

5/97

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT  
DE GENIE CHIMIQUE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة - BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

**PROJET DE  
FIN D'ETUDES**

SUJET

**ANALYSE DES GAZ  
DISSOUS DANS DES  
HUILES ISOLANTES**

Proposé par :

SONELGAZ

Etudié par :

Mr. B. CHALABI  
Mr. S. OUABDESSELAM

Dirigé par :

Mr M. LEBID  
Mr T. AHMED ZAID

*Promotion Juillet 1997*

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi, 16200 El-Harrach, Alger.

## Dédicaces

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Je dédie ce travail à :*

*Mes parents*

*Mon frère*

*Mes soeurs*

*Tous mes amis et en particulier, AMIROUCHE, KARIMA et  
MOHAMED*

*O. BEZZA*

*Je dédie ce travail à :*

*Mon oncle HADJ ABDELAZIZ doyen de l'école*

*Mes parents*

*Mes soeurs*

*Mes frères*

*Et à tous mes amis*

*O. SALIM*

## Remerciements



*Nous tenons à remercier vivement monsieur **T.AHMED ZAID**, qui, par ses précieux conseils, nous a permis de mener à bien ce travail.*

*Puisse-t-il trouver ici l'expression de notre profond respect et notre infinie reconnaissance.*

*Nos remerciement vont également à Monsieur **M.LEBID** chef sub du laboratoire des huiles **SONELGAZ (HAMMA)** ou nous avons effectué nos analyses.*

*Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance pour l'aide qu'il nous a apporté.*

*Nous remercions :*

**M<sup>me</sup> F.MOHELLEBI**

**M<sup>r</sup> M.LEBID**

**M<sup>r</sup> T.AHMED ZAID**

**M<sup>me</sup> CHARCHARI**

**M<sup>r</sup> TEHMI**

qui nous ont fait l'honneur de participer au jury.

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>A - Partie théorique</b>	
<b>Chapitre 1.....</b>	<b>3</b>
<b>I - Les huiles isolantes .....</b>	<b>3</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1 - définition et rôle d'une huile isolante .....</b>	<b>4</b>
<b>I.2 - Origine, nature et classification des huiles isolantes.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1 - Origine.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2 - Les différentes catégories d'huiles et liquides isolantes.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2.1 - Les huiles minérales.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2.2 - Les hydrocarbures de synthèse.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2.3 - Les hydrocarbures halogènes .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2.4 - Les esters organiques .....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2.5 - Les huiles silicones .....</b>	<b>8</b>
<b>I.2.2.6 - liquides divers.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3 - les huiles minérales isolantes.....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.1 - Les huiles de base .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.2 - Les différentes tendance des huiles .....</b>	<b>9</b>
<b>I.3.3 - Définition et rôle des additifs.....</b>	<b>11</b>
<b>I.3.5 - Comment choisir un liquide diélectrique.....</b>	<b>12</b>
<b>I.4 - Caractéristiques d'une huile minérale isolante.....</b>	<b>12</b>
<b>a - Propriétés physiques.....</b>	<b>13</b>
<b>b - Propriétés chimiques .....</b>	<b>20</b>
<b>c - Propriétés électriques .....</b>	<b>21</b>
<b>I.5 - les huiles minérales isolantes usagées.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.1 - Définition .....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.2 - Détérioration des huiles en service.....</b>	<b>23</b>
<b>I.5.3 - les contaminants d'une huile isolante .....</b>	<b>23</b>

I.5.3.1 - Les produits volatiles .....	23
I.5.3.2 - Les produits solubles dans l'huile .....	23
I.5.3.3 - Les produits insolubles dans l'huile .....	25
I.5.4 - Influence des produits de pollution dans l'huile minérale isolante .....	25
I.5.5 - Les contaminations d'une huile isolante .....	26
I.6 - Solubilité des gaz dans les huiles isolantes .....	26
I.7 - facteur favorisant la formation de gaz.....	27
I.7.1 - Les décharges partielles .....	28
I.7.2 - L'arc électrique.....	28
I.7.3 - La chaleur.....	28
<b>Chapitre 2.....</b>	<b>30</b>
II - Détection des gaz par chromatographie .....	30
Définition .....	30
II.1 - Principe de fonctionnement.....	30
II.2 - Appareillage et matériel .....	31
II.2.1 - Source de gaz.....	32
II.2.2 - Chambre et procédés d'injections .....	32
II.2.3 - Le four.....	33
II.2.4 - La colonne.....	33
II.2.5 - Détecteurs et enregistreurs .....	35
II.2.5.1 - Détecteur par conductibilité thermique "CATHAROMETRE" ...	36
II.2.5.2 - Détecteur par ionisation de flamme.....	38
II.3 - Interprétation des chromatogrammes.....	39
II.3.1 - Analyse qualitative .....	39
II.3.2 - Analyse quantitative .....	40
II.4 - Les grandeurs élémentaires de la chromatographie.....	40
II.4.1 - Les grandeurs de rétention .....	40
II.4.2 - Utilisation des grandeurs de rétention .....	43
II.4.3 - facteur de rétention $R_{xy}$ .....	44
II.4.4 - Indices de rétention de KOVATS.....	45

II.4.5 - Identification par couplage en continu de la chromatographie avec d'autre méthode.....	45
II.4.6 - Coefficient de proportionnalité .....	48
<b>Chapitre 3.....</b>	<b>50</b>
III Interprétation.....	50
III.1 - Présence d'air .....	50
III.2 - S'il y a l'acétylène .....	51
III.3 - S'il y a l'éthylène sans l'acétylène .....	52
III.4 - S'il y a du dioxyde de carbone.....	52
III.5 - S'il y a seulement de l'hydrogène .....	52
<b>B - partie expérimentale</b>	
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>53</b>
IV.1 - Introduction .....	53
IV.2 - Prélèvement de l'huile .....	53
IV.3 - Extraction des gaz en solution dans l'huile .....	53
IV.4 - Analyse chromatographiques .....	54
IV.5 - Méthode d'analyse .....	55
IV.5.1 - Dosage de CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> .....	56
IV.5.2 - Dosage de l'hydrogène .....	62
IV.5.3 - Dosage des hydrocarbures (C <sub>1</sub> à C <sub>3</sub> ) .....	64
IV.6 - Interprétation.....	70
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>73</b>
<b>Annexe 1 .....</b>	<b>76</b>
<b>Annexe 2 .....</b>	<b>78</b>
<b>Annexe 3 .....</b>	<b>81</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>82</b>

# INTRODUCTION

### **Introduction générale :**

Parmi les produits formés lors de la dégradation d'une huile isolante de transformateur, certains sont gazeux dans les conditions normales de température et de pression et se retrouvent alors à l'état dissous dans l'huile.

La chromatographie en phase gazeuse fournit un moyen pratique et rapide d'analyse de ces gaz.

C'est une technique qui permet de déterminer avec une bonne précision les concentrations même très faibles. [1]

Les études effectuées ces années dernières ont permis d'établir des *corrélations* entre, d'une part la nature de <sup>la</sup> 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 différents gaz formés.

Dès lors, nous pouvons, à partir de prélèvement d'huile convenablement échelonné évaluer l'état de l'isolation d'un transformateur et le cas échéant, détecter la présence d'un défaut latent et on concrétise la nature

Les principales méthodes connues conduisent en général à des diagnostics concordants lorsqu'il s'agit de défaut bien typés.

Elles peuvent néanmoins dans certains cas entraîner des interprétations différentes, et cela particulièrement dans le cas de dégradations lentes ou provoquées par des défauts de nature différentes agissant simultanément. [2]

Si l'on désire utiliser les informations apportées par l'analyse des gaz dissous à la surveillance d'un parc de transformateurs, il est utile de savoir, ~~pour savoir,~~ pour chaque gaz caractéristique d'une dégradation, quelle est la valeur de 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 les dispositions en accord avec le diagnostic.

Une telle valeur ne peut être obtenue que par l'étude statistique d'un échantillon suffisamment large et bien représentatif du parc en question.

L'objectif du présent travail se limite toutefois à la remise ~~en~~ ~~sorte~~ en route d'une cascade de chromatographes en phase gazeuse, à l'arrêt depuis quelques années au laboratoire de contrôle des huiles isolantes de SONELGAZ (HAMMA).

Il s'agit d'une cascade de trois chromatographes de marque GIRDEL. Le premier chromatographe est équipé d'un détecteur à conductivité thermique (catharomètre) est muni de deux colonnes en série pour le dosage du CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, le second est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme est d'une colonne remplie de ~~porapak~~ T+S pour le dosage des hydrocarbures légers (C<sub>1</sub> jusqu'aux C<sub>3</sub>). Le troisième enfin est muni d'un détecteur à catharometre *et de deux colonnes de tamis moléculaires 5 Å*  
*Pour le dosage d'hydrogène*

Des essais d'analyses des gaz dissous ont été réalisés à la fois sur des échantillons d'huile saturées artificiellement de gaz (étalon) que sur des huiles usagées provenant de transformateurs ou des problèmes de dysfonctionnement ont été rencontrés.

**CHAPITRE 1:**  
**HUILES ISOLANTES**

## I - Les huiles isolantes

### Introduction

On peut diviser l'histoire des isolants en trois périodes:

la première commence avec la découverte des propriétés de l'ambre ou succin et s'achève vers la fin du siècle

En 1600, avec les travaux de W.GILBERT, s'ouvre une deuxième période riche en événements pendant laquelle l'histoire des isolants se confond avec celle de l'électricité.

Avec les premières réalisations de la télégraphie, de l'éclairage, les problèmes liés aux choix et à la mise en oeuvre des isolants se posent aux industriels. Alors, découle une troisième période qui correspond à l'utilisation d'une grande variété de matériaux élaborés à partir de produits naturels, végétaux ou minéraux, bois, coton, lin, chanvre, caoutchouc, gomme, laque, silice, amiante, mica, etc...

Dès que la chimie s'est développée autour du charbon, la production des isolants synthétiques démarra, actuellement, les dérivés du pétrole s'imposent techniquement et économiquement sans toutefois, avoir réussi à éliminer quelques produits naturels très performants.

Les isolants liquides occupent une position dominante dans l'industrie électrique: leur succès tient en grande partie des propriétés remarquables qu'ils confèrent aux isolations imprégnées; leur introduction dans la technique des transformateurs remonte à 1887, avec le dépôt d'un brevet de G.WESTINGHOUSE.

Les huiles minérales ainsi que des produits de synthèse tels que les polychlorobiphényles (PCB) sont bien implantés dans le secteur des transformateurs de puissance.

Mais, de nouveaux composés sont proposés comme substituts aux PCB. Pour l'imprégner, les condensateurs de puissance, les huiles minérales puis les PCB ont été largement utilisés; depuis quelques années, ils sont progressivement remplacés par de nouveaux produits: le néocaprâte de benzyle (B.N.C), le phénylxylythane (A.X.E), le monvisopropylbiphényle [3].

Quant à l'huile de ricin, employée comme imprégnant dans les condensateurs de stockage d'énergie, elle ne semble pas menacée. Par contre, dans l'appareillage (disjoncteurs, interrupteurs), les huiles minérales comme l'air sous pression cèdent la place au SF6 et au vide.

### **I-1- Définition et rôle d'une huile isolante :**

Les huiles isolantes, dites en général diélectriques, sont des substances qui ont une faible conductivité électrique ( voir tableau I-1), dûe à l'absence de porteurs de charges électriques libres ( électrons libres, ions positifs ou négatifs) pouvant se déplacer dans un champs électrique [4].

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 faibles et présentent alors des tensions de claquages plus élevées que les gaz, aussi, elles assurent un bon isolement.

Ces huiles isolantes trouvent leur place dans les transformateurs

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

- ◆ Un isolement entre spires.
- ◆ Un isolement entre couches et bobines.
- ◆ Un isolement entre enroulements basse tension et la masse.
- ◆ Un isolement entre les enroulements basse tension et les enroulements de haute tension.
- ◆ L'accroissement de la 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.
- ◆ Une résistance à l'incendie (pouvoir d'extinction d'arcs électriques dans les disjoncteurs).

<b>Catégorie</b>	<b>Type</b>	<b>Application</b>	<b>Caractéristiques</b>
Huiles minérales	-naphéniques -paraffiniques	-matériels à haute tension -transformateurs	-bas point d'écoulement -stabilité à l'oxydation
Hydrocarbures de synthèse	-polybutenes -alkylbenzenes -hydrocarbures alcoyles à noyaux aromatique DIPN -alkylbiphenyle MIPB -alkyldiaryles alcanes BT, DPT	-câbles -traversées -condensateurs  -condensateurs  -condensateurs	-faible perte diélectrique -absorption gazeuse sous décharges partielles -bonne rigidité diélectrique choc de foudre -biodegradabilité -absorption gazeuse sous décharges partielles
hydrocarbures halogènes	-askareles polychlorodiphenyl methanes TCBT+TCB -polychloroalcanes	-transformateurs de distribution, condensateurs -transformateurs -transformateur	-inflammabilité  -inflammabilité -biodegradabilité
Ester organique	-huiles végétales -ester simple -phtalates DEHP -esters complexes	-condensateurs pour générateur de choc -condensateurs au papier -remplacement de P.C.B -transformateur de distribution	-faibles pertes diélectriques -permittivité relative 20°C supérieur à 5 -utilise pour augmenter le point de feu -point de feu supérieur à 300°C
Huiles silicones	-polydimethylsilixanes PDMS -polydimethylphenylsiloxanes	-transformateurs de distribution -transformateurs de distribution	-bon (I.V), point de feu supérieur à 300°C -absorption gazeuses sous décharges
Liquides divers	ethers-oxydes (alkyldiphenylether ditolyether) -mélanges de liquides gaz liquéfies (argon)	condensateurs condensateurs matériels cryogeniques et supraconducteurs	permittivité relative à 20°C, supérieurs à 3 adaptabilité adaptabilité réduction ou suppression de pertes joules

Tableau 1: Huiles et liquides isolants [5]

- ◆ Un pouvoir lubrifiant, pour les matériels renfermant des pièces en mouvement (sélecteur de prises, etc...).[6].

## **I-2- Origine, nature et classification des huiles isolantes**

### **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 de bruts naphthéniques.

Cependant, devant leur origine très limitée, on utilise maintenant et concurremment des bruts paraffiniques. [5]

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, selon le type d'équipement (sac à basse de tension). Ils peuvent être classes en liquides inflammable ou ininflammable, par type de produit, etc...

Le projet de norme ISO/ DIS 8681 décrit un système de classification des produits pétroliers, mais elle est peu adaptée aux liquides diélectriques. [7].

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

#### **I-2-2-1- 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. [8]

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 de l'oxydation. [9]

### I-2-2-2- Les hydrocarbures de synthèse

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

Leur comportement diélectrique est meilleur que celui des huiles minérales dans la synthèse de liquides à haute viscosité pour câble (polybutènes) et à fort pouvoir d'absorption gazeux sous ionisation (alkylbenzènes). [6]

### I-2-2-3- Les hydrocarbures halogènes

Les premiers hydrocarbures halogènes 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'isolation.

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

Ces liquides sont connus commercialement sous le nom de pyralènes en France, et plus universellement d'aroclor. Ce sont des liquides dipolaires, donc dissociants.

Ils présentent une stabilité chimique éprouvée par des décennies d'utilisation.

Ils sont <sup>non</sup> biodégradables et peuvent donner des produits toxiques à hautes températures. [6]

### I-2-2-4- Les esters organiques

Les esters pour l'électrotechnique, nés dans les années cinquante, 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. [10]

On distingue différents types d'ester, selon que l'on part d'acides minéraux ou d'acides organiques.

A partir d'acides minéraux, on obtient les esters aryphosphoriques qui possèdent un bon comportement au feu (point de feu: 350°C), mais n'ont pas de bonnes propriétés électriques. En revanche, les esters d'acides organiques représentés au début par le dioctylsebaçate D.O.S et les esters comme les huiles végétales présentent de bonnes propriétés électriques. [6]

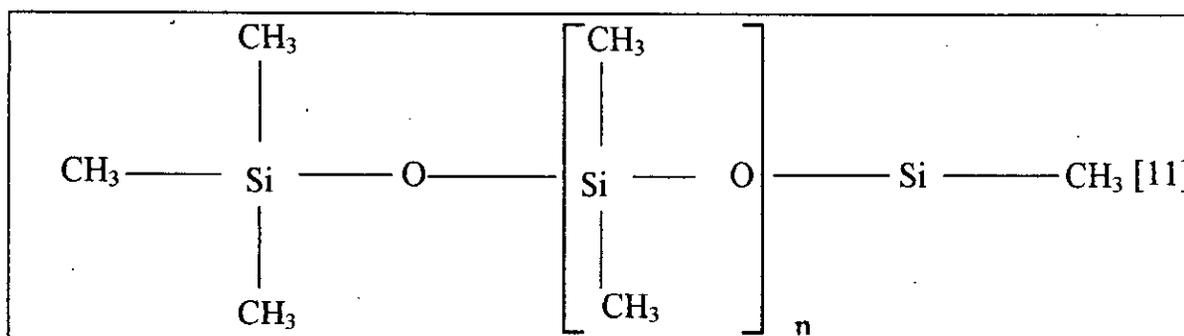
Ce sont, comme les hydrocarbures halogènes, des liquides dipolaires de constante diélectrique de l'ordre de 3 à 5 et ceci à 50 Hz et 90°C, qui ont permis d'obtenir des liquides pour condensateurs à diélectrique mixtes satisfaisants.

#### I-2-2-5- 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 saturants les valences libres de l'atome de silicium sont dans ce cas des groupements méthyl.

La formule générale est la suivante:



La valeur de l'indice (n) caractérise son degré de polycondensation; il est environ de 30.

### **I-2-2-6- Liquides divers**

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

### **I-3- Les huiles minérales isolantes**

La réalisation d'une formule d'huile consiste à trouver la composition optimale de bases 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. [ ]

#### **I-3-1- Les huiles de base**

Selon leur viscosité, les fractions lubrifiantes sont appelées distillat léger, distillat moyen, distillat lourd. Chacune de ces fractions est caractérisée par ses propriétés usuelles, telle 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 furfurool.
- ◆ Les traitements de déparaffinage.
- ◆ Les traitements de neutralisation et de décoloration avec des terres spéciales. [13].

#### **I-3-2- Les différentes tendances des huiles**

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

### **a- La tendance paraffinique**

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

Les caractères de cette famille d'huiles 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 naphénique**

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

- ◆ Une densité relativement élevée pour une viscosité donnée
- ◆ Des variations assez rapides de viscosité en fonction de la température
- ◆ Une plus grande volatilité que les fonctions paraffiniques correspondantes de même viscosité
- ◆ Un pouvoir solvant relativement élevé. [14].

### **c- La tendance aromatique**

Ces fractions présentent des caractères encore plus prononcés que les hydrocarbures naphéniques. 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. [14]

Elles sont faiblement oxydables, ceci provoque la formation de produits résineux ou asphaltiques accompagnés de dérivés corrosif. [15].

### I-3-3 Définition et rôle des additifs

Les huiles de base ne sont pas utilisées telles quelles. En pratique, on fait appel à certains additifs. Ces derniers sont des produits chimiques qui, ajoutés en faible quantité aux produits pétroliers pour améliorer ses propriétés telles que l'indice de viscosité, pouvoir anti-oxydant, etc...[16]

### I-3-4 Les différents additifs

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

#### a- Les anti-oxydants

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 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 anti-oxydants 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'anti-oxydant, mais qui peut contenir d'autres additifs.
- ◆ Huile inhibée: c'est une huile isolante qui contient un antioxydant de 0,15 à 0,4% de masse, de 2.6 diterbutyl-paracrésol (DBPC) ou 2.6 diterbutyl-phenol (DBP) pour augmenter la stabilité de l'huile à l'oxydation. [17]

#### b- Les améliorations de l'indice de viscosité

Ces produits ont pour action d'épaissir l'huile lorsque la température s'élève. Ce sont des polymères du types polyisobutène et surtout polyméthacrylates dont la masse moyenne peut varier de 200000 à 800000. Les produits de plus haut poids moléculaires sont les plus efficaces pour améliorer l'indice de viscosité, mais sont aussi les plus sensibles à la dégradation. [17]

### **I-3-5- Comment choisir un liquide diélectrique**

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

- ◆ La toxicité du produit (pollution froide): la toxicité du produit est à prendre en compte dans tous les cas d'éclatement de 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.
- ◆ L'opacité des fumées : de toute évidence, un diélectrique ne dégage de fumées qu'à partir du moment où il a pris feu; l'opacité des fumées peut gêner gravement les secours.

Toutefois, la fabrication de l'huile finie (isolante) est orientée par les tendances des huiles de base; le choix d'une ou plusieurs huiles de base est à déterminer en fonction :

- ◆ des caractéristiques physiques et chimiques que l'on désire conférer à l'huile finie comme la viscosité, la densité, la stabilité,.....
- ◆ de la nature chimique recherchée : paraffinique, naphénique ou mixte [18].

### **I-4 Caractéristiques d'une huile minérale isolante**

Le choix d'une huile isolante repose sur un nombre important de propriétés telles que :

- ◆ Les propriétés physiques
- ◆ les propriétés chimiques
- ◆ les propriétés électriques.

## a - Propriétés physiques

### a-1 Viscosité

Le choix d'une huile dépend essentiellement de la valeur de la viscosité, c'est un critère particulièrement important pour apprécier la qualité de l'huile [12].

La viscosité est le pouvoir caractéristique des fluides à résister au déplacement d'une partie de ce fluide par rapport à l'autre [19].

Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\mu = Ct - \frac{B}{t}$$

$\mu$  : Viscosité en centistokes.

$C$  : Constante de viscosité.

$t$  : Durée de l'écoulement en secondes.

$B$  : Coefficient du viscosimetre.

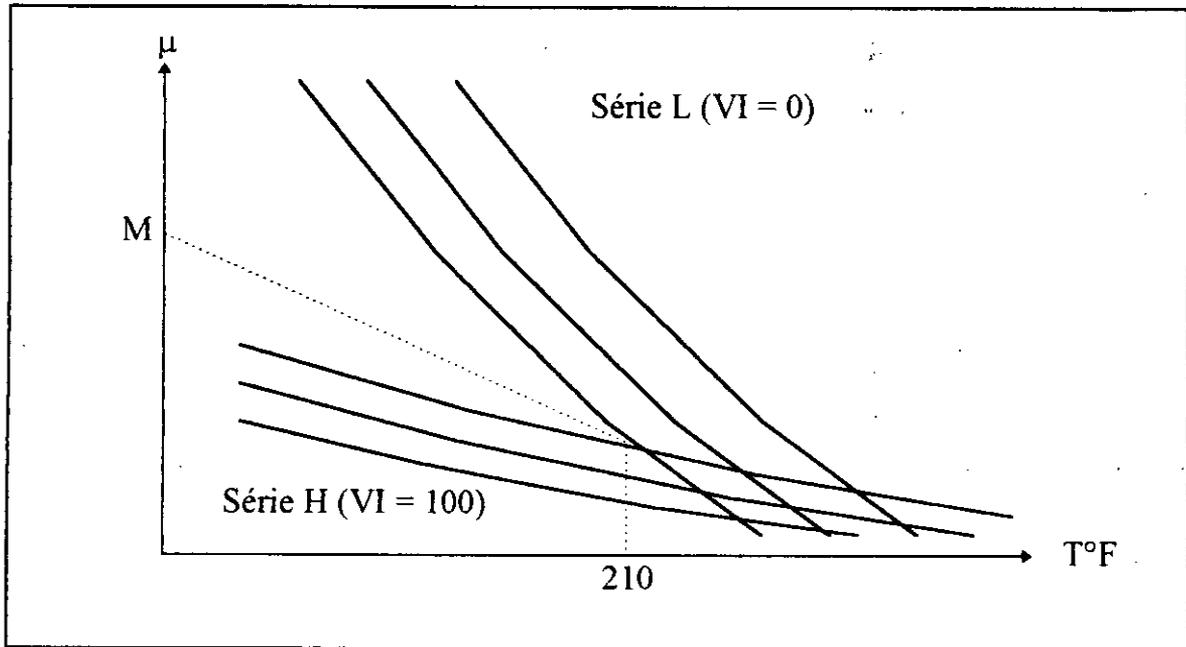
### a-2 Indice de viscosité

L'indice de viscosité ( $VI$ ) est une caractéristique donnant la variation de viscosité d'une huile en fonction de la température.

Une huile est d'autant meilleur que sa variation de viscosité en fonction de la température est faible.

Pour déterminer l'indice de viscosité ( $VI$ ), on a choisi deux familles d'huile de référence.

1. Des huiles de série L (Californiennes) naphthéniques qui ont une importante variation de viscosité en fonction de la température ( $VI = 0$ )
2. Des huiles de série H (Pensylvaniennes) à nature nettement paraffinique qui ont une faible variation de viscosité en fonction de la température ( $VI = 100$ )



**Fig 1 :** Variation de la viscosité des huiles avec la températures.

Soit une huile M, sa courbe de viscosité/températures se place entre une courbe de la série L et une courbe de la série H, ces trois courbes ayant la même viscosité à 210°F.

A chaque valeur de la viscosité d'une huile à 210°F Correspond un système de valeurs L et H.

### Mesure de l'indice de viscosité d'une huile :

On mesure pour cette huile :

- La viscosité à 100°F = U
- La viscosité à 210°F = Y

Par définition :

$$V.I = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

Les tables donnent la viscosité à 100°F des huiles de séries H et L ayant la viscosité(Y) de l'huile étudiée à 210°F [20].

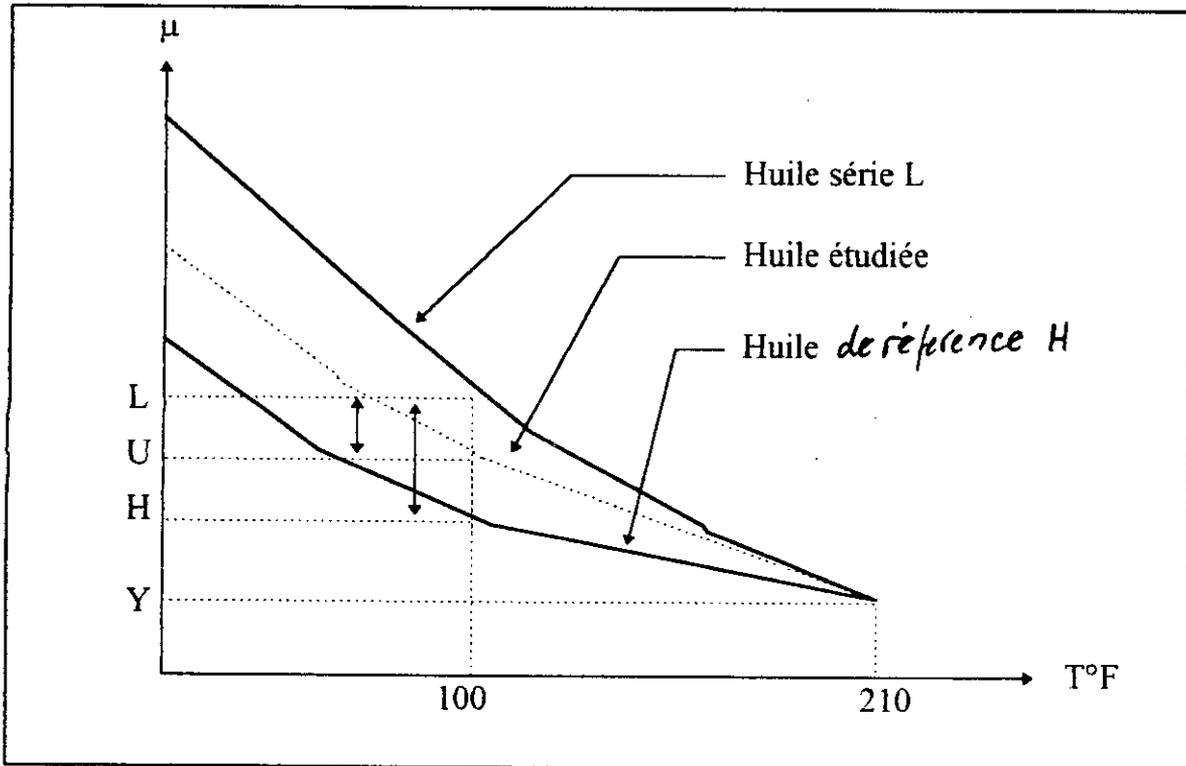


Fig 2 : Courbes permettant le calcul de l'indice de viscosité.

### a-3 Point de congélation

Le point de congélation est la température la plus haute à laquelle le produit analysé reste immobile quand on incline le tube qui le contient à  $45^{\circ}$ .

Pour une fraction pétrolière, le point de congélation s'étend sur tout un intervalle de température, du fait de la présence des différentes familles d'hydrocarbures (mélanges complexes).

Cette caractéristique présente un avantage dans le domaine du raffinage, étant donné quelle est la base de la séparation par cristallisation fractionnée.

Un point de congélation bas dénote une nature de tendance aromatique. Un point de congélation élevé (supérieur à  $70 - 75^{\circ}\text{C}$ ) est relatif à des fractions riches en paraffines [17].

#### **a-4 Le point d'écoulement**

L'utilisation de matériels électrique extérieurs nécessite de connaître la viscosité des liquides à basse températures correspondant au fonctionnement en hiver (-25°C) ou dans des conditions climatiques extrêmes (-60°C).

Les liquides utilisés se figent généralement à températures pouvant aller à -60°C (polybutènes, huiles silicones) à -30°C (huile minérale), sans parler des liquides de synthèse à haut points d'écoulement (+9°C pour les chlorobiphényles) et des huiles pour câbles à matière non migrante dont les points d'écoulement sont de 80 à 100°C [21].

Le point d'écoulement, température à laquelle les liquides se figent, est déterminée suivant la norme ISO.3016. IL est défini comme la température la plus basse pour laquelle un liquide peut couler lorsqu'il est refroidi à des conditions fixées. Lorsqu'un liquide est refroidi, il acquiert une certaine consistance qui n'est pas la congélation, correspondant à l'état solide d'un corps pur à température fixe. Cette consistance est liée à la masse moléculaire, à la composition du liquides en mélange de différentes molécules (isomères et additifs) [21].

#### **a-5 Le point de feu**

Le point de feu est la température minimale pour laquelle la combustion des vapeurs d'un liquide sera entretenue.

#### **a-6 Le point d'éclair**

C'est la température minimale à laquelle les vapeurs d'un produit s'enflamment à l'approche d'une flamme nue.

#### **a-7 Conductibilité thermique**

La conductibilité thermique des huiles isolantes décroît lorsque la température et la masse volumique augmente.

On peut utiliser la formule de  $\overset{A}{GRG\ddot{O}E}$ , valable pour la plus part des liquides.

$$K = \frac{0,28}{d} (1 - 5,4 \times 10^{-4} t) \cdot 10^{-3} \times 3b \times 10^2$$

avec :

$d$  : La densité à 15°C.

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

$t$  : Température en °C.

$b$  : constante

### a-8 Conductivité thermique ( $\lambda$ )

Mesurée en watt par mètre kelvin, exprime le flux thermique s'écoulant, en régime permanent sous l'effet d'un gradient thermique entre deux isothermes du liquide. Elle décroît lorsque la température et la masse volumique augmente.

Pour la plupart des liquides, on utilise la formule de GRAGÖE :

$$\lambda = \frac{0,117(1 - at)}{d_{15}} \quad [6]$$

où :  $d_{15}$  : densité à 15 °C.

$a$  :  $5,4 \cdot 10^{-4}$

### a-9 Masse volumique

La masse volumique des huiles minérales isolantes peut se déterminer suivant les prescriptions de la norme NFT60-101 ou celle de ASTMd 41.

Aux U.S.A, on exprime souvent la densité d'une huile en degrés API à 60°F. la relation entre la densité par rapport à l'eau (specific gravity) et le degré API, à la température de 60°F est la suivante :

$$\text{deg API} = \frac{141,5}{\text{Specific gravity}} - 191,5 \quad [6]$$

### **a-10 Inflammabilité de l'huile**

Peut se caractériser par :

- ◆ Le point d'éclair qui indique à quelle température, les vapeurs présentes au dessus de l'huile s'enflamment temporairement en présence d'une flamme.
- ◆ Le point de feu qui indique à quelle température, des vapeurs se développent assez rapidement pour que la combustion soit entretenue [8].

### **a-11 Couleur**

La coloration d'une huile neuve est une indication de son degré de raffinage : les huiles très raffinées sont blanches; une variation de la couleur dans des livraisons d'huile neuve peut indiquer un changement dans l'origine de l'huile ou dans la fabrication, sans que cela soit absolument certain.

Dans le cas d'une huile usagée, une coloration foncée indique sa détérioration [21].

### **a-12 Point d'aniline**

Le point d'aniline d'huile est défini comme la température minimale pour laquelle des volumes égaux d'huile et d'aniline sont miscibles en toutes proportions.

Le point d'aniline mesure le pouvoir solvant de l'huile. Sa valeur est en relation avec la teneur en hydrocarbures aromatiques de l'huile, mais est influencée également par d'autres facteurs chimiques : ramifications, insaturation, masse moléculaire [8].

### **a-13 Schémas de représentation de l'évolution de certaines propriétés pour les différentes familles d'hydrocarbures [8]**

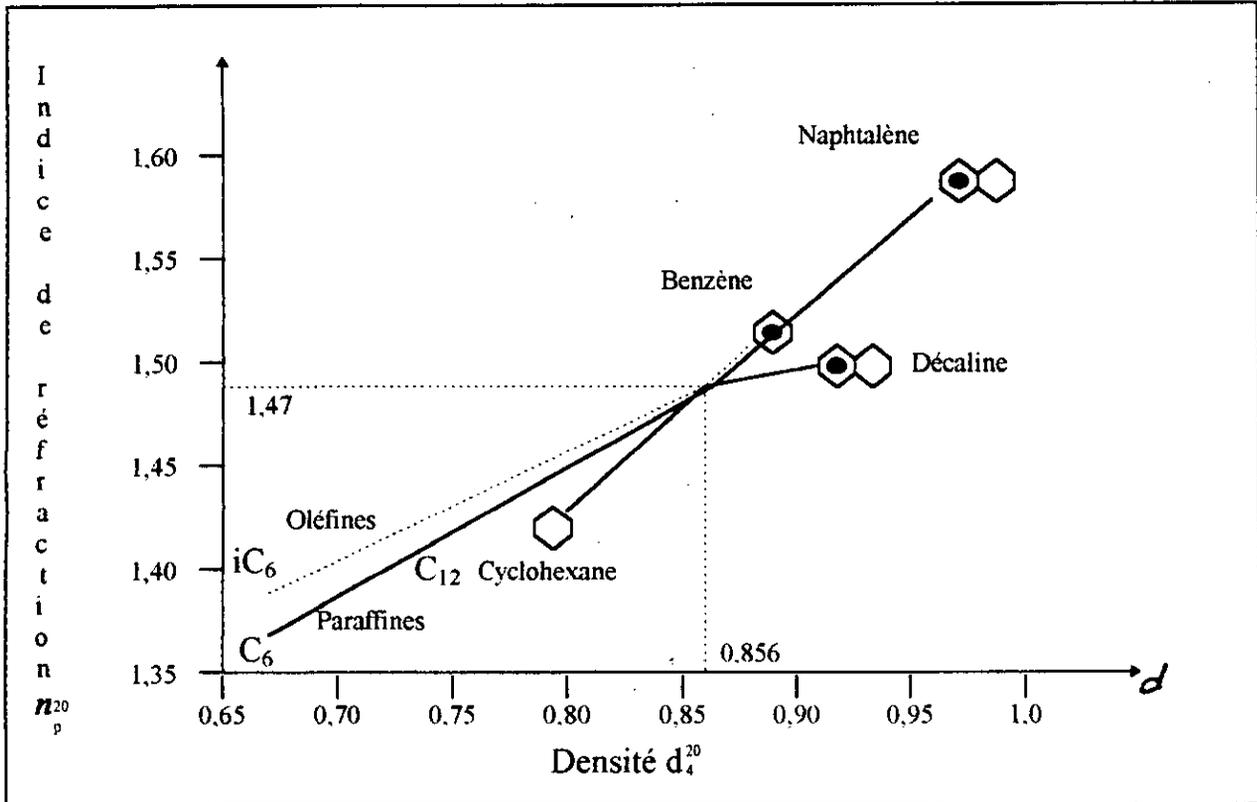


Fig 3 : Classification des hydrocarbures dans le système densité-indice de réfraction

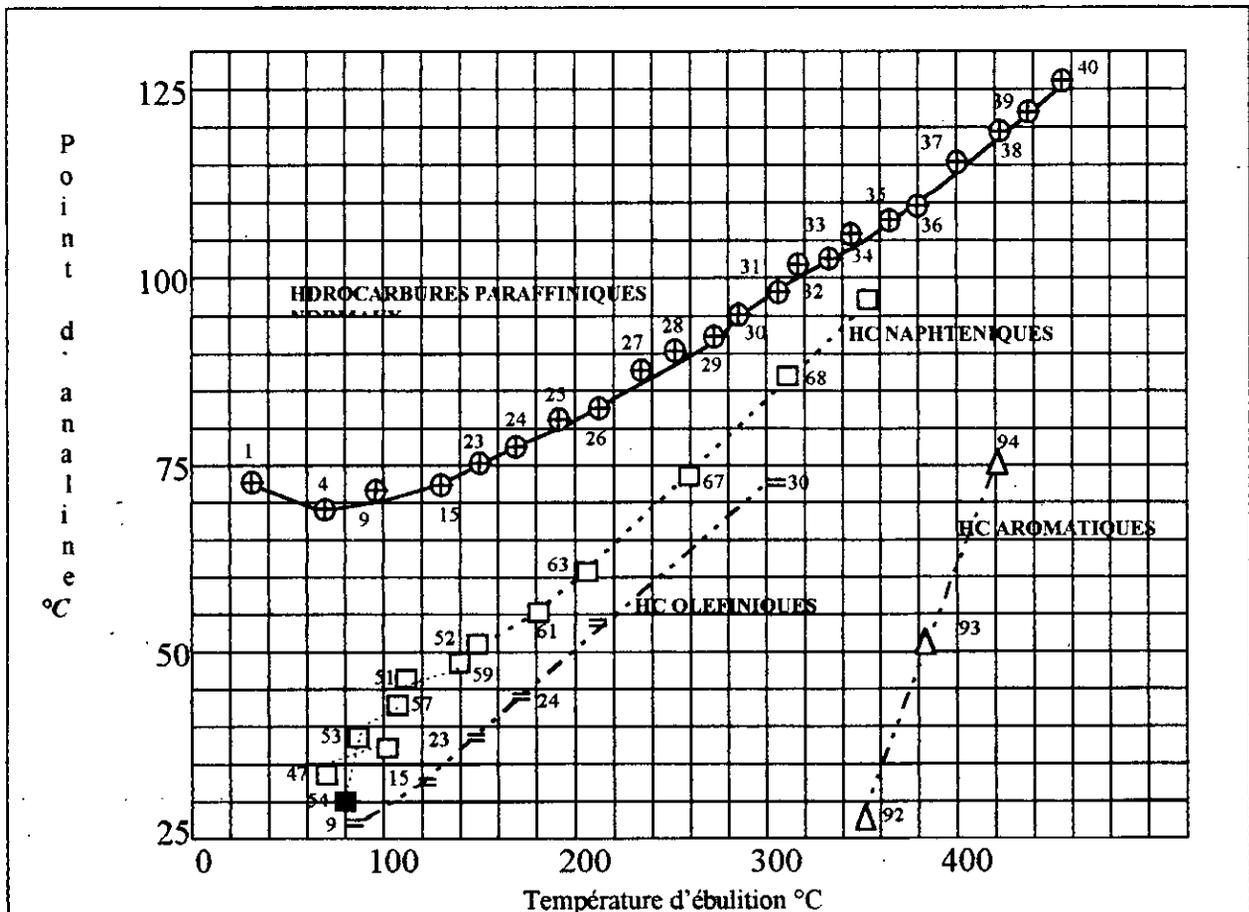


Fig 4. Courbes des points d'aniline des familles chimique d'hydrocarbures

## **b - Les propriétés chimiques**

### **b-1 L'acidité totale**

L'acidité représente les dérivés acides formés au cours du vieillissement de l'huile. Sa détermination procure le moyen le plus direct pour apprécier et suivre l'altération de l'huile.

Elle est exprimée par la mesure de l'indice d'acidité qui est le nombre de mg de KOH décinormale nécessaire pour neutraliser un gramme d'huile.

L'acidité d'une huile neuve est très faible en service. Elle est de l'ordre de 0.02 à 0.03 mg de KOH/g d'huile en service. Aux premiers stades d'oxydation, elle augmente pour atteindre, après un certain temps de service, une valeur où elle reste constante. Cette stabilité s'explique par les dépôts qui précipitent [6,21].

### **b-2 Oxydation des huiles minérales isolantes**

On désigne par oxydation, un ensemble de réaction chimiques complexes et lentes au cours desquelles les hydrocarbures réagissent avec l'oxygène. Il se produit tout d'abord des produits de décomposition solubles : aldéhydes, cétones, acides organiques, puis par condensation et polymérisation, des dépôts insolubles.

Les conséquences de l'oxydation de l'huile pour les isolations sont :

- ◆ Une mauvaise évacuation de la chaleur par suite de l'accroissement de la viscosité et de la présence de dépôts,
- ◆ Une diminution des propriétés électriques de l'huile, sa conductivité et sa tangente de l'angle de pertes augmentent,
- ◆ Une augmentation des pertes dans les isolations imprégnées qui peuvent entraîner le claquage thermique,
- ◆ L'apparition de l'acidité dans l'huile [21].

### **b-3 La teneur en soufre**

Une huile minérale peut contenir des traces de soufre, soit sous la forme de sulfure libre, soit sous forme de composés sulfurés; les premiers sont très corrosifs, les seconds le sont beaucoup moins, tant que la température ne dépasse pas 100°C environ.

Sa présence est détectée par la corrosion d'une lame de cuivre *électrolytique* immergée dans une huile à 140 °C pendant 19h [6].

### c- les propriétés électriques

Les caractéristiques électriques des liquides dépendent de leur formation [17]. L'étude des propriétés électriques est un domaine qui se caractérise par sa pluridisciplinarité puisqu'il touche à la chimie, à l'électronique et à la mécanique des fluides[6].

#### c-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, 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 champs électronique, de libérer des charges[6].

La constante diélectrique ( $\xi_r$ ) est définie comme étant le rapport de la capacité (C) d'une cellule remplie de liquide et la capacité ( $C_v$ ) 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, donc, 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.

#### c-2 Capacité

La capacité (C) est le rapport constant de la charge (q) à la tension (v) entre les armatures

$$C = \frac{q}{v}$$

### **c-3 La rigidité électrique**

La rigidité électrique d'une huile est la valeur maximale du champs électrique que l'on peut lui appliquer sans décharge.

Dans l'industrie, elle est maximisée conventionnellement par la tension efficace nécessaire pour provoquer, dans des conditions normalisées, le claquage d'un volume de liquide compris entre deux électrodes dont la forme, distance et nature sont spécifiées, d'où son nom de " tension de claquage" [6 ].

La rigidité électrique n'est pas un critère de la qualité de fabrication des huiles isolantes, mais un essai conventionnel destiné à déceler leur état plus ou moins grand de pollution physique par l'eau et d'autres matières en suspension et à conclure ou non à l'opportunité de faire un traitement de décharge et filtration avant introduction dans les appareils auxquels, ils sont destinés.[21]

### **C-4 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 ont résulte lorsque la diélectrique se compose exclusivement du matériau isolant[18].

Tout diélectrique soumis à une tension continue ou alternative est toujours le siège de perte électriques qui se traduisent par un échauffement plus au 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 champs 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 [21].

Une valeur défavorable de  $\text{tg}\delta$  peut être due à la dissolution dans l'huile des produits qui n'ont pas pour origine l'altération de l'huile.

## **I-5 Les huiles minérales isolantes usagées**

### **I-5-1 Définition**

On désigne par huile usagée tout produit usé semi-liquide ou liquide composé entièrement ou partiellement d'huiles minérales ou synthétiques.

Elle est conventionnellement définie comme étant une huile qui ne remplit plus tous les rôles qui lui sont assignés ; c'est donc une huile qui a perdu certaines des qualités du fait de son utilisation.

### **I-5-2 Détérioration des huiles en service**

En service, les huiles isolantes subissent des modifications normales dues aux conditions d'utilisation : par exemple, dans beaucoup d'applications, l'huile est en contact avec l'air; elle est par conséquent, le siège de réactions d'oxydation activée par la température et la présence de catalyseur (cuivre, fer solide, composés métalliques dissous). Il en résulte un changement de couleur et la formation de produits acides. Le facteur de dissipation diélectrique peut augmenter à un stade d'oxydation avancé, des dépôts peuvent apparaître. Toutes ces modifications peuvent affecter les isolants solides et liquides, nuire au bon fonctionnement du matériel électrique, en réduire la durée d'utilisation et, dans certains cas augmenter les pertes à vide [6].

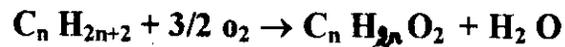
### **I-5-3 Les contaminants d'une huile isolante**

#### **I-5-3-1 Les produits volatiles**

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

- a. L'eau :** Sa présence dans l'huile provient de la condensation de l'humidité de l'air et des réactions chimiques d'oxydation. En effet, du contact avec une atmosphère humide, l'huile se charge d'humidité dans une proportion égale par rapport à la saturation, de sorte que la teneur massique en eau peut atteindre  $10^{-6}$  dans les liquides saturés non aromatiques et quelques  $10^{-4}$  dans les liquides aromatiques.

La réaction d'oxydation est :



La présence de l'eau influe défavorablement sur les caractéristiques de l'huile telles que : la rigidité électrique, le facteur de dissipation diélectriques et la résistivité.

**b. L'air :** Sa solubilité dans l'huile dépend de la pression de la phase gazeuse qui surnage l'huile. Les bulles d'air affecte l'isolation papier l'huile[21].

**Les gaz dissous :** les gaz contenus dans l'huile, comme le CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> etc..., en très petite quantité, en présence d'un champs électrique intense, provoquant alors, l'apparition de décharges partielles et la formation de nouveaux produits de dégradation.

Les huiles minérales renferment un certain nombre de gaz parmi lesquels l'oxygène qui provoque une oxydation de l'huile d'autant plus rapide que la température est élevée. Cette oxydation entraîne la formation de produits acides et dans une phase ultérieure, de dépôts solides, en partie solubles dans l'huile, mais qui augmentent sa viscosité et peuvent se déposer sur les isolations avec lesquelles l'huile est en contact [7]. Les produits d'oxydation sont toujours des peroxydes, produits éminemment instables amorçant de véritables réactions en chaîne, souvent nommés \* oxydation autocatalytique\*. [15]

**Tableau 2 - Quantité de gaz dissous dans une huile pour transformateur, saturée à 25°C et sous 760 mm de Hg. [12]**

*La limite de saturations*

Gaz	Quantité (Hmole)
Hydrogène (H <sub>2</sub> )	7
Méthane (CH <sub>4</sub> )	30
Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	280
Ethène (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	280
Acétylène C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	400
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
Azote (N <sub>2</sub> )	8,6
Oxygène (O <sub>2</sub> )	16
ARGON (Ar)	15
Gaz carbonique (CO <sub>2</sub> )	120
Oxyde de carbone (CO)	9
Air	10

### I-5-3-2- Les produits solubles dans l'huile

Ils comprennent toute la famille des corps formés par oxydation, les produits réactifs aux acides et non acides, les résines et les asphates. [21]

### I-5-3-3- Les produits insolubles dans l'huile

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

### I-5-4- Influence des produits de pollution dans l'huile minérale isolante

La présence des différentes impuretés (les dépôts, l'eau, particules solides et poussière) dans l'huile isolante a une action néfaste sur le rôle que doit jouer l'huile dans un transformateur. [21]

### I-5-5- Les contaminations d'une huile isolante :

L'huile en service, finit toujours par s'altérer après une certaine durée de mise en fonctionnement. Les caractéristiques sont alors modifiées à un point où l'huile n'assure plus sa fonction et son maintien en service peut conduire à de sérieux incidents. L'altération de l'huile se traduit par son oxydation et par une augmentation accentuée de son acidité. L'oxydation de l'huile est un ensemble de réactions complexes et lentes où l'oxygène dissous réagit avec les hydrocarbures constituant l'huile. En premier lieu, il y a formation de produits solubles (composés carbonylés, composés carboxylés); ces réactions sont favorisées par certains paramètres tels que : l'eau, la température et l'air [22].

### I-6- Solubilité des gaz dans les huiles isolantes

La solubilité d'un gaz dans l'huile s'exprime par la valeur du volume ( $V_g$ ) de gaz dissous exprimé en % du volume d'huile ( $V_h$ ), (tableau 2). Ce rapport est proportionnel à la pression partielle ( $p_g$ ) (en mm Hg) du gaz en question dans l'atmosphère au dessus de l'huile.

$$\frac{V_g}{V_h} = K \frac{P_g}{760}$$

Où  $V_g$  et  $V_h$  sont ramenés aux conditions normales (25°C, 760 mmHg).

La solubilité d'un gaz donné dépend de la nature de l'huile, et de la quantité d'air dissous, qui à 25°C est de 10 à 11 % pour les huiles de transformateurs.

La quantité de gaz dissous dans une huile, varie avec la température. A 100°C, la solubilité de l'air, l'azote et de l'hydrogène, est, respectivement, d'environ 10%, 12% et 30% plus élevée qu'à 25°C; elle est 50% plus faible pour le gaz carbonique. [6]

tableau 2' : Coefficient de solubilité de gaz dans une huile minérale, saturée à 25 °C et sous 1.013 bar

gaz	S % (volumique)
Hydrogène $H_2$	7
Azote $N_2$	7.5
Air	10
monoxyde de carbone $CO$	12.5
Argon $Ar$	15
Oxygène $O_2$	16.5
methane $CH_4$	40
Dioxyde de carbone $CO_2$	100
Acétylène $C_2H_2$	91
Ethylène $C_2H_4$	155
Ethane $C_2H_6$	<b>255</b>
Propane $C_3H_8$	270
Propane $C_3H_6$	1200
Butène $C_4H_8$	1800
Butane $C_4H_{10}$	2000

Le dosage de l'air dissous dans une huile est une opération couramment effectuée pour contrôler la fabrication des appareils à haute tension. On peut utiliser soit la méthode décrite par ASTM D 831 dans laquelle l'air est extrait par action du vide, puis dosé par une méthode barométrique. On peut aussi utiliser une autre méthode, très pratique, dans laquelle un courant de gaz carbonique très divisé, traverse l'huile chasse l'air puis l'entraîne dans une solution alcoolique de potasse qui fixe le gaz carbonique.

L'air ainsi isolé se rassemble sous la forme d'une bulle, de volume connu, dans un tube -fin, calibré et gradué rempli de potasse (ASTM D1827- 61 T).

- ◆ L'analyse des gaz dissous dans l'huile peut se faire en utilisant la chromatographie en phase gazeuse. Le gaz extrait par le vide passe dans le chromatographe.
- ◆ L'analyse de l'oxygène, de l'air, de l'hydrogène, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone peut se faire en utilisant une colonne silica gel chauffée, mise en série avec une colonne tamis moléculaire à la température ambiante avec l'argon comme gaz vecteur.
- ◆ L'analyse des carbures peut se faire en utilisant un détecteur à ionisation de flamme, l'hélium comme gaz vecteur et de *Colonnes porapak Q* dont on fait varier la température au cours de l'analyse. [6]
- ◆ Toutefois, la solubilité des hydrocarbures rend difficile leur extraction de l'huile. [7]

### **I-7-Facteur favorisant la formation de gaz**

Dans un appareil dont l'isolation comporte de l'huile, la présence de points trop chauds, de décharges partielles ou d'un arc électrique se traduisent par la décomposition de l'huile et la formation de gaz. Ces gaz, en partie se dissolvent dans l'huile et en partie s'en dégagent pour venir se rassembler soit en certains points de l'appareil, soit, comme c'est souvent le cas dans des accessoires spécialement conçus pour les collecter.

La nature des gaz formés, leurs proportions relatives, la vitesse du dégagement gazeux varient avec la nature et l'intensité du défaut qui leur donne naissance et d'autre part avec la constitution de l'isolation détériorée.

L'analyse des gaz dégagés ou dissous peut donc, dans une certaine mesure servir à caractériser le défaut et sa gravité. [6]

### I-7-1- Les décharges partielles

Les gaz formés par les décharges partielles dans l'huile contiennent de l'hydrogène en très grande proportion et de petites quantités d'hydrocarbures en  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  et  $C_4$ . [6]

### I-7-2- L'arc électrique

Les gaz formés par la présence d'un arc électrique dans l'huile contiennent surtout de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène et de l'acétylène.

Dans le cas d'un arc grêle, la composition se rapproche de celle des gaz de décharges partielles, c'est à dire que l'hydrogène prédomine : quand l'intensité de l'arc augmente, le mélange s'appauvrit en hydrogène et s'enrichit en hydrocarbures (méthane, éthylène, acétylène). D'après certains travaux, la quantité de gaz formés par un arc serait de l'ordre de 21 à 40  $cm^3$  par Kilowatt dans l'arc et par seconde. [6]

### I-7-3- La chaleur

La décomposition thermique de l'huile conduit à la formation d'hydrogène et d'hydrocarbures gazeux en même temps qu'elle libère l'air dissous.

Le tableau 3 montre comment la vitesse du dégagement gazeux et la composition du mélange recueilli varient avec la température du point chaud dans l'huile. Précisons que le point chaud était constitué par un conducteur parcouru par un courant et recouvert par une couche de papier.

Les dégagements de gaz provoqué par le cracking de l'huile tendent à entraîner une partie de l'air dissous.

La proportion d'azote et d'oxygène dans le mélange gazeux recueilli peut-être très importante lorsque le dégagement se fait très lentement (voir le tableau 3). Les proportions relatives d'azote et d'oxygène ne sont toutefois, pas celle de l'air car l'oxygène est fixe par l'oxydation de l'huile.

Gaz dégagé	Température en °C		
	325	480	525
H <sub>2</sub>	0,88	3,45	16,21
CH <sub>4</sub>	0,3	1,51	22,29
CO	1		
C O <sub>2</sub>	0,23	0,14	0,74
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>			7,68
C H <sub>2</sub> O		0,15	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			2,56
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			0,96
N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	97,59	94,69	49,56
Temps nécessaire pour former 1 litre de gaz (h)	8150	26,7	0,40

**Tableau 3 : variation de la vitesse du dégagement gazeux et de la composition du mélange recueilli, en fonction de la température [12]**

**CHAPITRE 2:**  
**DÉTECTION DES GAZ PAR**  
**CHROMATOGRAPHIE**

## **II- Détection des gaz par chromatographie**

### **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, en séparant les pigments de la chlorophylle sous la forme d'anneaux colorés sur une colonne remplie de carbonate de calcium, a donné le nom de chromatographie (séparations selon les couleurs) à la méthode (1903). [24]

Prévue en 1941 MARTIN et SYNGE, 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. [25]

Ce succès tient, dans une large mesure, au fait que se trouvent associés une méthode de séparation rapide et performante et des détecteurs sensibles et variés permettant non seulement, une quantification des espèces séparées, mais aussi, pour certains d'entre eux, une identification des espèces. [24]

### **II-1- Principe 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.[25]

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 analyses sont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celles de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparation.[26]

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

Cette méthode permet de séparer des mélanges gazeux (molécules se trouvant naturellement à l'état de gaz, où tout composé susceptible d'être volatilisé) par une suite continue d'équilibre s'établissant entre la phase mobile et la phase stationnaire, compilé à un système d'injection des échantillons à analyser et à un système de détection en continue au sein d'un chromatographe, un tel système de séparation permet 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 récentes ont mené à des appareils entièrement automatiques, pilotés par microprocesseur.[26]

## II-2-Appareillage et matériel

Un chromatographe en phase gazeuse comporte schématiquement cinq parties qui sont représentées sur la figure 5. Nous décrivons ces différents éléments dans l'ordre indiqué sur la figure 5. Une source de gaz, une chambre d'injection, un four dans lequel se trouve placée une colonne, un détecteur couplé à un enregistreur.[27]

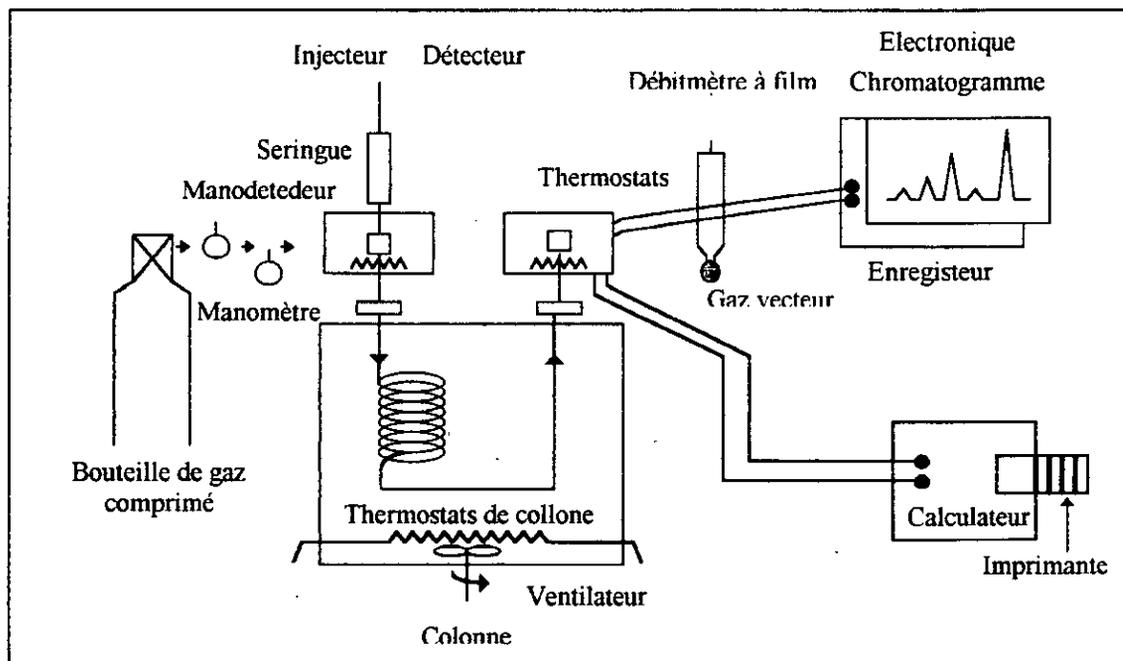


Fig 5 : Principe de chromatographe.[24]

### II-2-1- Source de gaz

Le gaz est souvent délivré dans des bouteilles, comprimé sous une pression forte 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 dépendant 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  $50 \div 70$  ml/mn, colonne 1/8 de pouce  $25 \div 30$  ml/mn.

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

- ◆ très grande pureté
- ◆ inertie vis à vis des substances à chromatographier.
- ◆ très 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, hydrogène ou hélium avec un catharomètre, azote ou hélium avec un détecteur à ionisation de flamme, azote ou mélange argon-méthane avec un détecteur à capteur d'électron.[26]

### II-2-2- Chambre et procédés d'injections

L'échantillon à analyser, préalablement mis en solution dans un solvant très volatil est injecté à l'aide d'une microsiringue; sous des colonnes allant de 1 à 4  $\mu$ 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 que 2%, car tous les mouvements sont reproduits de la même façon.

Un passeur d'échantillon automatique est incluse dans l'appareil, ce qui permet d'effectuer une série d'analyse, sans intervention manuelle.[27]

### II-2-3- Le four

Il est destiné à recevoir les colonnes et à les porter à la température désirée, qui peut être ajustée au degrés 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, améliorant ainsi de manière très efficace les séparations.[27]

### II-2-4- La colonne

La colonne est l'élément le plus important du chromatographe, car le succès des séparations dépend d'elle; également appelée une colonne, un tube étroit destiné à contenir la phase stationnaire. De très nombreux matériaux sont utilisés: cuivre, aluminium, plastique; 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, sont remplies d'un support poreux (dimension des particules 100 à 200  $\mu\text{m}$ ), imprégné avec 5 à 20% de phase stationnaire, ou sont remplies d'un absorbant. Elles constituent le groupe le plus important des colonnes à remplissage utilisées en CPG.[26]

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 parapak: ce sont des composés formés par la polymérisation de molécules de vinylethyl benzène en présence de molécules de divinylethyl 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 distiller.

Ces matériaux permettraient la séparation des composés légers et volatils de faible poids moléculaire qui traverseraient trop rapidement les colonnes à phase liquide.

C'est ainsi que sur les tamis moléculaires de 5 Å, des gaz tels que l'azote, certains de ces oxydes, l'oxyde de carbone et l'oxygène peuvent être séparés.

Les parapak, et en particulier la parapak Q, le plus utilisé se prête aussi bien à la séparation de molécules polaires comme l'eau, le méthanol et l'acétone, des gaz comme le méthane, l'éthane, etc...[27]

### 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 et régulier.

L'opération terminée, la colonne est obturée par la laine [27] de verre pour éviter toute perte de phase stationnaire.

### 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 6m, car au delà, la pression d'entrée devient si importante. Pour une phase stationnaire donnée, le nombre de plateaux théoriques  $n$  obtenu est proportionnelle à la longueur  $L$  de la colonne, car le rapport de pression d'entrée et de sortie  $P_e / P_s$  augmente beaucoup avec la longueur tout comme la perte de charge.

Pour le diamètre de la colonne généralement choisies en fonction des raccords existants sur l'injecteur et le détecteur. Ces raccords étant 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, l'emploi en température programme e grâce à leur équilibre thermique plus rapide. Aussi les colonnes de petit diamètre contaminent peut les détecteurs sensibles, surtout avec de faible taux d'imprégnation. [27]

### II-2-5- 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. Ces substances modifient une propriété physique ou parfois chimique. Le gaz vecteur et les variations sont transformés par le détecteur en signaux électrique 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 et une ligne continue, ou ligne de base est tracée.

Les principaux détecteurs utilisés sont les détecteurs à ionisation de flamme, 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 issue du détecteur lors du passage du soluté sur débit massique ou concentration du soluté.

Ils doivent de plus présenter un faible temps de réponse, une bonne reproductibilité, un domaine de linéarité étendu : même pour des concentrations élevées, le signal doit être proportionnelle aux quantités de substances présentes. Il est également nécessaire qu'ils puissent être portés à des températures aussi élevées que les colonnes [27] pour éviter qu'à leur contact les vapeurs se condensent. [27]

### II-2-5-1- Détecteur par conductibilité thermique CATHAROMETRE

Le détecteur à conductibilité thermique fût le détecteur le plus répandu au début de la chromatographie en phase gazeuse. Sa simplicité, son faible coût, 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 (figure 6). La conductibilité d'un gaz vecteur est, dans des conditions données une constante. En présence de molécules étrangères et en fonction de leur quantité, cette conductibilité diminue.

Lorsqu'une intensité  $I$  traverse le filament de résistance  $R$  et qui constitue l'une des branches d'un pont de WHEATSTON (figure 7), celui-ci par effet joule dégage une quantité de chaleur  $q = R I^2$ , dont une partie, en fonction de la conductibilité thermique du gaz est transmise aux parois du catharometre.

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  $R_T$ .

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

où :

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

$R_0$  : résistance spécifique du filament.

$\alpha$  : coefficient de résistance spécifique.

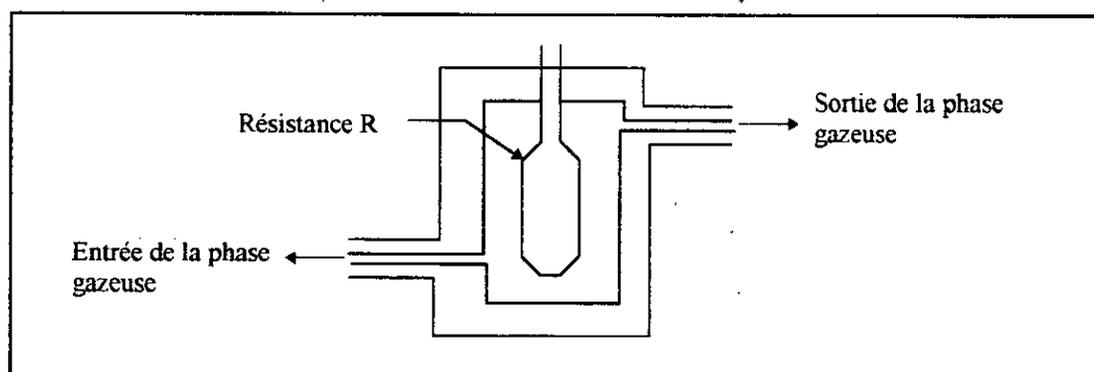


Fig 6 : Détecteur par conductibilité thermique : Catharomètre.

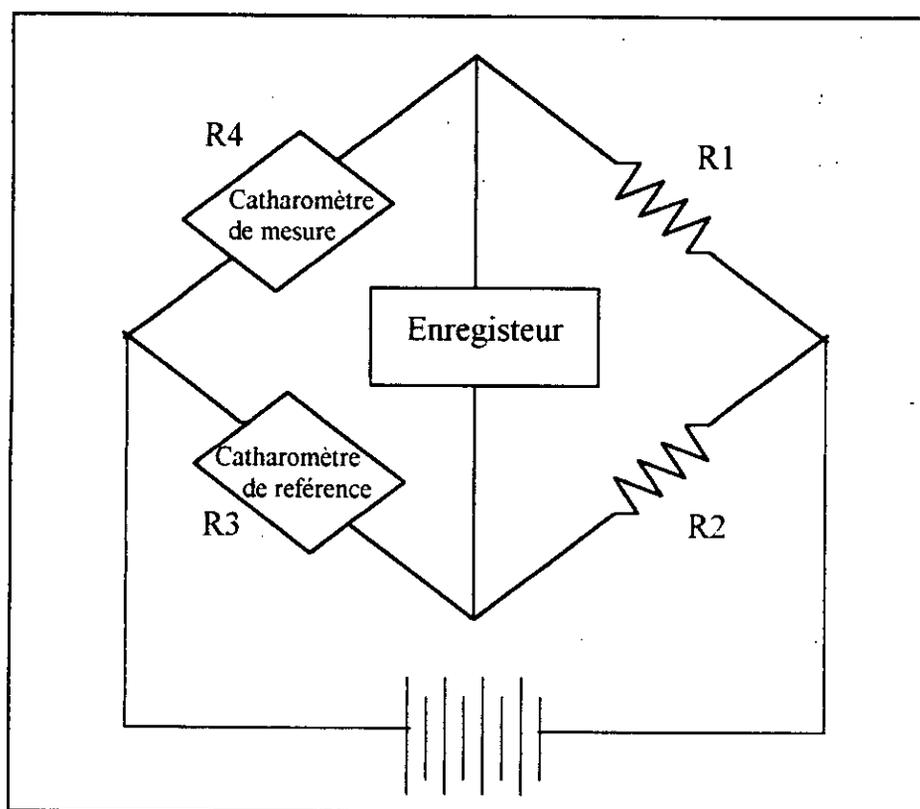


Fig 7 : Pont de Wheatston

Le pont de WHEATSTON est équilibré à partir de cette valeur et aucune tension n'apparaît entre les bornes A et B, voir la figure 7.

La présence dans le gaz des molécules éluées entraîne une diminution de la conductibilité thermique  $\Delta x$ .

$$\Delta x = X_g - X(g + s)$$

où:

$X_g$  : conductibilité thermique du gaz

$X(g+s)$  : conductibilité thermique du mélange (gaz - substance)

Donc, la réponse d'un détecteur à conductibilité thermique est décrite par l'équation suivante:

$$\Delta e = \frac{1}{G} \left( \frac{\alpha R_0 E I^2}{4J} \right) (\Delta x) \quad [24]$$

où:

- $G$  : facteur de cellule.
- $E$  : tension appliquée aux bornes du ponts.
- $J$  : équivalent joule (4.19w/cal.s).
- $I$  : intensité du courant de pont.

La température  $t$  du filament est de ce fait modifiée et par suite, la résistance  $R$  également, ce qui entraîne un déséquilibre du pont de WHEATSTONE et la différence de potentiel  $E$  après amplification est transcrite par l'enregistrement en fonction de la variation relative de la conductibilité thermique.

$$E = f \left( \frac{\Delta x}{X_g} \right) = f \left( 1 - \frac{X_{g+s}}{X_g} \right)$$

L'importance de la réponse du carthomètre dépend du rapport  $\frac{\Delta x}{\Delta g}$ , pour que ce rapport soit élevé, il faut que  $X_g$  soit le plus grand possible, (l'hélium et l'hydrogène ont les plus grandes valeurs). Donc il est préférable d'utiliser l'hydrogène ou l'hélium comme des gaz vecteurs. Bien aussi la sensibilité importante est obtenue lorsque les conductibilité thermiques du gaz vecteur et du soluté sont très différente.[27]

### II-2-5-2-Detecteur par ionisation de flamme

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

Le courant gazeux issu de la colonne arrive dans une flamme d'hydrogène brûlant dans l'air ou l'oxygène placé entre deux électrodes auxquelles est imposée une certaine polarisation.

Lorsque des molécules organiques sont présentes dans le gaz; la température de flamme voisine de 2100°C, est suffisante pour brûler la plupart d'entre elles.

Le courant d'ions proportionnelle à leur nombre est recueilli par les électrodes et transmis après amplification à l'enregistreur.

Quand le gaz vecteur est seul, peu d'ions sont formés et le courant, dit courant de base, est peu important.

La sensibilité d'un détecteur à ionisation de flamme dépend de la qualité de la flamme, elle même fonction de la nature du gaz vecteur et de son débit. Comme pour l'hydrogène, la sensibilité passe par un maximum lorsque le débit du gaz vecteur varie. L'azote est généralement utilisé comme gaz vecteur. Il permet d'augmenter la sensibilité par rapport à l'hélium ou à l'hydrogène.

### **II-3 Interprétation des chromatogrammes**

Le chromatogramme obtenu doit permettre de caractériser les divers constituants du mélange et de connaître leurs teneurs respectives.

#### **II-3-2 Analyse qualitative**

La caractérisation des constituants du mélange est basé sur la considération des temps de rétention.

Le temps de rétention  $t_A$  (ou temps d'émergence) d'un gaz donné, est le temps qui s'écoule entre l'injection du soluté et l'apparition du sommet du pic supposé symétrique.

La caractérisation des constituants d'un mélange repose sur le fait que pour un appareil, une colonne et des conditions opératoires données, le temps de rétention d'un gaz donné B,  $t_{RB}$  est une caractéristique de ce gaz.

En conséquence, il suffit si l'on dispose de substances pures, 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 références, susceptible d'exister dans le mélange.[28]

### **II-3-2 Analyse quantitative**

La hauteur et la surface d'un pic correspondant à un gaz étant proportionnelle à la quantité de ce gaz mise en oeuvre dans l'essai, on peut déduire d'un chromatogramme l'évolution de la composition quantitative du mélange gazeux examiné.

Pour le calcul de ces surfaces avec une grande précision, on procède à un calibrage par étalon interne: il consiste à ajouter un volume exact d'un gaz, étranger au mélange, mais ne produisant aucun chevauchement avec les pics des divers constituants. on note sur le chromatogramme pour chaque constituant, le rapport de la surface de son pic à celle relative à l'étalon; puis en opérant avec des constituants purs, on établit des courbes de calibrage donnant le rapport des surfaces correspondant à ces constituants purs aux surfaces relatives à l'étalon en fonction des concentrations, ces courbes sont linéaire.[29]

## **II-4 Les grandeurs élémentaires de la chromatographie**

### **II-4-1 Les grandeurs de rétention**

Les solutés, introduits dans le flux de gaz porteur, sont retenus par le matériau contenu dans la colonne. Il s'établit un équilibre entre la concentration des molécules du soluté dans la phase fixe et la concentration des molécules du même soluté dans la phase gazeuse, le rapport des deux s'appelant coefficient de partage  $K$ .

Si les conditions d'équilibre thermodynamique sont remplies de façon idéale, les molécules du soluté se dispersent de façon Gaussienne et leur distribution à la sortie de la colonne peut être figurée par une courbe de Gauss, qui est un pic.

### a- Temps, distances et volumes de rétentions

On appelle temps de rétention  $t_R$ , le temps qui s'est écoulé entre le moment d'injection du soluté et le moment où le maximum de concentration du soluté est sortie de la colonne.

La vitesse de déroulement du papier  $U_e$  étant constante, la distance entre le point d'injection et le sommet du pic est proportionnelle à  $t_R$ . On l'appelle distance de rétention  $d_R$ .

$$d_R = U_e \cdot t_R$$

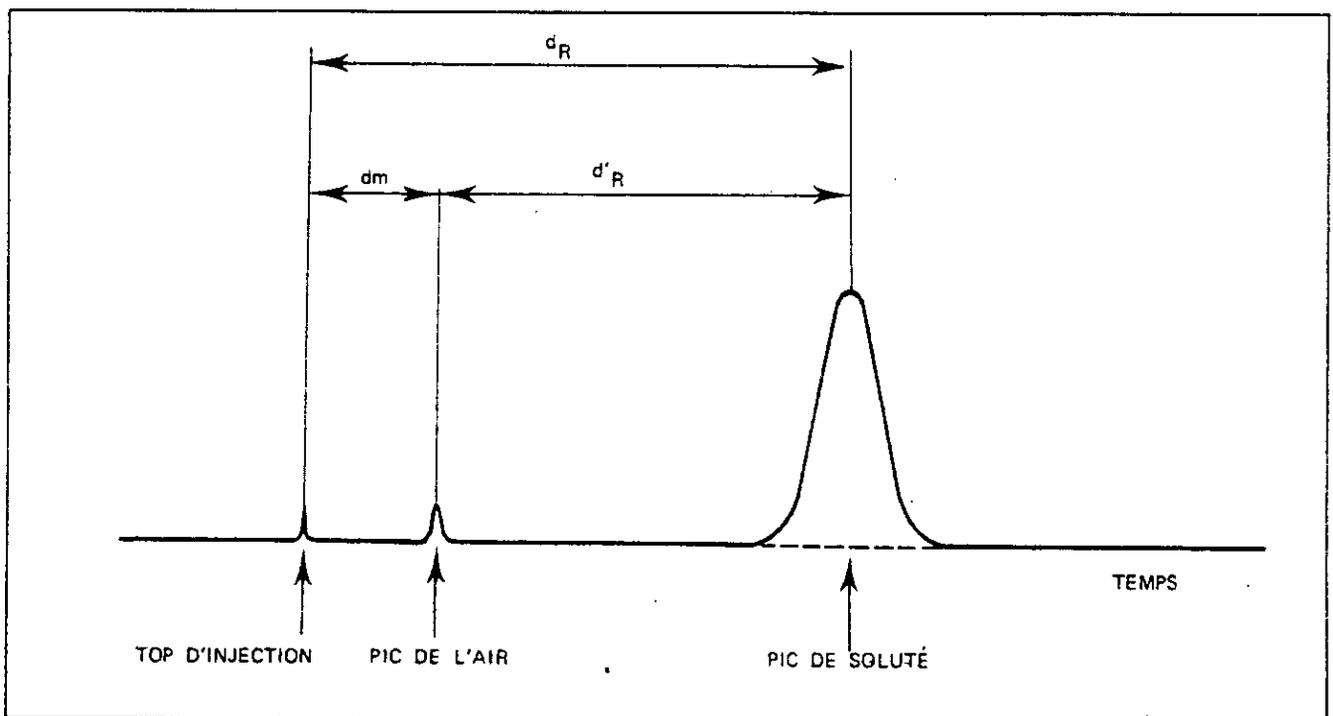


Fig 8 : Grandeurs de rétentions brutes et réduites.[26]

Si le flux de gaz vecteur dans la colonne est constant (chromatographie isotherme et isobare) et mesuré par son débit  $D_S$  en sortie de la colonne, au temps  $t_R$  est associé un volume de gaz porteur, le volume de rétention  $V_R$  tel que:

$$V_R = t_R \cdot D_S = D_S \cdot \frac{d_R}{U_e}$$

C'est le volume de gaz qui doit parcourir la colonne depuis l'injection du soluté pour permettre l'apparition du sommet du pic de ce produit à la sortie de la colonne.

De même, on définit le volume de rétention de l'air ou volume mort par :

$$V_m = V_a = T_a \cdot D_s = D_s \cdot d_m \cdot u_\varepsilon \quad [ 26 ]$$

Si l'on soustrait  $V_R$  de  $V_a$ , on introduit une correction qui permet de calculer le volume de gaz vecteur lié à la rétention du soluté. C'est le volume de rétention réduit.

$$V'_R = V_R - V_a$$

Au quel on associe le temps de rétention corrigé :

$$t'_R = t_R - t_a$$

et la distance de rétention corrigée :

$$d'_R = d_R - d_a$$

La colonne introduisant une perte de charge dans le circuit, on doit faire une correction supplémentaire, qui procure le volume de rétention net.

$$V_n = j V'_R$$

Avec

$$P = P_e / P_s$$

où :  $P_e$  : pression d'entre du gaz vecteur dans la colonne.

$P_s$  : pression de sortie.

Suivant la théorie chromatographique,  $V_n$  est une caractéristique physique du soluté considérée vis à vis de la nature du remplissage. [24]

Si on assimile le volume gazeux de la colonne au volume mort  $V_m$  de l'appareil, on peut relier le volume de rétention au coefficient de partage  $K$  par l'équation :

$$V_R = V_m + K V_f$$

Avec  $V_f$  = volume du remplissage actif de la colonne. C'est à dire que :

$$V'_R = K V_f$$

### b- Influence de la température sur le volume de rétention

En règle générale, le volume de rétention décroît rapidement quand la température s'élève. Sa variation est du type de la formule de CLAPEYRON :

$$\text{Log } V = \frac{-\Delta H}{2,3RT} + C'$$

Où

$\Delta H$  : enthalpie d'absorption ou dissolution.

Un diagramme ( $\text{Log } V, 1/T$ ) aidera à choisir la meilleure température pour la séparation d'un ensemble de soluté. [27]

### II-4-2- Utilisation des grandeurs de rétention

#### En chromatographie isotherme

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.

$$\alpha_{a,b} = \frac{(Vg)_a}{(Vg)_b} = \frac{(d'R)_a}{(d'R)_b} \quad [24]$$

L'indice  $a$  représente le soluté.

L'indice  $b$  représente un étalon, injecté sur la même colonne et dans les mêmes conditions.

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

### Utilisation des logarithmes des valeurs de rétention

La relation linéaire entre le logarithme du volume de rétention spécifique et le nombre d'atomes de carbone  $n$ . Des produits d'une famille homologue permettent de supprimer ou d'atténuer certains défauts attribués aux valeurs de rétention relatives.[26]

$$\text{Log } Vg = a.n - b$$

### II-4-3- Facteurs de rétention $R_{x,y}$

EVANS et SMITH proposent de ramener les logarithmes des volumes de rétention des solutés inconnus à celui du volume de rétention du n-nonane, chromatographie sur la même colonne et dans les mêmes conditions.

$$\text{Log } \frac{Vg(P_z)}{Vg(P_9)} = a(z - 9)$$

Où :

$P_z$  : Paraffine à  $z$  atomes de carbone

$P_9$  : nonane

Soit

$$\text{Log } \frac{V'g(P_z)}{V'g(P_9)} = a(z-9). \quad [26]$$

### II-4-4- Indices de rétention de Kovats

Kovats compare le volume de rétention d'un soluté à ceux de deux hydrocarbures paraffiniques normaux dont les pics encadrent celui du soluté.

L'indice de rétention est donnée par :

$$I_x = 100 \frac{\text{Log}[(Vg)_x / (Vg)_z]}{\text{Log}[(Vg)_{z+1} / (Vg)_z]} + 100 z \quad [27]$$

où :

$x$  : soluté inconnu

$z$  et  $z+1$  paraffine à  $z$  et  $z+1$  atomes de carbone

$Vg$  : volume de rétention spécifique

### En chromatographie à température programmée

La formule de calcul des indices de rétention donnée au paragraphe précédent n'est plus valable. Néanmoins, en remplaçant les logarithmes des volumes de rétention par les températures de sortie des pics considérés. [24]

$$T_p = 100 \frac{(T_R)_x - (T_R)_z}{(T_R)_{z+1} - (T_R)_z} + 100 z$$

La précision sera acceptable.

### II-4-5- Identification par couplage en continu de la chromatographie avec d'autre méthode

Les techniques susceptibles de couplage avec la chromatographie sont limitées par les impératifs suivants.

- ◆ Le temps de dépouillement par la technique complémentaire doit être au plus égal au temps de sortie du pic chromatographique.
- ◆ La technique complémentaire doit pouvoir faire office de détecteur chromatographique, ou bien fournir un moyen de repérage certain du produit analysé par rapport au pic vu sur le chromatogramme.

Il paraît évident que seules des techniques spectrométriques peuvent répondre à tout ou partie de ces impératifs. Et, de fait, pendant plusieurs années seule la spectrométrie de masse s'avéra susceptible de réaliser des couplages, moyennant un certain nombre de précautions.

A l'heure actuelle, la spectrométrie de masse reste l'instrument de couplage par excellence, mais on a vu également le développement de couplages chromatographie, spectrométrie infrarouge et même le développement des couplages chromatographie (absorption atomique). [26]

### Analyse qualitative

La chromatographie permet l'analyse qualitative des solutés grâce à la relation :

$$m_i = k_i A_i$$

où

$m_i$  : masse du soluté

$A_i$  : aire du pic représentant ce soluté

Il est donc nécessaire de mesurer les aires des pics et de déterminer pour chaque soluté, le coefficient de proportionnalité  $K_i$ . [24]

### Mesure de l'aire des pics

On entend par l'aire du pic la portion de surface comprise entre la courbe elle-même et le prolongement de la ligne de base. Les méthodes classiques pour la mesurer sont les suivantes :

#### a- Triangulation

On assimile le pic à un triangle soit en traçant les tangentes aux points d'inflexions de la courbe et en calculant l'aire par :

$$A_I = \frac{1}{2} H' w$$

Soit en mesurant la largeur du pic à mi-hauteur et en calculant l'aire par :

$$A_2 = \frac{1}{2} H S \quad [24]$$

$$A = \frac{1}{2} [A_1 + A_2]$$

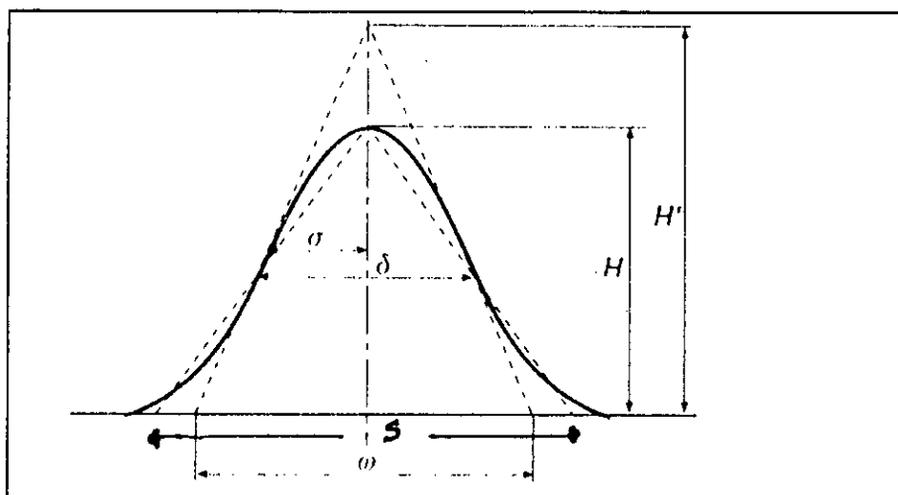


Fig 9 : courbe de gauss et méthode de triangulation

#### b- méthode des trapèzes :

Elle consiste à découper le pic, parallèlement à la ligne de base, en un certain nombre de trapèze dont on sommerait les aires.

$$A = \sum_{i=1}^n A_i \quad [26]$$

#### c- Méthode de Kaiser

Lorsque le pic est dissymétrique, l'aire est donnée :

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

Avec  $l_{15}$  et  $l_{85}$  : largeurs du pic à 15% et à 85% de la hauteur. [26]

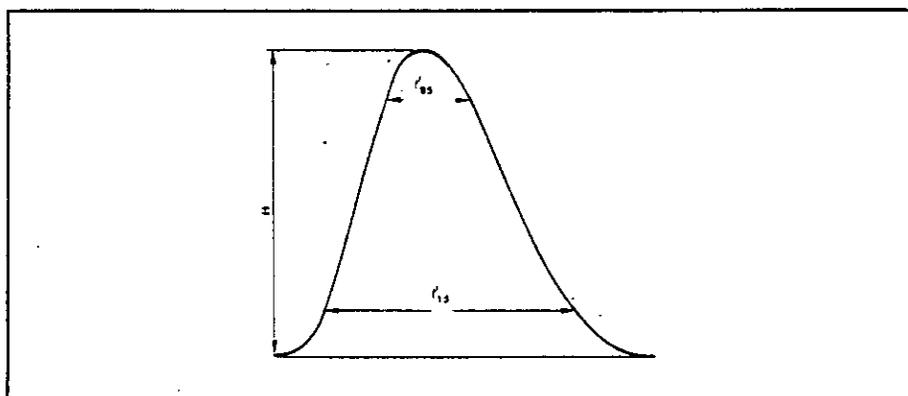


Fig 11 : Aire d'un pic dissymétrique par la méthode de Kaiser

#### d- Intégration

Elle peut se faire par planimètre, mais surtout grâce à un intégrateur mécanique ou, électronique.

Ces appareils suivent les variations de pente de la courbe et permettent des mesures de grandes précisions. [24]

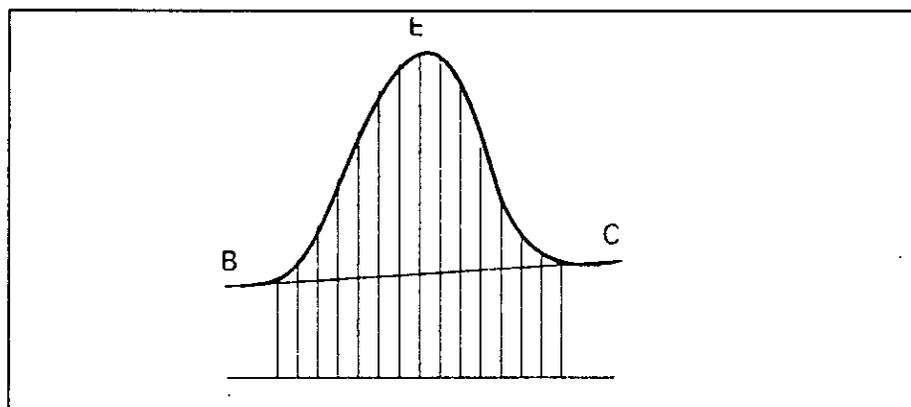


Fig 12 : Intégration automatique

#### II-4-6- Coefficient de proportionnalité :

Méthode des étalonnages internes :

Dans cette méthode, on compare individuellement chacun des pics à évaluer au pic d'une substance étalon E, convenablement choisie, introduite en proportion connue dans le mélange à analyser (figure 13).

Il convient évidemment que le pic de l'étalon, d'aire  $A_e$ , ne soit confondu avec aucun des pics du chromatogramme.

On peut écrire :

$$m_e = K_e A_e$$

Soit :

$$\frac{m_i}{m_e} = \frac{K_i A_e}{K_e A_i}$$

On calculera la réponse de chaque soluté concerné par rapport à l'étalon.

La méthode est générale, valable même si tous les constituants n'ont pas donné de pic sur l'enregistreur. Elle est précise et reproductible. [24]

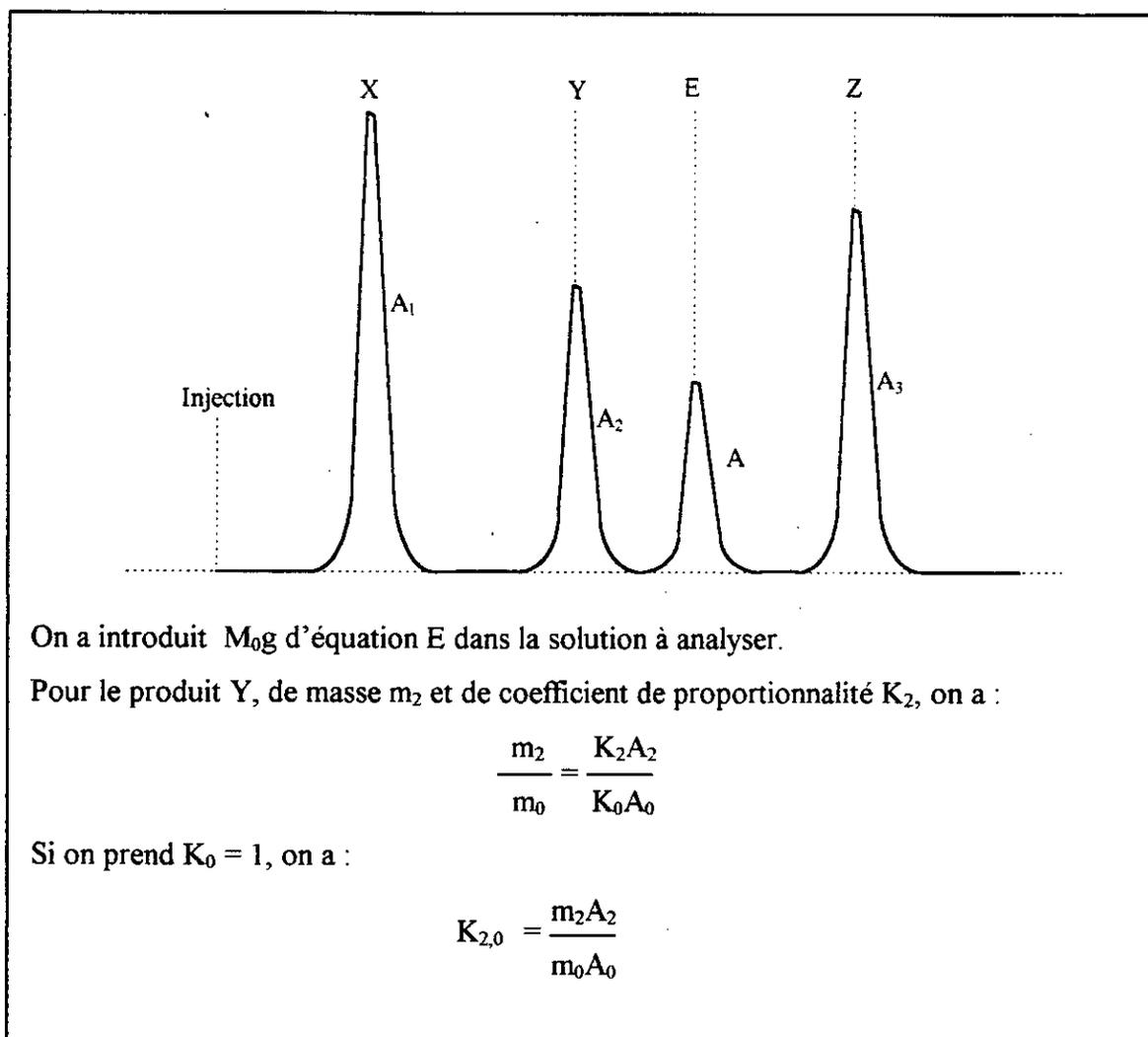


Fig 13 : Etalonnage interne

**CHAPITRE 3:**  
**INTERPRÉTATION**

### III. Interprétation

Plusieurs méthodes ont été proposées pour interpréter les résultats d'analyse: Celles dont le diagnostic paraît la plus sûre, confirmée par l'entreprise chaque fois qu'elle a été faite, a été mise au point par L.C.I.E. à partir d'une étude commencée sur des transformateurs du RHIN et du RHONE. On l'appelle "Méthode de la table de vérité" (voir Annexe).

L'interprétation des résultats reste en 1973 une affaire de spécialistes car les quantités de gaz dissous dans l'huile, dépendent pour beaucoup de facteurs tels que la qualité de l'huile, le type et l'âge du transformateur, le type du conservateur, l'existence ou non d'un poumon Joss, la température de fonctionnement et de prélèvement, l'humidité ambiante, etc... mais on peut espérer rendre plus aisée et plus systématique l'interprétation des résultats dans les années à venir [1].

Le jugement qualitatif est suffisamment sûr pour servir de base à une décision. Les critères quantitatifs ne sont pas confirmés par suffisamment d'expériences pour des frontières rigides soient indiquées; il a semblé préférable d'indiquer les valeurs relevées dans les essais déjà effectués [31].

#### III. 1 Présence d'air

La présence d'air seule 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 : points par où cet air pénètre anormalement, cavitation de pompes, déséquilibres locaux.

L'évaluation de l'état actuel du transformateur se fera en examinant la présence des autres gaz.

On peut citer en particulier :

- ◆ La méthode "DORNENBURG" (B.B.C) qui consiste à calculer les rapports à saturation  $CH_4/H_2$  et  $C_2H_2/C_2H_4$  puis à les reporter sur un graphique divisé en trois régions [30].
- ◆ La méthode DAVIES (CEGB) qui consiste à reporter sur un diagramme triangulaire les teneurs relatives des produits trouvés en C-  $H_2$  et  $O_2$  ou, mieux, en  $CO$ ,  $H_2$  et  $CO_2$  hydrocarbures.

### III. 2 S'il y a l'acétylène $C_2H_2$

La présence de ce corps à partir de quelques fractions de micromoles par litre d'huile, est toujours caractéristique d'un défaut électrique grave (dégageant une forte énergie).

Pour préciser l'origine de ce défaut, on peut dire que :

- ◆ Si l'on trouve en outre des hydrocarbures comportant des liaisons doubles ou triples (propène  $C_3H_6$ , éthylène  $C_2H_4$ , propadiène et propyne, des hydrocarbures légers (méthanes  $CH_4$ ) et de l'hydrogène  $H_2$  sans  $CO$  ni  $CO_2$ , c'est l'indication de décharge partielles de forte amplitude dans l'huile avec éventuellement des arcs grêles (ces phénomènes décomposent l'huile).
- ◆ Si l'on trouve en plus du  $CO$  et  $CO_2$ , c'est l'indication de décharges partielles de forte amplitude dans le papier, avec éventuellement des arcs grêles (carbonisation du papier). La présence relative de  $CO$  est d'autant plus forte que la température atteinte est élevée[31].
- ◆ Si l'on ne trouve que des hydrocarbures légers (méthane  $CH_4$ ) avec de l'hydrogène  $H_2$  sans  $CO$  ni  $CO_2$ , c'est l'indication d'arcs francs de puissance dans l'huile (décomposition rapide de l'huile à haute température).
- ◆ Si l'on trouve en plus  $CO$  et  $CO_2$ , c'est l'indication d'arcs francs de puissance dans le papier (carbonisation du papier).

### III. 3 S'il y a de l'éthylène $C_2H_4$ sans acétylène

La présence d'éthylène  $C_2H_4$  traduit l'existence d'un point chaud :

- ◆ Si l'éthylène  $C_2H_4$  n'est pas accompagné que l'hydrogène  $H_2$  et d'hydrocarbure saturés, méthane  $CH_4$  et éthane  $C_2H_6$ , sans CO ou  $CO_2$ , il s'agit d'un point chaud dans l'huile  $T > 200^\circ C$ .
- ◆ Si outre ces corps, on trouve du CO et du  $CO_2$  ( $CO_2$  prédominant), il s'agit d'un point chaud de température supérieure à  $130^\circ C$  dans un enroulement.

### III. 4 S'il y a du dioxyde de carbone $CO_2$

- ◆ Si  $CO_2$  est seul avec éventuellement 10% de CO, il s'agit du vieillissement thermique normal du papier [31].
- ◆ Si  $CO_2$  est accompagné d'hydrogène  $H_2$ , de méthane  $CH_4$  et d'éthane  $C_2H_6$ , il s'agit de petites décharges partielles dans le papier.

### III. 5 S'il y a seulement de l'hydrogène $H_2$

Elle peut être due à de très faibles décharges partielles dans l'huile ou être le prélude à un défaut électrique plus grave.

Il faut savoir aussi que ce gaz est peu soluble dans l'huile et diffuse très vite.

L'absence de ce corps n'est pas toujours significative.

**CHAPITRE 4:**

**PARTIE**

**ÉXPÉRIMENTALE**

## **IV Partie expérimentale**

### **IV - 1 Introduction :**

Les altérations que subissent les isolants sous contraintes électriques ou thermiques se traduisent par des bouleversements profonds de la structure moléculaire (dépolymérisation, création de radicaux libre, de corps insaturés, nouvelles polymérisation,...) entraînant la formation de produit gazeux, essentiellement hydrogène, oxydes de carbone et hydrocarbures légers.

Leurs analyse permet de rendre compte du vieillissement des matériaux isolants.[32]

### **IV - 2 Prélèvement de l'huile**

Le récipient utilisé pour le prélèvement de l'huile consiste en une seringue où le déplacement du piston permet de compenser immédiatement, sans pour cela entraîner la formation de bulle de gazeuse. Le montage de prélèvement sera alors comparable à celui représenté sur la figure (figure prélèvement d'huile à la seringue).

On prendra la précaution, d'éliminer les premiers litres d'huiles émis avant le recueil de l'échantillon définitif, et d'éviter de grandes turbulences lors de l'ouverture de la vanne qui provoquerait un dégazage partiel de l'huile. [30]

**Remarque :** l'huile que nous avons utilisé nous a été délivré par la SONELGAZ et nous ne savons pas si les précautions citées ci-dessus ont été

### **IV - 3 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 la prise d'essai directement dans les colonnes du chromatographe. Une extraction préalable des gaz est absolument nécessaire.

Pour cela, on utilise un système d'extraction par barbotage du gaz vecteur, pouvant monté directement à la place de la boucle de mesure sur la vanne à gaz d'un chromatographe.[32]

Tableau 4 Analyse des gaz dissous dans les huiles isolantes - limites de sensibilité

Prise d'essai (1 ml)	concentration ( $\mu\text{mole} / \text{l}$ )
Hydrogène	1,5
Oxygène	10
Azote	10
Monoxyde de carbone	10
Dioxyde de carbone	10
Méthane	0,05
Ethane	0,02
Ethylène	0,02
Acétylène	0,02
Propane	0,02
Propène	0,02
Propyne	0,02
Propadiène	0,02

- ◆ monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>);
- ◆ Hydrocarbures légères : Méthane (CH<sub>4</sub>), Ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), Ethylène (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), Acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), propène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), Propadiène (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>) et propyne (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)

### IV.3 Méthode d'analyse

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

#### A. Dosage de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO :

La méthode consiste à utiliser deux colonnes en série;

- ◆ L'une de 1m de longueur et 6mm de diamètre remplie de silicagel et maintenue à 150°C.
- ◆ L'autre de 3,30 m de longueur, de même diamètre, remplie de tamis moléculaire 13X et maintenue à la température ambiante.

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

Le détecteur est un catharomètre.

#### B. Dosage d'hydrogène H<sub>2</sub> :

L'hydrogène est séparé des autres gaz sur des colonnes de tamis moléculaire 5A de 5m de longueur, et 3mm de diamètre, montées en parallèle à une température 50°C, avec un détecteur catharomètre.

En utilisant l'argon comme gaz vecteur avec un débit de 40 ml par minute.

#### C. Dosage des hydrocarbures C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> :

En ce qui concerne les hydrocarbures de C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub> il suffit d'utiliser deux colonnes porapak S+T non imprégnées, de 2,5 m de longueur et 3 mm de diamètre, montées en parallèle, avec un détecteur à ionisation de flamme et un débit de 25 ml par minute

### IV.3.1 Dosage de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> :

#### Etalonnage :

Pour déterminer la réponse du détecteur, une quantité exactement connue d'un mélange quantité de composition exactement connue d'un mélange étalon de composition pondérable connue est injectée.

Après l'obtention du chromatogramme la surface du pic est mesurée, et on définit la réponse du détecteur ou coefficient de réponse comme le rapport aire du pic sur la masse du composé injecté.

$$\text{Coefficient de réponse absolu} = \frac{\text{aire du pic}}{\text{masse du composé}}$$

$$\frac{1}{K_i} = \frac{S_i}{m_i} \Rightarrow m_i = k_i S_i$$

S<sub>i</sub> : aire du pic

m<sub>i</sub> : masse du composé

On injecte un gaz étalon de composition en volume.

Composition du gaz étalon	% volumique
Oxygène O <sub>2</sub>	0,554
Dioxyde CO <sub>2</sub>	1,90
Monoxyde CO	2,00
Hydrogène H <sub>2</sub>	4,90
Méthane CH <sub>4</sub>	0,4720
Ethane C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,5085
Ethylène 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 suivantes :

- ◆ Température du four 150 °C;
- ◆ Température du détecteur 200°C;
- ◆ Température d'injecteur 50°C
- ◆ Température ambiante 20°C;
- ◆ *Debit* du gaz vecteur 40ml par minute;
- ◆ Vitesse de déroulement du papier  $v = 10\text{mm}$  par minute;
- ◆ Intensité du courant filament  $I = 100\text{mA}$ ;
- ◆ Volume de la boucle  $1\text{cm}^3$

On obtient le chromatogramme représenté sur la figure IE.

De la même formule  $m_i = k_i m_s$ , on détermine pour chaque composé du gaz étalon apparaissant sur le chromatogramme le coefficient  $K_i$  correspondant, et ce après avoir déterminé l'aire de chaque pic.

### Détermination des aires des pics

Appliquons pour cela la méthode de triangulation

$$A = \frac{1}{2} HB \times \text{atténuation}$$

avec

H: hauteur du triangle

B: base du triangle

A : aire du pic

On obtient les résultats suivants :

Composés	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Aire mm <sup>2</sup>	76,68	14080	312	224

### Détermination des coefficients $k_i$

Déterminons d'abord la composition pondérale du gaz étalon, sachant que le volume de la boucle est de  $1\text{cm}^3$  et utilisons l'équation des gaz parfait pour calculer le nombre de mole totale  $n_t$ .

$$P V_t = n_t R T$$

$$n_t = P V_t / R T \Rightarrow n_t = 4,162 \cdot 10^{-2} \text{ m moles}$$

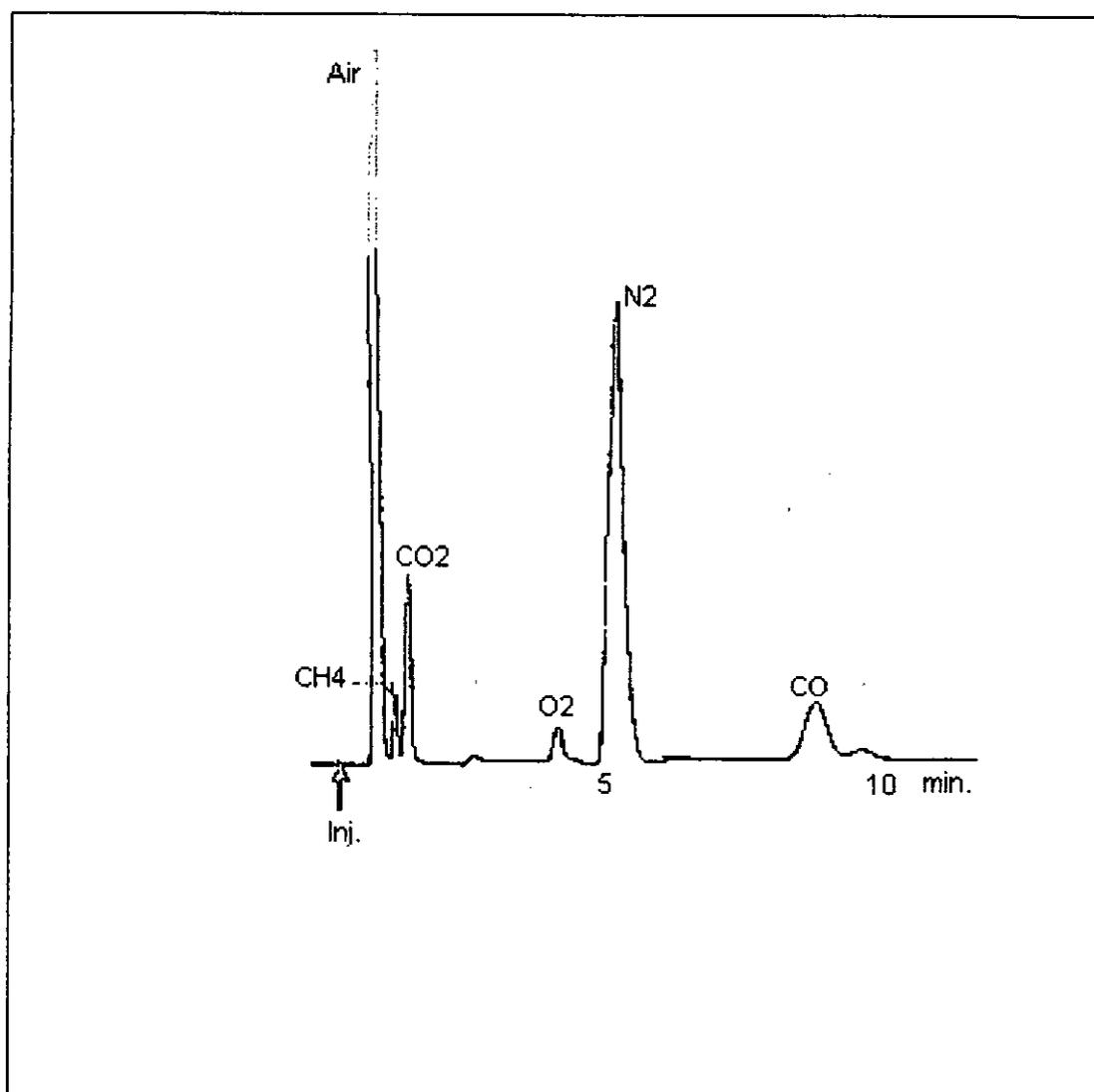
Avec

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ litre atm / } ^\circ \text{K}$$

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

$$P V_t = n_t R T ; \quad P V_i = n_i R T \Rightarrow n_i = \frac{V_i}{V_t} n_t$$



**Fig 15 : Séparation d'un mélange de gaz (étalon) de composition suivante :**

H<sub>2</sub> = 4,00 %

CO = 2,00 %

CO<sub>2</sub> = 1,91%

O<sub>2</sub> = 5540 ppm

CH<sub>4</sub> = 4720 ppm

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> = 5085 ppm

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 421 ppm

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 508 ppm

N<sub>2</sub> = Qs

On obtient les résultats suivants :

Composés	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
$n_i \times 10^4$ (m mol)	2,3057	372,801	8,324	7,9078
$m_i \times 10^4$ (ml gramme)	73,7824	10438,728	233,072	374,943

En appliquant ensuite la formule

$$m_i = k_i S_i$$

On obtient des *coefficients de proportionnalités, voir le tableau ci-dessous.*

A partir du chromatogramme (figure 15) on détermine le temps de rétention de chaque composé sachant que la vitesse de relèvement du papier 10 mm par minute.

D'où les résultats représentés dans le tableau ci-dessous :

Composés	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Tr (sec)	246	309	540	81
$k_i \times 10^6$ mg/m <sup>2</sup>	<i>9,621</i>	<i>7,413</i>	<i>7,470</i>	<i>15,533</i>

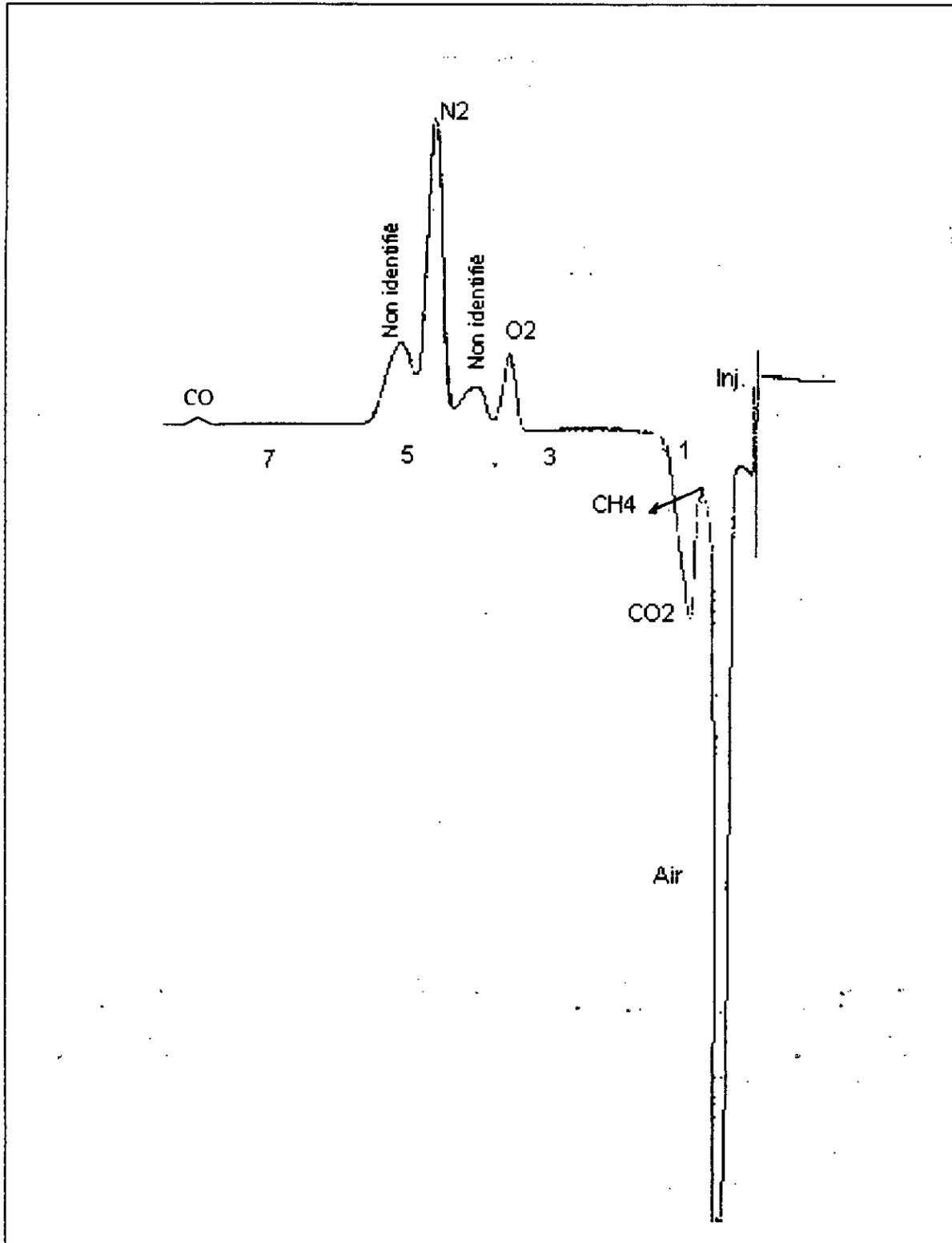
#### Injection de l'huile :

Pour l'analyse de l'huile, nous remplaçons la boucle par une petite cellule d'extraction

Après que la ligne de base soit stable, nous purgeons la cellule avec du gaz vecteur. A l'aide d'une seringue de 1 ml de volume, nous introduisons dans cette cellule 1 ml d'huile. Cette cellule est ensuite introduite dans (6) un bain d'huile de manière à ramener la température de l'huile à 60° C à fin de faciliter le dégazage.

On ouvre ensuite la vanne d'injection (on note à ce moment le départ sur l'enregistreur), et une fois que le pic de l'air est sorti, on ferme la vanne.

On obtient alors le chromatogramme suivant (figure 16) :



**Fig. 16 : Séparation des gaz dissous dans une huile diélectrique usagée sur une colonne Porapak T+S. Deux pics n'ont pas pu être identifiés faute d'étalons.**

D'après les temps de rétention déterminés lors de l'étalonnage, nous avons identifié les pics comme indiqué sur la figure 16.

D'après toujours la méthode de triangulation, l'aires des pics obtenues est donné par le tableau ci-dessous :

Composés	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
Aires mm <sup>2</sup>	184,33	38,51	3,21	141

En appliquant la relation  $m_i = k_i S_i$  avec  $k_i$  le coefficient du constituant (i) obtenu lors de l'étalonnage, on détermine les quantités de gaz présentés dans l'échantillon d'huile introduit dans la cellule.

Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous

Produit	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
$m_i \times 10^4$ (mlg)	136,6548	37,045	2,54	219,015
$n_i \times 10^4$ (ml mole)	4,8805	1,1576	0,090	4,9776

#### IV.3.2 Dosage de l'hydrogène

Pour déterminer la réponse du détecteur, une quantité exactement connue de même mélange étalon de composition pondérale connue est injectée sous les conditions opératoires suivantes :

- ◆ température du four 50°C
- ◆ température du détecteur 60°C
- ◆ température de l'injecteur 50°C
- ◆ pression du gaz vecteur 2 bars
- ◆ débit du gaz vecteur 40 ml par minute
- ◆ intensité du courant filament  $I = 60$  mA
- ◆ volume de la boucle 1 cm<sup>3</sup>
- ◆ gaz vecteur l'argon

On obtient le chromatogramme représenté sur la figure 17.

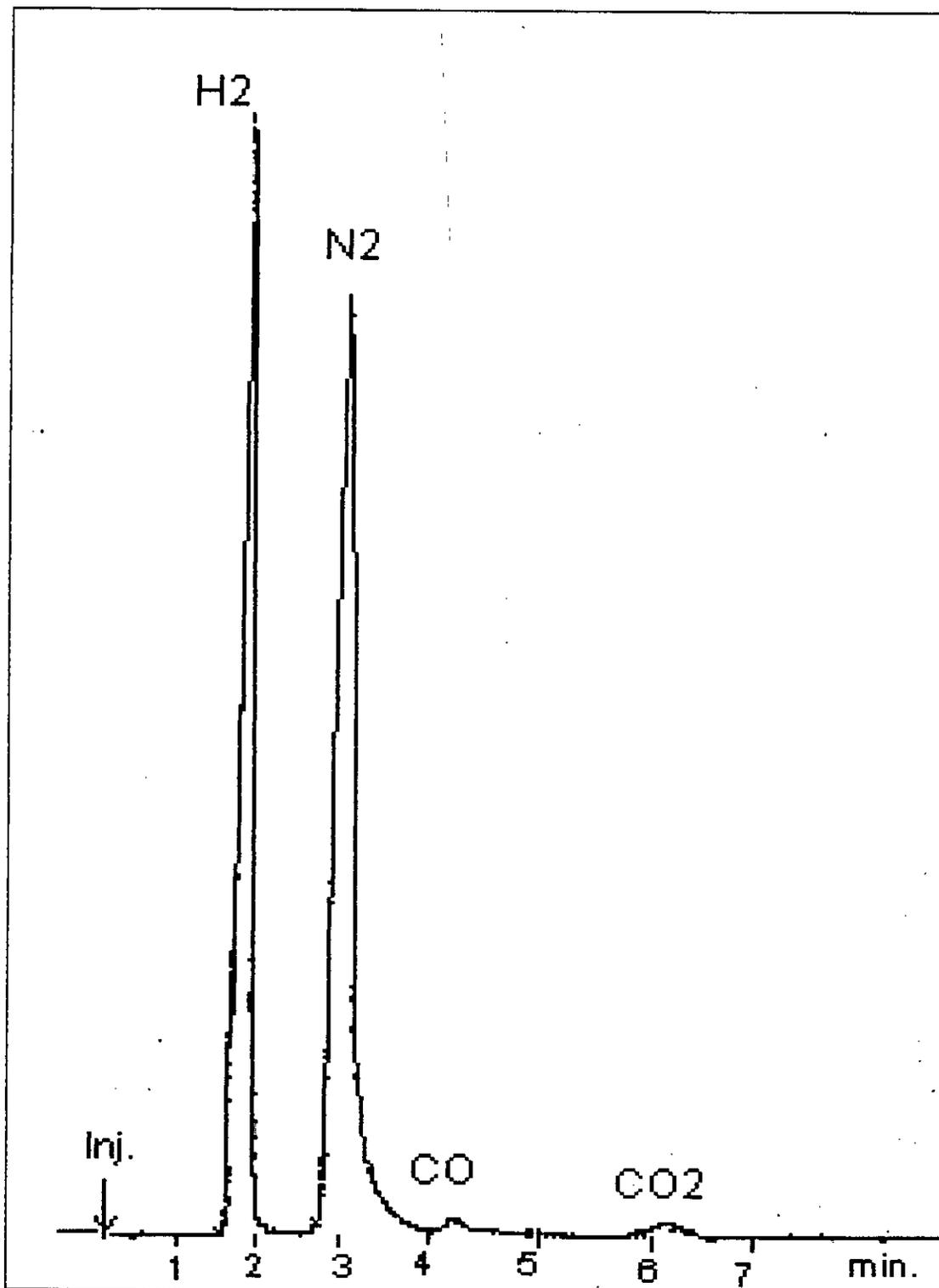


Fig. 17 : Séparation de l'hydrogène du mélange d'étalons gazeux.

On détermine pour chaque composés du gaz étalon apparaissant sur le chromatogramme le coefficient  $k_i$  correspondant, et ce après avoir déterminé l'aire de chaque pic.

	Aire mm <sup>2</sup>	$n_i \cdot 10^4$ (m mol)	$m_i \cdot 10^4$ (mlg)	$k_i \cdot 10^6$	tr (sec)
H <sub>2</sub>	1064	20,3938	40,7876	3,8334	116

### Injection de l'huile

On injecte l'huile suivant le même procédé que précédemment.

On obtient alors le chromatogramme représenté par la figure 18.

Remarquons que le pic d'hydrogène H<sub>2</sub> n'apparaît pas sur le chromatogramme. Ceci est dû à sa très faible solubilité dans l'huile, *et la possibilité que l'huiles ne contiennent pas de l'hydrogène.*

### IV.3.3 Dosage des hydrocarbures (C<sub>1</sub> et C<sub>3</sub>)

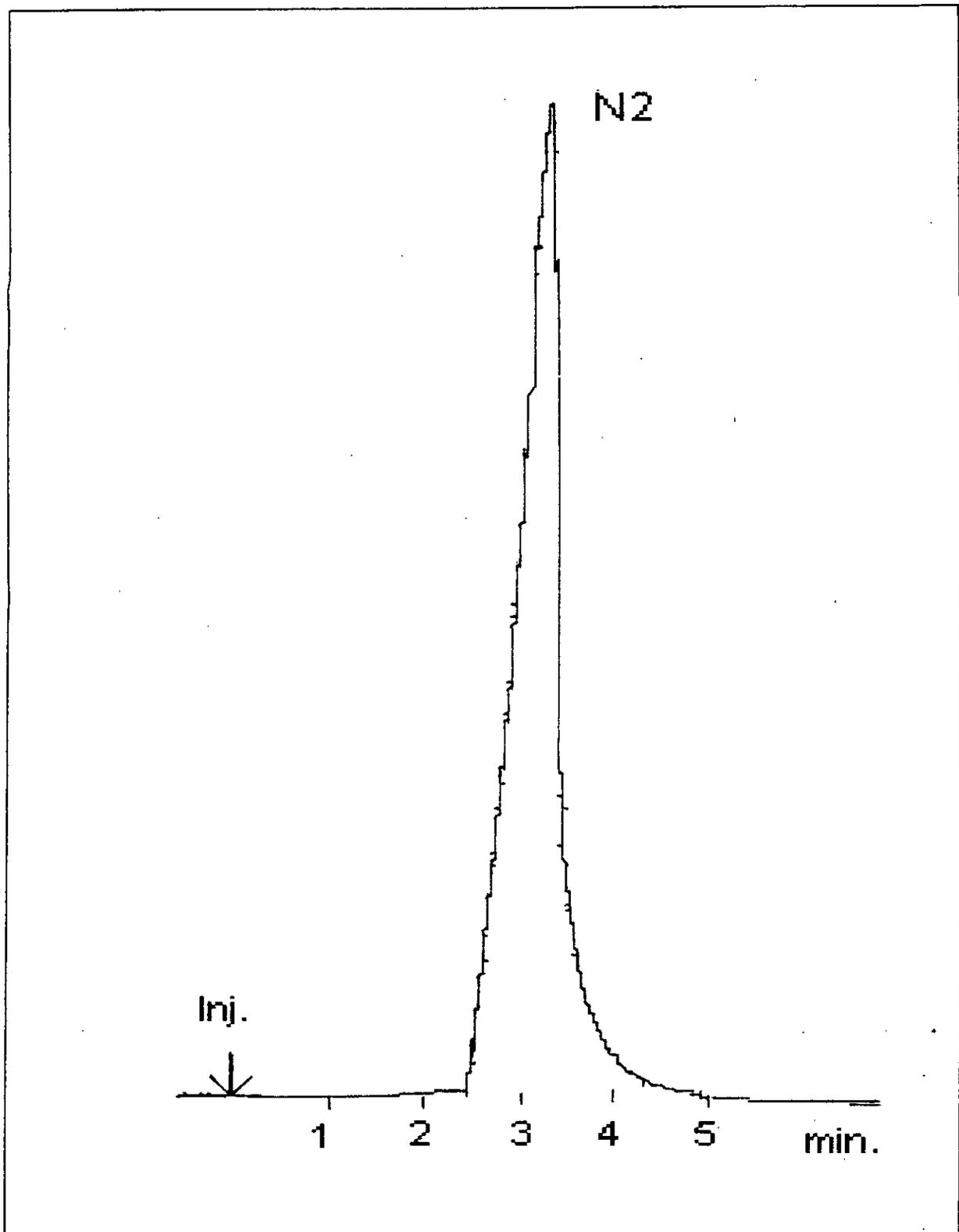
Pour l'analyse des hydrocarbures, nous utilisons deux colonnes porapak (S + T) non imprégnées, de 2,5 m de longueur et 3 mm de diamètres, montées en parallèles avec un détecteur à ionisation de flamme, parcouru par de l'hélium avec un débit de 25 ml par minute.

#### Etalonnage:

Le même gaz étalon à été injecté pour déterminer le coefficient de repense, suivant:

Les condition:

- ◆ Température du four 45°C jusqu'à l'apparition du pic de l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), puis on effectue une programmation de température à raison de 10°C par minute jusqu'à 200°C;
- ◆ Température du détecteur 200°C
- ◆ Température de l'injecteur 100°C
- ◆ Pression du gaz vecteur 1.8 bars
- ◆ Débit de l'hydrogène 23 ml par minute



**Fig. 18 : dosage de l'hydrogène dissous dans une huile diélectrique usagée.**

- ◆ Débit de l'air 350 ml par minute
- ◆ Débit de gaz vecteur 25 ml par minute
- ◆ Vitesse de déroulement du papier 10 mm par minute
- ◆ Intensité du courant filament 100 mA
- ◆ Volume de la boucle 0.3 cm<sup>3</sup>

On obtient le chromatogramme représenté sur la figure 19.

Du chromatogramme figure 19, on détermine le temps de rétention de chaque composé ainsi que les surfaces correspondantes.

Les résultats sont représentés dans le tableau ci dessous,

Composé	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
air mm <sup>2</sup>	514	56	52	672
t <sub>r</sub> (sec)	80	570	264	324

En utilisant la formule  $m_i = k_i s_i$

On détermine le coefficient  $k_i$  pour chaque composé apparaissant sur le chromatogramme, et ce après avoir déterminé la composition pondérale.

$$PV_T = n_T RT$$

$$n_T = \frac{PV_T}{RT} = 1.25 \cdot 10^{-2} \text{ mmole}$$

$$V = 0,3 \text{ e m}^3$$

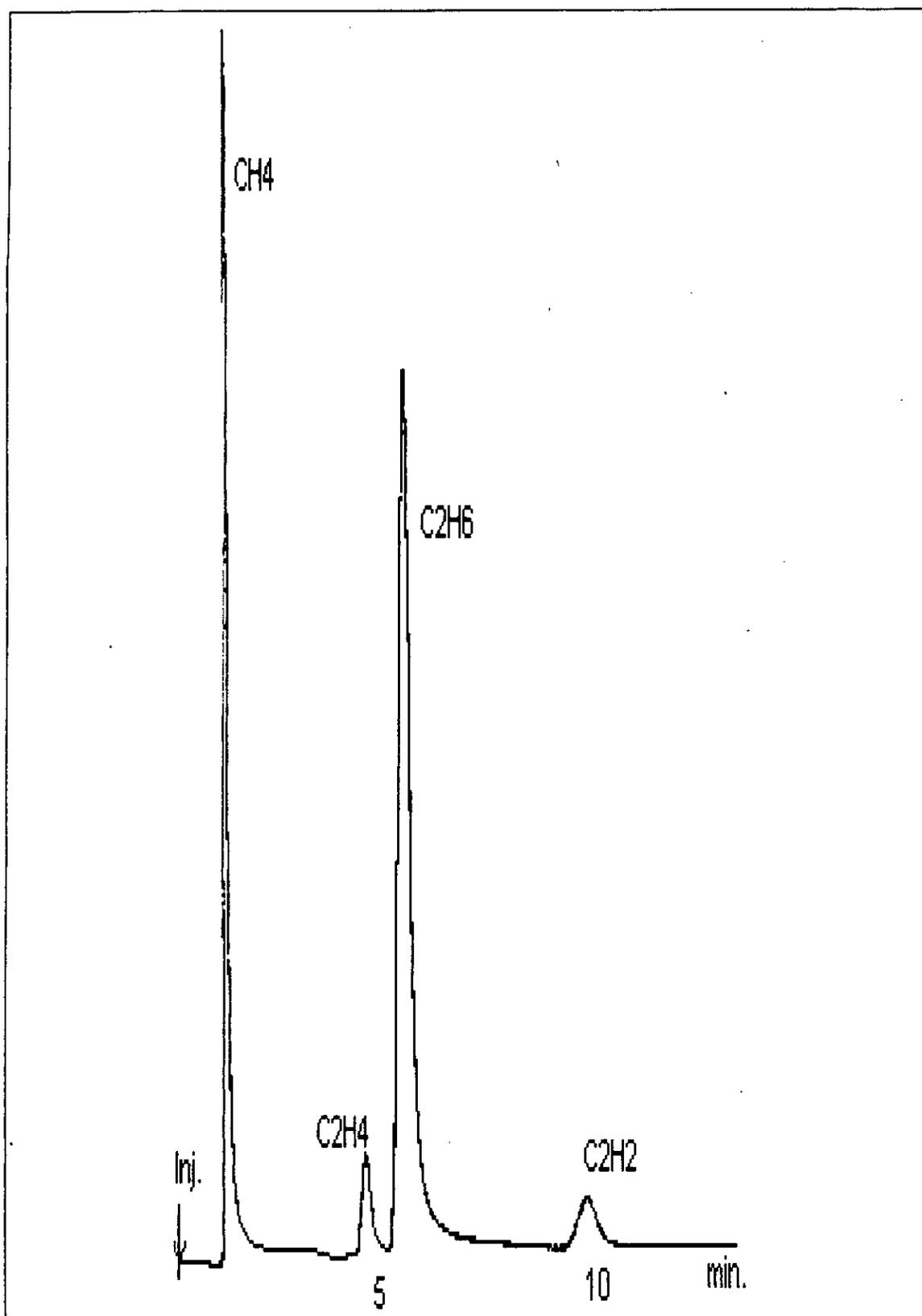
$$p = 1 \text{ atm}$$

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

$$R = 0,082 \text{ litre.atm/K}^\circ$$

$$n_i = \frac{V_i}{V_T} n_T$$

$n_i$  : nombre de mole de chaque composé



**Fig. 19 :** Séparation des Hydrocarbures (mélange d'étalons) sur une colonne Porapak T+S

$\frac{V_i}{V_T}$  : le pourcentage volumique.

D'ou les résultats sont représentés dans le tableau ci dessous:

composé	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
n <sub>i</sub> x 10 <sup>5</sup>	5,9	0,635	0,526	6,36
m <sub>i</sub> x 10 <sup>5</sup> mg	94,9	16,5	14,73	190,8
K <sub>i</sub> x 10 <sup>5</sup>	0,185	0,295	0,283	0,84

### Injection de l'huile :

On injecte l'huile suivant le même procédé pour obtenir le chromatogramme représenté sur la figure 20.

D'après les temps de rétention déterminés lors de l'étalonnage, nous avons identifié les pics comme indiqué sur la figure 20.

Du chromatogramme de la figure 20, on détermine l'aire de chaque pic.

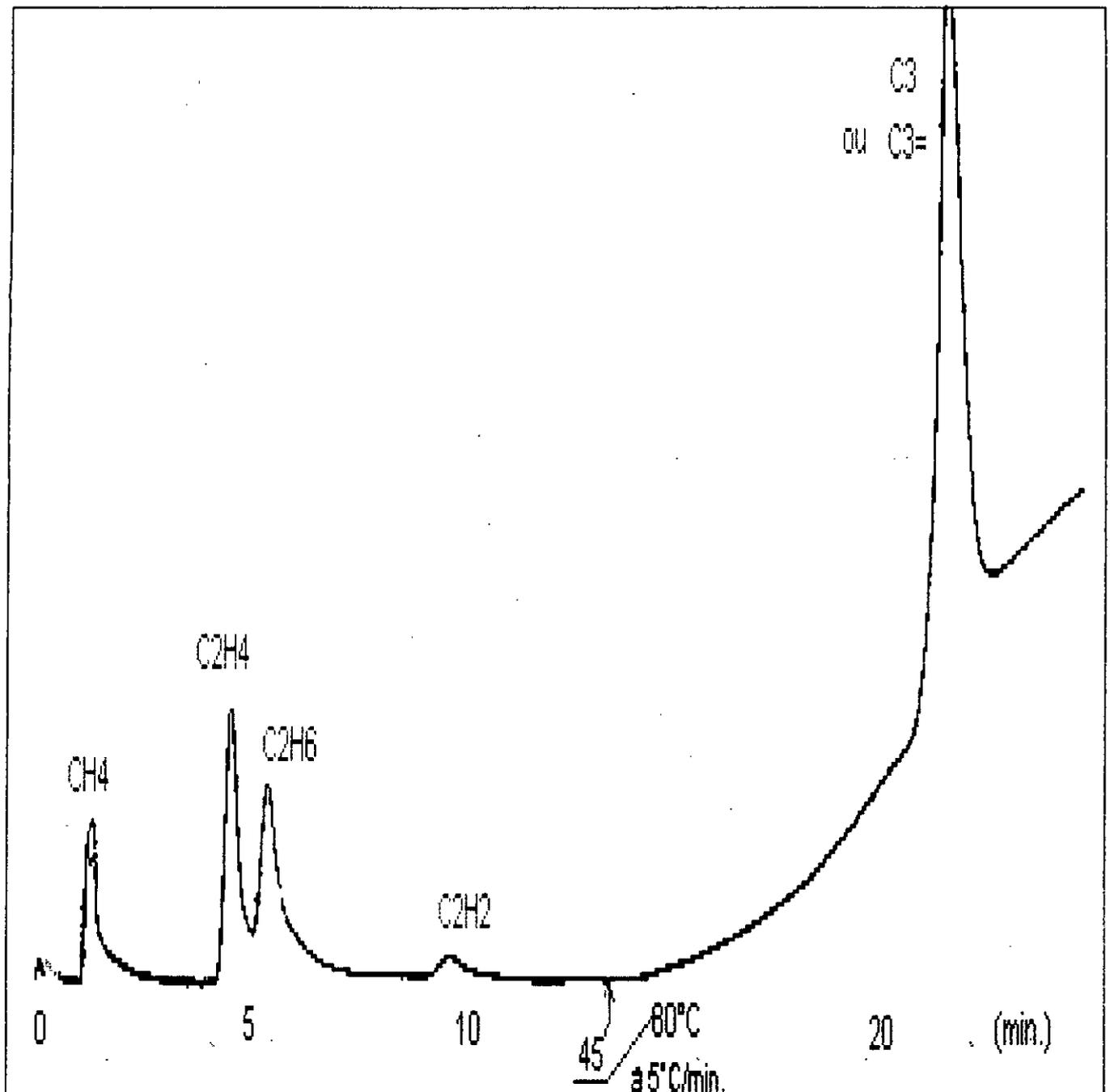
On obtient alors le tableau suivant.

composé	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
aire mm <sup>2</sup>	75,0	24	102	121,5

A partir des coefficients de réponse (k<sub>i</sub>) déterminés auparavant, on détermine les quantités de gaz présente dans l'huile, sachant que le volume injecté dans la cellule et de 0,5 cm<sup>3</sup>.

On obtient alors le tableau suivant

Composés	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
m <sub>i</sub> x 10 <sup>5</sup> (mlg)	13,88	7,08	28,87	34,63
n <sub>i</sub> x 10 <sup>5</sup> (m mol)	0,868	0,272	1,031	1,154



**Fig. 20 : Analyse des hydrocarbures dissous dans une huile usagée. Le dernier pic n'a pas été identifié et peut être soit du propane soit du propène**

#### IV.4 Interprétation :

Le diagnostic de base est fondé sur la nature et les quantités relatives de gaz produit pour la décomposition de l'huile au cours des différents défauts. Les gaz les plus significatifs, produits par la décomposition de l'huile, sont l'hydrogène ( $H_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ), l'éthane ( $C_2H_6$ ), l'éthylène ( $C_2H_4$ ) et l'acétylène ( $C_2H_2$ ).

La présence d'autres gaz, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone, est due à la dégradation des matériaux celluloseux.

Les décharges partielles correspondent à un défaut de faible niveau énergétique : dans ce cas, l'hydrogène est le principal gaz produit. Dans d'autres cas, l'huile est décomposée principalement par la chaleur et les types d'hydrogènes produits varient alors suivant la température.

Donc, une faible décomposition se produit aux températures normales de fonctionnement, produisant principalement de l'hydrogène et du méthane.

Des températures et des énergies plus élevées sont dues à des points chauds ou à l'échauffement de conducteurs ; dans ces cas, des températures légèrement supérieures aux conditions normales de fonctionnement peuvent être atteintes et décomposer l'huile.

Les points chauds dont la température est plus élevée produisent principalement du méthane.

Plusieurs méthodes d'interprétation des résultats d'analyse des gaz dissous ont été préconisées.

La méthode utilisée fait d'abord appel à des considérations qualitatives pour déterminer des groupes caractérisés par la présence ou l'absence de certains gaz ; et ce n'est qu'ensuite qu'il est fait appel à des rapports de concentration pour préciser le diagnostic.

En cela, elle se distingue des autres méthodes couramment utilisées (par exemple la méthode ROGERS bien connue aujourd'hui).

Cette méthode a été résumée en table d'identification des défauts dans les isolations papier / l'huile (tableau annexe) qui s'utilise de la façon suivante :

La recherche du groupe auquel appartiennent les résultats de l'analyse des gaz dissous. Cette recherche se fait uniquement sur des considérations qualitatives indépendamment de la notion de concentration.

Dans le cas de l'échantillon de l'huile que nous avons analysé, les gaz formés sont représentés dans le tableau suivant :

Prise d'essai 1 ml	
Gaz formé	Concentration en $\mu\text{mole/l}$
Oxygène	115,76
Azote	488,05
Dioxyde de carbone	497,77
monoxyde de carbone	0,09
Méthane	8,68
Ethane	11,54
Ethylène	10,31
Acétylène	2,72

La présence de l'acétylène (quelle qu'en soit sa concentration) indique que nos résultats font partie du groupe de l'acétylène.

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.

Là, interviennent des paramètres quantitatifs (rapport de concentration)

Ces rapports sont représentés dans le tableau ci-dessous.

$\text{C}_2\text{H}_4   \text{C}_2\text{H}_2$	3,79
$\text{C}_2\text{H}_4   \text{C}_2\text{H}_6$	0,89
$\text{CH}_4   \text{C}_2\text{H}_4$	0,84
$\text{CO}   \text{CO}_2$	0,0001

a. Nos résultats appartiennent au groupe de l'acétylène.

- Le rapport  $C_2H_4/C_2H_2$  est franchement plus grand que 1. Deux défauts sont superposés, défaut électrique et défaut thermique.

3. Evaluation de la sévérité de la contrainte : recherche d'un défaut type - Il s'agit, à l'intérieur de chaque groupe de défauts, quand on en connaît déjà la nature électrique ou thermique, d'essayer d'évaluer le niveau de la contrainte.

A ce stade le schéma doit être considéré comme une trame non rigide permettant de distinguer entre des arcs de puissances, des arcs grêles, des décharges partielles plus ou moins fortes, des points chauds à différentes températures, etc...

La présence de l'acétylène, à partir de quelques fractions de micromoles par litre d'huile, est toujours caractéristique d'un défaut électrique grave.

Si l'on trouve en outre des hydrocarbures comportant des liaisons doubles ou triples ainsi que du CO et CO<sub>2</sub>, c'est l'indication de décharges partielles de forte amplitude dans le papier, avec éventuellement des arcs grêles (carbonisation du papier). La présence relative de CO est d'autant plus forte que la température atteinte est élevée.

#### **Essai de localisation :**

Le monoxyde et le dioxyde de carbone sont significatifs de la dégradation d'une isolation solide contenant du carbone et de l'hydrogène dans ses molécules constitutives.

Malheureusement le vieillissement normal du papier produit également du CO<sub>2</sub> et environ 10% de CO par rapport au CO<sub>2</sub>, aussi ne peut-on affirmer qu'une isolation solide est touchée que dans la mesure où le rapport CO/CO<sub>2</sub> dépasse largement 0,1 ou si la concentration en CO<sub>2</sub> est tellement élevée qu'il ne puisse y avoir de doute.

**CONCLUSION**

**GÉNÉRALE**

### **Conclusion :**

Le vieillissement normal de l'huile de transformateur de même que les défauts apparaissant dans un transformateur, provoquent la décomposition des matières isolantes; ces phénomènes conduisent à la formation de nouveaux composés. Le vieillissement normal de l'huile conduit à la formation de petites quantités d'hydrogène, de méthane, d'éthane et d'éthylène.

On peut partager en deux catégories les défauts qui peuvent se produire : défauts d'origine électrique et défauts d'origine thermique. Les défauts électriques comprennent les amorçages, les étincelles et les décharges partielles; et les défauts thermiques comprennent le suréchauffement des pièces de contact et des enroulements qui résulte d'un courant électrique trop puissant. Selon le type de défaut, il se forme des quantités différentes de produits de décomposition de l'huile du transformateur, hydrogène, méthane, éthane, éthylène, acétylène, propane et propylène. La formation d'oxydes de carbone est caractéristique de la décomposition des matériaux isolants solides.

Ces produits gazeux se retrouvent alors dissous dans cette huile.

La chromatographie en phase gazeuse fournit un moyen pratique d'analyser les gaz dissous et d'en déterminer les concentrations avec une bonne précision, même si ces concentrations ont de très petites valeurs. De nombreuses méthodes ont été mises au point dans le but d'interpréter les résultats obtenus par l'analyse des gaz et de déterminer le type de défaut. Toutes ces méthodes sont basés sur les quantités ou les proportions de gaz.

Si l'on désire utiliser les informations apportées par l'analyse des gaz dissous à la surveillance d'un parc de transformateurs, il est utile de savoir pour chaque gaz caractéristique d'une dégradation, quelle est la valeur de 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 les dispositions en accord avec le

diagnostic.

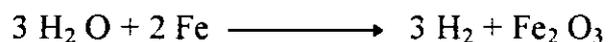
Une telle valeur ne peut être obtenue que par l'étude statistique d'un échantillon suffisamment large et bien représentatif du parc en question.

L'interprétation des résultats d'analyse de ces gaz devrait être basée sur la vitesse d'apparition des gaz plutôt que sur la quantité de ces gaz. Lorsque l'on calcule les vitesses de formation des gaz pour des transformateurs à respiration libre, il faut tenir compte des pertes de gaz dues à la diffusion et à la convection.

En effet la convection et la diffusion provoquent une répartition des gaz un peu partout dans le transformateur indépendamment de leur point d'apparition.

Il faut aussi tenir compte de la formation de gaz qui ne sont pas liées à un défaut et l'échappement des gaz hors du transformateur.

Dans un transformateur qui n'est pas protégé d'une façon convenable contre la corrosion, des parties ferreuses peuvent, sous l'action de l'eau produire de l'hydrogène selon la formule suivante :



Cette formule montre qu'en théorie 1g de fer produit 0,6 dm<sup>3</sup> d'hydrogène lorsqu'il est soumis à la corrosion; il s'ensuit que la corrosion est susceptible d'augmenter de façon appréciable la quantité de gaz contenue dans l'huile.

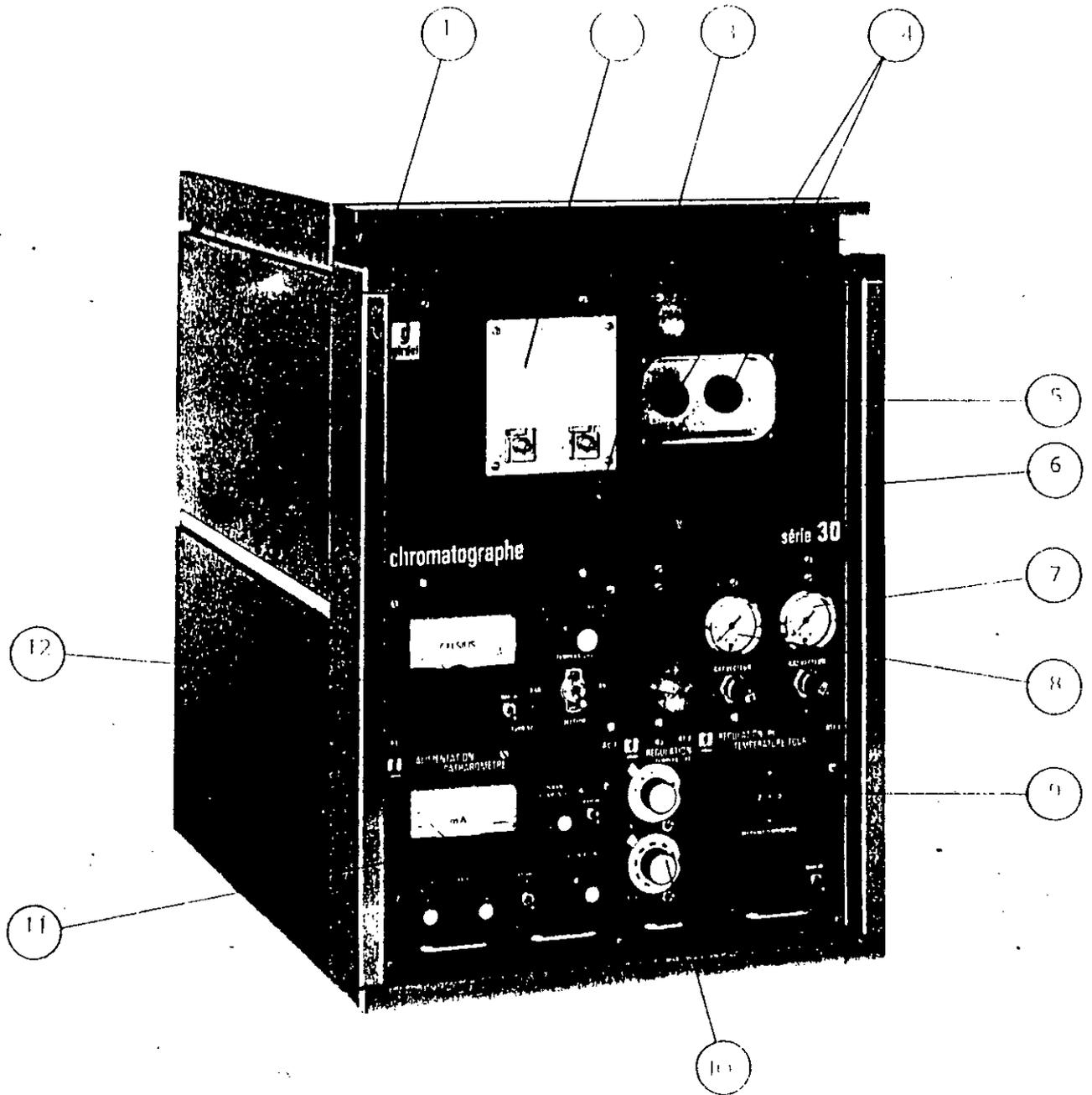
L'intérêt des informations que peut apporter l'analyse des gaz dissous dans l'huile des transformateurs est aujourd'hui parfaitement reconnu.

L'aide qu'elles peuvent apporter à la surveillance et à la maintenance d'un parc de transformateurs est indéniable et de plus en plus recherchée.

Il reste encore à faire dans le domaine de l'interprétation des mesures, pour parvenir à des diagnostics très sûrs sur la nature des phénomènes responsables d'une dégradation, dans les cas complexes (défauts simultanés par exemple) ou si l'on veut appréhender les défauts avant qu'ils ne soient bien établis et bien typés.

Il y a encore beaucoup à faire dans l'étude des relations entre la gravité d'un défaut et l'évolution des gaz dissous, avant d'être en mesure de déterminer sur des bases sûres le moment où un incident définitif se produira et il est certain que l'apport d'information complémentaires et de nature différente doit être encouragé et recherché.

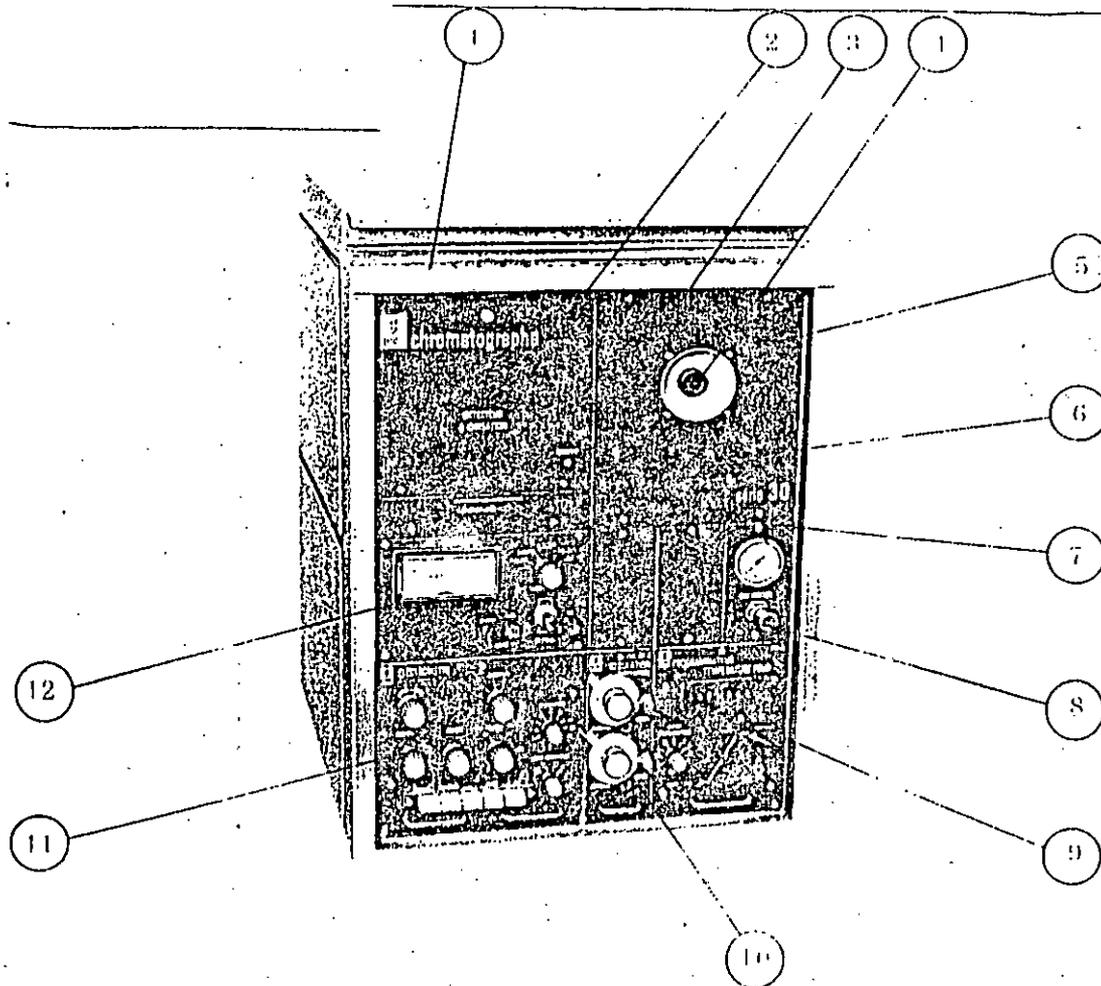
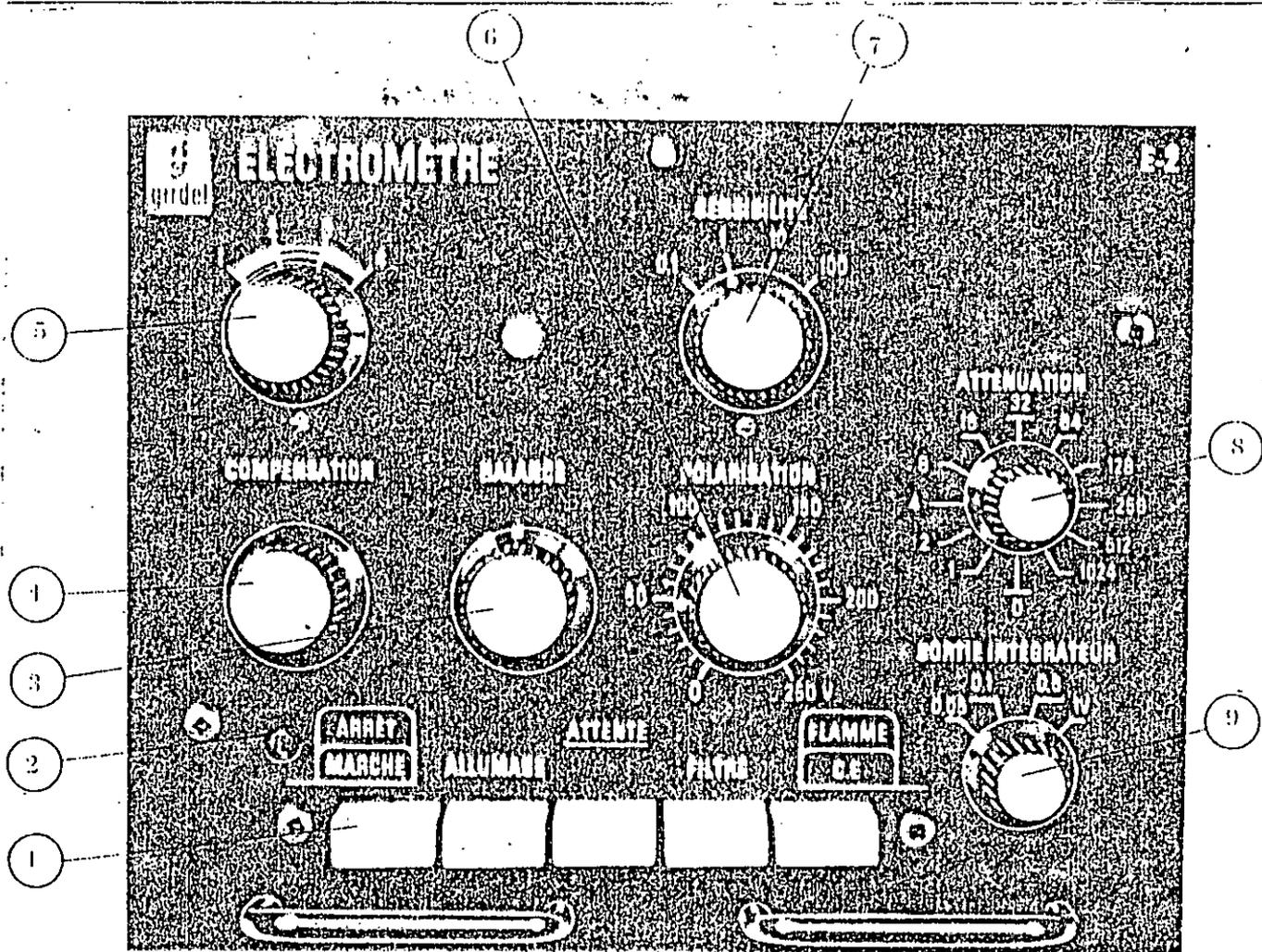
*Ce travail que nous avons effectué mérite d'être poursuivi, et la SONEGAS pourra, maintenant que les chromatographes sont fonctionnels céder à des Compagnie de Contrôle.*



## **I. Description du chromatographe à cathétomètre**

Cet appareil comprend : fig (1 et 2) [33]

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



### Description du chromatographe à isolation de flamme [33]

Cet appareil comprend : (fig 3 et 4)

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 gazeux.
6. Un emplacement réservé aux vannes d'introduction d'échantillons gazeux.
7. Une "façade gaz vecteur" assurant commande et contrôle pneumatique 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.
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.

Pour mettre en service un tiroir E-2, procéder de la façon suivante :

- En fonder le poussoir de gauche en position "MARCHE" : le voyant (2) s'allume.
- Enfoncer le poussoir "ATTENTE"
- Régler le zéro de l'enregistreur
- Relâcher le zéro de l'enregistreur
- Relâcher la touche "ATTENTE"
- Annuler le courant de composition en tournant le bouton (4) "COMPENSATION" jusqu'en butée, dans le sens inverse des aiguilles d'une montre
- Placer le contacteur (5) sur "1"
- Placer le contacteur "SENSIBILITE" (7) sur "1"
- Placer le contacteur "ATTENUATION" (8) sur "2"

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

Données principales												Données complémentaires						Nature de la contrainte		Localisation		Exemples types		
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>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	Groupe	$\frac{C_2H_2}{C_2H_4}$	$\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$	$\frac{C_3H_6}{C_3H_8}$	$\frac{CH_4}{C_2H_4}$	$\frac{CH_4}{H_2}$	$\frac{CO^*}{CO_2}$	E	T	H	PI	Défauts types	Exemple de cas possibles, correspondant à l'analyse - non limitatif - non impératif.	
+	+	+		+		+				+	+	> 1						+		+	+	Arcs Arcs	Amorçages brutaux. Durée très courte Coup de foudre Court circuit HT BT	
+	+	+	+	+	+	+	+	+				> 1						+		+		Arcs-Arcs grêles Fortes DP.	Amorçages localisés répétés. Cuves. Bornes. CM. Régleur en charge.	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	> 1						+			+	Arcs. Arcs grêles Fortes DP.	Rupture canal d'huile - pièce potentiel flottant.	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		> 1	< 1	< 1		< 1	> 0.1	+			+	Faibles DP super- posées à quelques fortes DP.	Mauvaise imprégnation, bulles d'air Humidité. DP's superposés aux arcs du régleur.	
+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+		< 1						+	+	+	+	Défaut électrique avec fort effet thermique	Mauvaise connexion. Régleur + Pt chaud Tôles CM en court-circuit. Mauvaise connexion. Spire en C.C.	
+	+	+	+	+	+								> 1	> 1	> 1					+	+		Point chaud < 500°C Point chaud > 500°C	Mauvaise connexion. Défaut de C.M.
+	+	+	+	+	+					+	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	> 1	> 1	> 1						+		+	130 < Point chaud < 500°C	Vieillesse thermique. Surchauffe conducteur
+	+	+	+	+	+					+		< 1	< 1		< 1	> 0.1				+	+	Faibles DP Faibles DP	Volume gazeux limité par huile. Volume gazeux limité par PI.	
+	+									+	CO <sub>2</sub>					< 0.1		+		+		Vieillesse thermique	Vie normale.	
+	+	+	+							+						> 0.1		+		+		Faibles DP	Mauvaise imprégnation. Bulles. H <sub>2</sub> O	
+	+										H <sub>2</sub>							+		+		Faibles DP	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.

# BIBLIOGRAPHIE

## Bibliographie

- [1] - J.RABAUD , M. THIBAUT , J. VERDON , F.VIALE  
"Analyse des gaz dissous dans l'huile et maintenance des transformateurs" , CIGRE  
1976.
- [2] - R.ANDERSON , U.R.RODERICK , V.JAAKKOLA , N.OSTMAN , CIGRE  
1976.
- [3] - R.FOURNIE , "Les isolants en électrotechnique , concepts et théorie", édition  
EYROLLES,1986.
- [4] - J.ADAMCZWSKI , "Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les  
diélectriques", édition MASSON-CIE,1968.
- [5] -P.J.VUARCHEX , "Huiles et liquides isolants", Technique de l'ingénieur,  
D230,D231,D32,1986.
- [6] -W.H.VANDESCHUEREN,"Liquides diélectriques", Technique de l'ingénieur  
D227,1974.
- [7] -F.VIALE , "Les huiles isolantes", Technique de l'ingénieur D230,1968.
- [8] -P.WUITIER , "Le pétrole, raffinage et génie-chimique", tome1 et 2, édition  
,1968.
- [9] - "Evaluation de l'état des isolations par analyse de l'huile", RGE , Vol 8,1990.
- [10]- "Un diélectrique entièrement nouveau , BNC", RGE, Vol3, 1997.
- [11]-J.CASANOVA ,R.GROB , "Influence du degré de pureté d'une huile silicone du  
type polydiméthyl siloxome sur certains de ces caractéristiques électriques et  
physico- chimique", Journée d'étude ,TOULOUSE , 1981.
- [12]-
- [13]-V.PROSKOURTAKOV-ETA-BRAKINE , "La chimie du pétrole et du gaz",  
édition MOSCOU,1981.
- [14]-S.E.CHITOUR , "Raffinage du pétrole", Tome 1 et 2, OPU, ALGER, 1983.
- [15]-A.SCHILLING , "Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs", Tome 1 et  
2, Ed Technip, PARIS, 1962.

- [16]-J.SEYDYWAR ,“Les huiles de graissage pour turbine à gaz d’aviation”, Séminaire lubrifiants , ERDP, SKIKDA, NOV 1983.
- [17]-T.GUENDOZI ,“Contribution à l’étude de la régénération des huiles usagées moteurs”, Thèse de magister , ENP, DEC 1991.
- [18]- P. J YUARCHEX : *Technique de L’ingénieur* D 227.9 1984.
- [19]-AFNOR ,“Méthodes des essais pétroliers”, édition 1979.
- [20]-AFNOR ,“Produits pétroliers , huiles et graisses industrielles”, Tome 2 , BNPE ,6 édition ,1985.
- [21]-A.LABBACI ,“Contribution à l’étude et la régénération des huiles minérales isolantes”, Thèse de magister ,ENP , DEC 1991.
- [22]-M.LEBID ,“Propriétés physiques et diélectriques des huiles minérales isolantes”, SONELGAZ , 1990.
- [23]-R.TOBAZEON ,“Contribution électrique dans les liquides”, *Technique de l’ingénieur* ,D 225 ,1984.
- [24]-J.TRANCHANT ,“Manuel pratique de la chromatographie en phase gazeuse , édition Masson Cie, 1982.
- [25]-M.CAUDE et A.JARDY, *Technique de l’ingénieur* ,volume 2, P1445.
- [26]-J.TRANCHANT ,“Chromatographie en phase gazeuse”, *Technique de l’ingénieur*, P1485,1996.
- [27]-G.MAHUZIER et M.HAMON ,“Abrégé de chimie analytique”, Tome 2, ed Masson , 1978.
- [28]-G.CHARLOT ,“L’analyse qualitative et les réactions en solutions”, 5<sup>ème</sup> ed , PARIS, Masson , 1963.
- [29]-G.CHARLOT ,“Chimie analytique quantitative”, 6<sup>ème</sup> ed, Masson , PARIS 1974.
- [30]-J.GALAND et M.THIBAUT ,“Application de la chromatographie en phase gazeuse au diagnostic des dégradations dans l’isolation des matériels électriques”, RGE , Tome 81, NOV 1972.
- [31]-“Contrôle des huiles isolantes”, EDF, OCT 1973.
- [32]-M.THIBAUT et J.GALAND ,“Méthodes physico-chimiques modernes d’analyse des dégradations d’isolations en service”, RGE, MARS 1970.
- [33]-G.DORAND ,“Manuel d’utilisation ,série 30, version à ionisation et catharomètre”

## ملخص :

الهدف من هذا الموضوع هو دراسة التغير الكمي و الكيفي عن طريق الكروماتوغرافية الغازية لمحول كهربائي. تحليل هاته الغازات المنحلة هي طريقة فعالة و جيدة تسمح باجتباب وقوع الخلل عند عمل المحولات الكهربائية.

## Abstract :

The purpose 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 installations.

## Résumé :

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