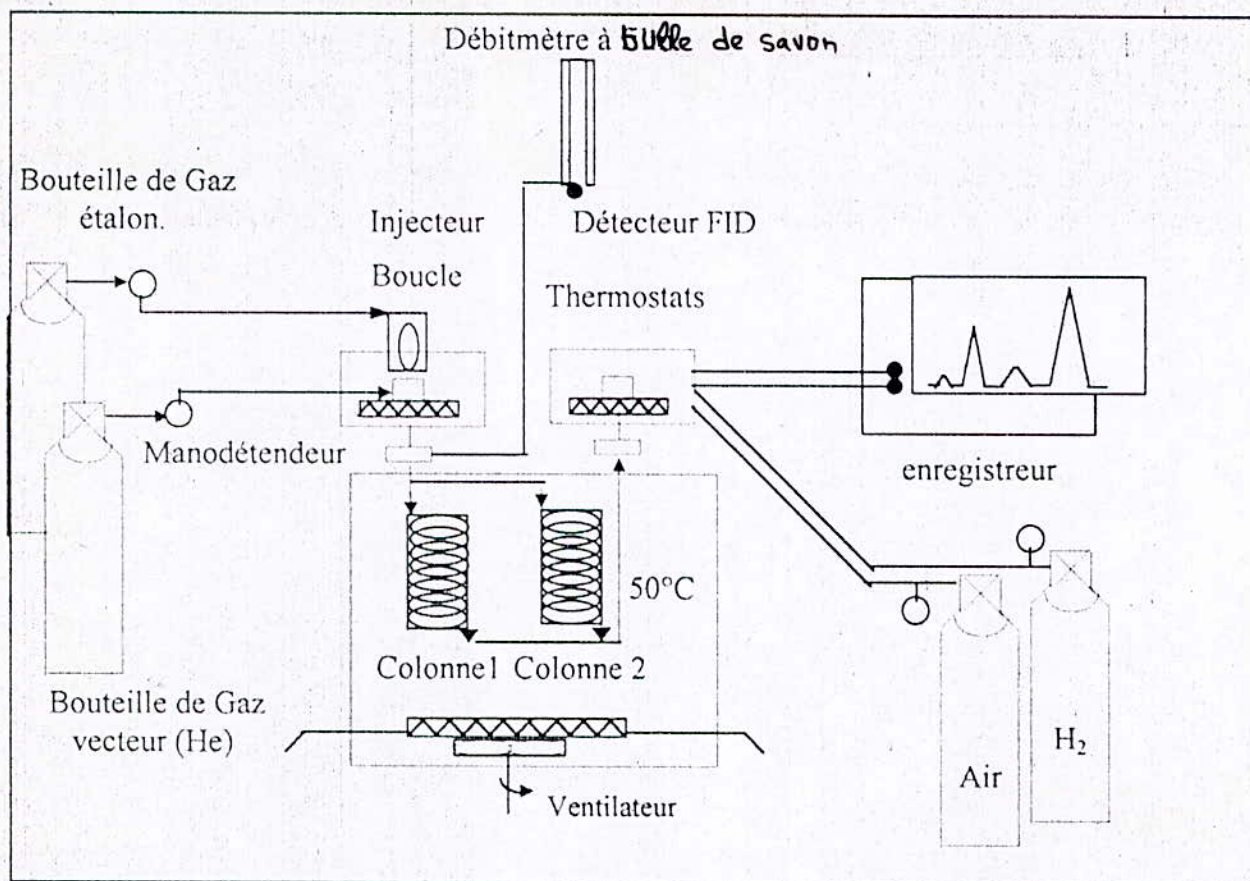
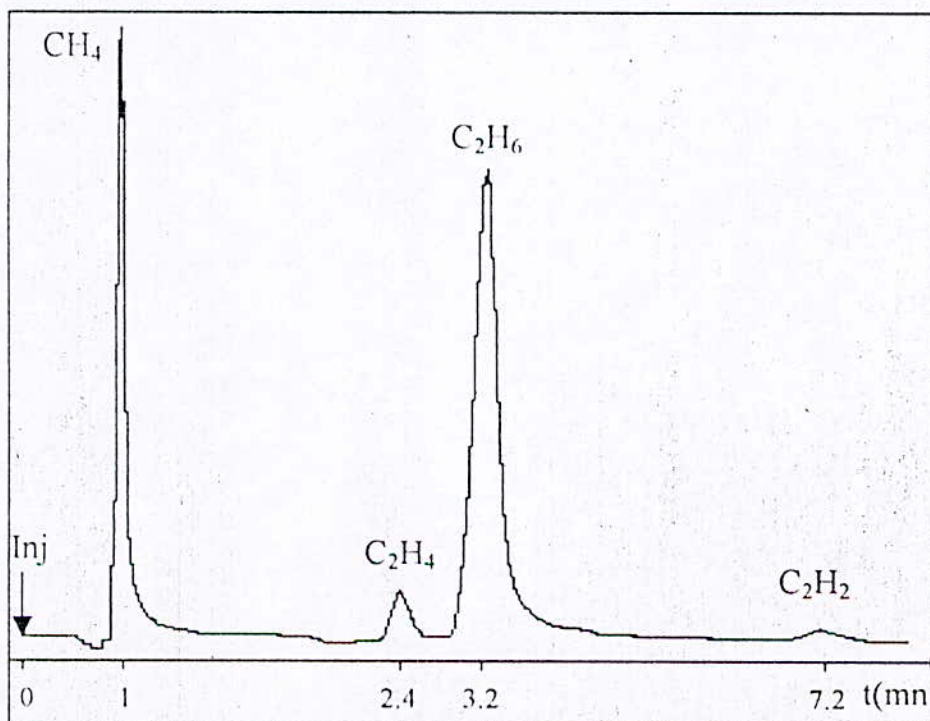


Figure N°13 dispositif expérimentale pour le dosage des hydrocarbures.

Nous avons obtenu le chromatogramme 9 suivant:



Chromatogramme 9 Analyse des hydrocarbures C1 à C3 dans le mélange étalon



### 1.1. Mesures et calculs des aires

A partir du chromatogramme 9 nous avons déterminé l'aire qui correspond à chaque pic, et ce en appliquant la méthode de Kaizer. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau 12.** L'aire des pics du chromatogramme 9

Composés	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Aire (mm <sup>2</sup> )	154	33	330	12

### 1.2. Détermination des coefficients de proportionnalité K<sub>i</sub>

Pour déterminer les coefficients de proportionnalité K<sub>i</sub>, nous avons procédé tout d'abord à la détermination de la composition pondérale du gaz étalon en utilisant l'équation des gaz parfaits pour calculer le nombre de moles total n<sub>t</sub> et le nombre de moles de chaque soluté n<sub>i</sub>. Pour cela nous avons procédé comme suit :

$$\text{L'équation des gaz parfaits} \Rightarrow n = \frac{P.V}{R.T}$$

$$\text{D'où } n_t = \frac{P.V_t}{R.T}$$

Avec :

$$V_t = \text{volume de la boucle} = 0.3 \text{ cm}^3.$$

$$P = \text{pression du mélange étalon à l'intérieur de la boucle} = 2 \text{ bars.}$$

$$R = 0.082 \text{ litre.atm / K.}$$

$$T = 20^\circ\text{C.}$$

Après l'application numérique nous obtenons  $n_t = 2.53 \times 10^{-2}$  mmol.

$$P.V_i = n_i.R.T \quad \text{et} \quad P.V_t = n_t.R.T$$

$$\text{D'où } n_i = \frac{V_i}{V_t} n_t. \quad \text{avec } V_i/V_t \text{ est la fraction volumique du soluté } i.$$

**Exemple de calcul :**

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{V_t} n_t.$$



D'après le tableau 4  $\frac{V_{CH_4}}{V_t} = 0.4720/100 = 47.20 \times 10^{-4}$  et  $n_t = 2.53 \times 10^{-2}$  mmol.

D'où  $n_{CH_4} = 1.194 \times 10^{-4}$  mmol.

En procédant avec la même méthode de calcul pour les autres solutés, nous obtenons le tableau 13 suivant

**Tableau 13** quantité de gaz dans 1 cm<sup>3</sup> de mélange étalon

Composés	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$n_i \times 10^4$ (mmol).	1.194	0.1285	0.1065	1.2865
$m_i \times 10^4$ (mg).	19.1	3.341	2.982	38.595

En appliquant ensuite la formule (1) modifiée  $K_i = \frac{m_i}{S_i}$ , nous obtenons les coefficients de proportionnalité pour chaque soluté ( voir le tableau ci-dessous ).

Sachant que la vitesse de déroulement du papier est de 10 mm par minute et à partir du chromatogramme 9, nous déterminons le temps de rétention ( $t_r$ ) de chaque composé.

Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau suivant:

**Tableau 14.** temps de rétention et coefficient de proportionnalité de chaque soluté

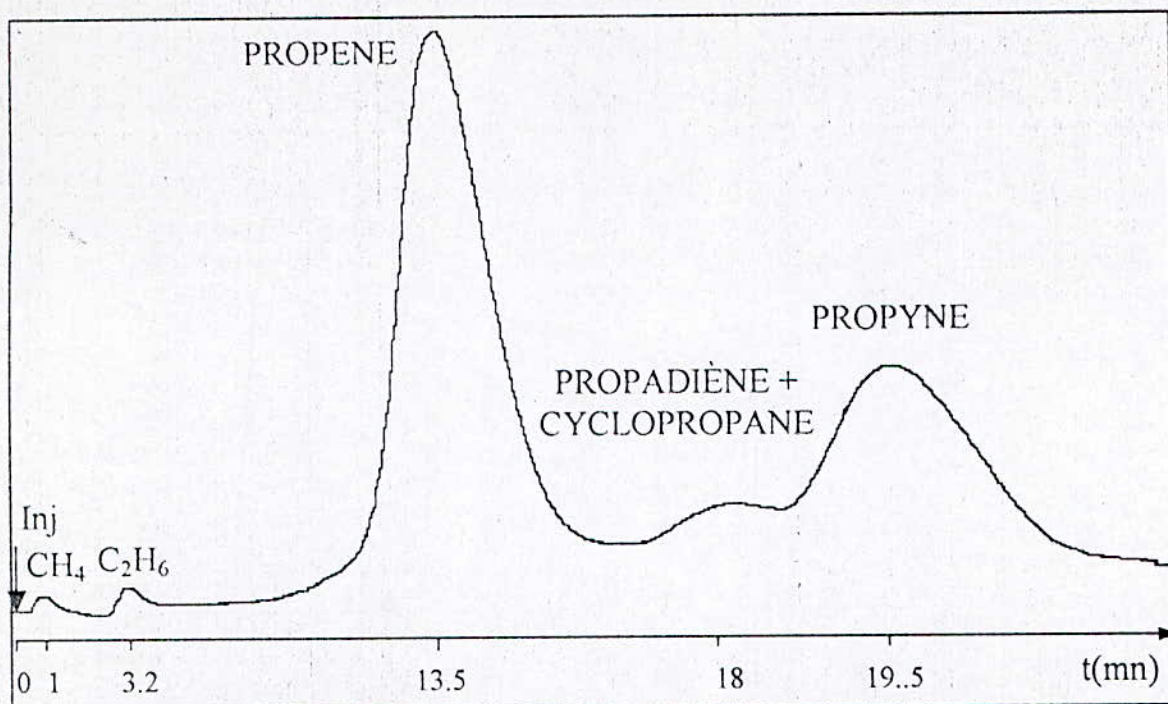
Composés	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$t_r$ (sec)	60	210	258	438
$K_i \times 10^5$ (mg/mm <sup>2</sup> )	1.24	0.90	1.17	2.78

## 2. Injection des échantillons

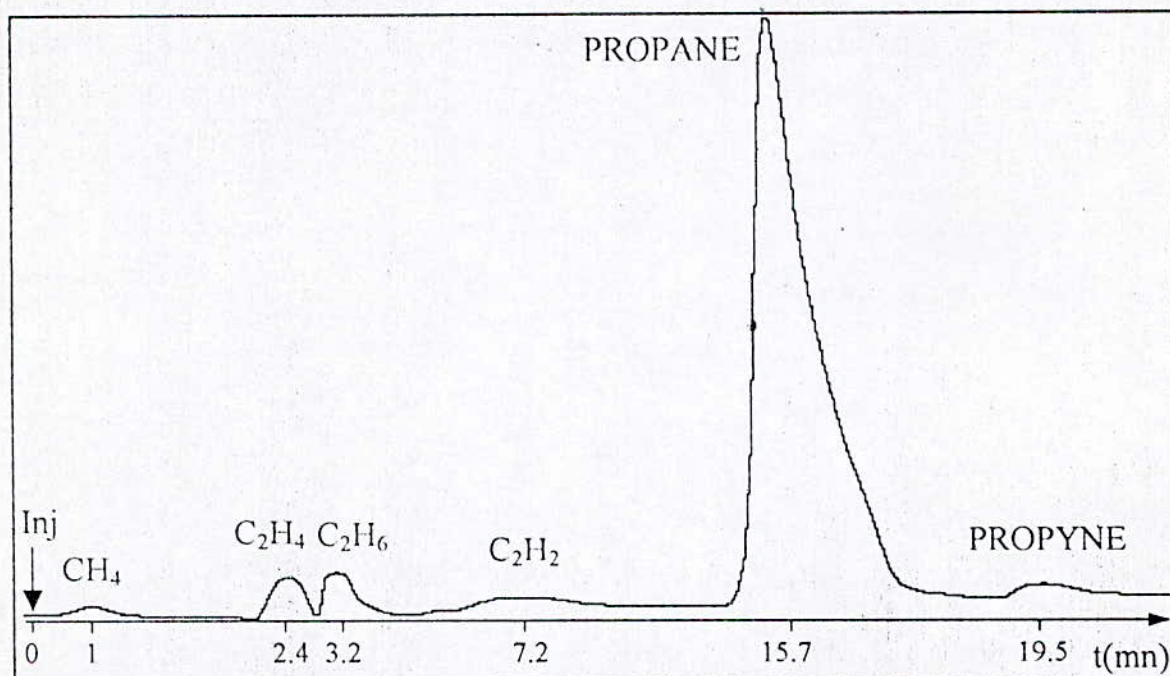
Pour l'analyse des échantillons d'huile, nous avons remplacé la boucle de 0.3 cm<sup>3</sup> par la cellule d'extraction en U, tout en prenant les précautions évoquées précédemment lors de la première et la deuxième injections, à savoir la purge de la cellule, la stabilité de la ligne de base, et l'injection à l'aide de la seringue qui contient l'échantillon pour éviter toute pollution des échantillons par l'air ambiant, et enfin l'immersion de la cellule avec son contenu dans un bain d'huile de manière à ramener la température des échantillons à 60 °C pour faciliter le dégazage.

Sous les mêmes conditions opératoires établies lors de l'étalonnage, nous avons injecté 3 cm<sup>3</sup> d'huile pendant chaque opération d'analyse d'un des trois échantillons. Nous obtenons les chromatogrammes 10,11,12 suivants :



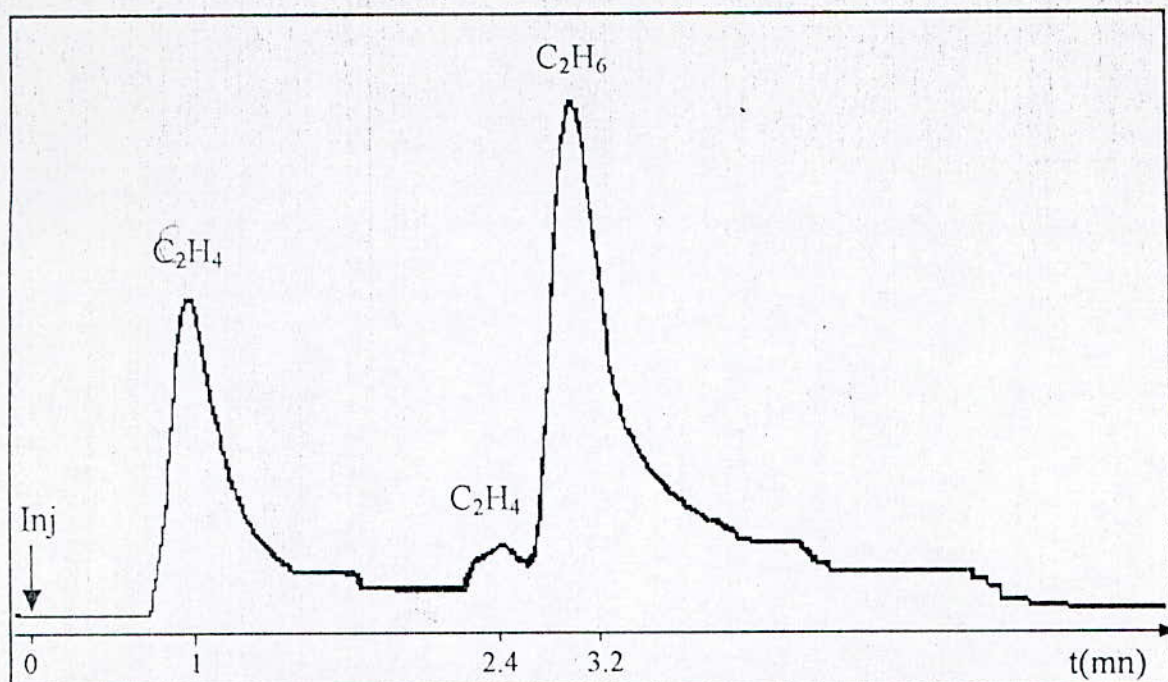


**Chromatogramme 10**: Analyse des hydrocarbures dissous dans le premier échantillon



**Chromatogramme 11**: Analyse des hydrocarbures dissous dans le deuxième échantillon





**Chromatogramme 12 : Analyse des hydrocarbures  
dissous dans le troisième échantillon**

#### a) Analyse qualitative

D'après les temps de rétention déterminés lors de l'étalonnage, nous avons identifié les pics de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$ , et par défaut d'étalon, nous avons exploité les travaux déjà élaborés avec le même matériel et les mêmes conditions opératoires par la Sonelgaz, pour identifier les pics en C3.

#### b) Analyse quantitative

Pour l'analyse quantitative nous avons adopté la méthode de la normalisation interne avec étalonnage externe pour les premiers pics. Quant aux pics en C3, nous avons adopté la méthode de la normalisation interne avec étalonnage interne :

$$X_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100$$

avec  $X_i$  : pourcentage massique du soluté  $i$  dans l'échantillon.

$A_i$  : aire du pic du soluté  $i$ .

Puisque les pics obtenus sont d'une résolution moyenne et présentent des traînées, nous avons opté pour la méthode de Kaizer pour le calcul des aires. Après mesures et calculs, nous avons obtenu le tableau suivant :



**Tableau 15** Aires des pics (en mm<sup>2</sup>) obtenues lors de l'injection de 3cm<sup>3</sup> de chaque échantillon.

Composés	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Propène	Propane	Propadiène + Cyclopropane	Propyne
1 <sup>ier</sup> échantillon	17.25	----	20	----	1241	----	274.5	806.25
2 <sup>ieme</sup> échantillon	5.5	40	55	15.5	----	876	----	17.5
3 <sup>ieme</sup> échantillon	31.85	5.5	62.8	----	----	----	----	----

A partir des coefficients de proportionnalité déterminés lors de l'étalonnage précédent (tableau 14), et en utilisant la formule (1)  $m_i = K_i \times S_i$ , nous avons calculé les quantités de gaz dissous dans chaque échantillon, mais cette méthode se limite aux solutés qui figurent sur le chromatogramme d'étalonnage ; cet aléa nous a contraints à pratiquer la méthode de la normalisation interne avec étalonnage interne pour les calculs ayant trait aux C3. Pour effectuer ces calculs nous avons procédé comme suit:

Nous avons:  $m_i = K_i \times S_i$  et  $X_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i}$  où  $X_i$  est la fraction massique du composé  $i$

Si nous utilisons le CH<sub>4</sub> comme référence alors :

$$m_{\text{CH}_4} = m_T \times \frac{A_{\text{CH}_4}}{\sum_{i=1}^n A_i} \dots\dots\dots (I)$$

et puisque

$$m_i = m_T \times \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \dots\dots\dots (II)$$

Les équations (I) et (II)  $\Rightarrow m_i = m_{\text{CH}_4} \times \frac{A_i}{A_{\text{CH}_4}}$ .

**Exemple de calcul :**

Pour  $i = \text{propane}$

D'après le tableau 15  $A_{\text{propane}} = 876 \text{ mm}^2$ .

Et d'après le tableau 14 et le tableau 15, en appliquant la formule (1) pour le CH<sub>4</sub>, nous obtenons  $m_{\text{CH}_4} = 6.28 \times 10^4 \text{ mg}$ .

D'où  $m_{\text{propane}} = 1086.24 \times 10^4$

En procédant avec la même méthode de calcul pour les autres solutés, nous obtenons le tableau 16 suivant



Tableau 16 quantités de gaz dissous dans les différents échantillons.

Composés		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	propène	propane	propadiène + cyclopropane	propyne
1	m <sub>i</sub> x10 <sup>4</sup> (mg)	21.39	----	23.4	----	1538.84	----	340.38	999.75
	n <sub>i</sub> x10 <sup>4</sup> (mmol)	1.337	----	0.78	----	35.787	----		25
2	m <sub>i</sub> x10 <sup>4</sup> (mg)	6.82	36	64.35	43.09	----	1086.24	----	21.7
	n <sub>i</sub> x10 <sup>4</sup> (mmol)	0.426	1.286	2.145	1.657	----	----	----	----
3	m <sub>i</sub> x10 <sup>4</sup> (mg)	39.52	49.5	73.48	----	----	----	----	----
	n <sub>i</sub> x10 <sup>4</sup> (mmol)	2.47	1.768	2.45	----	----	----	----	----



## IV.6. Interprétation des résultats

Pour l'interprétation de nos résultats, nous avons adopté la méthode de Rogers bien connue aujourd'hui sous le nom de la méthode de la table de vérité. Tout d'abord elle fait appel à des considérations qualitatives pour déterminer les groupes caractérisés par la présence ou l'absence de certains gaz, et ce n'est qu'ensuite qu'elle fait appel à des rapports de concentration pour préciser le diagnostic.

### 1. Recherche du groupe auquel appartiennent les résultats

Cette recherche se fait uniquement sur des considérations qualitatives, indépendamment de la notion de concentration ; d'après les résultats qualitatifs que nous avons obtenus précédemment, nous remarquons que les résultats du premier échantillon appartiennent au groupe de dioxyde de carbone, car nous observons l'absence d'acétylène et d'éthylène et la présence de dioxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'éthane. L'hypothèse du vieillissement normal de huile peu justifier la présence de ces gaz, et l'ordre de grandeur des rapports de concentrations tranchera sur les raisons de la dégradation.

Pour le deuxième échantillon, nous observons la présence de l'acétylène et d'éthylène, mais la présence de l'acétylène est suffisante pour pouvoir se prononcer sur le groupe auquel appartiennent les résultats obtenus, et nous constatons aussi la présence des hydrocarbures insaturés en quantités considérables. Donc les résultats de l'analyse de cet échantillon appartiennent au groupe de l'acétylène.

Dans le troisième échantillon, nous observons la présence de  $\text{CO}_2$  en quantité appréciable, mais la présence de l'éthylène quelque soit sa concentration, est une indication suffisante, justifiant ainsi l'appartenance des résultats au groupe de l'éthylène.

### 2. Recherche de la nature de la contrainte

Il s'agit simplement de rechercher à l'intérieur d'un groupe la nature de la contrainte ayant engendré le défaut électrique ou thermique. C'est là qu'interviennent les considérations de valeurs de rapports de concentration.

### 3. Calculs des rapports de concentration pour chaque échantillon

Pour pouvoir calculer les rapports de concentration de chaque échantillon, nous allons exprimer les concentrations de chaque produit de dégradation en  $\mu\text{mol} / \text{l}$ , puis nous passerons aux calculs de ces rapports ; les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux suivants:



Tableau 17 Concentration des produits de dégradations en  $\mu\text{mol} / \text{l}$  dans les échantillon.

Produits de dégradation	Premier échantillon	Deuxième échantillon	Troisième échantillon
Hydrogène	7.083	3.55	17
Méthane	4.45	1.42	8.23
Ethylène	.....	4.286	5.891
Ethane	2.6	7.15	8.16
Acétylène	.....	5.523	.....
Propane	.....	86.21	.....
Propène	119.3	.....	.....
Propadiène	28	.....	.....
Propyne	83.33	1.8	.....
Dioxyde de carbone	4830	312.5	213.07
Monoxyde de carbone	.....	.....	.....

Tableau 18 Les rapports de concentrations des produits de dégradation

Les différents rapports	$\frac{\text{C}_2\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\frac{\text{C}_3\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$	$\frac{\text{CH}_4}{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2}$	$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$
Premier échantillon	.....	.....	.....	.....	0.63	0.00
Deuxième échantillon	1.30	0.60	.....	0.33	0.40	0.00
Troisième échantillon	.....	.....	.....	1.40	0.48	0.00

Les résultats du premier échantillon appartiennent au groupe du dioxyde de carbone, nous déduisons de la valeur du rapport  $\frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2}$  qui est inférieur à 1 que la nature du défaut est thermique, mais la présence des hydrocarbures insaturés et d'hydrogène en quantités importantes est la manifestation d'un défaut électrique très accentué qui consiste en des faibles décharges partielles répétées dans l'isolation



cellulosique. Cela est dû éventuellement à une mauvaise imprégnation et à la présence de l'humidité.

Quant aux résultats d'analyse du deuxième échantillon, qui appartiennent au groupe de l'acétylène, nous remarquons que les rapports  $\frac{CH_4}{H_2}$  et  $\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$  sont inférieurs

à 1 ; par conséquent, la nature du défaut est multiple ie. c'est la superposition de deux défauts ; électrique et thermique .

En plus de l'acétylène nous observons la présence des oxydes de carbone accompagnés d'éthane, d'éthylène , propane, propyne, et propadiène . Cependant nous pouvons dire que le défaut électrique est très grave et cela est dû à la manifestation de fortes décharges partielles dans l'huile et dans le papier imprégné, ces fortes décharges partielles sont conséquentes d'une mauvaise imprégnation et à la présence de la vapeur d'eau.

Le défaut thermique est une conséquence directe du défaut électrique, car tout défaut électrique important enchaîne un défaut thermique.

En ce qui concerne les résultats du troisième échantillon appartenants au groupe de l'éthylène , nous constatons la présence de dioxyde de carbone en quantité peu appréciables, ce qui signifie la présence d'un défaut thermique .

En outre nous remarquons aussi la présence des hydrocarbures insaturés , et de l'hydrogène, ceci indique la présence d'un défaut électrique dans l'installation et plus exactement au niveau des enroulements, amorcé par la présence d'un point chaud de température supérieur à 130 °C .



## Conclusion

Les essais systématiques pratiqués sur les transformateurs en service ont montré que la présence dans l'huile d'hydrogène, d'hydrocarbures légers et d'oxydes de carbone étaient généralement due à l'action d'une contrainte d'origine thermique ou électrique.

C'est ainsi que, si le vieillissement naturel du papier produit du dioxyde de carbone, une variation du taux de production de ce corps peut signifier qu'une isolation à base de cellulose subit une contrainte anormale. De même, la formation d'hydrogène ou d'acétylène est provoquée par des décharges partielles ou des arcs dans l'huile ; par contre un dégagement d'éthylène provient le plus souvent de l'apparition d'un point chaud.

Puisque les transformateurs dont nous avons recueilli les échantillons d'huile sont situés dans une ville côtière, tout en étant munis d'un poumon de respiration libre, l'éventuelle contamination de l'huile par l'eau peut être considérable.

Ainsi la présence des molécules d' $H_2O$  dans l'huile peut augmenter de façon appréciable la quantité d'hydrogène contenue dans celle-ci, selon la réaction suivante :



Les résultats obtenus dans ce travail de recherche devraient être poursuivis afin d'établir des corrélations entre les gaz formés et l'intensité des contraintes qui leur donnent naissance, tout en sachant que la méthode utilisée nous renseigne sur la nature et l'intensité du défaut, mais pas sur la vitesse.

Ainsi, il serait souhaitable que les futures réflexions se fassent sur la façon et la méthode de corréler le défaut à la vitesse de dégradation.



# ANNEXES.



Table d'identification des défauts dans les isolations huile - papier

Données principales		Données complémentaires										Nature de la contrainte		Localisation		Exemples types			
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		CH <sub>4</sub>		CO		E	T			H	PI
H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	+	+	+	+	Arcs Arcs	Exemples de cas possibles, correspondant à l'analyse -non limitatif - non impératif
+	+	+	+	+	+	+	>1	>1						+	+				Exemples de cas possibles, correspondant à l'analyse -non limitatif - non impératif
+	+	+	+	+	+	+	>1	>1						+	+				Amorçages brutaux. Durée très courte
+	+	+	+	+	+	+	>1	>1						+	+				Coup de foudre Court circuit HT BT
+	+	+	+	+	+	+	>1	>1						+	+				Amorçages localisés répétés. Cuves. Bomes. CM. Régleur en charge
+	+	+	+	+	+	+	>1	>1						+	+				Rupture canal d'huile -pièce potentiel Flottant.
+	+	+	+	+	+	+	>1	<1	<1	<1	<1	>0.1		+	+				Mauvaise imprégnation, bulles d'air Humidité. DP's superposés aux arcs du régleur.
+	+	+	+	+	+	+	<1	<1	<1	<1	<1	<1		+	+				Mauvaise connexion. Régleur + Pt chaud Toles Cm en court-circuit Mauvaise connexion. Spire en C.C
+	+	+	+	+	+	+	>1	>1	>1	>1	>1			+	+				Mauvaise connexion Défaut de C.M.
+	+	+	+	+	+	+	>1	>1	>1	>1	>1			+	+				Vieillessement thermique. Surchauffe conducteur
+	+	+	+	+	+	+	<1	<1	<1	<1	<1	>0.1		+	+				Volume gazeux limité par huile. Volume gazeux limité par PI.
+	+	+	+	+	+	+						<0.1		+	+				Vieillessement thermique
+	+	+	+	+	+	+						>0.1		+	+				Vie normale
+	+	+	+	+	+	+						>0.1		+	+				Mauvaise imprégnation. Bulles. H <sub>2</sub> O
+	+	+	+	+	+	+								+	+				Pièce potentiel flottant. Gassing. Début défaut électrique.

(\*) Condition suffisante mais pas nécessaire

Légende : E électrique, T thermique, H huile, PI papier imprégné ou isolation solide.

Remarques : Quand aucune indication ne figure dans les colonnes « Données complémentaires », les rapports peuvent prendre n'importe quelle valeur.



Annexe 1

Borak 22

Caractéristiques physico-chimiques	Normes	Unités
Couleur		
Densité à 15°C		
Viscosité à 20°C 40 100		
Indice de viscosité		
Point éclair V.O V.C	D92 D93	°C °C
Point d'aniline	D611	°C
INDICE DE NEUTRALISATION	D974	MGKOH/G
Indice d'acide	CEI 296	Mg KOH/g
CORROSION LAMME DE CUIVRE(3H-100°C)	D130	
RIGIDITE DIELECTRIQUE	CEI	kV
INDICE DE NEUTRALISATION		mg KOH/g
DEPOTS		%PDS
PRESENCE SOUFRE ACTIF	D 1275	



## RESUME SUR L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES DE L'HUILE DE TRANSFORMATEUR [24]

Les propriétés des liquides sont généralement divisées en propriétés physiques, chimiques et électriques. Ces dernières seront divisées en caractéristiques électriques, caractéristiques d'études, caractéristiques de service et autres caractéristiques.

Les caractéristiques électriques des liquides dépendent de leur formulation (composition, constitution moléculaire etc.), et de leur condition d'utilisation ou conditionnement (filtration, déshydratation etc.), on trouve la permittivité relative, la conductivité et le facteur de pertes diélectriques et la rigidité diélectrique.

Les caractéristiques d'étude sont : la viscosité et le point d'écoulement.

Les caractéristiques de service sont : la solubilité des gaz, la solubilité de l'eau, l'acidité et la couleur, la teneur en soufre et en composés oxygénés, la stabilité à l'oxydation, la stabilité thermique et la stabilité électrique aux décharges partielles.

On trouve d'autres caractéristiques correspondantes à la sécurité d'emploi telles que : le point d'éclair et le point de feu, la température d'auto-inflammation, et d'autres caractéristiques de combustion telles que l'indice d'oxygène et la quantité de chaleur dégagée.

Tout au long de leur utilisation, les huiles minérales isolantes peuvent être soumises à plusieurs contraintes électriques, thermiques, chimiques, rayonnement, etc..

Malgré les avantages qu'ils présentent, les huiles isolantes se détériorent progressivement sous l'action combinée ou séparée de ces contraintes, auxquelles elles sont soumises pendant la mise en service des transformateurs où elles sont utilisées.

La dégradation des matériaux au cours du temps est connue sous le nom du vieillissement.

### ESSAIS DE VIEILLISSEMENT THERMIQUE DE L'HUILE :

Avant l'essai de vieillissement de l'huile, les flacons en verre sont nettoyés, puis séchés dans une étuve à 110°C pendant une heure, afin d'éliminer toute trace d'impuretés et d'humidité selon la norme CEI475. Les flacons nettoyés sont remplis d'huile pour essais (huile neuve), et bouchés par des bouchons en liège entourés d'une feuille d'aluminium.

Ces flacons ont été misent dans deux étuves réglées à deux températures différentes, l'une à 80°C, et l'autre à 120°C, la durée totale de vieillissement est de 1500 heures. Les mesures sont faites selon les normes internationales.

### RESULTATS ET INTERPRETATION :

#### CARACTÉRISTIQUES ÉLECTRIQUES :

##### Facteur de pertes diélectriques $tg\delta$ :

La figure 1 ci-dessous, rassemble les variations de pertes diélectriques  $tg(\delta)$ , en fonction de la température avant et après vieillissement.

Dans le cas des trois types d'huile ( neuve, vieillie à 80°C, vieillie à 120°C ), le facteur de pertes diélectriques augmente en exponentiel en fonction de la température.

Nous remarquons par ailleurs que le vieillissement de l'huile à 80°C et à 120°C, engendre une augmentation du facteur de pertes diélectriques par rapport à l'huile neuve, cette augmentation est considérable pour l'huile vieillie à 120°C.

##### Permittivité relative $\epsilon_r$ :

La figure 2 représente la variation de la permittivité relative de l'huile vieillie à 80°C et à 120°C sont très faibles par rapport à celle de l'huile neuve. Ce qui confirme que la permittivité relative est une caractéristique de constitution.

##### Résistivité $\rho$ :

La variation de la résistivité des trois huiles (neuve, vieillie à 80°C, vieillie à 120°C) en fonction de la température est représentée par la figure 3.

On observe une diminution de la résistivité  $\rho$  en fonction de la de la résistivité avec l'augmentation de la température, et cela, pour des trois états de l'huile.

Toutefois, la résistivité de l'huile vieillie à 120°C est inférieure à celle de l'huile vieillie à 80°C.



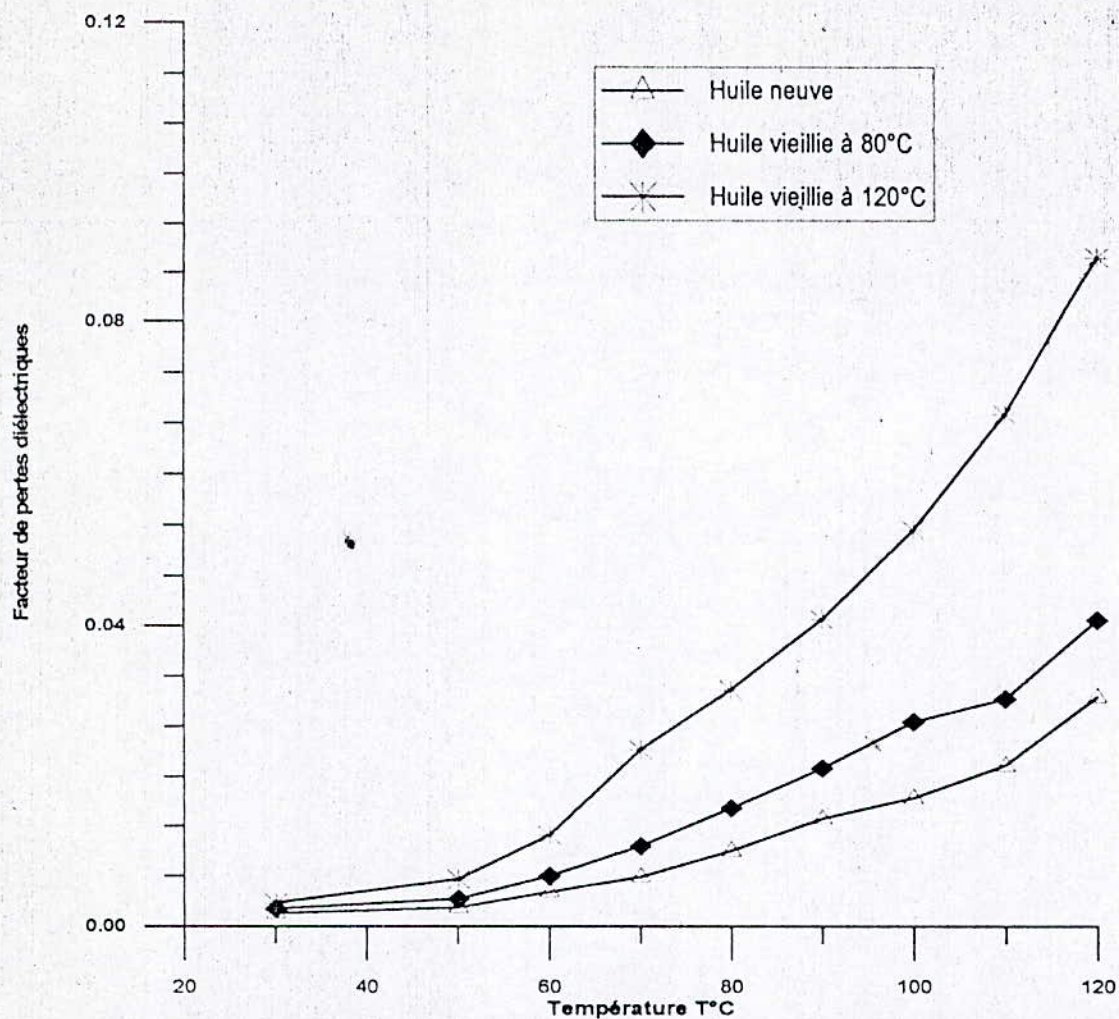


Figure 1 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction de la température avant et après vieillissement

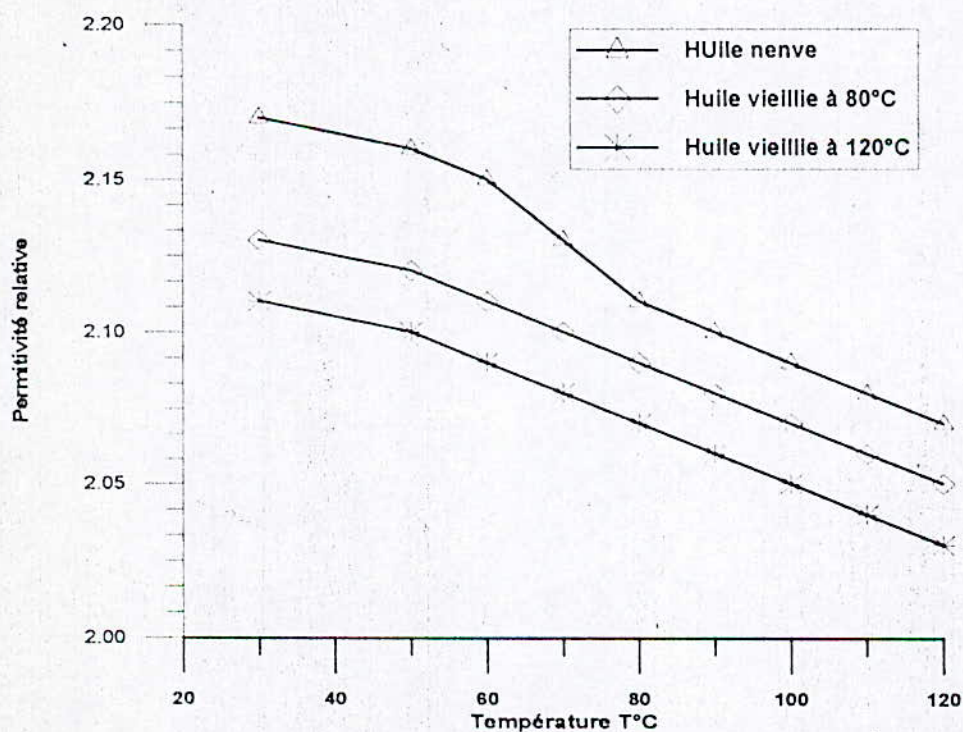


Figure. 2 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température avant et après vieillissement



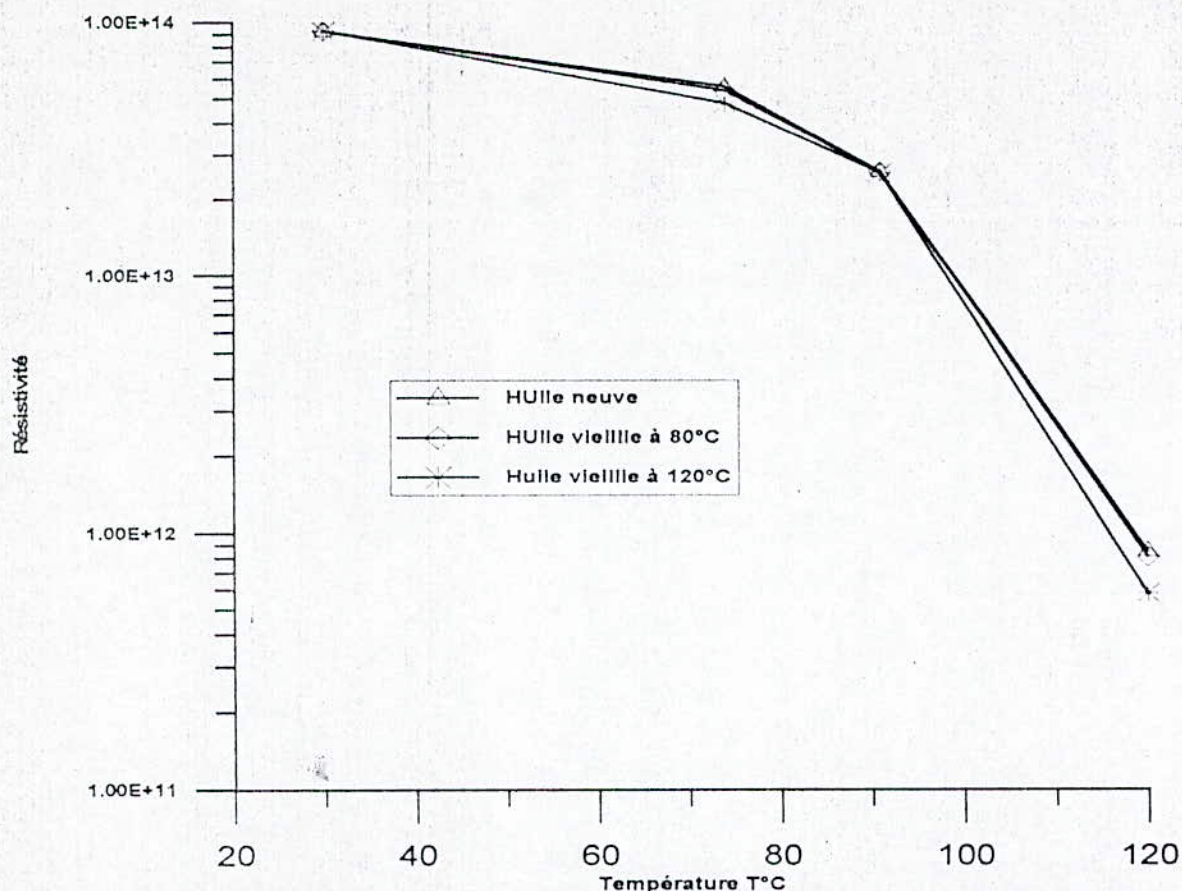


Figure3 : Variation de la résistivité en fonction de la température avant et après vieillissement

#### Rigidité diélectrique :

Les mesures obtenues pour la rigidité diélectrique des trois états d'huiles : neuve, vieillie à 80°C et vieillie à 120°C sont représentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Tension de claquage de l'huile avant et après vieillissement .

États de l'huile	Tension de claquage (kV)	Rigidité diélectrique(kV/cm)
Neuve	51	235
Vieillie à 80°C	51	235
Vieillie à 120°C	49	225

Après vieillissement, la tension de claquage diminue pour T=120°C, cela est dû à la vaporisation de l'eau sous température élevée, ce qui n'est pas le cas pour l'huile vieillie à 80°C.

#### CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES :

##### Acidité :

Tableau 2 : Indice d'acidité de l'huile avant et après vieillissement .

États de l'huile	Indice d'acidité (mgKOH/g)
Neuve	0.026
Vieillie à 80°C	0.046
Vieillie à 120°C	0.108

On relève également une augmentation de l'indice de l'acidité avec le vieillissement de l'huile, cette augmentation est liée aux conditions d'augmentation de l'huile : température de vieillissement, pression, contact avec l'air, présence d'eau. Ces conditions favorisent les réactions d'oxydations qui donnent naissance à des produits acides.

##### Teneur en eau :

Tableau 3 : Teneur en eau de l'huile avant et après vieillissement .

États de l'huile	Teneur en eau (p.p.m)
Neuve	30
Vieillie à 80°C	31
Vieillie à 120°C	35



Le vieillissement thermique de l'huile a provoqué une augmentation de la teneur en eau qui est passée de 30 p.p.m pour l'huile neuve à 31 p.p.m pour l'huile vieillie à 80°C, et à 35 p.p.m pour l'huile vieillie à 120°C (Tableau 3).

La présence de cette eau, en quantité différente pour les deux températures de vieillissement, peut être la conséquence du contact de l'huile avec l'atmosphère, ou le produit d'une oxydation de l'huile selon la réaction suivante :



**Couleur :**

**Tableau 4 :** Indice de couleur de l'huile avant et après vieillissement .

1 : blanc pur

3 : citron pâle

États de l'huile	Indice de couleur
Neuve	1
Vieillie à 80°C	1
Vieillie à 120°C	3

L'évolution de l'indice de couleur de 1 à 3 pour l'huile vieillie à 120°C est due à l'oxydation de l'huile en service qui a pour conséquence la formation des produits acides, et de la mise en solution des pigments de matériaux incompatibles (Tableau 4).

Pour l'huile vieillie à 80°C, la petite formation des produits acides n'influe pas sur l'indice de couleur.

La couleur de l'huile devient plus foncée après vieillissement.

**Viscosité cinématique:**

Les résultats obtenus sont représentés au tableau 5.

**Tableau 5 :** Viscosité cinématique de l'huile avant et après vieillissement .

États de l'huile	Viscosité cinématique (CST)
Neuve	12.54
Vieillie à 80°C	12.54
Vieillie à 120°C	12.49

La viscosité cinématique calculée est presque constante durant le vieillissement.

La pollution de l'huile, et les produits oxydes, ont pour effet un ralentissement de l'écoulement de l'huile, ce qui augmente le temps d'écoulement et par conséquence la viscosité cinématique.

Pour les basses températures (telles que 40°C), il n'y a pas de formation d'oxydes, ni d'influence de polluants extérieurs, d'où la viscosité reste constante.

**CONCLUSION :**

L'analyse des résultats obtenus nous amène à tirer les conclusions suivantes :

Les propriétés électriques de l'huile (Facteur de pertes diélectriques, permittivité relative, résistivité) dépendent de la température.

Le facteur de pertes diélectriques  $tg(\delta)$  varie en exponentiel en fonction de la température.

La permittivité relative diminue lorsque la température augmente.

La résistivité décroît en fonction de la température .

En ce qui concerne le vieillissement thermique de l'huile les résultats confirment une variation de ces caractéristiques électriques et quelque caractéristique physico-chimique de l'huile vieillie, et surtout pour celle vieillie à la température la plus élevée.

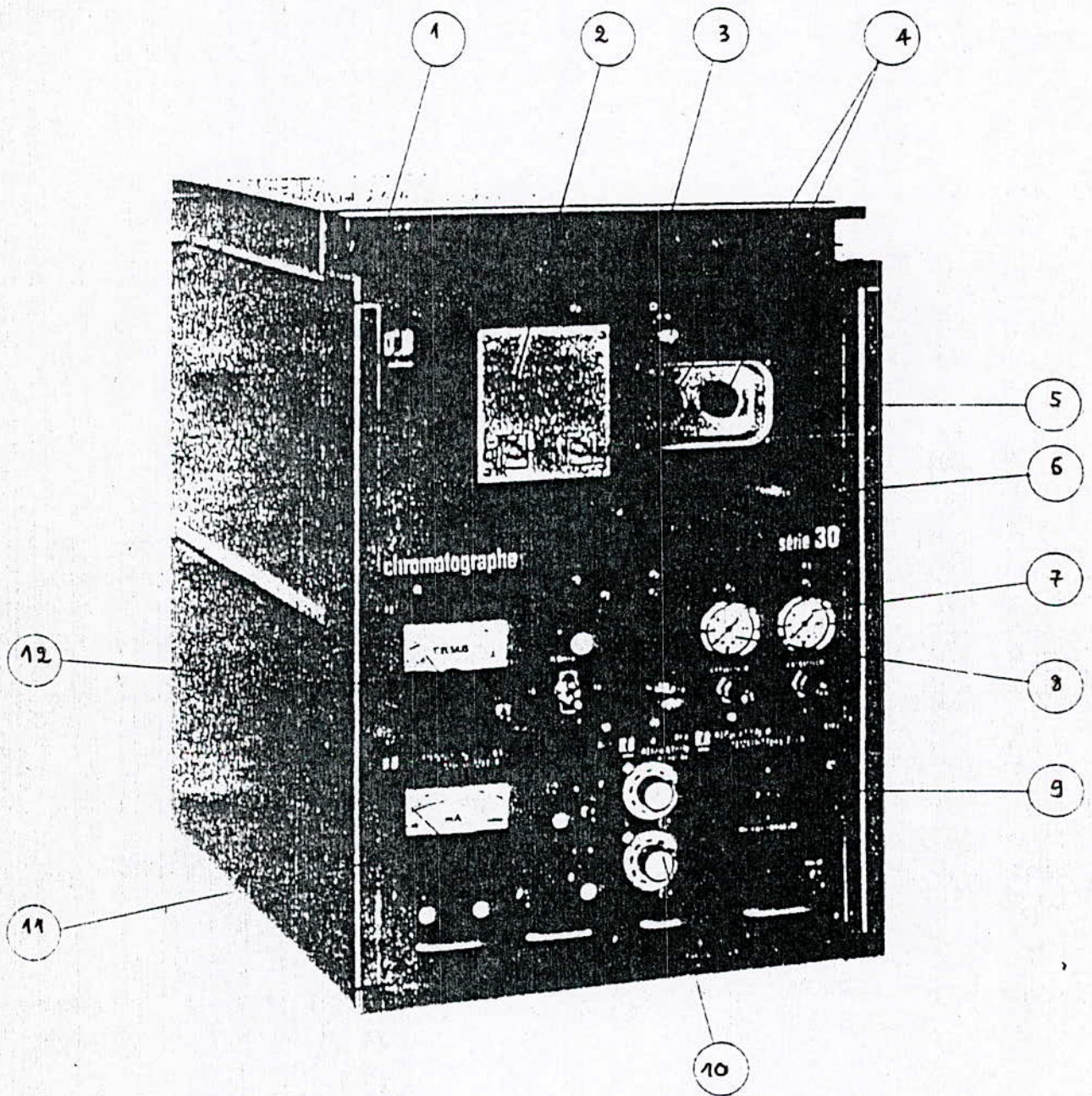
Ces variations se traduisent notamment par l'élévation de  $tg(\delta)$ , et l'indice d'acidité, et autres tel que la teneur en eau, et la couleur.

Par ailleurs, la résistivité, la rigidité diélectrique ne subit pas une grande variation et particulièrement pour la température ambiante.



ANNEXE 3

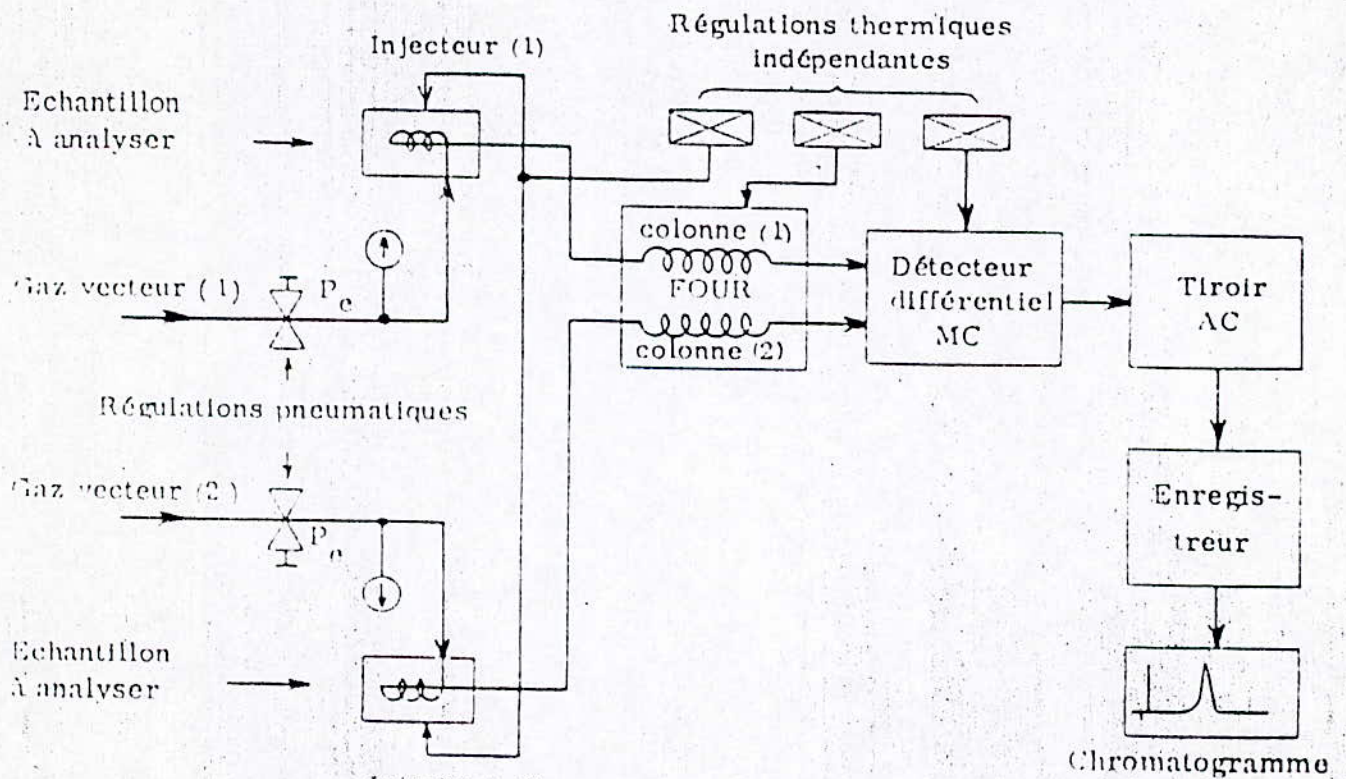
DESCRIPTION





Cet appareil comprend : (Fig 1 et 2)

- (1) -Un système de sécurité coupant le chauffage du four lors de l'ouverture de la porte;
- (2) -Un détecteur à thermoconductibilité.
- (3) -Un système de sécurité permettant de limiter la température maximale du four.
- (4) -Deux injecteurs 1 B
- (5) -Un emplacement réservé aux vannes de commutation, de "backflush".
- (6) -Un emplacement réservé à une vanne d'introduction d'échantillons gazeux.
- (7 et 8) Deux "façades gaz vecteur" assurant commande et contrôle pneumatiques en amont de chaque injecteur.
- (9) -Un tiroir (RTF-1 ou PTF-6) assurant la régulation thermique et/ou la programmation de température du four.
- (10) -Un tiroir RT-2 de régulations proportionnelles des températures des injecteurs et du détecteur.
- (11) -Un tiroir AC 7 assurant l'alimentation, la commande et le contrôle du détecteur à thermoconductibilité.
- (12) -Une façade de commande générale et de contrôle thermique.





# Annexe 3

## 1. - DESCRIPTION

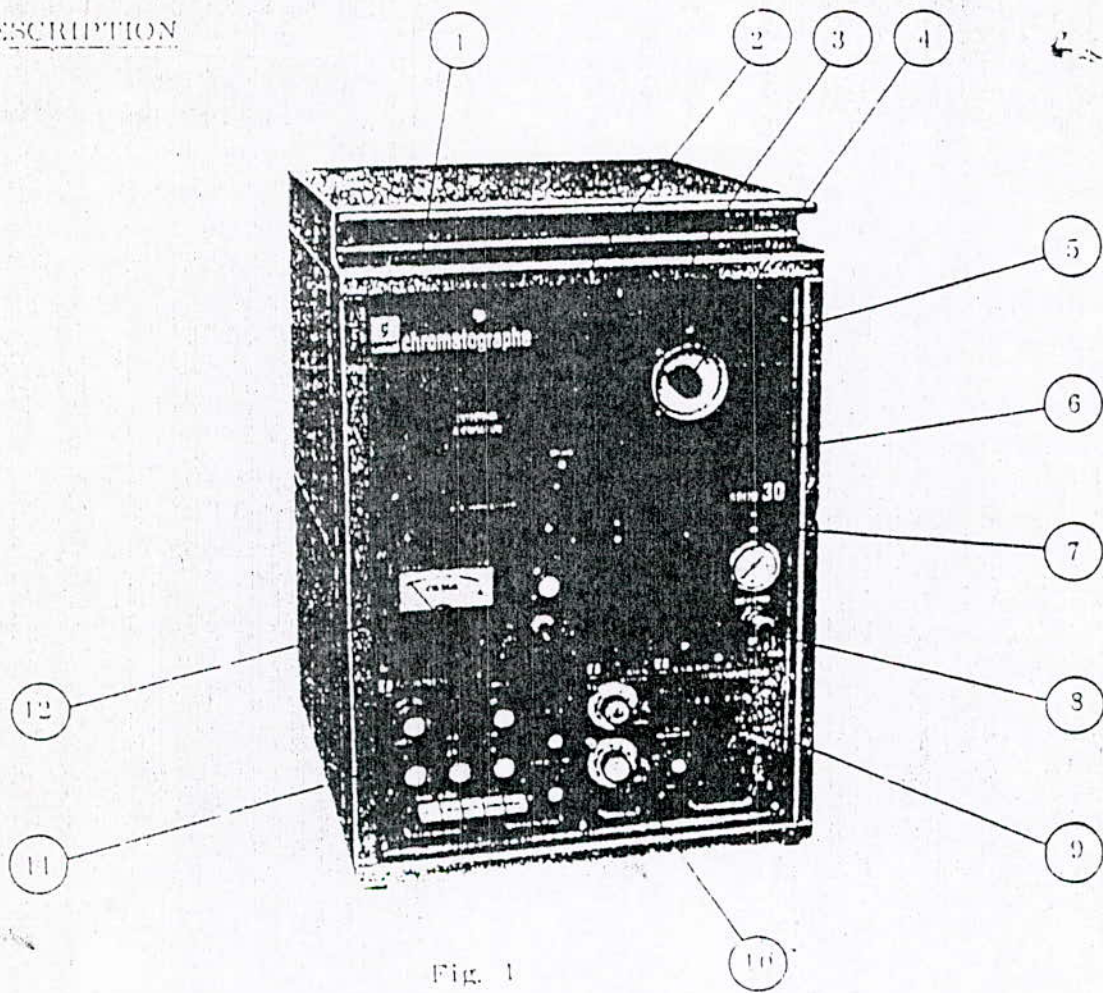
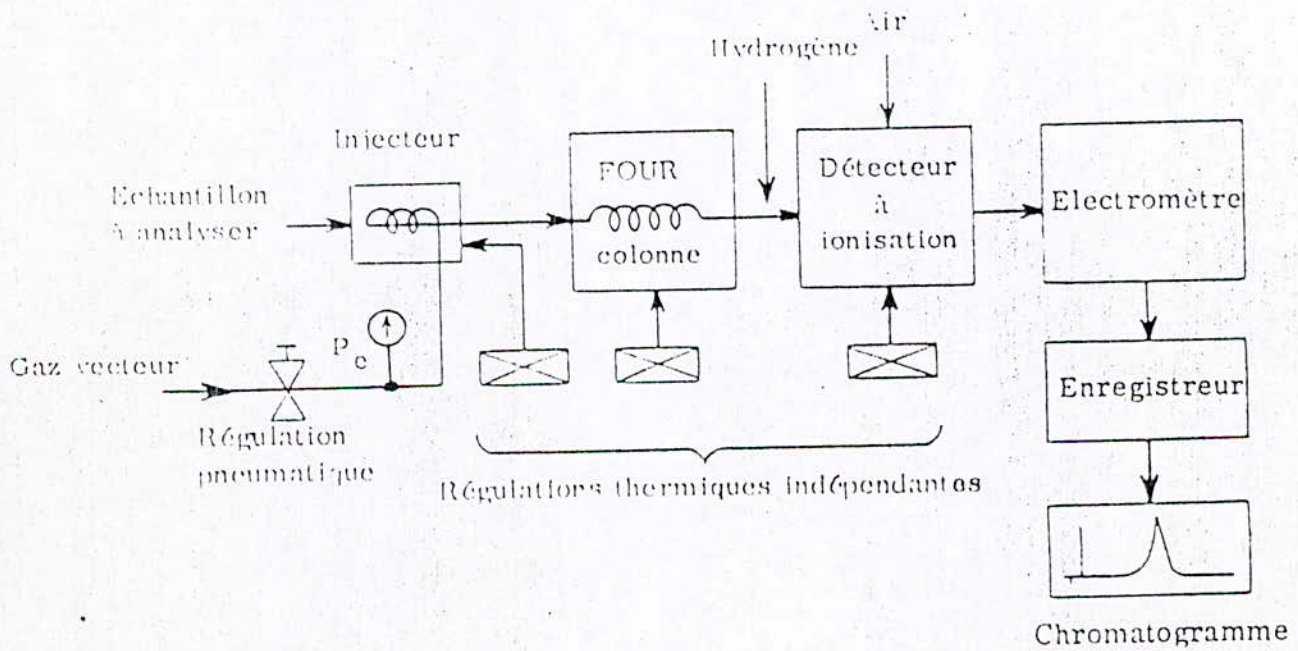


Fig. 1





Cet appareil comprend : (Fig. 1 et 2)

- (1) Un système de sécurité coupant le chauffage du four à l'ouverture de la porte.
- (2) Un détecteur à ionisation de flamme.
- (3) Un système de sécurité permettant de limiter la température maximale du four.
- (4) Un injecteur 1/4".
- (5) Un emplacement réservé aux vannes de commutation "backflush"...
- (6) Un emplacement réservé à une vanne d'introduction d'échantillons gazeux.
- (7) Une "façade gaz vecteur" assurant commande et contrôle pneumatiques en amont de l'injecteur.
- (8) Un emplacement destiné à recevoir une vanne à vernier pour le réglage de la fuite d'un diviseur d'entrée pour colonne capillaire (voir OPTIONS).
- (9) Un tiroir (PTF-1 ou PTF-6) assurant la régulation thermique et/ou la programmation de température du four.
- (10) Un tiroir RT-2 de régulations proportionnelles des températures de l'injecteur et du détecteur.
- (11) Un électromètre E-2
- (12) Une façade de commande générale et de contrôle thermique.



# Bibliographie

- [1]- J. RABAUD, M. THIBAUT, J. VERDON, F. VIALE, "Analyse des gaz dissous dans l'huile et maintenance des transformateurs." CIGRE, 1976.
- [2]- JADAMCZWSKI, "Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques", édition MASSON-CIE, 1968.
- [3]- W.H. VANDESCHUEREN, "Liquides diélectriques", Technique de l'ingénieur, D227 1974.
- [4]- P.J. VUARCHEX, "Huiles et liquides isolants", Technique de l'ingénieur D230, D231, D232, 1986.
- [5]- F. VIALE, "Les huiles isolantes" Technique de l'ingénieur D230, 1968.
- [6]- P. WUITIER, "Le pétrole, raffinage et génie chimique" Tome 1 et Tome 2, édition 1968.
- [7]- "Evaluation de l'état des isolation par analyse de l'huile", RGE, Vol 8, 1990.
- [8]- "Un diélectrique entièrement nouveau, BNC", RGE, Vol 3, 1997.
- [9]- J. CASANOVA, R. GROB, "Influence du degré de pureté d'une huile silicone du type polydiméthyl siloxome sur certaines de ces caractéristiques électriques et physico-chimique" journée d'étude, TOULOUSE, 1981.
- [10]- J. VUARCHEX, "huiles isolantes" Technique de l'ingénieur D231 a 1984.
- [11]- V. PROSKOURTAKOV-ETA-BRAKINE, "La chimie du pétrole et du gaz" édition MOSCOU, 1981.
- [12]- S.E. CHITOUR, "Raffinage du pétrole" Tome 1 et 2, OPU, Alger, 1983.
- [13]- A. SCHILLING, "Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs", Tome 1 et 2, Edition technichip, 1962.
- [14]- J. SEYDYWAR, "Les huiles de graissage pour turbine à gaz d'aviation", Séminaire lubrifiants, ERDP, SKIKDA, novembre 1983.
- [15]- T. GUENDOUDI, "Contribution à l'étude de la régénération des huiles usagées moteurs" Thèse de Magister, ENP, DEC 1991.
- [16]- AR. VON HIPPEL, "Les diélectriques et leur applications" Dunod 1961.



- [17]- J.TRANCHANT, " Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse",  
édition Masson Cie, 1982.
- [18]- M.CAUDE et A.JARDY, "Les isolants ", Technique de l'ingénieur, volume 2,P 1445
- [19]- J.TRANCHANT, "Chromatographie en phase gazeuse ", Technique de  
l'ingénieur, P1485. 1996.
- [20]- G.MAHOUIER et M.HAMON, "Abrégé de chimie analytique " Tome 2, édition  
Masson, 19778.
- [21]- G.CHARLOT, "L'analyse qualitative et les réactions en solution ",5<sup>ème</sup> édition  
Paris ,Masson 1963.
- [22]- J.GALAND, M.THIBAUT, F.VIALE, J. SAMAT et P. VUARCHEX "Les  
problèmes d'isolation du matériels électrique ", journée d'étude organisée  
à Toulouse, 24 mai 1972.
- [23]- M.THIBAUT, J. GALAND, "Méthodes physico-chimique moderne d'analyse de  
dégradations d'isolation en service" RGE, Mars 1970.
- [24]- S. ABDI , S. ZELMAT , " Influence du vieillissement thermique sur les  
propriétés de l'huile de transformateur " , PFE , ENP , 1998 .