

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT: GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

CONTRIBUTION A L'ETUDE ET

LA REGÉNERATION DES HUILES

MINÉRALES ISOLANTES

Proposé par :
Pr. S.E. CHITOUR

Etudié par :
H. BENCHENA

Dirigé par
Pr. S.E. CHITOUR.

PROMOTION: JUIN 93

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie chimique.

Promoteur : Pr. S. E. CHITOUR.

Élève Ingénieur : H. BENCHENNA.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

الموضوع : لإسحام في دراسة وإعادة تكرير الزيوت المعدنية العازلة

الملخص : الغرض من هذا العمل هو إسحام في إعادة تكرير لزيت معدنية عازله للكهرباء ، لهذا الغرض عرضنا الزيت على الحمض وهذا للتخلص من كل الشوائب ثم مررنا الزيت على مختلف المواد الماصة سطحياً وهذا لمقارنة مدى فعاليتها في نزع التلون للزيت العازلة . وبعد كل إعادة تكرير قمنا بقياس الخواص الفيزيائية و الكيميائية للزيت للحكم على فعالية المواد الماصة سطحياً .

Sujet : Contribution à l'étude et à la régénération des huiles isolantes usées .

Resumé : Le but de ce travail est la contribution à la régénération d'une huile minérale isolante . Pour cela on a fait subir à l'huile un traitement acide qui élimine les différentes impuretés , puis un traitement aux adsorbants naturels en vue de comparer leur efficacité de décoloration des huiles isolantes et après chaque régénération , on compare ses propriétés physico-chimiques avec ceux de l'huile neuve pour juger l'efficacité des adsorbants .

Subject : Contribution to the study of used insulate mineral oil with a view of their régénération .

Abstract : The aim of this work is the contribution to the régénération of insulate mineral oil , for this purpose , the used oil is put through different treatments , acid eliminate the impuretés , then passing upon the different adsorbants for comparison of their effecients .

DEDICACE

Je dédie *Ce* modeste travail à :

- ma mère
- mon père
- l'âme de mon frère HACENE et à celle de ma soeur CHERIFA
- tous mes frères et soeurs,
- tous mes amis, notamment, abdelkader, Missoum, Boualem et Ahmed
- tous ceux qui veulent le bien pour l'humanité.

REMERCIEMENT

Mes plus vifs remerciements à Mon promoteur S.E. CHITOUR, Professeur à l'école nationale polytechnique de m'avoir guidé le long de ce travail ainsi que pour les conseils qu'il ma prodigués.

Que monsieur A. BENDJAMAA, Chargé de cours à l'ENP, qui a accepté de Présider le jury, reçoive mes remerciements les plus anticipés.

je tiens à remercier Mme F. MOHALLEBI, Chargée de cours à l'ENP, Mme MEZIANI, Chargé de cours à l'ENP, Mme ABBAS TURKI Chargé de cours à l'ENP, d'avoir accepté de faire partie du jury.

—o— MEMBRES DE JURY —o—

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

President : Mr A. BENDJAMAA : Chargé de cours à l'ENP

Examineurs : Mr S.E CHITOUR : professeur à l'ENP.

Mme F. MOHALLEBI : chargée de cours à l'ENP.

Mme MEZIANI : chargée de cours à l'ENP.

Mme ABBAS TURKI : chargée de cours à l'ENP

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
------------------------	---

Chapitre.1

HUILES ET LIQUIDES ISOLANTS

1.1 Définition	2
1.2 Différentes catégories d'huiles et liquides isolants	3
1.3 Les huiles minérales isolantes	6
1.4 Caractéristiques d'une l'huile minérale isolante	10
1.5 Rôle d'une l'huile dans un transformateur	25
1.6 Détérioration des huiles en service	26

Chapitre.2

REGENERATION DES HUILES MINERALES ISOLANTES

2.1 Processus général de la régénération	30
2.2 Les procédés de régénération	30

Chapitre. 3

LES ADSORBANTS UTILISES

3.1 Notions fondamentales sur les adsorbants naturels.	37
3.2 Classification des adsorbants naturels	37
3.3 Les argiles montmorillonitiques-bentonite.	41
3.4 Caractéristiques de la bentonite.	41
3.5 Présentation du tuff	42
3.6 Présentation du Kieseighür	44
3.7 L'activation thermique	46
3.8 L'activation chimique	46

Chapitre. 4

PARTIE EXPERIMENTALE

4.1 Définition des différentes caractéristiques physico-chimiques	48
--	----

4.2 Analyse physico-chimique de l'huile neuve et de l'huile usée.	52
4.3 Régénération de l'huile usée par le procédé acide-terre	69
4.4 Dernière phase du procédé de régénération (traitement à la terre)	76
Conclusion	87.

INTRODUCTION

Les huiles isolantes sont utilisées pour le refroidissement et l'isolation de l'appareillage électrique en service. Le vieillissement et la dégradation d'une huile isolante sont dus à l'oxydation et aux contraintes électriques. L'oxydation conduit à la formation d'une multitude de composés oxygénés polaires tels que alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters, etc...

Les contraintes électriques produisent des gaz, du carbone, des particules métalliques et cellulosiques. Ces produits de vieillissement affectent les pertes et la rupture diélectrique de l'huile, diminuent la tension interfaciale, augmentent l'indice d'acidité (corrosion) et limitent la capacité de l'huile à dissiper la chaleur provenant des enroulements. L'huile doit être retirée de l'appareil lorsque la population de composés issus de contraintes thermiques (oxydation) ou électriques est importante et met en danger le fonctionnement de l'appareil. La détérioration de l'huile peut être détectée par la déviation des caractéristiques physico-chimiques et surtout électriques du domaine fixé par les constructeurs de l'appareillage électriques (l'huile neuve).

Notre projet de fin d'étude est une contribution à la régénération de ces huiles isolantes, c'est-à-dire à utiliser le procédé acide-terre pour rendre à l'huile usée ses propriétés initiales et comparer l'efficacité des adsorbants naturels pour la décoloration de celle-ci. Cette régénération a un double intérêt, économique et écologique pour lutter contre la pollution de l'environnement.

Chapitre I

HUILES ET LIQUIDES ISOLANTS

I.1 DEFINITION

Les huiles isolantes, dites en général diélectriques, sont des substances ayant une faible conductivité électrique, autrement dit, elles possèdent très peu de porteurs de charges libres (électrons libres, ions positifs ou négatifs) pouvant se déplacer dans un champ électrique [2].

Parmi ces liquides, on distingue les huiles minérales isolantes obtenues par distillation du pétrole. celles-ci sont utilisées dans la technique de la haute tension. Cette importance relève du fait que dans les huiles isolantes, en tant que liquides, les distances intermoléculaires sont faibles et présentent des tensions de claquages (tension minimale appliquée dans l'huile pour laquelle cette dernière devient conductrice de courant) plus élevée que dans les

gaz, aussi elles assurent un bon isolement.

I.2 DIFFERENTS CATEGORIES D'HUILES ET LIQUIDES ISOLANTS

I.2.1 les huiles minérales

Les huiles minérales sont actuellement définies comme étant des dérivées du pétrole, ces lubrifiants représentent en moyenne 5 à 6% de tous les produits issus du pétrole brut ce sont des huiles dont les performances en service, depuis une centaine d'années n'ont cessé de s'améliorer et sont susceptibles de progresser. leur première phase de développement a porté sur l'amélioration de leur stabilité à l'oxydation.

I.2.2 LES HYDROCARBURES DE SYNTHESE:

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

Leur comportement diélectrique est meilleur que celui des minérales dans la synthèse de liquides à haute viscosité pour câbles (polybutène à fort pouvoir d'adsorption gazeux sous ionisation (alkylbenzène).

I.2.3 LES HYDROCARBURES HALOGENES:

Les premiers hydrocarbures halogénés connus sont

désignés sous le terme générique d'askarèles, sont des polychlorobiphényles (PCB). ILS sont obtenues à partir du biphényle et peuvent être utilisés en mélange avec le chlorobenzène. ILS n'ont pas de point de feu et sont ininflammables, sont aussi connues commercialement sous le nom de pyralène en France et plus universellement d'arcolor.

Se sont des liquides dipolaires donc dissociant, ils présentent une stabilité éprouvée par des décennies d'utilisation. ILS sont malheureusement non biodégradables et peuvent donner des produits toxiques à haute température [4]. ILS sont actuellement interdits d'utilisation et leur stockage pose de sérieux problèmes en raison de leur grande toxicité.

I.2.4 LES ESTERS ORGANIQUES:

Les esters pour l'électrotechnique, nés dans les années cinquantes, sont les premiers hydrocarbures à groupement fonctionnel, on distingue différents types d'esters, selon que l'on parte d'acides minéraux ou d'acides organiques, à partir d'acides minéraux, on obtient des esters arylphosphoriques 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,

Catégorie	Type	Application	Caractéristiques
huiles minérales	-naphténiques -paraffiniques	-matériels à haute tension -transformateurs	-bas points d'écoulement -stabilité à l'oxydation
Hydrocarbures de synthèse	-polybutènes -alkylbenzenes -hydrocarbures alcoylés à noyaux aromatique (D.I.P.N) -alkylbiphényle (M.I.P.B) -alkyldiaryles alcanes (BT, DPT)	-cables -traversées -condensateurs -condensateurs -condensateurs	-faible perte diélectrique. -absorption gazeuse sous décharges partielles -bonne rigidité diélectrique choc de foudre -biodégradabilité -absorption gazeuse sous décharges partielles
hydrocarbures halogénés	-askarols -polychlorodiphenylméthanes (TCBT+TCB) -polychloroalcanes	-transformateurs de distribution, condensateurs -transformateurs -transformateurs	-inflammabilité -inflammabilité -biodégradabilité
estère organique	-huiles végétales -estères simple -phtalates (DEHP) -estères complexes	-condensateurs pour générateur de choc -condensateurs au papier -remplacement de P.C.B -transformateurs de distribution	-faibles pertes diélectriques -permittivité relative à 20°C supérieur à 5 -utilisé pour augmenter le point de feu -point de feu supérieur à 300°C
huiles silicones	-polydiméthylsiloxanes PDMS -polydiméthylphénylsiloxanes	-transformateurs de distribution -transformateurs de distribution	-bon(I.V), point de feu supérieur à 300°C -absorption gazeuses sous décharges

représentés au début par le dioctylcébaçate(DOS) et les esters comme les huiles végétales présentent de bonnes propriétés électriques, ce sont comme les hydrocarbures halogénés, des liquides dipolaires de permittivité relative de l'ordre de 3 à 5 à 50HZ et à 90°C. et qui ont permis d'obtenir des liquides pour condensateur à diélectrique mixtes satisfaisants[4].

I.2.5 LES HUILES SILICONES:

Les huiles silicones pour l'électrotechnique, polymères liquides du diméthyl-siloxane, ou polydiméthylsiloxane(P-DMS), peuvent être considérées comme relevant de la chimie minérale.

Toutes les huiles silicones sont de bons diélectriques, elles ont une résistivité élevée, elles ne sont pas hygroscopiques (la vapeur d'eau ne peut se condenser qu'on surface):

Elles chimiquement inertes et ne détériorent pas les matériaux avec lesquels sont en contact, leurs propriétés physico-chimiques varient peu en fonction de la température entre 90°C et 300°C, sous l'action des rayonnements leur structure est beaucoup moins modifiée que celle des autres substances organiques[1].

I.3 LES HUILES MINÉRALES ISOLANTES

I.3.1 ORIGINE:

Les huiles sont tirées des fractions lubrifiantes obtenues par distillation sous vide du brut réduit, c'est à dire du pétrole brut dont les gaz et les produits blancs (essence, pétrole lampant, gasoile, kérosène etc...) ont été retirés par distillation sous pression atmosphérique.

I.3.2 HUILES DE BASE:

Selon leur viscosité les fractions lubrifiantes sont appelées "distillat léger", "distillat moyen", "distillat lourd", chacune de ces fractions possède un intervalle de distillation dont dépendent leurs caractéristiques usuelles, telles que la densité, la viscosité, le point d'éclaircissement etc...

Les fractions citées précédemment sont ensuite transformées en huiles de base proprement dites par traitement successifs destinés à retirer les constituants indésirables.

I.3.3 DIFFERENTES TENDANCES DES HUILES:

Les huiles de base répandent à trois grandes tendances chimiques de caractères spécifiques particuliers, ces tendances sont:

a) la tendance paraffinique:

elle est représentée par l'ensemble des hydrocarbures saturés

à chaîne droite ou ramifiée, mais non cyclique.

Les paraffines ramifiées qui sont les plus intéressantes, se rencontrent en quantité appréciable dans les fractions de brute paraffiniques, alors que les paraffines à chaîne droite de poids moléculaire élevé augmentent la température de congélation des huiles et doivent être retirées par déparaffinage. Les caractères de cette famille 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 naphéniques 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.

Les caractéristiques physiques et chimiques de ces hydrocarbures se traduisent en par:

- une densité relativement élevée pour une viscosité donnée,
- Des variations rapides de viscosité en fonction de la température

- Une plus grande volatilité que les fractions paraffiniques correspondantes de même viscosité.
- un pouvoir solvant relativement élevée.

c) la tendance aromatique:

Ces fractions présentent des caractères plus prononcés que les hydrocarbures naphténiques, mais leur densité est très élevée et leur indice de viscosité est très faible, leur importance dans composition des finies est limitée[5].

I.3.4 ROLE DES ADDITIFS: :

Les huiles de bases ne sont pas utilisées telles quelles sont, en général, on fait appel à certains additifs ou dopes qui sont ajoutés intentionnellement à faible dose pour améliorer certaines caractéristiques de l'huile de base tels que l'indice de viscosité, le pouvoir antioxydant, etc.. [5].

I.3.5 DIFFERENTS ADDITIFS:

Il existe des additifs qui sont d'une importance capitale dans les huiles minérales isolantes et qui sont [5] :

a) Les antioxydants:

Ce sont ^{des} additifs incorporés à l'isolant pour réduire ou retarder sa dégradation par oxydation, pour cela on

distingue deux catégories d'huiles minérales isolantes, l'huile non inhibée et huile inhibée.

b) Les améliorant du point d'écoulement:

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

I.4 CARACTERISTIQUE D'UNE HUILE MINERALE ISOLANTE

I.4.1 Caractéristiques électriques

Les caractéristiques électriques des liquides dépendent de leur formulation et de leur conditionnement.

1) Permittivité (constante diélectrique):

C'est une caractéristique électrique liée à la formulation du liquide. Elle définit la possibilité, sous l'action d'un champ électrique, de libérer des charges, elle résulte de diverses contributions de déplacements de charges.

Elle est déterminée en mesurant la capacité d'une cellule d'essais vide c_v , dans des conditions définies, puis la capacité c_e de cette cellule remplie du liquide en essais.

Le rapport c_e/c_v est appelé permittivité relative.

2) conduction et facteur de perte diélectrique

Si la permittivité est une caractéristique de constitution, la conductivité des liquides est une propriété de conditionnement.

La structure des liquides et à l'origine des substances étrangères considérées comme impuretés (poussière, particules, gaz dissous) qui, même en parties par million (p.p.m) ont une influence sur les valeurs mesurées.

En effet tout liquide soumis un champ électrique donne lieu à un courant de fuite caractérisant la conductivité électrique du fluide exprimée en siemens par mètre, et dépend du champ électrique, de la température et facteur non contrôlés.

Tandis que le facteur de perte diélectrique ($\tan \delta$) d'un matériau isolant est la tangente de l'angle de perte qui l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée et le courant qui en résulte lorsque le diélectrique se compose exclusivement du matériau isolant [6].

Cette caractéristique est très sensible à la présence des produits de vieillissement de l'huile. Sa détermination procure un moyen pour suivre la pollution de l'huile par des produits. Il existe une relation entre ce facteur et l'acidité de l'huile, une acidité élevée est accompagnée d'une valeur élevée de la $\tan \delta$, mais l'inverse n'est pas

toujours vrais.

3) La rigidité électrique

La rigidité électrique E_c d'un liquide est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut lui appliquer sans d'échappe. 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 forme, distance et nature sont spécifiées.

I. 4. 2 CARACTERISTIQUES D'ETUDE

Les principales caractéristiques d'étude sont:

- la masse volumique et le coefficient de dilatation volumique,
- les propriétés thermiques: capacité thermique et conductivité thermique,
- les propriétés d'écoulement: viscosité, point d'écoulement, pouvoir lubrifiant,

1) Capacité thermique:

On ne considère que la capacité thermique massique à pression constante C_p , exprimée en joules par kilogramme-kelvin, elle croît avec la température et est généralement plus élevée que la masse volumique et faible, elle varie de 1000 à 2300 J/KG.K.

2) conductivité thermique:

La conductivité thermique, mesurée en Watts 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 augmentent. Pour la plupart de liquides, on utilise la formule de Crago:

$$C = 0,117 \cdot (1 - a \cdot t) / d$$

d est la densité à 15°C et $a = 0,0054$.

Les valeurs usuelles sont de l'ordre de 0,14 W/m.k.

En générale, la conductivité thermique intervient dans les calculs de transmission de la chaleur par le nombre Prandtl.

3) La viscosité:

Les contraintes de cisaillement qui peuvent s'exercer dans un liquide provoquent des réactions du milieu, proportionnelles au gradient de la vitesse, le coefficient de proportionnalité est la viscosité dynamique,

généralement indépendante de ce gradient dans les matériels électriques ou les vitesses les plus élevées que l'on puisse rencontrer son de l'ordre de quelques dizaines de centimètre par seconde. Les liquides isolants ont un comportement newtonien près de leur point d'écoulement.

Dans les conditions newtonien ,la viscosité V se détermine par des méthodes qui reposent sur l'écoulement laminaire en tube cylindriques(loi de poiseuille). Toutes les méthodes concernent des valeurs de η à modules sur une échelle logarithmique, au-déla ,à partir de 2Pa.s, il préférable d'utiliser des viscosimètre rotatifs, au fur et à mesure que la viscosité croit. En pratique, la viscosité d'un liquide suivant la norme NET 60-100(ISO 3104 et 3504), par l'écoulement capillaire d'un volume de liquide sous son propre poids. La viscosité cinématique gouverne l'évacuation de la chaleur dans les transformateurs. La viscosité diminue avec la température, plusieurs lois ont été établies dans ce sens parmi lesquelles la lois empirique VFTH, donnant la viscsité cinématique V_c en fonction de la température:

$$V_c = A + [B / (T - T_0)] \quad [6]$$

avec A et B deux caractéristiques des liques.

Dans un domaine de un à deux modules de l'échelle logarithmique, on emploie la relation de Mac coull et Walther :

$$\log(VC+0.6) = \exp(a-b \cdot \log T) \quad [6]$$

avec a et b constantes positives caractéristiques des liquides.

D'autres unités d'écoulement pour caractériser la viscosité sont utilisées comme la SSU (second saybolt universal), le degrés engler, le degrés Redwood, qui correspondent à des mesures par des viscosimètres empiriques.

On définit aussi l'indice de viscosité pour les huiles par :

$$VI = 100 \cdot L-U/L-H \quad [5]$$

L'échelle de l'indice de viscosité a été par Dean et Davis de la manière suivante:

On a un type d'huile paraffinique de pensilvanie dont la viscosité ne change pas beaucoup avec la température qu'on lui attribue l'indice 100. L'autre type d'huile asphaltique ou de Gulf coast dont la viscosité varie

considérablement avec la température qu'on lui attribue l'indice 0. Parmi ces deux séries d'huile, il y en a qui ont à 210°F la viscosité v de l'huile donnée, celle d'indice 100 aura à 100°F la viscosité H et celle d'indice 0, aura la viscosité L à 100°F.

L'huile considérée possède une viscosité U à 100°F et une viscosité V à 210°F. Plus l'indice de viscosité est élevé moins la viscosité varie entre deux températures [5].

5) le point d'écoulement:

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

Les liquides utilisés se figent généralement à des températures pouvant aller à -60°C (polybutènes, huiles silicones) à -30°C (huile minérale), sans parler des liquides de synthèse à hauts 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. Le point d'écoulement, température à laquelle les se figent, est déterminée suivant la norme ISO 3016. Il est définie comme la température la plus basse pour laquelle un liquide peut couler, lorsqu'il est refroidi dans 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 concistance est liée à la masse moléculaire, à la composition du liquide en mélange de différents molécules (isomères et additifs).

Il en résulte qu'on refroidissant, certaines constituants atteignent une température appelée point de trouble du liquide, pour lequel se produit un changement d'état qui au liquide un aspect louche.

6) Point lubrifiant:

Le pouvoir lubrifiant est une caractéristique d'étude secondaire qu'il importe de connaître, il caractérise l'aptitude d'un liquide à faciliter le frottement entre les pièces métalliques en mouvement relatif, afin d'éviter l'usure, le grippage ou l'apparition d'aspérités toujours de point de vue électrique [6].

I.4.3 Caractéristiques de service

Les caractéristiques de service, correspondent généralement aux propriétés chimiques ou réactionnelles des liquides, la première caractéristique de service est l'aspect des liquides, qui concerne le constructeur du matériel, mais d'avantage l'utilisateur, pour le contrôle visuel, dans les appareils le permettant, est une indication immédiate de l'état du liquide en fonctionnement, un liquide de trouble.

peut être l'indication d'une saturation d'eau, les principales autres caractéristiques d'utilisation concernent la stabilité chimique et la stabilité électrique[6].

1) Aspect couleur et caractéristiques optiques:

Les normes commencent généralement par définir l'aspect et spécifient simplement que les liquides, examinés en lumière transmise sous une épaisseur spécifiée, doivent être limpides et exempts de en suspension ou de dépôts. L'absence de matière en suspension ne peut être jugé à l'oeil nu.

La couleur est aussi un paramètre important. En général, les liquides isolants sont incolores; cependant, certains comme les huiles minérales, ont une couleur ambrée ou une fluorescence caractéristique. La couleur traduit l'existence de groupements fonctionnels ou de structures chromophores, présentent des bandes caractéristiques dans l'ultraviolet, le visible ou l'infrarouge: groupements carbonyles, structures cycliques à doubles liaisons conjuguées, existence d'hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés tels que l'anthracène, le naphthalène etc...

Le changement de coloration d'un liquide en service peut provenir de l'oxydation, de diverses réactions ou de la mise en solution de pigments de peinture, de vernis etc...

Les propriétés optiques présentent un intérêt particulièrement grand, car elles peuvent caractériser la

constitution d'un liquide et un spectre infrarouge peut servir à l'identifier ou à pénétrer dans sa structure.

L'indice de réfraction est rarement une caractéristique; cependant, on détermine généralement n_D^{20} à 20°C pour la raie D du sodium, afin de préciser le caractère polaire du liquide ou, dans le cas des huiles minérales, pour les caractériser grossièrement, n_D^{20} augmente avec la masse moléculaire moyenne et avec l'existence de groupements fonctionnels.

2) Teneur en eau:

Les propriétés des liquides sont affectées par la teneur en eau. La quantité d'eau dissoute dans un liquide dépend de sa nature et s'exprime en parties par millions de masse (p.p.m.). L'eau dissoute dans un liquide, ayant saturation et à l'état de vapeur sa teneur dépend de la température et de la pression partielle d'eau dans l'atmosphère au dessus du liquide, c'est à dire de l'humidité relative extérieure. Si cette dernière est de cent pour cent le liquide se sature en eau et, à une température donnée, cette saturation correspondant aux premières gouttes d'eau condensées précipitables, généralement sous l'aspect d'un trouble.

La teneur à saturation et à température ambiante est de l'ordre de 50 p.p.m pour les huiles minérales, 120 p.p.m pour les huiles silicones, 2000 p.p.m pour les esters [2].

3) Stabilité chimique:

Elle concerne la stabilité à l'oxydation, la stabilité thermique et dans certains cas la stabilité à l'hydrolyse. L'ensemble de processus réactionnels désignés sous le terme de vieillissement sont responsables de la durée de vie des liquides en service.

La stabilité à l'oxydation des liquides repose sur l'expérience acquise avec les huiles minérales. L'oxydation des huiles se traduit par un accroissement de l'indice d'acidité totale, en abrégé TAN (de l'anglais total acidity number), cet indice est exprimé en (mg KOH)/g d'huile et il est la somme de l'acidité soluble ou indice de neutralisation et de l'acidité volatile, tous deux exprimés en (mg KOH)/g d'huile. Les huiles de couleur claire à jaune, deviennent de plus en plus foncées et à partir d'une certaine valeur de la TAN, il se forme des dépôts insolubles ou boues d'oxydation qui se déposent sur les isolants réduisant l'évacuation des pertes, l'huile est alors à régénérer.

L'évaluation du comportement à l'oxydation repose sur des valeurs limites de l'acidité soluble et de l'acidité volatile et des dépôts formés à la fin de l'essai. Les acidités sont exprimées en milligrammes de potasse par gramme de liquide, les boues d'oxydation en pourcent; Les valeurs tirées de l'expérience sont de l'ordre de 0.5 mg KOH/g pour la TAN et de 0.5% pour les dépôts.

Cependant, certains liquides peuvent présenter, après

l'oxydation, une forte acidité et de faibles dépôts et vice versa, pour éviter ces difficultés d'évaluation il est préférable d'utiliser l'indice total des produits d'oxydation, en abrégé TOP (de l'anglais total oxidation products), somme du pourcentage de boues et du pourcentage des acides formés, ce est calculé à partir du TAN, en prenant une masse moléculaire moyenne d'acide de 180. Le TOP, exprimé en pourcentage de la masse de liquide, est donné par:

$$TOP = D + (180 \cdot TAN / 561) \quad [2]$$

avec D la somme du pourcentage de boues.

I.4.4 Sécurité d'emploi

La sécurité d'emploi des liquides concerne les risques d'incendie et d'explosion dont ils pourraient être la cause, la santé des individus et les risques pour l'environnement. Le danger d'incendie repose sur les caractéristiques d'inflammabilité (point d'éclair, point de feu, température d'auto-inflammation) et certaines caractéristiques de combustion (indice d'oxygène, quantités de chaleur dégagées). Le danger d'explosion est lié à la nature des gaz produits par décomposition des ~~des~~ liquides sous arcs électriques et points chauds, l'hydrogène et l'acétylène étant

les principaux gaz concernés.

Les dangers concernant la santé et l'environnement sont l'objet de travaux d'organismes publics (comme les instituts nationaux de recherche et de la sécurité pour la prévention des accidents de travail et des maladies professionnelles) et privés et sont publiés sous forme d'études biochimiques, et de profils de toxicité.

1) Point d'éclair et de feu:

Le chauffage progressif d'un liquide provoque le dégagement de vapeurs suivant la tension de vapeur, qu'il s'agisse d'un corps pur ou d'un mélange.

Dès que la concentration de ses vapeurs dans l'atmosphère surmontant le liquide devient suffisante pour former un mélange inflammable, elles brûlent à l'approche d'une flamme. La température correspondante est appelée le point d'éclair. En poursuivant le chauffage, l'expérience montre qu'une combustion permanente s'établit en présence de la flamme, à partir d'une certaine température qui correspond au point de feu du liquide. Les liquides inflammables ont un point de feu. Les liquides non inflammables n'ont pas de point de feu [6].

La combustion des vapeurs émises se produit plus au moins tôt, et à une température plus au moins élevée, suivant le volume de l'échantillon en essais, sa surface, la rapidité de chauffage, le mode d'inflammation, l'enceinte d'essais ouverte ou fermée. On doit-on respecter scrupuleusement une

procédure normalisée, la plus fréquente correspond à la norme ISO2592, elle permet de déterminer ces points suivant la méthode de Cleveland, en coupe ouverte. La norme ISO2719 (méthode de Pensky-Martens) donne les points d'éclair en vase clos. Les résultats expérimentaux sont différents suivant la norme employée; cependant, on se réfère aux résultats obtenus en coupe ouverte. La coupe fermée permet la détermination du point d'éclair lorsque des contaminations des liquides par de faibles quantités de produits volatils, sont suspectées.

2) Température d'auto-inflammation:

La température d'auto-inflammation d'un liquide est la température minimale à laquelle se produit une combustion instantanée; elle peut être très supérieure à celle du point d'éclair.

3) caractéristiques de combustion:

Le point de feu permet de distinguer les liquides inflammables et les liquides non inflammables, situation simple quand la construction électrique disposait seulement d'huiles minérales et d'askarels et l'apparition de liquides de remplacement pose le problème de l'inflammabilité, ces de remplacement ont un point de feu élevé (>300°C) qui peut réduire les risques d'incendie, mais leur comportement dans les matériels pris en incendie pose problème. Pour répondre à

cette question, les caractéristiques de combustion (indice limite d'oxygène, capacité thermique de combustion, dégagement de fumée) sont maintenant considérées associées en outre à la corrosivité des produits et leur toxicité [6].

TABLEAU. II Caractéristiques de combustion de quelques huiles.

Type de liquide	indice limite d'oxygène en %	température d'auto-inflammation	temps d'inflammation	densité de flux thermique maximale	énergie massique totale dégagée
huile minérale	17	230 à 410	1 min 20 s	2150	30.4
alkyl diaryl-alcane	18	450	1 min 14 s	1450	23.5
askarel	80	> 650	2 min	105	2.37
PCB	59	> 650	2 min 35 s	150	1.3
esters	21	450	4 min	2200	29.9
huile silicone	22 à 29	545	5 min 40 s	82	14.6
eter oxyde	18	545	1 min 15 s	1630	21.1

I.5 ROLE D'UNE HUILE DANS UN TRANSFORMATEUR

Dans un transformateur, l'huile doit assurer plusieurs fonctions qui sont : [7]

- Un isolement entre spires;
- Un isolement entre couches ou entre bobines;
- Un isolement entre les enroulements basse tension et la masse;
- Un isolement entre les enroulements basse tension et les enroulements haute tension;
- Un isolement entre les enroulements haute tension et la masse;
- L'accroissement de la rigidité électrique et diminution des pertes diélectriques;
- Le refroidissement du transformateur par circulation autour des noyaux et bobinages en vue de l'évacuation des pertes d'énergie;
- Une isolation au sens strict, c'est à dire un ralentissement de l'oxydation directe de l'isolstion solide;
- Une resistance à l'incendie, c'est à dire un pouvoir d'extinction d'arcs électriques dans les chambres de coupures de commutations en charge et des disjoncteurs;
- Un pouvoir lubrifiant pour les matériels renfermant des pièces en mouvement .

A- Les produits volatils : Les contaminants volatils les plus connus dans l'huile isolante en service :

1-L'eau : Cette eau peut provenir de l'atmosphère extérieure ou être produite au cours de la dégradation des matériaux isolants (papier isolant) et des réactions d'oxydation .

2-Gaz dissous : Dans les conditions de service normal il se forme de petites quantités de CO et de CO₂ et de très petites quantités

d'hydrogène et d'hydrocarbures. De très grandes quantités de gaz non atmosphérique dissous peuvent être l'indication de défauts naissant dans le matériel .

3-Les hydrocarbures légers : Ces hydrocarbures sont formés au cours de la dégradation de l'huile sous l'influence de la température ou des contraintes électriques ; la présence de certains produits de dégradation hydrocarbonés légers peut être décelée par la mesure du point d'éclair de l'huile.

B- Les produits solubles dans l'huile : Ils comprennent toute la famille des corps formés par oxydation, les produits réactifs aux acides et non acides, les résines et les asphaltes .

C- 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 (métaux, oxydes métalliques) et de l'air ambiant (poussière) [4].

I.6.2 INFLUENCE DES PRODUITS DE POLLUTION

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

1- Les dépôts : Ce sont des produits d'oxydation, leur présence est nuisible. En service, ils sont entraînés par l'huile en circulation et finissent par se déposer sur les parois des canaux de circulation de l'huile et sur les conducteurs. Vu leur conductibilité thermique très faible ils ralentissent les échanges thermiques entre l'huile et les différents organes à refroidir, en provoquant en ces points des échauffements exagérés .

2- L'eau : La présence d'eau quelque soit son origine est néfaste à plusieurs égards, en effet, elle favorise les réactions d'oxydation en jouant un rôle catalyseur, elle influe défavorablement sur les caractéristiques de l'huile tels que : la rigidité électrique, le facteur de pertes diélectriques et sur la résistivité .

3- Les particules solides et poussières : La présence de tels polluants dans l'industrie est indésirable à plusieurs égards;

en effet, ils jouent un rôle catalyseur dans les réactions d'oxydation, les poussières et les fibres vu leur légèreté ne

se décantent pas et sous l'influence du champ électrique se polarisent et forment des chaînes conductrices .

4- Les produits polaires : Il s'agit de produits d'oxydation très polaire tels que les acides, les esters et produits d'oxydation peu polaires tels que les alcools, les cétones et les aldéhydes.

Les produits d'oxydation influent considérablement sur l'indice d'acidité soluble de l'huile ainsi que sur les propriétés électriques [8].

CHAPITRE II

REGENERATION DES HUILES MINERALES ISOLANTES

II.1 PROCESSUS GENERAL DE LA REGENERATION

La régénération des huiles minérales isolantes, représente l'une des solutions du problème des huiles usées et cela consiste à l'élimination des différents contaminants solubles et insolubles dans l'huile par des traitements chimiques et physiques pour améliorer la qualité de cette huile afin qu'elle soit réutilisable.

II.2 LES PROCÉDES DE REGENERATION

Les prétraitements de l'huile sont les causes de la diversité des procédés de régénération. Ces derniers sont nombreux, ils se différencient les uns des autres par la nature et les moyens mis en œuvre pour assurer l'élimination des impuretés on peut citer quelques procédés

- procédé BERG (Boutelville Energy Research Center)
- procédé PROP (Phillips Petroleum Company)
- procédé KTI (Kinitic Technology Incorporation)
- procédé acide-terre

Dans le cadre de notre projet on a choisi le procédé acide-terre à cause de la disponibilité des moyens pour le réaliser et à cause de sa simplicité.

II.2.1 PROCÉDE MATTHYS GARAP

Ce procédé est une variante du procédé acide mais il combine la distillation à la précipitation acide en vue d'une part de diminuer considérablement le volume des boues.

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

Les étapes du procédé sont:

- decantation (dechets solides),
- deshydratation éclair (eau),
- distillation fractionnée,
- acidification,
- separation des boues acides,
- adsorption sur argile,
- separation des boues huileuses,
- huiles de base [24].

11.2.2 PROCEDE I.F.P [15]

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

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

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

L'ultrafiltration est réalisée a travers des membranes organiques . Le processus du procédé I.F.P (voir schéma 1) a des avantages et des inconvénients:

AVANTAGES :

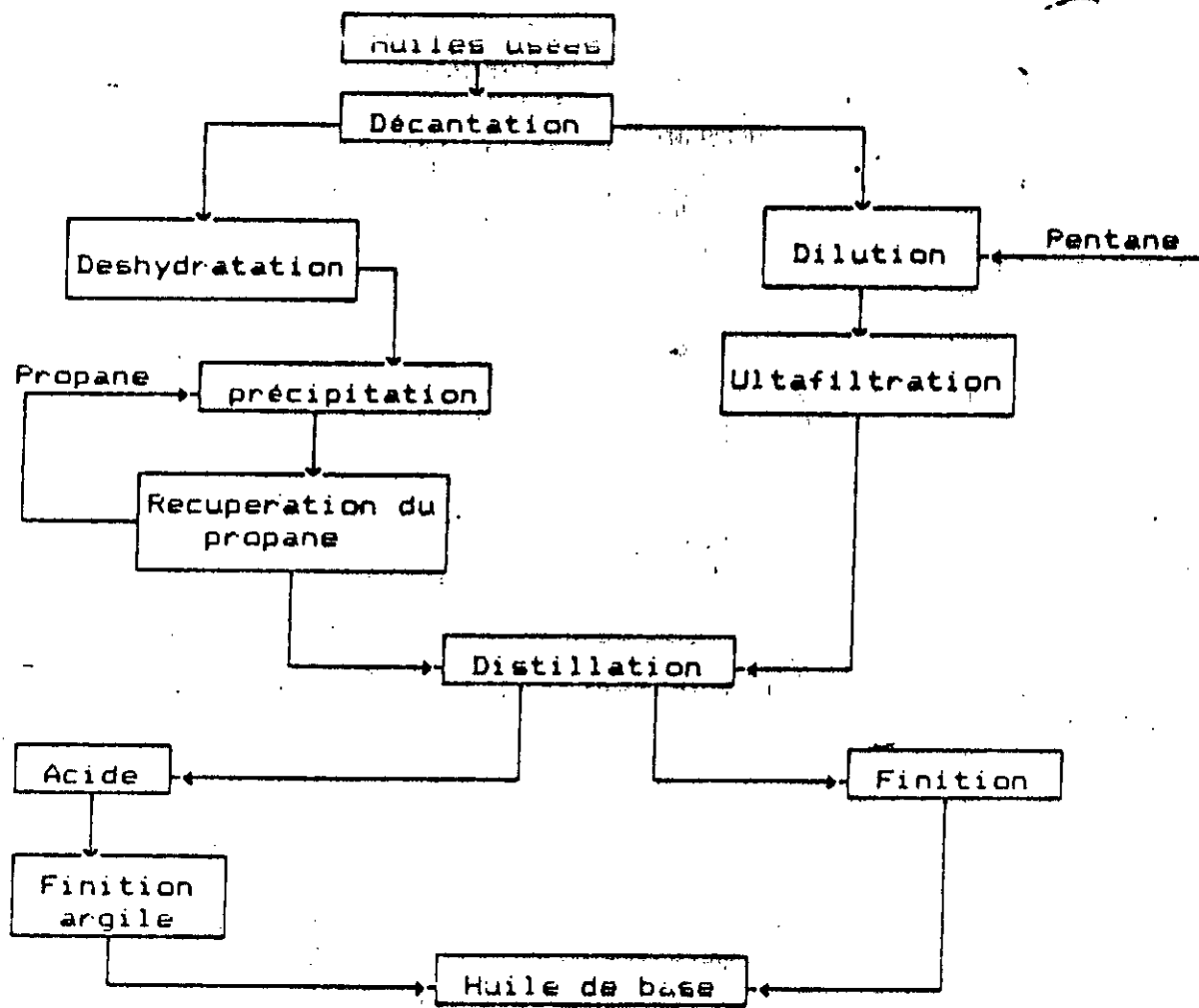
- Bonne qualité d'huile,
- volume d'acide optimisé.

INCONVENIENTS :

- important volume de propane ,
- température et pression , complexité et procédé discontinu.

11.2.3 PROCEDE BERG (boutelesville energy research center)

Cette technique de précipitation qui appel a l'utilisation de solvants qui provoque la coagulation des différentes suspensions



contenus dans l'huile usée .

Les étapes de ce procédé sont :

- deshydratation ,
- traitement aux solvants (alcool+acétone) ,
- séparation (boues) ,
- récupération des solvants ,
- distillation sous vide ,
- hydrofinishing ,
- huile de base .

L'avantage de ce procédé est de fournir des boues neutres dont l'élimination ne pose pas de problèmes particuliers pour l'environnement et le rendement varie de 75% à 85% .

L'inconvénient : grande consommation d'énergie pour le prétraitement [9].

11.2.4 PROCÉDE PROP (philips petroleum company)

C'est à chaud entre 150 et 200 C et sous pression de 25 kg/cm² , que l'élimination des contaminants est réalisée dans ce procédé au moyen d'une solution aqueuse de sels d'ammonium. leur rendement est de 75 à 90% .

La deshydratation de l'huile de réalisée après la précipitation . ce procédé présente un double avantage : -

- il est en accord avec les principes de la protection de l'environnement ,

Il est moins onéreux que le procédé BERG du fait que les solvants ne sont pas utilisés .

Cependant , il présente deux inconvénients :

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

Pour les traitements de finition , ce procédé utilise l'argile comme adsorbant puis un traitement à l'hydrogène [9].

11.2.5 PROCÉDE KTI (kinetic technology incorporation)

Ce procédé utilise un évaporateur sous vide à couche mince, ce qui permet de limiter considérablement les contraintes thermiques que subit l'huile pendant la distillation et ce, qui par ailleurs, semble résoudre le problème des mousses [9].

Ce procédé comprend principalement les séquences suivantes :

- assèchement atmosphérique pour l'enlèvement de l'eau et la gasoline,
- stripper sous vide pour la protection du gasoil,
- distillation sous vide pour la récupération des huiles,
- hydrofinishing des distillats lubrifiants.

L'avantage majeur est que ce procédé fait intervenir seulement l'hydrogène comme agent chimique de traitement, donc pas de problèmes de pollution due à la disparition des boues acides ou caustiques et la contamination de la terre par l'huile.

Avantages

- rendement : de 75 à 80%
- sous produits peu polluants

Inconvénients

- faible pression
- investissement importants

11.2.6 PROCÉDE ACIDE-TERRE

Dans ce procédé, on réalise l'élimination des contaminants au moyen d'une précipitation acide, ce traitement acide conduit à la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés, s'opère à une température de l'ordre de 15 à 30 C. L'huile et 1 à 5% environ en volume d'acide sulfurique à 98% sont mélangés dans un bac de décontation à fond conique les boues acides qui résultent sont précipitées dans le fond du bac et l'huile, épurée fait ensuite l'objet d'autres traitements.

Après le traitement à l'acide l'huile contient encore des acides de différents sortes en particulier sulfonique ainsi que de petites particules d'acide sulfurique.

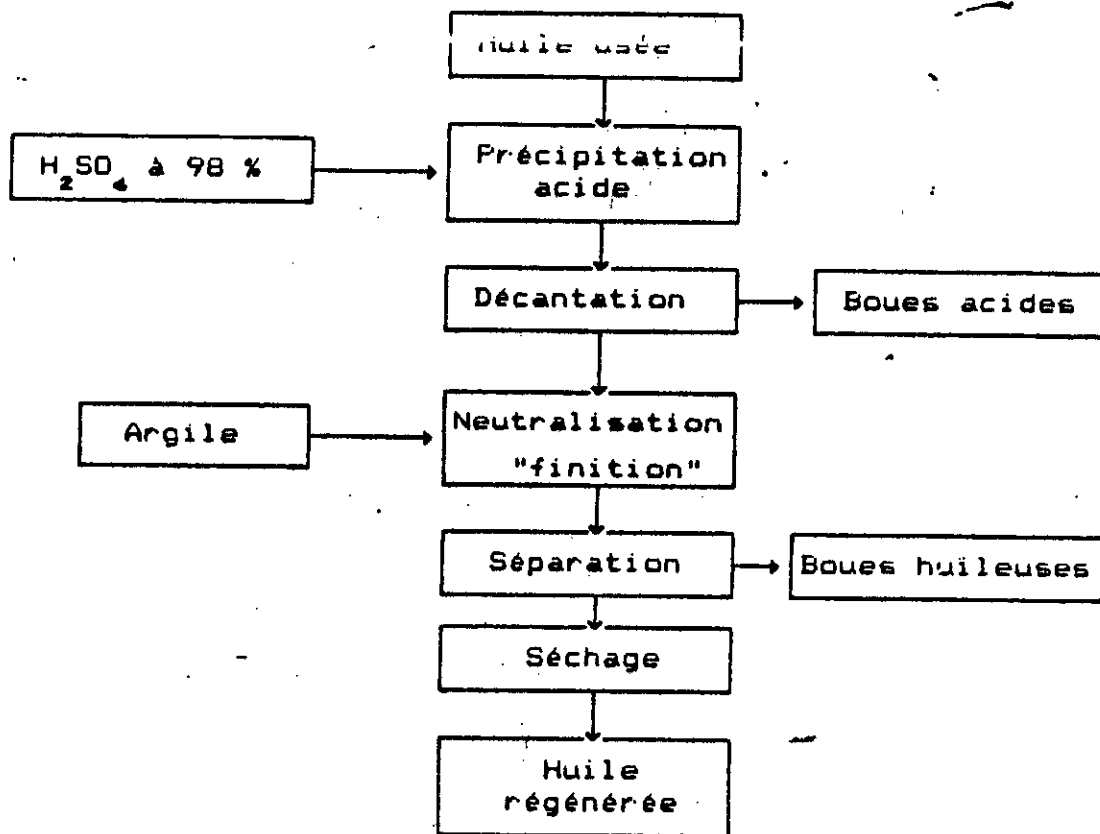
La neutralisation a pour but de les transformer en sels, cette neutralisation est suivie d'un traitement dit de finition dans

lequel l'argile à grande surface spécifique est utilisée .

Ce procédé est résumé sur le schéma 2

Ce procédé est le plus ancien et le plus employé dans le monde .
C'est en fait celui qui possède le plus de références
industrielles .

Récemment il a bénéficié d'améliorations sensibles qui le
modernisent considérablement (centrifugation) . celle-ci tend à
diminuer les quantités d'acides et de terre employées , donc par
conséquent à augmenter les rendements en l'huile , et ce malgré les
quantités de plus en plus importantes de dopes[10] .



Chapitre III

LES ADSORBANTS UTILISES

III.1 Notions fondamentales sur les adsorbants naturels

Les roches argileuses sont des polyminéraux argileux d'origine sédimentaire ou volcanique à composition chimique variable dont la formule générale est $Al_2O_3 \dots nSiO_2 \dots mH_2O$.

Les différents types d'argiles sont déterminés en fonction de leur teneur en tel ou tel composant minéral, à savoir, Kaolinite, attapulgite, montmorillonite, etc...

Chaque type est constitué d'un minéral argileux de base et de certaines impuretés secondaires telles que, Silice, Gypse, Calcite, Oxyde de Fer, de Manganèse, de Magnésium, métaux alcalins et alcalino-terreux etc... [11].

III.2 Classification des adsorbants naturels

III.2.1 Classification basée sur la composition chimique

En se basant sur la composition chimique, en 1912, LE CHATELIER classe les argiles en cinq groupes :

Halloysite : $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Aq}$
 Allophane : $\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Aq}$
 Kaolin : $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Aq}$
 Pyrophyllite : $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Montmorillonite : $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III.2.2 Classification basée sur le gonflement

Les propriétés couleur, aspect, dureté et anctuosité, ne permettent pas en général de déceler la nature de l'échantillon. Le gonflement à l'eau est une bonne caractéristique. Les Kaolinites ne se gonflent pratiquement pas.

Les attapulgites se gonflent plus au moins suivant leur composition, les montmorillonites possèdent un pouvoir gonflant considérable [11].

III.2.3 Classification basée sur l'interprétation des courbes thermiques

Les thermogrammes présentent des pics endothermiques et exothermiques spécifiques à chaque type d'argile et permettant par conséquent l'identification de la nature du minérale. C'est LE CHATELIER qui, en 1887, pour la première fois signale pour les Kaolinites un phénomène endothermique vers 500 à 600 °C avec départ d'eau, et pour les

montmorillonites des départs à 110, 770 et 950 °C [11].

III.2.4 Classification basée sur l'activité des argiles

En suivant l'ordre de classification de JEAN LAPPARANT, les argiles ont été classées en trois catégories, correspondant chacune à un type d'activité bien distinct.

Les Kaolinites : terres ne possédant pas d'activité décolorante appréciable et non susceptible d'en acquérir par activation.

Les attapulgites : terres possédant un certain pouvoir décolorant naturel, et subissant une légère amélioration de ce pouvoir par activation.

Les Montmorillonites : terres possédant un faible pouvoir colorant à l'état naturel, mais pouvant donner, par activation, des terres hautement gonflées [11].

III.2.5 Classification basée sur la porosité

Comme toutes les adsorbants, les argiles sont des substances de grandes porosité. La porosité est définie comme le rapport du volume du vide au volume total.

TARASIVITCH, en se basant sur des études structurales faites à l'aide de R-X et du microscope électronique, classe les sorbants naturels en fonction de la particularité de leur

porosité, il distingue les groupes minéraux suivants :

- 1- minéraux en feuillets à réseaux extensibles (montmorillonite, vermiculite).
- 2- minéraux ayant une structure en ruban (palygorskite, sépiolite).
- 3- minéraux en feuillet à réseau rigide (talc, pyrophyllite, hydroméca ect...).

III.2.6 Classification basée sur les notions structurales

L'intérêt porté à la structure des minéraux argileux et les progrès techniques des méthodes physiques ont fait que l'on s'accorde actuellement à considérer des argiles comme des silicates de structure cristalline bidimensionnelle (phylliteuse en feuillets) ou monodimensionnelle (fibreuse).

Les particules constituant les argiles phylliteuses résultent de la juxtaposition de feuillets complexes dont chacun est formé de deux ou trois feuillets élémentaires.

C'est en se basant sur le nombre de feuillets élémentaires entrant dans la constitution du feuillet complexe et les modes de liaisons entre les feuillets complexes, qu'on a classé les argiles phylliteuses en trois groupes [11].

III.3 Les argiles montmorillonitiques-bentonite

Elle est très importante par ces propriétés physico-chimiques de son exploitation peu onéreuse. La bentonite voit son emploi s'étendre au fil des années. Elle est utilisée comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie-civil et sidérurgique, comme boues de forage, en tant que catalyseur et échangeur d'ions. Elle est également utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques et pharmaceutiques, dans la fabrication du savon et en agriculture pour l'amendement des sols etc....[12].

III.4 Caractéristique de la bentonite

III.4.1 propriétés physiques:

La bentonite est une roche tendre, friable, présentant un aspect gras, très onctueuse au toucher. Sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée en bleu.

Cette est dotée d'un pouvoir gonflant considérable de 5 à 30 fois du volume initial. Ce phénomène la distingue des autres types d'argiles [13].

III.4.2 Composition chimique

Elle est composée d'unités structurales qui sont faites de deux couches de tétraèdres de silicium entre

lesquelles, est disposée une couche centrale d'octaèdre d'Aluminium, les sommets des tétraèdres sont orientés vers la couche d'octaèdres (voir schéma 3).

La bentonite provient de la mine de Mostagamem, sa composition chimique est la suivante :

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₃	PAF
% massique	65.20	17.25	02.10	1.2	2.15	0.60	0.20	8.20

On observe dans ce tableau, que la teneur en silice est importante (65.20%), alors que les pourcentages en MgO, CaO et alcalins sont assez faibles.

le taux SiO₂/Al₂O₃ de valeur 3.78 est une caractéristique des montmorillonites.

III.5 Présentation du tuff

III.5.1 Provenance

Les tuffs ont pour origine l'activité volcanique donnant lieu lors des éruptions, à l'écoulement de lave et la

protection des débris incandescents et de fines particules de magma qui, après refroidissement par l'air forment des cendres volcaniques. Les cendres volcaniques ont subi à la suite des processus secondaires, une transformation en une roche poreuse appelée tuff volcanique [14].

III.5.2 Analyse chimique

L'échantillon technologique est passé à une série d'opération de concassage, broyage et tamissage jusqu'à aboutir au finissage. L'échantillon analysé donne les teneurs suivants :

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	PAF	SO ₃	K ₂ O
% massique	70.59	13.57	01.59	0.44	1.41	2.37	0.14	4.65	.04	3.9

III.5.3 Analyse thermique

la raie d'A.T.G montre en gros, trois domaines de la diminution du poids.

à 160°C : présence du montmorillonite.

160 à 550°C : deshydratation du verre volcanique.

515 à 880 °C : échappement d'eau de l'hydroxyde des minéraux argileux

III.5.4 Utilités

L'utilisation du tuff de Zemmouri dans la production du Ciment en tant qu'un ajout actif.

Les tuff pulvérulent en présence d'eau, forme avec la chaux un liant qui durcit et possède des propriétés hydraulique. Ce phénomène est du à leur aptitude à fixer la chaux au moyen de la silice activée pour donner des néoformation qui ont des propriétés liantes :

- pour le revêtement
- pour les stades et les autoroutes [15].

III.6 Présentation du Kieselghür

Le Kieselghür est une variété de silice pulvérilente, formée de coquilles microscopiques d'infusoires fossiles appelés " diatomées".

- Les diatomées, autre nom du Kieselghür, connu aussi sous le nom de tripoli peuvent être feuilletées ou compactes, elles sont facilement friables à l'angle.
- On trouve le Kieselghür très fréquemment en liaison avec

des cendres volcaniques, l'altération de celles-ci engendre les bentonites.

- Les diatomées contiennent souvent des poissons fossiles (SIG près d'ORAN).

- Le Kieselghür est utilisé comme presse à polir, comme matière inerte pour stabiliser la dynamite (par NOBEL notamment). Il est aussi utilisé comme produit filtrant et décolorant.

- Utilisé comme support de catalyseur, le Kieselghür améliore la résistance mécanique.

le Kieselghür dont on dispose est produit par l'ENOF. Il est extrait de la mine de SIG.

Sa composition chimique est donnée dans le tableau suivant :

élément chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	H ₂ O	CO ₂	PAF
teneur %	58.52	2.65	1.12	1.96	12.32	1.85	9.73	12

On constate d'après le tableau, la faible teneur en Aluminium (2.65 %), du Kieselghür et son taux SiO₂/Al₂O₃

élevé (22.08), on observe aussi une forte teneur en CaO et CO₂, ce dernier ne figure pas dans la composition de la bentonite et du tuff, on note aussi l'absence d'alcalins dans la composition du Kieselghür [15].

III.7 L'activation thermique

Selon certains auteurs, l'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant, grâce à la libération de surfaces actives.

En effet, le chauffage de l'argile à une température de 105°C, permet l'élimination d'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure, une augmentation de cette température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui transforme les pores et les surfaces spécifiques de l'argile et par conséquent sa capacité adsorbationnelle [12].

III.8 L'activation chimique

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

Grâce à la formule structurale, certains auteurs ont

expliqué cette amélioration adsorptionnelle par la formation de "bentonite-H" qui résulte de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale composée de quatre atomes d'aluminium.

Le départ de deux atomes aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion H^+ , de l'acide de traitement qui confère le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir d'adsorption.

Notons que d'une façon générale, l'activation par l'acide sulfurique est la plus usuelle. D'autres acides tel que l'acide chloridrique et l'acide nitrique peuvent être utilisés [11].

chapitre IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1 Définition des différents caractéristiques physico-chimiques

IV.1.2 La densité : [7]

La densité d'une substance à une température donnée, est le rapport de la masse volumique de l'huile à 20°C à celle de la masse volumique de l'eau rapportée à 4°C . La densité est une caractéristique d'identification de notre huile, dans notre travail nous utilisons la méthode pichnométrique .

IV.1.3 La viscosité : [7]

La viscosité est la résistance interne, qui s'oppose à l'écoulement d'un fluide et qui est provoquée par le frottement des molécules les unes contre les autres .

La détermination de la viscosité cinématique est effectuée par la mesure du temps d'écoulement entre deux traits repères d'un tube capillaire calibré du type UBELOHDE .

La viscosité cinématique est calculée d'après la formule suivante :

$$V = C \cdot T - B / T$$

V : La viscosité cinématique en centistocks(cst)

C : La constante d'étalonnage caractéristique propre du viscosimetre utilisé

B : Constante .

T : Temps d'écoulement du fluide entre deux repères fixes .

IV.1.4: Point d'aniline:[7]

C'est la température la plus basse à laquelle dans un volume d'aniline et de produit en quantité égale se manifeste une miscibilité et, ceci par l'apparition d'un trouble .

Le point d'aniline est en relation avec l'aromaticité des produits, un point d'aniline élevé nous indique une faible teneur en carbone aromatique du produit considéré .

Les huiles à tendance paraffinique ont un point d'aniline plus élevé que les huiles à tendance naphténique .

IV.1.5 Point d'écoulement [9]

Le point d'écoulement permet entre autre d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en oeuvre des produits, en particulier dans les zones froides .

IV.1.6 Teneur en carbone conradson [9]

La détermination du résidu de carbone couradson s'effectue sur les produits non volatils qui sont évaporés et pyrolysés dans un creuset, puis les vapeurs sont enflammées lorsque la combustion cesse, on calcine au rouge le résidu du creuset .

Après refroidissement et dissociation, l'augmentation de masse du creuset représente " le résidu couradson "

IV.1.7 La couleur [12]

La diversité des pigments colorés et leurs activités à faible concentration, ne permettent pas de suivre la décoloration par une série de dosages plus au moins spécifique .

Aussi nous sommes obligés d'avoir recours à la mesure de l'effet des pigments, c'est à dire à l'estimation de la couleur des huiles . Il existe différentes méthodes d'appréciation de la couleur . dans notre travail nous avons

utilisé la méthode par mesure absolue .

Les mesures absolues sont réalisées à l'aide de spectromètre, ou l'estimation de la couleur d'une huile est réalisée par comparaison avec les solutions étalons ou des verres colorés

L'obligation d'exprimer la couleur par un seul nombre a conduit à n'utiliser que les mesures faites à une longueur d'onde unique (appareil monochromatique) ou pour une onde

passante déterminée (appareil à filtre).

Toute fois, les spectre de transmission permettent de suivre la disparition sélective de tel ou tel pigment pendant la décoloration de l'huile.

Notons également que les spectromètres nous permettent d'évaluer la couleur par la mesure du taux de transmission (T) ou du coefficient d'absorption lumineuse D (densité optique), la relation entre T et D est la suivante :

$$D = \log_{10} 100/T$$

Dans notre cas on a utilisé un colorimètre "PHOTOELECTRIC ,COLORIMETER ,MODEL F 01 OGAWASELKI " qui utilise des verre colorés comme étalons .

IV.1.8 La tension superficielle (interfaciale) [9]

Du fait de l'attraction intermoléculaire (force cohésive), les molécules de l'interface liquide-gaz sont soumises à une force résultante dirigée vers le sein du liquide. Inversement, il faut exercer une force au moins égale à cette résultante si on veut arracher une molécule du milieu liquide. Le travail correspondant s'appelle travail d'arrachement .

La résultante des forces cohésives provoque une tension superficielle .

La tension superficielle peut être définie macroscopiquement comme étant l'énergie (exprimée en dyn/cm) nécessaire pour augmenter la surface libre d'un liquide de 1 cm² dans des

conditions normalisées .

Dans notre cas on utilise un tensiomètre du type TENSIMAT N°3

IV.1.9 Teneur en eau [9]

Ce test est basé sur le principe qui consiste à entraîner l'eau contenue dans l'huile par distillation à reflux d'un solvant non miscible à l'eau tel que le Xylène .Après condensation l'eau se sépare du solvant et s'accumule dans un tube de recette gradué . Le liquide d'entraînement retourne dans la réceptent de distillation :

$$T.E = \frac{\text{volume d'eau dans le tube de recette} \times 100}{\text{masse} \times \text{volume de la prise d'essai}}$$

IV.2 ANALYSE PHYSICO-CHIMIQUE DE L'HUILE NEUVE ET USEE

IV.2.1:Caractéristiques principales :

une huile minérale isolante neuve ou usagée est généralement caractérisée par un certain nombre d'analyses type (tableau 2).

Ces dernières sont effectuées tout d'abords pour une huile neuve puis sur l'huile usée après chaque type de traitement pour les améliorer aux normes de fonctionnement du transformateur .

Les résultats obtenus sont alors comparés à ceux d'une huile minérale isolante neuve du même type, la démarche adoptée est la suivante, nous donnons les caractéristiques principales d'une huile minérale isolante neuve et d'une huile minérale usée (tableau 2).

L'huile minérale isolante provient de l'E.N.C (complexe M.E.I d'AZAZGA). Cette huile était stockée dans des fûts étanches, protégés de l'air et de l'humidité, on évite ainsi à l'huile de se dégrader et de s'humidifier, une dizaine de propriétés parmi les plus importantes ont été déterminées (voir tableau 2).

IV.2.2 Caractéristiques électriques

La mesure des propriétés électriques de l'huile neuve et usée effectuée dans le laboratoire des huiles de SONELGAZ sont données dans le tableau 1 .

IV.2.3 INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

IV.2.3.1 Densité:

Nous remarquons une légère augmentation de la densité, est cela serait dû à la contamination de l'huile par

Tableau.I. Propriétés électriques de l'huile.

Propriétés	valeur		NORMES
	huile neuve	huile usée	
Indice d'acidité (mgKOH/ghuile)	0.022	0.123	ASTM D974
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C	>0.0048	>0.096	NFC-27-210VDE
Constante diélectrique ϵ_r	2.07	2.23	par calcul
Rigidité électrique(KV/cm)	>270.0	>85.0	NFC-27-210VDE
Tension de claquage(KV)	>60.0	>85.0	NFC-27-101UTE

Tableau.II. caractéristiques physico-chimiques de l'huile neuve et usée.

Propriétés	VALEURS		NORMES
	huile neuve	huile usée	
Viscosité cinématique (cst) à :			
20°C	22.54	26.35	NFT60-100
40°C	8.11	10.22	
100°C	2.34	2.54	
Densité d_4^{20}	0.8644	0.8683	NF-66-007
Point d'éclair (°C)	153	170	NFM-07-019
Point de feu(°C)	184.0	178.0	NFM-07-019
Point d'écoulement(°C)	-41.0	-38.0	T60-125
Teneur en eau (%V)	0.000	0.002	NF-T60-113
Résidu conradson (%m)	0.0	0.3	NF-T60-116
Tension interfaciale (N/m)	0.0438	0.0424	ISO6395
Indice de réfraction n_D^{20}	1.4825	1.4810	
Point d'aniline (°C)	80.0	85.0	NFM-07-021
Indice de viscosité	90	73	
Pourcentage de transmission	83%	33%	

l'eau provenant de l'air ambiant ou du crackage et de l'oxydation des hydrocarbures de l'huile isolante, l'augmentation de la densité peut être attribuée à la dégradation du papier isolant (carbone), des usures mécaniques (métal, oxydes métalliques) et des poussières de l'air ambiant.

IV.2.3.2 La viscosité cinématique:

L'augmentation de la viscosité cinématique de l'huile usée peut être attribuée à la pollution de l'huile par les particules solides (métaux, oxydes métalliques), par la présence de produits d'oxydation polaires à longues chaînes moléculaires et par la présence des produits de contamination, tels les résines et les asphaltes.

IV.2.3.3 Teneur en carbone Conradson:

Le résidu Conradson augmente d'une manière nette, cela est dû à:

une augmentation des résidus du cracking de l'huile favorisée

par l'augmentation de la température et par la présence des charges électriques partielles qui se manifestent dans le transformateur et la présence de catalyseurs (cuivre et fer solide, composés métalliques dissous).

IV.2.3.4 Point d'écoulement:

nous remarquons une légère augmentation du point d'écoulement qu'on peut expliquer par une légère dégradation des additifs améliorants le point d'écoulement.

IV.2.3.5 Point d'éclair et point de feu :

l'augmentation du point d'éclair et du point de feu est causée par l'évaporation des produits légers constituant l'huile lors de l'augmentation de la température du transformateur qui peut atteindre 100°C.

IV.2.3.6 La tension interfaciale :

Une diminution de la tension interfaciale qui passe de 0.0438 à 0.0424 N/m (tension superficielle) est due à la présence d'une couche saturante d'eau qui serait produite pendant l'oxydation de l'huile et à

la présence des produits d'oxydation polaires tels que les acides, les alcools, les cétones, les esters, qui ont un comportement des surfaces différents de l'huile isolante (paraffines, naphthènes, aromatiques).

IV.2.3.7 Le point d'aniline:

le point d'aniline plus ou moins élevée indique la présence plus ou moins grande des aromatiques dans l'huile, on effectue plus le point d'aniline est bas plus la quantité d'aromatiques est grande. Dans notre cas l'augmentation du

point d'aniline peut être due à la désalkylation des aromatiques stimulée par les tensions élevés et de la température .

IV.2.3.8 Indice de viscosité:

la diminution de l'indice de viscosité implique que le changement de la viscosité avec la température devient plus important par rapport à l'huile neuve et cela peut être due à la dégradation des améliorants de la viscosité .

IV.2.3.9 L'acidité et le facteur de dissipation diélectrique:

une elevation de ces deux caractéristiques est probablement due à la présence dans l'huile de divers contaminants tels que les acides (organiques) et les autres composés d'oxydation polaires .

IV.2.3.10 Rigidité électrique :

La diminution de la rigidité électrique de l'huile minérale isolante est due à la présence d'humidité et d'impurtes (petites particules tels que poussières, particules carbonées, résines et fibres qui ne se décantent pas à cause de la présence de produits dispersants et sous l'effet d'un champ électrique se polarisent et forment des chaînes conductrices surtout si les produits sont insaturés (alkylation, deshydrogenation).

IV.2.4 Détermination de la tendance de l'huile neuve :

IV.2.4.1 Méthode de n.d.PA :

cette méthode est basée sur la connaissance de la densité d_4^{20} , l'indice de réfraction n_D^{20} ainsi que le point d'aniline PA.

La densité de l'huile neuve est $d_4^{20} = 0.8644$

Indice de réfraction à 20 °c $n_D^{20} = 1.4825$

Le point d'aniline en °c PA = 80 °c

La corrélation n.d.PA est la suivante :

$$\% CA = 1039.4.4 - 470.4.d - 0.315.PA - 1094.3$$

$$\% CN = -1573.n + 840.15.d - 0.4619.PA + 1662.2$$

$$\% CP = 100 - (\%CA + \%CN)$$

% CP : Pourcentage en carbone paraffinique

% CN : Pourcentage en carbone naphthenique

% CA : pourcentage en carbone aromatique

On faisant ce calcul on trouve le résultat suivant:

famille	% CA	% CN	% CP
%	14.80	19.50	65.70

IV.2.4.2 Methode utilisant la correlation de Chart [19]

Chart a etablit une correlation graphique, qui on utilisant un diagramme ternaire (aromatiques, paraffines, naphthenes), et connaissant la refractivite intercepte et la viscosite gravite V G C , on fait seulement trois projections sur les cotes du triangle ternaire on aura directement %CA, %CP et %CN .

La V G C est donnee par la correlation suivante :

$$V G C = \frac{G + 0,0887 - 0,776 \cdot \text{Log Log}(10 \cdot V - 4)}{1,082 - 0,72 \cdot \text{Log Log}(10 \cdot V - 4)}$$

avec :

G : specific gravite a 15,6c(60°F)

V : viscosite cinematique en centistockes a 37,8°C (100°F)

La refractivite intercepte est donnee par :

$$r = \frac{n_D^{20} - d/2}{D}$$

n_D^{20} : indice de refraction a 20°C a la raie D du sodium

d : densite à 20°C

Le graphique de la correlation de chart donne:

famille	%CA	% CN	% CP
% m	14	26	60

Conclusion :

D'après les deux correlations utilisees nous remarquons que le pourcentage en paraffines est preponderent ce qui permet de conclure que notre huile neuve est de tendance paraffinique .

IV.2.5 Etude de la variation de la viscosite en fonction de la temperature:

La viscosite est consideree comme l'une des principales proprietes caracterisant une huile parcequ'elle est responsable de l'ecoulement de l'huile dans le transformateur, nous avons etudie sa variation en fonction de la temperature, en appliquant la norme NFT60-100.

Les résultats de cette analyse sont recapitules dans le tableau 3 .

Les valeurs du tableau ont ete portees sur les deux graphiques 1 et 2 respectivement pour l'huile neuve et pour l'huile usee .

Nous remarquons que lorsque la température augmente la viscosité diminue, qui s'explique par la modification de l'état de l'huile (diminution des forces d'adhésions entre les molécules ce qui permet l'augmentation du gradient de vitesse dv/dx et le liquide devient moins visqueux, au dessous des conditions de fonctionnement du transformateur, de même, une huile trop visqueuse ne convient pas au fonctionnement, car elle influe sur la circulation et il y aura un ralentissement pour le refroidissement des éléments du transformateur.

IV.2.6 Linéarisation de la courbe de viscosité :

la variation de la viscosité cinématique en fonction de la température a été établie par la fonction W dite de Walter qui s'écrit:

$$W = a \cdot \text{Log } T + b, \quad W = \text{Log } \text{Log}(V+0,6)$$

T : température absolue ($^{\circ}\text{C} + 273$)

V : viscosité cinématique à la température T et est

a et b sont deux constantes spécifiques de l'huile

0,6 constante valable pour les viscosités supérieures à 1,5 cst .

Le tableau 4 donne les variations de W avec la Log

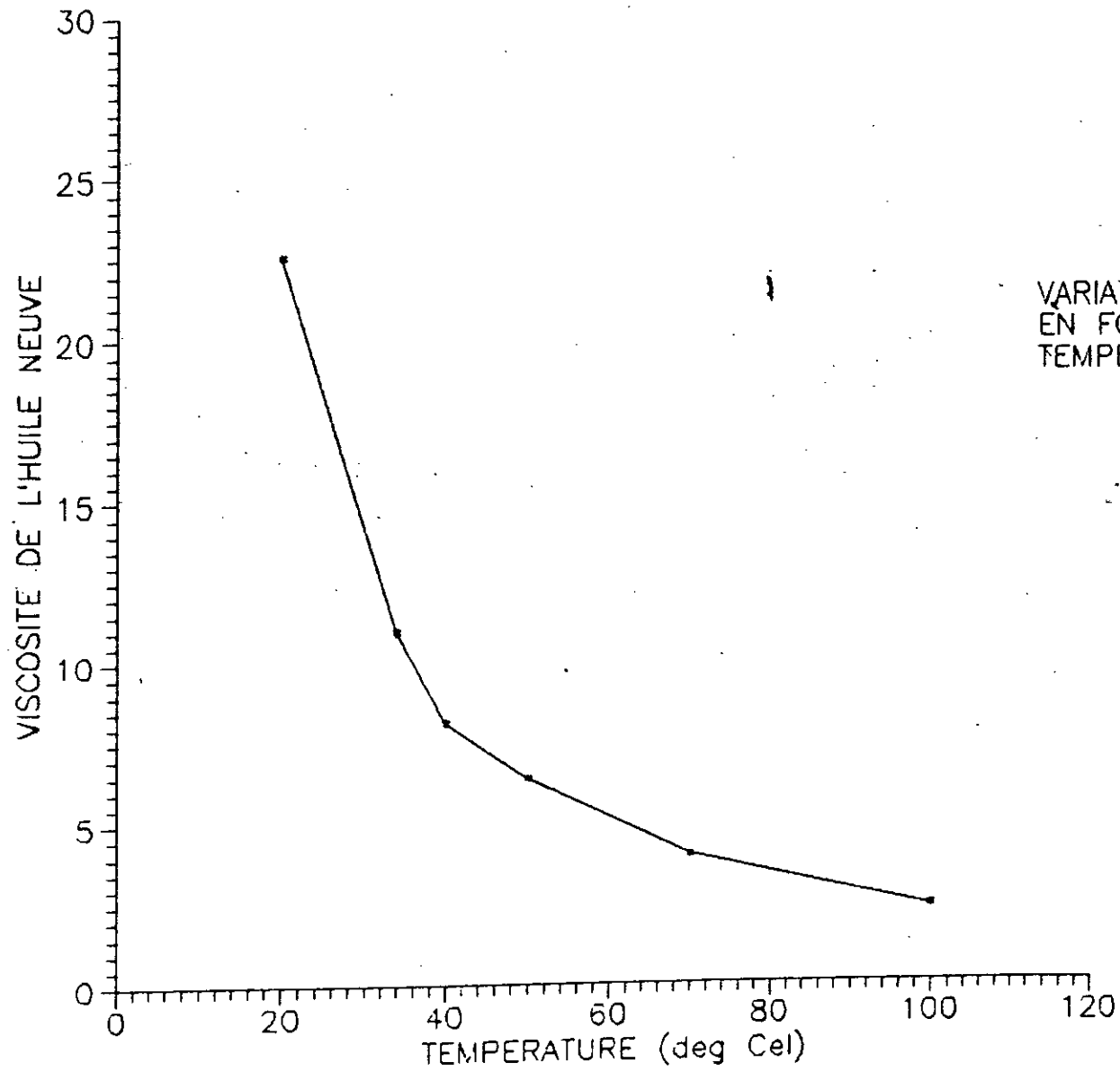
Les valeurs optimales de a et b sont calculées au moyen du logiciel de la régression multilinéaire qui donne pour

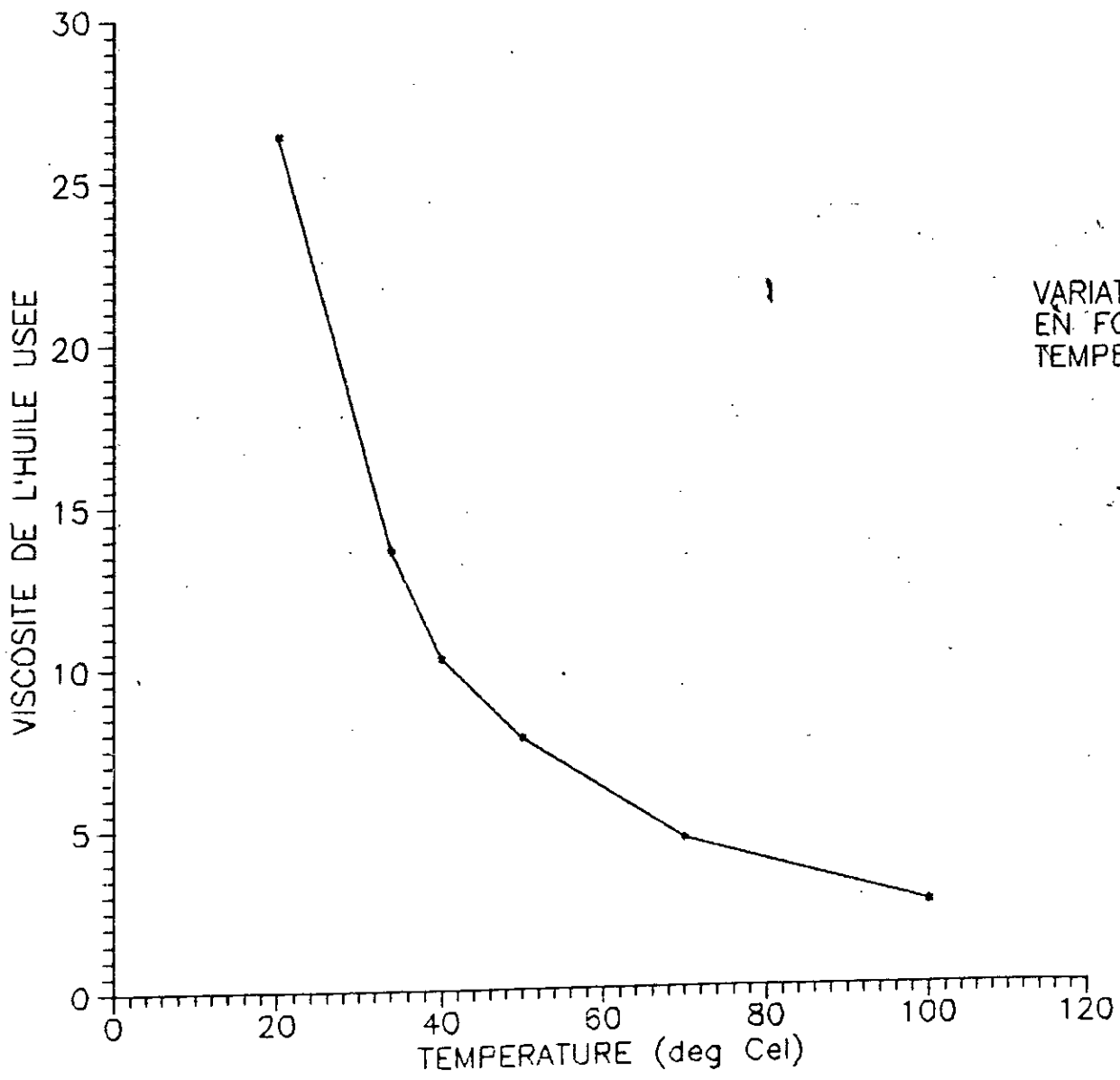
Tableau.III. Variation de la viscosité cinématique en fonction de la température.

T (°C)	20	34	40	50	70	100
Viscosité cinématique de l'huile neuve	22.54	10.96	8.11	6.37	3.96	2.34
Viscosité cinématique de l'huile usée	26.35	13.58	10.22	7.74	4.56	2.54

Tableau.IV. variation de la foction de Walter W en fonction de la température.

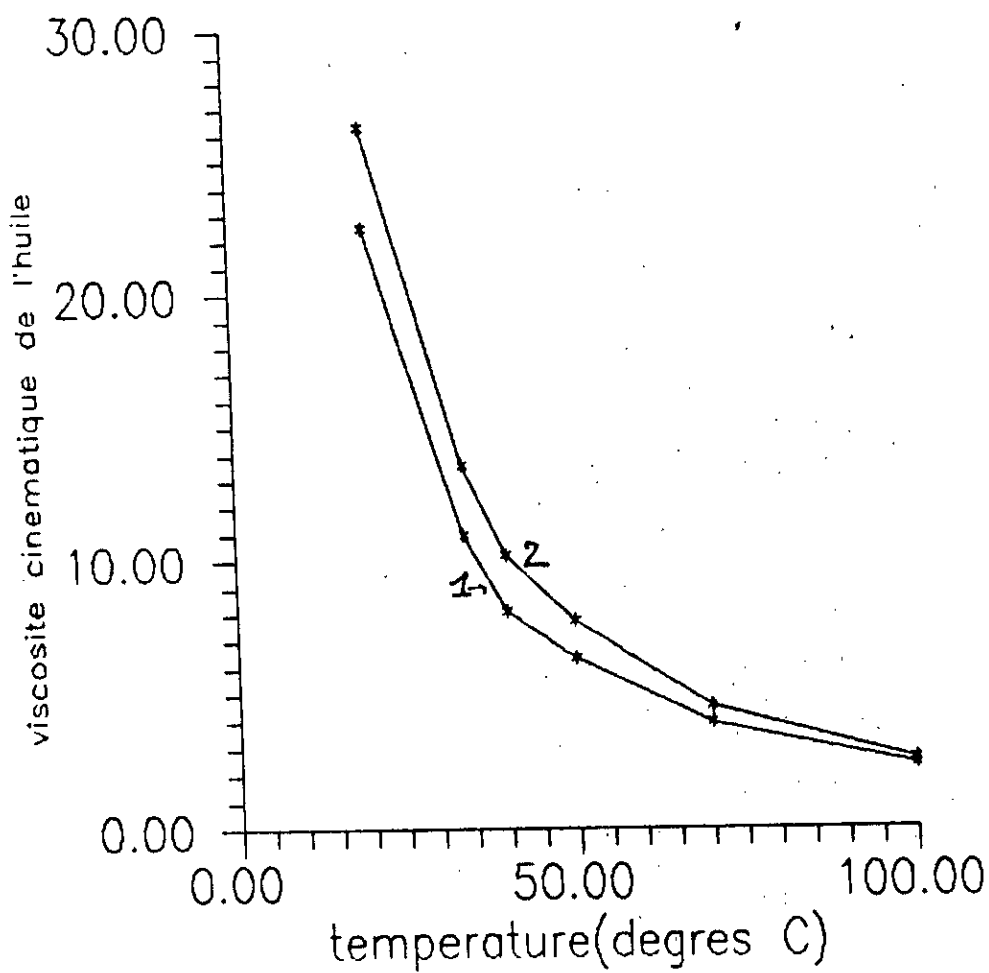
Température T en (K)	293	307	313	323	343	373
$\log_{10} T$	2.467	2.487	2.495	2.509	2.535	2.572
Viscosité de l'huile neuve(cst)	22.54	10.96	8.11	6.37	3.96	2.34
Viscosité de l'huile usée (cst)	26.35	13.58	10.22	7.74	4.56	2.54
W de l'huile neuve	0.135	0.026	-0.027	-0.063	-0.181	-0.329
W de l'huile usée	0.155	0.061	0.015	-0.036	-0.147	-0.304



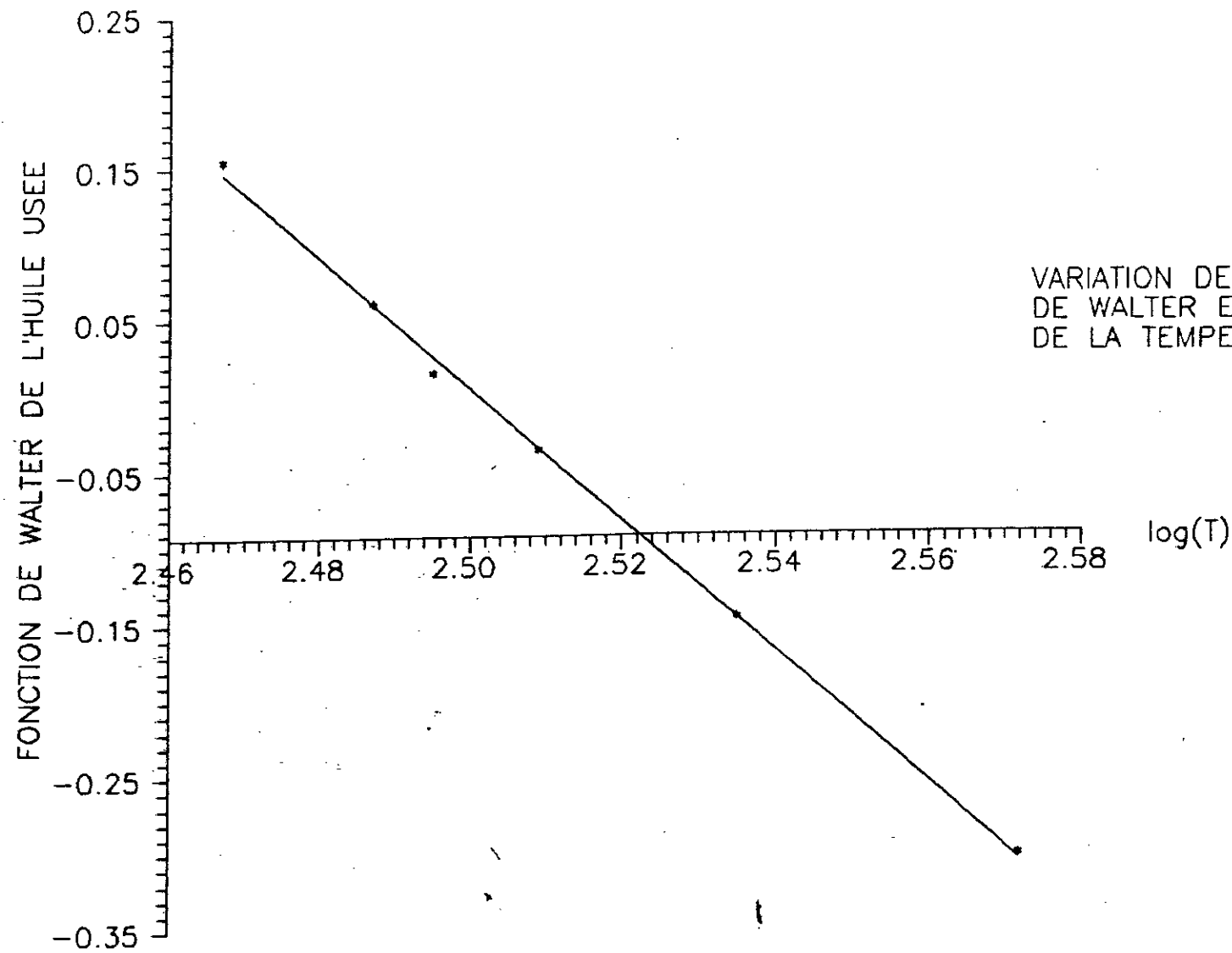


VARIATION DE LA VISCOSITE
EN FONCTION DE LA
TEMPERATURE

1 - HUILE NEUVE
2 - HUILE USÉE



67



l'huile neuve :

$$W = - 4,314 \cdot \text{Log } T + 10,76$$

Pour l'huile usee

$$W = - 4,324 \cdot \text{Log } T + 10,81$$

On peut exprimer la viscosite cinematique directement en fonction de la temperature absolue

$$V = 10^{\frac{a}{T} \cdot 10^b - 0,6}$$

Pour l'huile neuve nous proposons l'equation :

$$V = 10^{\frac{-4,314 \times 10^{10,81}}{T} - 0,6}$$

Pour l'huile usee l'equation

$$V = 10^{\frac{-4,314 \cdot 10^{10,81}}{T} - 0,6}$$

La courbe de linearisation de la viscosite cinematique permet de trouver la viscosite a n'importe qu'elle temperature connaissant la viscosite seulement en deux temperatures quelconques .

IV.3 Régénération de l'huile usée par le procédé acide-terre

Le procédé acide-terre comporte d'une manière générale les étapes suivantes:

- le traitement acide.
- la decantation
- la neutralisation
- le traitement à la terre

IV.3.1 Première phase de régénération : pour le traitement acide, on a utilisé l'acide nitrique pur. Le traitement acide conduit à la floculation des suspensions carbonées et celle des produits oxydés sans provoquer la destruction de l'huile isolante.

IV.3.1.1 Température de contact acide-huile : D'après certaines auteurs [3,24], la température maximale de l'attaque acide est de l'ordre de 40°C, celle-ci varie en fonction

du type d'huile usée à régénérer. Les huiles minérales isolantes utilisées sont moins visqueuses que les huiles moteurs usées (huiles lubrifiantes), il faut aussi avoir une certaine fluidité afin que la réaction soit meilleure. De même qu'une température élevée provoquera une acidification de l'huile, on a choisi la température 20°C qui est la température ambiante.

IV.3.1.2 Le temps de contact acide-huile (temps de decantation):

L'attaque acide-huile, est une reaction tres rapide visible à l'oeil nu, on effet, l'huile isolante usee est de couleur rouge après avoir ajoute une quantité d'acide et par simple agitation pour homogeniser la couleur de l'huile devient rouge sombre.

Il faut déterminer aussi le temps de decantation des boues acides et non le temps de contact, car dans l'industrie on utilise un systeme de centrifugation continue dont les debits sont réglés pour l'acide et pour l'huile (avec pompe à piston).

IV.3.1.3 Optimisation de la quantité d'acide :

Une fois la temperature retenue, la decantation expliquée, il est necessaire de determiner la quantité d'acide optimale. Pour le faire il suffit de fixer la temperature de contact, le volume d'huile, l'agitation et faire varier le pourcentage acide/huile et voir l'evolution de l'indice d'acidite en fonction du pourcentage volumique acide/huile. Le pourcentage qui donne l'indice d'acidite le plus faible est le pourcentage optimal.

Nous avons pris dans notre travail le pourcentage volumique 3% en nous referant à un travail anterieur (12).

IV.3.1.4 L'analyse de l'huile après attaque acide:

Après avoir fixé la quantité d'acide nécessaire à l'élimination des impuretés contenues dans l'huile usée on passe à l'attaque acide proprement dite. Dans un ballon de 1000ml, muni d'un doigt de gant pour le test de température, on introduit 400 ml d'huile usée et le volume d'acide nécessaire (3% en volume soit 12 ml). on agite afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution acide-huile et pour éviter l'attaque locale de l'huile (voir la figure 1).

Après réaction, on laisse l'huile se décanter (décantation par gravité) et on passe à l'analyse de l'huile.

Les résultats d'analyse d'un certain nombre de propriétés sont regroupés dans le tableau 5.

IV.3.1.5 Commentaire :

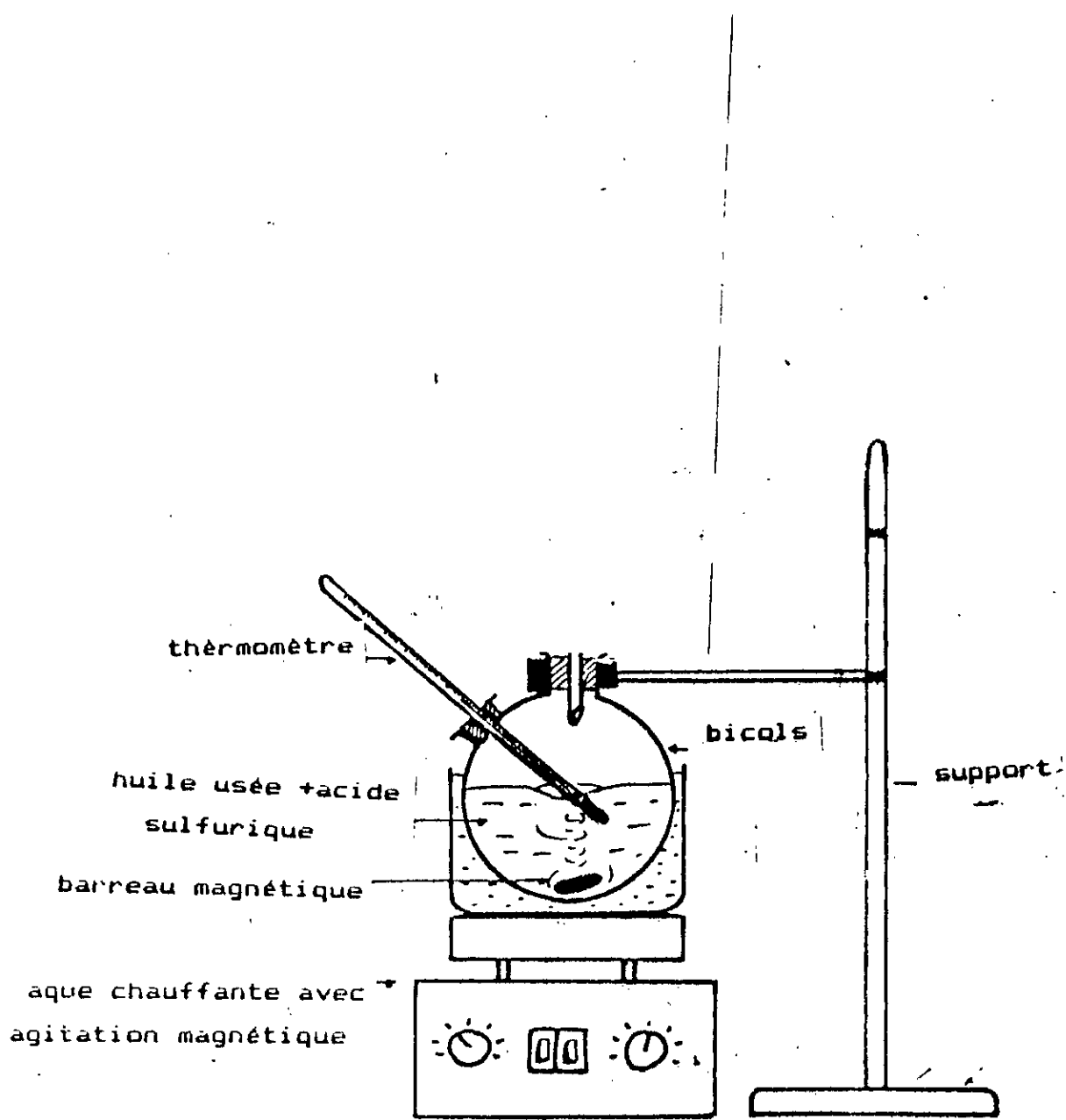
D'après les résultats de ce tableau donnant ceux de l'huile usée et de l'huile ayant subi un traitement acide, on remarque une nette amélioration des caractéristiques physico-chimiques notamment :

-La viscosité (à 40°C), celle-ci subit une diminution au cours du traitement acide de 10,22 à 6,07 est qui peut s'expliquer par l'enlèvement des particules solides et des substances carbonées telles que les résines et les asphaltes.

-La tension interfaciale : l'augmentation légère de celle-ci (de 0,0424 à 0,0430 N/m), est due à la diminution d'eau car avec 0,5 à 1,0% d'acide il est nécessaire de sécher l'huile et le reste d'acide concentré joue un rôle de

Tableau.V. Propriétés physico-chimiques de l'huile acidifiée.

Echantillon	huile neuve	huile usée	huile acidifiée
Propriété			
densité d_4^{20}	0.8644	0.8683	0.8658
Viscosité cinématique en cst à 40°C	8.11	10.22	6.07
Viscosité cinématique en cst à 100 °C	2.34	2.54	2.25
Point d'écoulement (°C)	-41.0	-38.0	-32.0
Indice de réfraction n_D^{20}	1.4825	1.4810	1.4763
Point d'aniline (°C)	80.0	85.0	84.0
Tension interfaciale (N/m)	0.0438	0.0424	0.0430
Pourcentage de transmission %	83	33	06



ATTAQUE ACIDE DE L'HUILE

Fig. 1.

solvant pour les résines, les asphaltés et les hydrocarbures oxydés.

-L'augmentation du point d'écoulement est due probablement à la destruction des améliorants du point d'écoulement.

IV.3.2 Deuxième phase du procédé de régénération:

La décantation consiste à séparer deux phases liquides ayant des densités différents, dans notre cas l'acide de

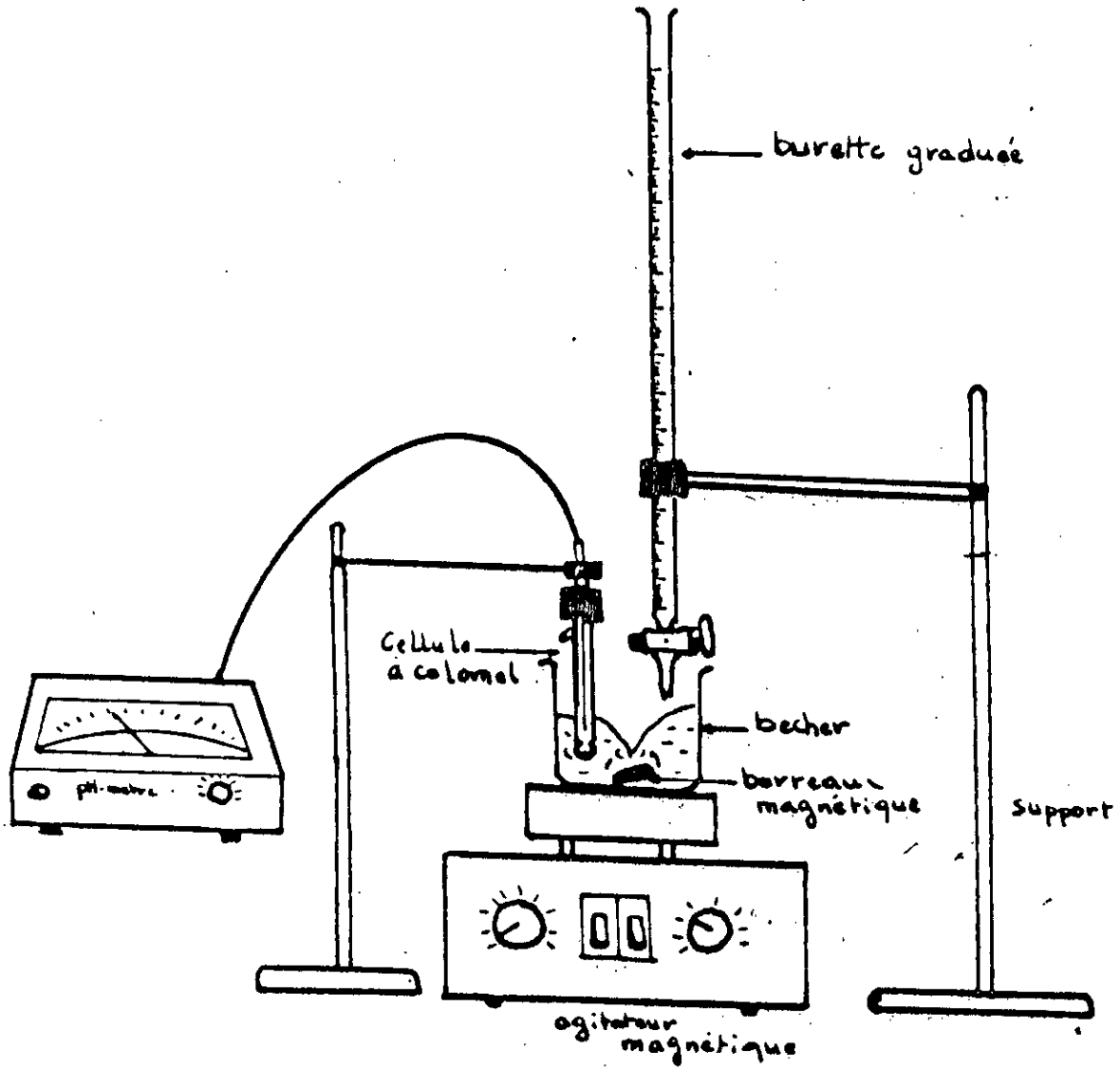
densité 1,33 est plus lourd compose la phase inférieure de l'ampoule à decanter il contient des résines et des asphaltés et toutes les impuretés, tandis que la phase supérieure est constituée d'huile plus légère.

IV.3.3 Troisième phase du procédé de régénération:

La neutralisation (voir figure 2) ,après le traitement acide, l'huile contient encore des acides de différents sortes, la neutralisation a pour but de les transformer en sels. Cette neutralisation a été réalisée sous la température ambiante et sous agitation continue, la procédure employée est la suivante:

A l'aide d'un PH-mètre nous avons mesuré le PH de

~~75 (64)~~



FIG, N° 2

✓
✓

l'huile apres attaque acide .Nous avons procédé à la neutralisation avec une solution de potasse (KOH)4N jusqu'à l'obtention d'un PH neutre (en verité le PH prenait les valeurs entre 8 et 7) .

IV.4 DERNIERE PHASE DU PROCEDE DE REGENERATION (traitement à la terre)

A l'etat brut, la plupart des adsorbants naturels ont des faibles capacites sorptionnelles, pour ameliorer cette propriete, il est necessaire de faire subir aux adsorbants des traitements chimiques(acides) et thermiques .

Dans notre travail on a utilisé comme adsorbants : le Kieselghür, la bentonite et tuff qui ont subi un traitement chimique à l'acide sulfurique à 5 % en masse de solution .

Au preable les échantillons sont des deshydratés jusqu'a un poids constant dans un etuve à une temperature entre 105°C et 110°C . Une operation de broyage s'ensuit pour obtenir une granulometrie inferieure à 125 um de diametre .

IV.4.1 ACTIVATION CHIMIQUE :

Nous avons utilise comme produit d'activation chimique l'acide sulfurique a 98% réduit à une concentration de 5% .

MODE OPERATOIRE :

Dans un ballon bicol de 500 ml, muni d'un réfrigérant à reflux, on introduit 20g d'adsorbant broyé et séché et on ajoute la solution d'acide à 5% en masse (voir figure 3). Le mélange est alors porté à la température de 90°C, cette température est maintenue constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain chauffé. Le mélange est sous agitation pendant toute la durée de l'activation pour éviter une attaque locale du minéral argileux pouvant le détruire.

Le temps de contact fixé à 6 heures est déterminé à partir de l'instant où la température atteint 90°C.

Les échantillons d'argile sont par la suite filtrés sur BUCHNER, puis lavés avec l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des ions (SO_4^{2-}) introduits par le traitement acide soit éliminée.

La disparition des ions SO_4^{2-} est vérifiée à l'aide d'une solution saturée de Chlorure de Baryum (BaCl_2) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc de sulfate de baryum indique que les ions SO_4^{2-} introduit par cette activation sont éliminés.

IV. 4.2 ADSORPTION SUR TERRES ACTIVEES :

C'est une étape qui consiste à un traitement de décoloration et de stabilisation.

Le traitement aux terres activées assure plusieurs fonctions qui sont :

- La decoloration de l'huile par l'elimination de substances en suspension colloïdale, des produits d'oxydation et des produits colorés,.

-la resistance a l'oxydation aux temperatures elevees,

-la stabilite de la couleur sous l'effet du stockage prolonge,

-l'adsorption des acides organiques,

-l'elimination des acides naphténiques,

-l'attenuation de l'odeur et l'elimination des traces d'humidite .

A-Techniques de decoloration :

L'appareil utilise comprend un ballon de 250ml, muni d'un refrigerant et d'un doigt de gant pour la prise de temperature .

L'agitation est maximale realisee au moyen d'un barreau magnetique . Le ballon est chauffe dans un bain d'eau place sur une plaque chauffante (voir figure 3 du dispositif experimental).

B-Conditions operatoires :

Nous avons travaille avec les conditions operatoires optimales des travaux precedents qui sont :

-le temps de contact : 20mn,

-la température de contact: 70°C,

-le pourcentage terre/huile est pris comme suit:

10% pour le traitement par la bentonite activée par H₂SO₄ à 5%,

10% pour le traitement par le tuff activé par H₂SO₄ à 5%,

5%, 10% et 20% pour le traitement par le kieselghir activée par

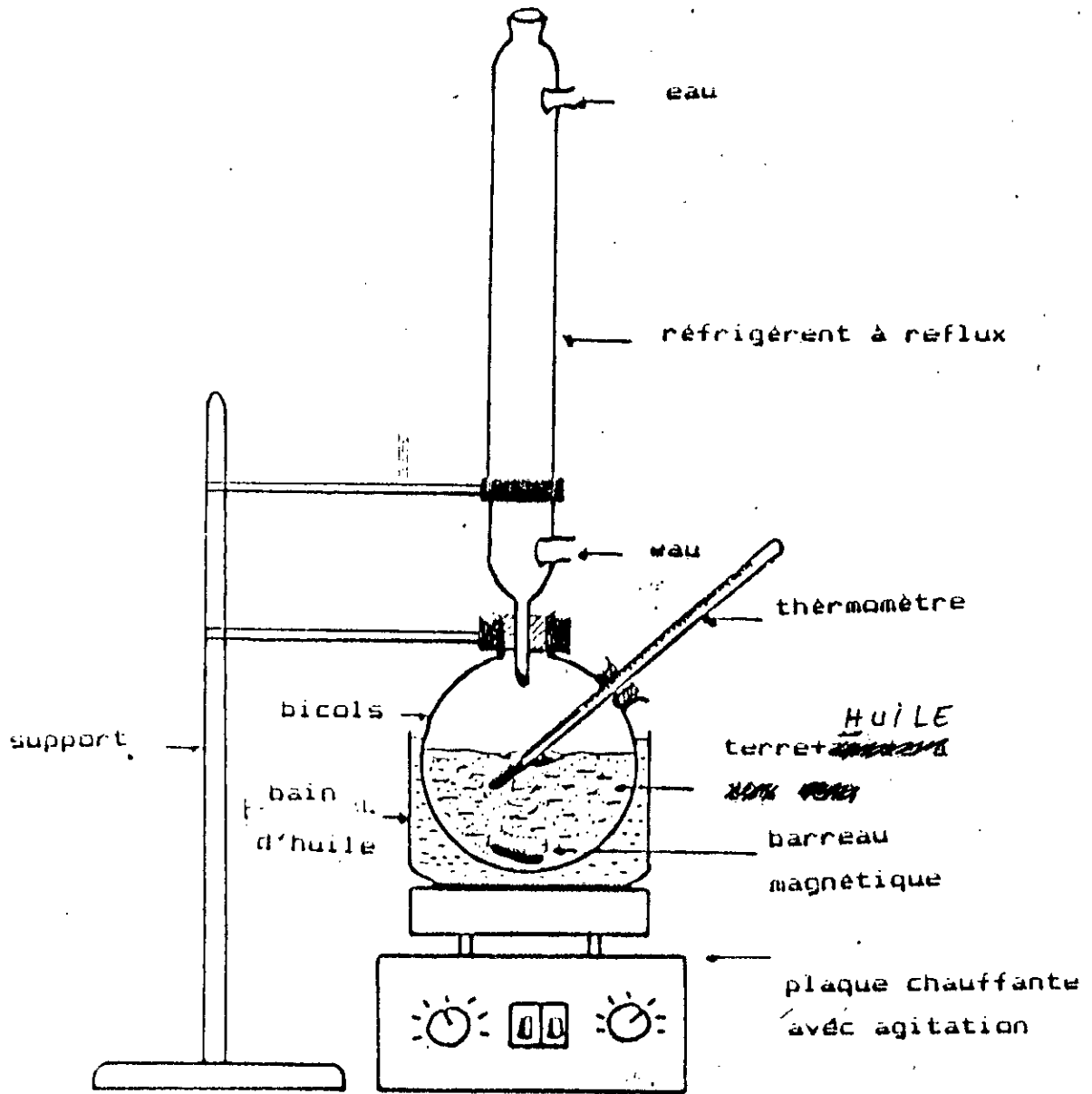
H₂SO₄ à 5% .

C-Mode opératoire :

L'huile est pesée directement dans le ballon de décoloration, celui-ci contenant également le barreau

magnétique. Le tout est plongé dans un bain d'eau où la température est fixée à 70°C .

Lorsque la température atteint la valeur désirée, on arrête l'agitation et on introduit la quantité d'adsorbant voulue. Après cela, on remet en marche l'agitation . Le temps de contact est déterminé à partir du moment où l'on introduit l'adsorbant. Dès que le temps fixe est écoulé, on procède à la séparation de l'huile-boue par centrifugation, l'huile ainsi séparée est analysée par colorimétrie, on relève le taux de transmission $T = (I/I_0) \times 100$ pour voir l'efficacité de chaque type d'adsorbant (voir tableau 6) .



DECOLORATION DE L'HUILE PAR LES ADSORBANTS

Fig. 3

échan- tion	Bentoni tactivee T/H 10%	tuff activee T/H 10%	Kieselghür activee T/H 5%	kieselghür activee T/H 10%	kieselghür activee T/H 10%
% de transm ission	40	72	46	63	86

Tableau 6 : pourcentage de transmission des différent
échantillons

T/H pourcentage terre/huile

IV. 4. 3 COMMENTAIRE : (voir tableau 8)

Nous remarquons pour un même pourcentage terre/huile le tuff donne la meilleure décoloration pour l'activation chimique et pour l'activation thermique c'est la Bentonite, tandis que si on considère le même adsorbant par exemple le kieselghür, l'efficacité de décoloration augmente avec la teneur en adsorbant et ceci est logique, car en augmentant la quantité des adsorbants nous augmentons aussi le nombre actifs et le pourcentage de transmission augmente.

IV. 4. 4 ACTIVATION THERMIQUE

Nous avons fait subir aux trois échantillons d'argiles un traitement thermique à 110°C dans un étuve. La durée du

traitement a été fixé à 6 heures .

Les conditions opératoires sont maintenues constantes depuis l'activation chimique et sont :

- temps de contact = 20 mn,
- température de contact = 70°C,
- pourcentage terre/huile =10%

Après le traitement nous avons procédé à la séparation de l'huile et des boues acides par centrifugation et nous avons analysé les échantillons par colorimétrie qui sont indiqués dans le tableau 7

Tableau 7: % de transmission de différents échantillons

échantillon	Bentonite activée à 110 °c	tuff activée à 110 °c	Kieselghür activée à 110 °c
% de transmission	43	40	38

Tableau.VIII. Propriétés physico-chimiques
des échantillons régénérés.

Propriétés	Echantillons				
	1	2	3	4	5
Densité d_4^{20}	0.8637	0.8616	0.8617	0.8449	0.8605
Viscosité cinématique en cst à 20°C	17.30	17.40	17.10	17.50	17.10
Viscosité cinématique en cst à 40°C	6.35	6.00	6.00	5.93	6.07
Viscosité cinématique en cst à 100°C	1.69	1.76	1.69	1.62	1.69
Indice de réfraction n_D^{20}	1.4763	1.4770	1.4770	1.4762	1.4759
Tension interfaciale(N/m)	0.0431	0.0433	0.0431	0.0440	0.0441
Pourcentage de transmission en %	43	40	38	40	72

- Suite -

Echantillons	6	7	8	9
Propriétés				
Densité d_4^{20}	0.8591	0.8594	0.8591	0.8644
Viscosité cinématique en cst à 20°C	18.66	17.80	19.48	22.54
Viscosité cinématique en cst à 40°C	5.85	5.44	6.21	8.11
Viscosité cinématique en cst à 100°C	1.83	1.55	1.69	2.34
Indice de réfraction n_D^{20}	1.4761	1.4762	1.4758	1.4825
Tension interfaciale(N/m)	0.0438	0.0440	0.0439	0.0438
Pourcentage de transmission en %	46	63	80	83

- Echantillon 1 : L'huile régénérée par la bentonite activée à 110°C
- Echantillon 2 : L'huile régénérée par le tuff activé à 110°C.
- Echantillon 3 : L'huile régénérée par le Kieselghür activé à 110°C
- Echantillon 4 : L'huile régénérée par la bentonite activée à l'acide.
- Echantillon 5 : L'huile régénérée par le tuff activé à l'acide.
- Echantillon 6 : L'huile régénérée par le Kieselghür à 5% (Terre/huile)
- Echantillon 7 : L'huile régénérée par le Kieselghür à 10% (Terre/huile)
- Echantillon 8 : L'huile régénérée par le Kieselghür à 20% (Terre/huile)
- Echantillon 9 : L'huile neuve.

CONCLUSION

Dans notre projet nous avons étudié la régénération de l'huile isolante usée par attaque acide, puis adsorption sur trois adsorbants à savoir, la bentonite, le tuff et le kieselghür. Le traitement acide élimine les impures qui existent dans l'huile usée tels que les produits d'oxydation et les particules carbonées. Le traitement à la terre sert à la décoloration de l'huile usée, en effet après attaque acide, on a fait subir aux trois adsorbants deux types d'activation. L'activation thermique à 110°C et l'activation chimique au moyen de l'acide sulfurique dilué à 5%. Les deux activations ont pour but d'augmenter le pouvoir adsorptionnel (pouvoir décolorant).

D'après les résultats exposés dans notre travail, on constate que l'activation chimique est plus performante que l'activation thermique. Pour cette dernière, la bentonite donne la meilleure décoloration, tandis que, dans l'activation chimique, le tuff donne la meilleure décoloration avec un pourcentage de transmission de 72%. On peut dire alors que le tuff est un bon décolorant de l'huile isolante.

Les efficacités des adsorbants ne peuvent être comparées que si l'on essaye les adsorbants sur plusieurs produits chimiques. Aussi faut-il essayer de comparer non seulement le pourcentage de transmission des échantillons régénérés mais aussi les caractéristiques électriques que nous suggérons qu'elles doivent être faites dans des travaux ultérieurs.

Bibliographie.

- [1] I. ADAMCZWSKI, "Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides" Ed. Masson & cie (1968).
- [2] R. TOBAZEON, "Conduction électrique dans les liquides" Techniques de l'ingénieur D225-1 (1989).
- [3] M. DAHIM et H. Nouri, "Contribution à l'étude des huiles minérales isolantes en vue de leur régénération". Projet de fin d'étude; Dept. de G. chimique, ENPA (1988).
- [4] M. MOHAMEDI, "Conception d'un appareillage servant à l'étude de la régénération des huiles isolantes". Projet de fin d'étude, Dept. de G. chimique, ENPA (1988)
- [5] J. LEGROFE, "ABC du graissage", Ed. technip, (1970).
- [6] P. J. VUARCHEX, "Huiles et liquides isolants", technique de l'ingénieur D230, D231, D232 (1989).
- [7] VAN-HIPPEL, "Les diélectriques et leur application" (1961).
- [8] J. P. Crine, "Etude sur la régénération des huiles isolantes", IREQ Juin (1992)
- [9] P. BOND, "Aspect technico-économique de la régénération des huiles isolantes", Séminaire de SONATRACH, ORAN, 14-15 Déc. (1981)

- [10] B. GHEZALI et A. LABBACI, "Contribution à l'étude des huiles usagées en vue de leur régénération" Projet de fin d'étude, Dept. de G. chimique, ENPA (1987).
- [11] A. BENDJAMA, "Etude des bentonites algériennes", Thèse de Magister, Dept. de G. chimique, ENPA (1981).
- [12] A. LABBACI, "Contribution à l'étude et à la régénération des huiles minérales isolantes", Thèse de magister. Dept. de G. chimique, ENPA (1991).
- [13] ZAOURAR, "Utilisation des différents adsorbants pour la régénération des huiles moteurs usagées", Projet de fin d'étude, Dept. G. chimique ENPA (1990).
- [14] HAOUARI, "Contribution à l'élaboration de catalyseur de cracking catalytique", Projet de fin d'étude, dept. de G. chimique, ENPA (1991)
- [15] R. Zitili et R. DOUAR, "Elaboration de catalyseur de Cracking à base de Kieselghür" Projet de fin d'étude Dept. de G. chimique, ENPA (1992).
- [16] P. WUTHIER, "Le pétrole, raffinage et génie chimique", Tome 1, Ed. Technip, Paris (1971).
- [17] SE. CHITOUR, "Raffinage du pétrole", Tome 1 et 2, OPU, Alger (1983)
- [18] J.H. PERRY, "Chemical engineering handbook", 3^{ème} Edition, Mc. GRAW-HILL. New York (1950).
- [19] ASTM, "Manual on hydrocarbon analysis.", Second édition (1968)