

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

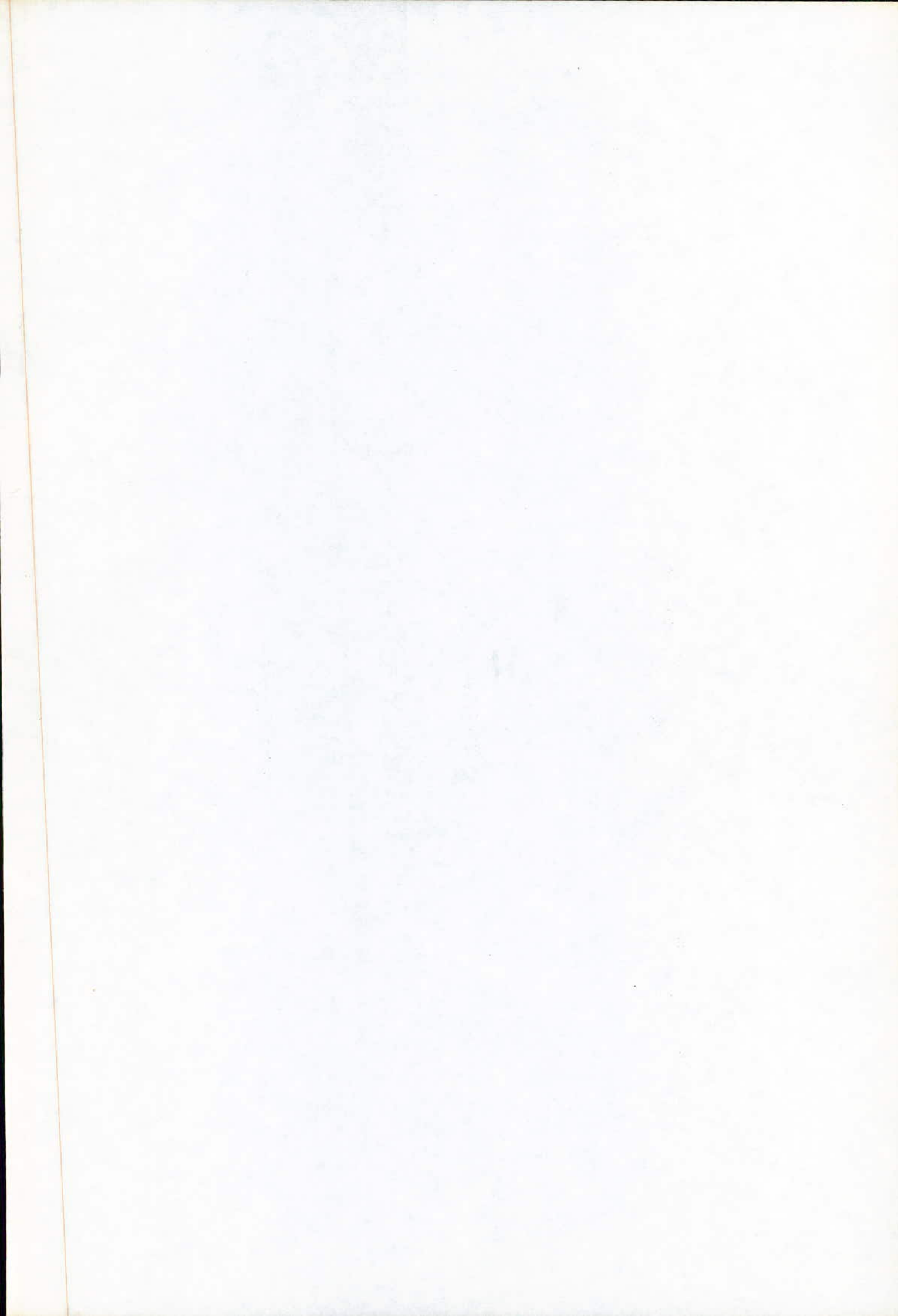
CONTRIBUTION A L'ETUDE DES
HUILES MINERALES ISOLANTES
USAGEES EN VUE DE LEUR
REGENERATION

Proposé par :
M^r. S.E. CHITOUR

Etudié par :
M . DAHIM
H . NOURI

Dirigé par :
M^r. A . CIESLAK
M^{me}. F. MOHELLEBI

PROMOTION : janvier 88



//) I NSTITUTE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
 //E. SOLLE //) ATIONALE //) OMBIENIQUE.

Departement : .Génie..Chimique.....
 Professeurs : Pr.S..E.CHITOUR & Mme F.MOHELLEBI & Mr. A.CIESLAK
 Elève Ingénieur : M. DAHIM & H. NOURI .

الموضوع : إسهام في دراسة زيوت المحركات الكهربائية المستعملة قصد إعادة تكريرها
 الملخص : يهدف هذا العمل إلى دراسة إحدى طرق إعادة تكرير زيوت المحركات الكهربائية المستعملة
 والمسماة (حمض- ترية) لهذا الغرض عرضنا الزيت المستعمل لعدة فحوص من بينها:
 تكرير على البنتونيت ، التأثير بالحوامض ، التعادل ، الرشح ثم الجف ، وذلك لتعيين
 العوامل الفضلية الضامنة لأحسن شروط فرز اللون من الزيت المعوضة اعتمادا
 على نتائج الكشافة الضوئية .
 أخيرا عدة تحاليل أجريت بعد كل فحص للزيت لهدف متابعة تغير الخصائص الفيزيائية
 والكيميائية وخاصة كهربائية .

Subject : Contribution à l'étude des huiles minérales isolantes usagées en
 vue de leur régénération.

Abstract : Le but de ce travail consiste en l'étude d'un des procédés de
 régénération des huiles minérales isolantes usagées qui est communément
 appelé procédé acide-terre. Pour ce faire, nous avons fait subir à
 l'huile usagée les différents traitements à savoir; l'adsorption, l'atta-
 que acide, la neutralisation, la filtration et le séchage, afin de déter-
 miner les paramètres optima régissant les meilleures conditions de déco-
 loration de l'huile ainsi traitée, en se basant sur les résultats de la
 densité optique. Enfin divers analyses ont été effectuées après chaque
 étape de traitement de l'huile, dans le but de suivre l'évolution de
 ses propriétés physico-chimiques et particulièrement électriques.

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

Abstract : The aim of this work is the study of the processes of régéné-
 ration of used insulate mineral oils engines which is commoly called
 acid-clay. For this prupose, the used oil is put through différent treat-
 ments, passage to bentonite, attack acid, neutralization, then filter
 and to dry, in order to determine the optimum parameters governing the
 conditions of discoloration of oil treated this way, relying up on the
 results of the optic density. Finally, différents analysis of oil so as
 to follow the évolution of its physical and chemical and particularly
 electric.

-0000000- D E D I C A C E S -0000000-

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je dédie cet humble travail

A MA MERE

A MON PERE

A MES FRERES & SOEURS

A TOUTE MA FAMILLE

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS .

H . NOURI

Je dédie cet humble travail

A MA MERE

A MON REGRETTE PERE

A MON FRERE

A MES SOEURS

A MA BELLE SOEUR

A MES NEVEUX & NIECES

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS.

M. DAHIM

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Président	:Mr A . BOUBEKEUR	Professeur à L'ENP
Examineurs	:Mr S.E. CHITOUR	Professeur à L'ENP
	Mr A. CIESLAK	Maitre assistant à L'ENP
	Mme F. MOHALLEBI	Chargée de cours à L'ENP
	Mr A . BENDJAMAA	Chargé de cours à L'ENP
Invité :	Mr M. LEBID	Résponsable de laboratoire Chimie des huiles

NOS plus vifs remerciements à monsieur S.E.CHITOUR , professeur à L'ENP et madame F.MOHELLEBI chargée de cours à L'ENP ainsi que monsieur A.CIESLAK maître assistant à L'ENP , pour nous avoir guidé tout au long de notre travail , ainsi que pour les précieux conseils qu'ils nous en prodigué .

Que monsieur A.BOUBEKEUR , professeur à L'ENP , qui a accepté de presider le jury , reçoive nos remerciements les plus anticipés .

Nous tenons à remercier monsieur A. BENDJAMAA chargé de cours d'avoir accepté de faire partie du jury .

Qu'il nous soit permis de remercier monsieur T.MOHELLEBI responsable à la SONELGAZ d'alger de nous avoir mis en contact avec les responsables de l'unité de régénération d'EL-HAMMA d'alger et les responsables d'ENEL complexe MEI d'AZAZGA , et monsieur LEBID mouloud responsable à l'unité de régénération d'EL HAMMA d'alger de nous avoir aidé et d'avoir accepté notre invitation , ainsi que les responsables du C.E.R.H.D et les responsables d'ENEL complexe MEI d'AZAZGA .

Nous tenons aussi à remercier monsieur R.DAHIM , monsieur A.NOURI et monsieur S.RABAT, pour l'aide qu'ils nous ont apportée à la rédaction et à la mise en page de ce polycopié .

Ce travail fait partie d'un projet de recherche sur la régénération des huiles usagées au sein du laboratoire de valorisation des énergies fossiles de département Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.



INTRODUCTION2.

A - PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I :LES HUILES ISOLANTES

I.1 Definition2.

I.2 Les differentes catégories d'huiles et liquides isolants

 I.2.1 Les huiles minérales

 I.2.2 Les hydrocarbures de synthèses

 I.2.3 Les hydrocarbures halogénés

 I.2.4 Les ésters organiques

 I.2.5 Les huiles silicones

I.3 Origine des huiles minérales5

 I.3.1 Les huiles de base

 I.3.2 Les tendances des huiles de base

 a- La tendance paraffinique

 b- La tendance naphténique

 c- La tendance aromatique

 I.3.3 Rôle des additifs7

 I.3.4 Les différents additifs

 a- Les antioxydants

 b- les améliorants du point d'écoulement

I.4 Caractéristiques d'une huile isolante8

 I.4.1 La rigidité électrique

 I.4.2 Facteur de dissipation diélectrique

 I.4.3 La constante diélectrique ou permittivité relative

 I.4.4 L'acidité9

 I.4.5 Le coefficient de dilatation thermique

 I.4.6 La chaleur spécifique

 I.4.7 Le coefficient de conductivité thermique

I.5 Rôle d'une huile isolante dans un transformateur.....11

I.6 Détérioration des huiles en servise12

I.7 Les contaminants d'une huile isolante

I.7.1 Les produits volatils

- a- L'eau
- b- Gaz dissous
- c- Hydrocarbures légers

I.7.2 Les produits solubles dans l'huile13

I.7.3 Les produits insolubles dans l'huile

I.8 Influence des produits de pollution dans l'huile

I.8.1 Les dépôts

I.8.2 L'eau.....L..... 14

I.8.3 Les particules solides et poussières

I.8.4 les produits polaires

CHAPITRE II : LA REGENERATION DES HUILES MINERALES ISOLANTES USAGEES

II.1 Processus général de la régénération.....15

II.2 Les procédés de régénération

II.2.1 Procédé acide-terre16

II.2.2 Procédé MATTHYS GARAP.....18

II.2.3 Procédé I.F.P

II.2.4 Procédé B.E.R.C 20

II.2.5 Procédé PROP

II.2.6 Procédé K.T.I21

II.3 Action de l'acide sulfurique sur les constituants
de l'huile22

II.3.1 Sur les hydrocarbures paraffiniques

II.3.2 Sur les hydrocarbures naphténiques

II.3.3 Sur les hydrocarbures aromatiques

II.3.4 Sur les non saturés

II.3.5 Sur les résines et les asphaltes.....23

II.3.6 Sur les composés oxygénés et azotés24

II.4 Action de l'acide sulfurique sur les caractéristiques
de l'huile

II.4.1	Sur la couleur	
II.4.2	Sur l'odeur	
II.4.3	Sur la teneur en soufre	
II.4.4	Sur le poids spécifique	/25
II.4.5	Sur la viscosité	
II.4.6	Sur le point de congélation	
II.4.7	Sur l'indice de viscosité	
II.4.8	Sur le carbone conradson	26
II.4.9	Sur la résistance à l'oxydation	
II.4.10	Sur le point de feu	
II.5	Action des terres sur les caractéristiques de l'huile	
II.5.1	Sur la couleur	
II.5.2	Sur l'acidité	27
II.5.3	Sur la stabilité	
II.5.4	Sur autres caractéristique	

B - PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : Determination des caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'huile isolante usagée

I-1	Nature et origine de l'huile usagée	29
I-2	Etude physico-chimique et électrique de l'huile usagée	
I-3	La distillation fractionnée	33
I-4	Détermination de la tendance de chacune des fractions	34
I-5	Analyse par chromatographie en phase gazeuse.....	39
I-6	Influence de la température sur la viscosité de l'huile usagée	44
I-6	Conclusion	46

CHAPITRE II : Régénération de l'huile isolante usagée

II-1	Le traitement à la terre	47
II-1.1	La bentonite	

II.2 Détermination des paramètres optima d'adsorption.....	51
II.2.1 Détermination du meilleur traitement subi par l'argile..... ..	
II.2.2 Détermination de la quantité de terre	53
II.2.3 Détermination du temps de contact optimal.....	54
II.2.4 Détermination de la température optimale de contact..	55
II.3 Deuxième phase du procédé de régénération	57
II.3.1 Le traitement acide	
II.3.2 Détermination du rapport optimal acide sulfurique - huile filtrée	
II.3.2 Détermination de la température optimale de contact acide sulfurique (98%) - huile filtrée.....	59
II.4 Troisième phase du procédé de régénération acide-terre	
II.4.1 La neutralisation	63
II.4.2 Neutralisation par voie humide en présence de la soude	63
II.4.3 Détermination de la qualité et de la quantité de base nécessaire à la neutralisation	
II.5 Dernière phase du procédé de régénération	67
II.5.1 Adsorption sur terre activée	
II.5.2 Détermination de la quantité de terre adsorbante activée avec HCL (5%)	70
II.5.3 Détermination de la température de contact optimale..	71
II.5.4 Détermination du temps de contact optimal	
II.6 Conclusion	74

INTRODUCTION

Les isolants électriques furent à l'origine, des produits naturels non imprégnés qui en contact avec l'air, s'oxydaient sans peine. En 1854, on plongeait des enroulements dans l'essence de térébentine ce qui augmentait leur tenue électrique et durée de fonctionnement.

Il faut attendre 1905, pour que l'huile minérale soit utilisée.

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

Pour éliminer les différents contaminants d'une huile, divers procédés de régénération ont été mis en cause.

Notre projet de fin d'études a pour objet la régénération des huiles diélectriques usées ce qui peut présenter un grand intérêt pour notre pays du point de vu économique; étant donné que les huiles diélectriques pour transformateurs sont importées à des prix très élevés.

Pour éviter l'importation massive des huiles diélectriques, une unité de régénération a été crée, elle est implantée au quartier HAMMA d'Alger.

Nous nous proposons dans cette étude d'apporter une modeste contribution aux méthodes de régénération utilisées dans cette unité.

Partie
theorique

CHAPITRE I

LES HUILES ISOLANTES

I.1 DEFINITION /

Les huiles isolantes ou les diélectriques en général sont des substances qui ont une faible conductivité électrique ,c'est à dire qui possèdent très peu de porteurs de charge électrique libres (électrons libres, ions positifs ou négatifs) pouvant se déplacer dans un champ électrique . (XII)

Parmi ces huiles ,on rencontre une catégorie d'huile minérale isolante qui est obtenue par distillation fractionnée du pétrole .

Cette dernière connaît une utilisation très importante dans la technique des hautes tensions . Cette importance est due au fait que, dans les huiles isolantes ,en tant que liquides, les distances intermoleculaires sont faibles ,et alors elles présentent des rigidités diélectriques élevées que les gaz, donc elles assurent un très bon isolement . (XI)

I.2 LES DIFFERENTES CATEGORIES D'HUILES ET DE LIQUIDES ISOLANTS / (I)

I.2.1 Les huiles minérales /

Ces huiles appartiennent à la classe des huiles lubrifiantes dont elles ne forment qu'un petit groupe, parmi la vingtaine d'huiles industrielles répertoriées (huile de moteur ,huile de coupe, huile de compresseur ,huile de turbine ,etc...). Les huiles minérales isolantes résultent de bases lubrifiantes choisies ,provenant de distillats de pétrole sélectionnés soumis à un raffinage poussé .Ce sont des huiles dont les performances en service ,depuis plus de quatre -vingt-dix ans ,n'ont cessé de s'améliorer et sont encore susceptibles de progrès .Leur première phase de développement a concerné l'amélioration de leur stabilité à l'oxydation qui, depuis vingt ans ,a atteint un niveau satisfaisant ,permettant ainsi leur utilisation pendant toute la durée de vie de matériels les plus contraints thermiquement .

depuis dix ans, la deuxième phase de leur évolution, relative à leur stabilité sous contraintes électriques et ionisantes, s'est terminée avec succès.

1.2.2 Les hydrocarbures de synthèses

Elaborés principalement par l'industrie pétrochimique, ces liquides appartiennent à deux groupes de liquides : Les polybutènes et les hydrocarbures aromatiques. Ils ont révélé un comportement diélectrique meilleur que celui des huiles minérales dans la réalisation de liquides à haute viscosité pour câbles (polybutène) et à fort pouvoir d'absorption gazeux sous ionisation (alkylbenzènes)

1.2.3 Les hydrocarbures halogénés

Les premiers hydrocarbures halogénés connus, et désignés sous le terme générique d'askarels, sont des polychlorobiphényles (PCB), obtenus à partir du biphenyle et pouvant être utilisés en mélange avec des chlorobenzènes. Ils n'ont pas de point de feu et sont ininflammables, pour autant que l'ininflammabilité d'un liquide résulte de l'ininflammabilité de ses vapeurs. Ces liquides sont connus commercialement sous les noms de pyralène, en France, et plus universellement d'AROCLOR. Ce sont des liquides dipolaires donc dissociants et nécessitant un choix adapté des matériaux qu'ils imprègnent. Ils présentent une stabilité chimique éprouvée par des décennies d'utilisation. Non biodégradables et pouvant donner des produits toxiques à haute température.

1.2.4 Les esters organiques

Les esters pour l'électrotechnique, nés dans les années cinquante, sont les premiers produits hydrocarbonés à groupement fonctionnel. On distingue différents types d'esters, selon que l'on part d'acides minéraux ou d'acides organiques. A partir des acides minéraux, on obtient les esters 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, représentés au début par

Tableau n° I Huiles et Liquides Isolants (I)

catégorie	type	application	caractéristiques
huiles minérales	naphténique paraffinique	matériels à haute tension transformateurs	bas point d'écoulement stabilité à l'oxydation
hydrocarbures de synthèses	polybutènes alkylbenzènes hydrocarbures alco- ylés à noyaux arom- atique (DIPN) alkylbiphényles (MIPB) alkyldiarylalcanes (BT, DPT)	câbles traversées condensateurs condensateurs condensateurs	faible pertes diélect- riques absorption gazeuse sous décharges partielles bonne rigidité diélect- rique = choc de foudre biodégradabilité absorption gazeuse sous décharges partielles
hydrocarbures halogénés	askarels (PCB, TCB) polychlorodiphényl- méthanes (TCBT+TCB) polychloroalcanes	transformateurs de distribution , condensateurs transformateurs transformateurs	inflammabilité inflammabilité biodégradabilité
esters organiques	huiles végétales esters simples (BNC, DOS, DOP) phtalates (DEHP) esters complexes,	condensateurs pour générateur de choc condensateurs au papier remplacement des PCB transformateurs de distribution	faible pertes diélect- riques permittivité relative à 20°C supérieure à 5 utilisés pour augmenter le point de feu point de feu supérieur à 300°C
huiles silico- nes	polydiméthylsilox- anes (PDMS) polyméthylphénylsi- loxanes	transformateurs de distribution transformateurs de distribution	bon (LV) point de feu supérieure à 300°C absorption gazeuse sous décharges partielles

le dioctylsébaçate (DOS), et les ésters comme les huiles végétales présentent de bonnes propriétés électriques. Ce sont, comme les hydrocarbures halogénés, des liquides dipôlaires de permittivité relative de l'ordre de 3 à 5 à 50 Hz et à 90°c et qui ont permis d'obtenir des liquides pour condensateurs à diélectriques mixtes satisfaisants.

1.2.5 Les huiles silicones

Les silicones pour l'électrotechnique, polymères liquides du diméthylsiloxane, ou polydiméthylsiloxanes (PDMS), peuvent être considérées comme relevant de la chimie minérale.

Toutes les huiles de silicones sont de bons diélectriques. Elles ont une résistivité élevée, 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 physicochimiques varient très 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.

1.3 ORIGINE DES HUILES MINÉRALES (II)

Les huiles minérales 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, gaz-oil kérosène etc..) ont été retirés au préalable par distillation sous pression atmosphérique.

1.3.1 Les huiles de base

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

Les fractions citées précédemment sont ensuite transformées en huiles de base proprement dites par des traitements successifs destinés

à en retirer les constituants indésirables.

1.3.2 Les tendances des huiles de base /

Les huiles de base répondent à trois grandes tendances chimiques de caractère spécifique particulière, ces tendances sont:

a/ La tendance paraffinique /

Elle est représentée par l'ensemble des hydrocarbures saturés à chaîne droite ramifiée ou non, mais non cyclique .

Les paraffines ramifiées qui sont les plus intéressantes, se rencontrent en quantité appréciable dans les fractions de bruts 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 d'huile riche en hydrocarbures paraffiniques sont:

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

b/ La tendance naphténique /

Les types de naphtène ayant seulement quelques cycles par molécule et une prépondérance d'atomes de carbone sous la 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 fractions paraffiniques correspondantes de même viscosité ,
- un pouvoir solvant relativement élevé .

c/ La tendance aromatique

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

1.3.3 RÔle des additifs

Les huiles de base ne sont pas utilisées telles quelles . En pratique , on fait appel à certains additifs ou dopes . Ces derniers 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 .. (III)

1.3.4 Les différents additifs

Il existe de nombreux additifs qui sont d'une importance capitale dans les huiles minérales isolantes , qui sont; (III)

a/ Les antioxydants

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

- HUILE NON INHIBÉE

C'est une huile isolante qui ne contient pas d'antioxydant, mais qui peut contenir d'autres additifs .

- HUILE INHIBÉE

C'est une huile minérale isolante qui contient un antioxydant de (0.15 à 0.40%) en masse de 2,6-di-tert-butyl-pa-crésol (DBPC) ou de 2,6-di-tert-butyl-phénol (DBP) .

b/ Les améliorants du point d'écoulement

Ce sont des produits d'addition qui permettent d'abaisser le point d'écoulement d'une huile minérale isolante ,

1.4 CARACTERISTIQUES D'UNE HUILE ISOLANTE

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

1.4.1 La rigidité électrique

La rigidité électrique d'une huile est la valeur maximale du champ électrique que l'on peut lui appliquer sans décharge . Elle s'exprime en volts par mètre et, en pratique , en kilovolts par millimètre .

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

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

1.4.2 Facteur de dissipation diélectrique $\text{tg}\delta$

Le facteur de dissipation diélectrique ($\text{tg}\delta$) d'un matériau isolant est la tangente de l'angle de pertes .

L'angle de pertes est l'angle complémentaire du déphasage entre la tension appliquée et le courant qui en résulte lorsque le diélectrique du condensateur se compose exclusivement du matériau isolant (VIII)

Cette caractéristique est mesurée par une méthode normalisée. L'appareillage de mesure comporte :

- une cellule de mesure (condensateur),
- un pont de mesure ,

Les conditions d'essai: température 90°c ,
champ électrique de 1000 V/mm .

Cette caractéristique est très sensible à la présence de produits de vieillissement de l'huile .Sa mesure procure un moyen pour suivre la pollution de l'huile par ces produits .

Il existe une relation entre ce facteur et l'acidité de l'huile .

Une acidité élevée est accompagnée par une valeur élevée de la ($tg\delta$).

Mais l'inverse n'est pas vérifié , Une valeur défavorable de la ($tg\delta$) peut être due à la dissolution dans l'huile des produits qui n'ont pas pour origine l'altération de l'huile . IX

1.4.3 La constante diélectrique ou permittivité relative /

Elle est définie comme étant le rapport de la capacité d'un condensateur ayant pour diélectrique le liquide isolant (huile) à la capacité du même condensateur ayant le vide pour diélectrique ($\epsilon_r = \frac{C}{C_v}$) .

Elle est comprise entre 2 et 2.2 pour les huiles minérales isolantes.

La constante diélectrique n'est influencée par aucun paramètre que ce soit physique ou chimique donc elle caractérise une huile isolante . (VI)

1.4.4 L'acidité /

Elle est exprimée par la mesure de l'indice d'acide qui est le nombre de mg de KOH décimale (0.1N) nécessaire pour neutraliser un gramme d'huile .

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 d'une huile .

L'acidité d'une huile neuve est très faible en service .Elle est de l'ordre de (0.02 à 0.03) mg KOH par gramme d'huile en service, et aux premiers stades d'oxydation elle augmente, et après un certain temps de service elle atteint une valeur où elle reste constante.

Cette stabilité s'explique par le fait q'une fois arrivée à ce stade l'acidité de l'huile est absorbée par les dépôts qui précipitent. (IX)

Tableau II. - Valeurs caractéristiques de caractéristiques d'états des liquides isolants. (I)

Type de liquide	Masse Volumique à 20°C ρ_{20} kg/m ³	Coefficient dilatation Volumique α_V en 10 ⁻⁴ K ⁻¹	Capacité thermique massique à pression constante C_p J/(kg.K)	Conductivité thermique W/(m.k)	Viscosité cinématique à 40°C ν mm ² /s	Point d'écou- lement °C	Point d'éclair- cure (°C)	Point de feu °C
Huiles minérales	825 à 890	7 à 9	1600 à 2100	0,11 à 0,16	3 à 16	-30 à -60	100 à 170	110 à 185
Polybutènes	800 à 920	5 à 6	2000	0,16	(1)	-30 à +20	145 à 230	170 à 310
Alkylbenzènes	850 à 990	7 à 9	1600 à 2100	0,11 à 0,16	3 à 8	-70 à -35	110 à 150	120 à 155
Alkyldiarylalcanos	900 à 1100							
Askarels (PCB)	1340 à 1630	6 à 8	1000 à 1140	0,09 à 0,11	(1)	-50 à +30	130 à 195	néant
Polychlorodiphénylméthanes	1420	7,5	1547	0,11	8	-41	140	néant
Esters du pentaérythrol	900 à 1000	6,5 à 10	2100 à 2300	0,15	20	-40	250	300 à 310
Huiles silicones pour transformateurs	960 à 1100	10	1500	0,15	40	-60	310	340

1.4.5 Le coefficient de dilatation thermique

Il varie entre 0.7 et 0.8 (U.T.E - C27-101), suivant la densité de l'huile . (XI)

1.4.6 La chaleur spécifique

C'est la chaleur qu'il faut fournir à un gramme d'huile pour élever sa température de 1°C. Elle varie entre 0.4 et 0.5 cal/g/°C . (XI)

1.4.7 Le coefficient de conductivité thermique

Il représente la capacité de l'huile à conduire la chaleur .Ce coefficient varie entre 0.0003 et 0.0004 . (XI)

1.5 RÔLE D'UNE HUILE ISOLANTE DANS UN TRANSFORMATEUR ELECTRIQUE

Dans un transformateur électrique l'huile se doit d'assurer plusieurs fonction qui sont :

-L'isolation : tout transformateur exige

-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 entre les enroulements haute tension ,

-un isolement entre les enroulements haute tension et la masse ,

-L'accroissement de la rigidité diélectrique, et la diminution des pertes diélectriques ,

- Le refroidissement du transformateur par circulation autour des noyaux et des bobinages en vue d'une évacuation des pertes d'énergie, (IV)

- Une isolation au sens strict , c'est à dire un ralentissement de l'oxydation directe de l'isolation solide ,

- Une résistance à l'incendie , c'est un pouvoir d'extinction d'arcs électriques , dans les chambres de coupure des commutations en charge et des disjoncteurs,

- un pouvoir lubrifiant , pour les matériels renfermant des pièces en mouvement (selecteur de prises , pompes immergées etc ... (I)

1.6 DETERIORATION DES HUILES EN SERVICE /

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

Il en résulte un changement de coloration et la formation de produits acides. Le facteur de dissipation diélectrique peut augmenter et, à un stade d'oxydation avancé, des dépôts peuvent apparaître.

Dans certains cas spéciaux, d'autres modifications des caractéristiques de l'huile peuvent refléter une dégradation anormale de certains autres matériaux utilisés pour la construction du matériel.

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. (IX)

1.7 LES CONTAMINANTS D'UNE HUILE ISOLANTE /

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

1.7.1 Les produits volatils /

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

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

b/ 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 grandes quantités de gaz, non atmosphérique, dissous peuvent être l'indication de défaut naissant dans le matériel. (IX)

c/ Hydrocarbures légers / Ces hydrocarbures légers sont formés au cours de la dégradation de l'huile sous l'influence de la température ou de contraintes électriques . La présence d'une certaine quantité de ces hydrocarbures peut être l'indication d'un défaut naissant. La présence de certains produits de dégradation hydrocarbonés légers peut être décelée par la mesure du point d'éclair de l'huile . (IX)

1.7.2 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 asphaltes .

1.7.3 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 (poussières etc..) (IX)

1.8 INFLUENCE DES PRODUITS DE POLLUTION DANS L'HUILE ISOLANTE /

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

1.8.1 Les dépôts /

Ce sont les produits de l'oxydation , leur présence est nuisible .

En service , ils sont entraînés par l'huile en circulant, 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 . (IX)

1.8.2 L'eau /

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

- Elle favorise des réactions d'oxydations, donc elle peut jouer un rôle catalyseur ,
- Elle influe défavorablement sur les caractéristiques de l'huile telles que :
 - La rigidité électrique ,
 - Le facteur de dissipation diélectrique ,
 - La résistivité . (IX)

1.8.3 Les particules solides et poussières /

La présence de tels polluants dans l'huile est indésirable à plusieurs égards .

- Ils jouent un rôle catalytique dans les réactions d'oxydations,
- les poussières et les fibres, vu leur légèreté (faible densité), ne se décantent pas, et sous l'effet du champs électrostatique, ils se polarisent et forment des chaines conductrices .
- Ces polluants diminuent la rigidité électrique et la résistivité de l'huile (IX)

1.8.4 Les produits polaires /

Ces polluants influent particulièrement sur les pertes diélectriques ($\tan \delta$) et dans une moindre mesure, sur la résistivité . (IX)

CHAPITRE II

LA REGENERATION DES HUILES MINERALES ISOLANTES USAGEES

11.1 PROCESSUS GENERAL DE LA REGENERATION

La régénération des huiles minérales isolantes, représente la seule solution du problème des huiles usagées, 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 l'huile, afin quelle soit réutilisable .

11.2 LES PROCEDES DE REGENERATION

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

- procédé acide-terre,
- procédé MATTHYS GARAP,
- procédé I.F.P,
- procédé B.E.R.C(Boutlesville Energy Réscarch Center)
- procédé PROP(Phillips Petroleum Company)
- procédé K.T.I(Kinétic Technology Incorporation)

Dans le cadre de notre projet, nous avons choisi le procédé acide-terre comme procédé de régénération des huiles usagées, et ce à cause des raisons explicitées dans le paragraphe concernant le procédé acide-terre. (X)

11.2.1 Procédé acide-terre /

Dans ce procédé, on réalise l'élimination des contaminants au moyen d'une précipitation acide. Ce traitement acide conduisant 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 décantation à fond conique. Les boues acides qui en 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 différentes sortes, en particulier sulfoniques, ainsi que de petites particules d'acide sulfurique.

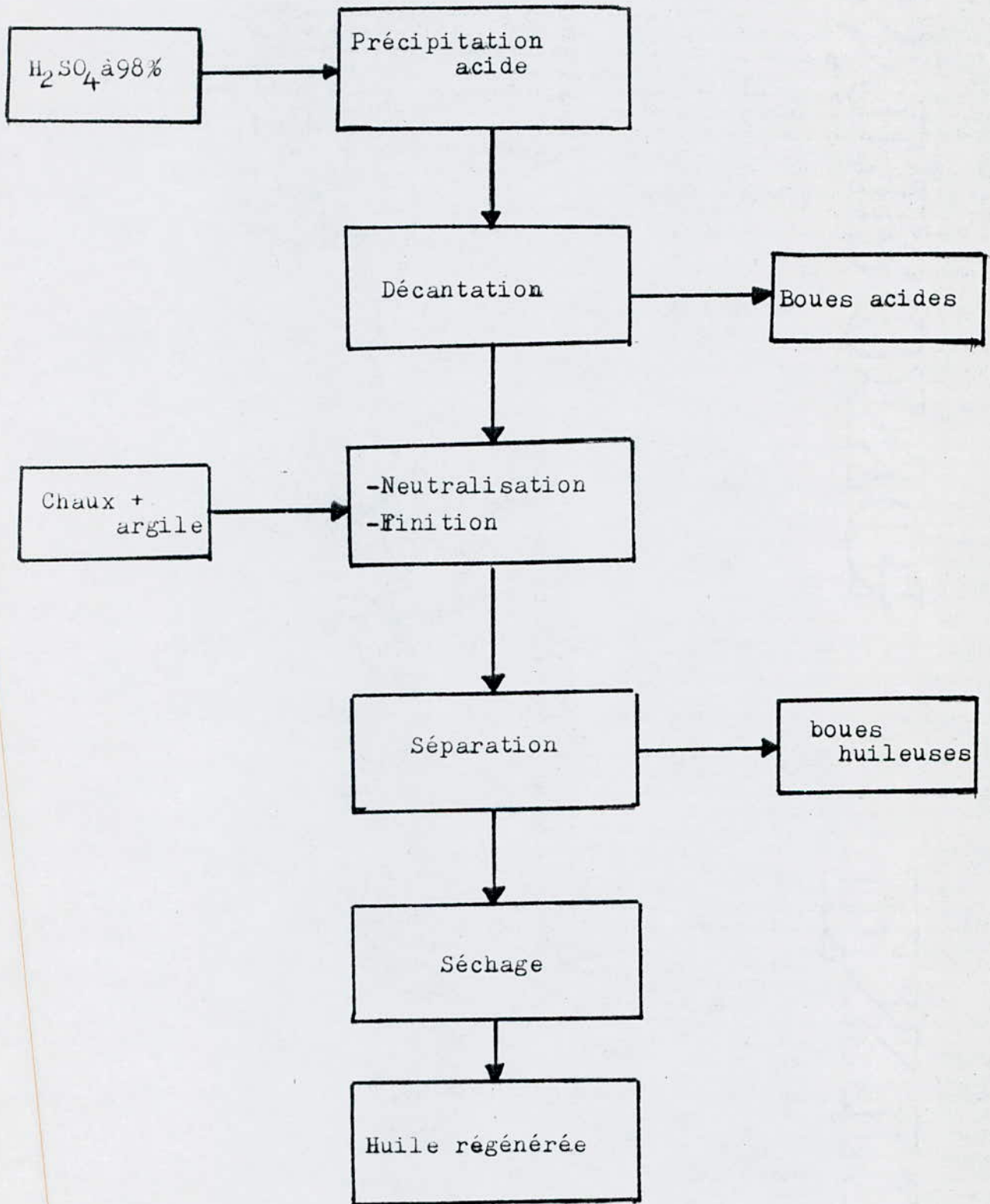
La neutralisation a pour but de les transformer en sels. La base la plus souvent utilisée pour la neutralisation est la chaux à raison de 1% environ en poids ou de la soude .

Cette neutralisation est suivie d'un traitement dit de finition dans lequel l'argile à grande surface spécifique est utilisée .

Ce procédé a été résumé dans le schéma N°1 .

Ce procédé est le plus ancien et le plus employé de par 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). Celles-ci tendent à diminuer les quantités d'acide et de terre employé, donc par conséquent à augmenter les rendements en huile, et ce malgré les quantités de plus en plus importantes de dopes. (X)



11.2.2 Procédé MATTHYS GARAP / (X)

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

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

Les étapes du procédé sont :

- décantation(déchets solides),
- Deshydratation éclair (eau),
- Distillation fractionnée,
- Acidification,
- Séparation des boues acides,
- Adsorption sur argile,
- Séparation des boues huileuses,
- Huiles de base.

11.2.3 Procédé I.F.P / (x)

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

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

Ce procédé est exploité :

- en ITALIE: 35000 Tonnes/an; depuis une dizaine d'années,
- en YOUGOSLAVIE : 20000 Tonnes/an; depuis deux ans .

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

L'ultrafiltration est réalisée au travers de membranes organiques.

Processus du procédé I.F.P (voir schéma N° II)

Avantages:

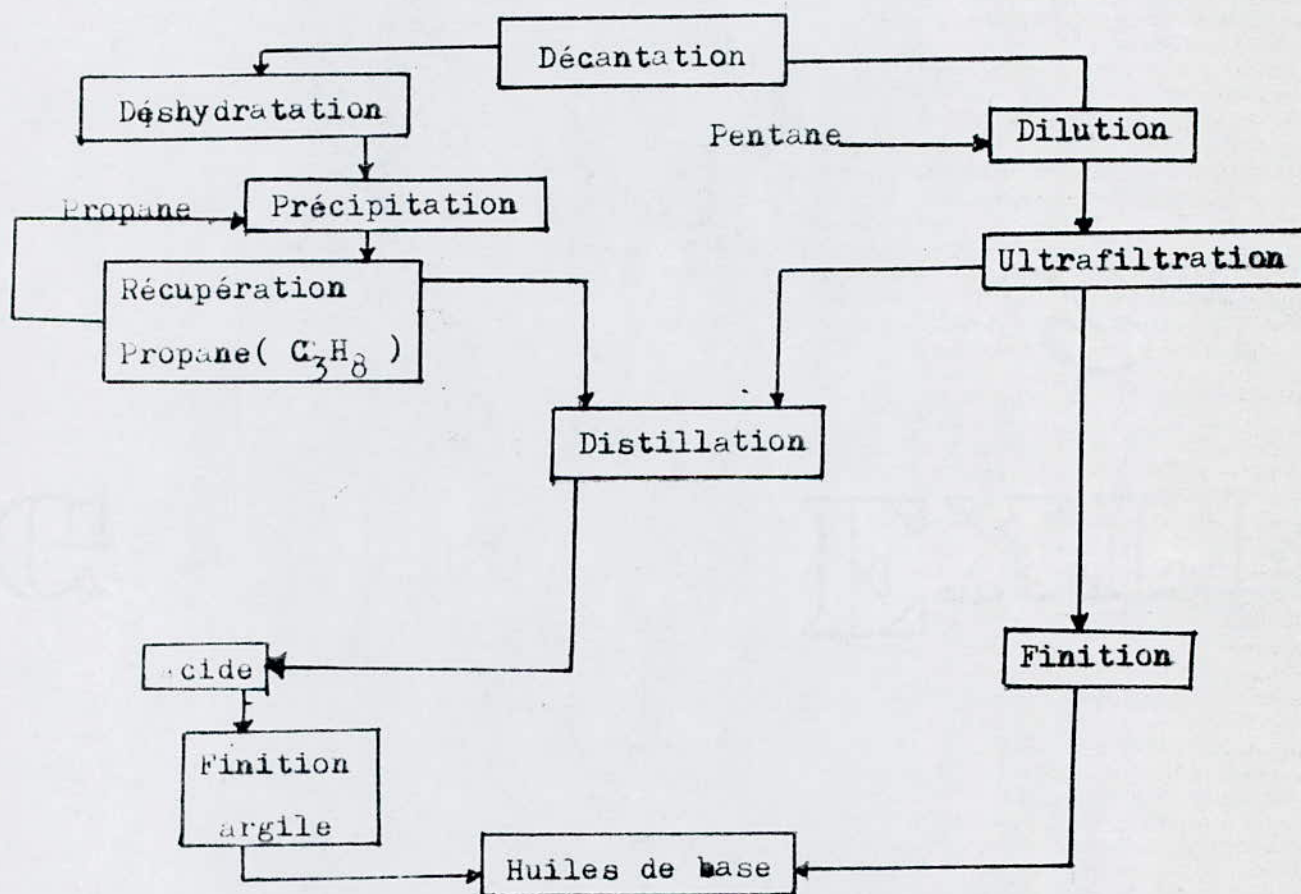
- bonne qualité d'huile,
- volume d'acide optimisé.

Inconvénients :

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

Schéma N° II

PROCEDE I.F.P



II.2.4 Procédé B.E.R.C (Boutlesville Energy Research Center) / (X)

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

Les étapes de ce procédé sont :

- Déshydratation,
- Traitement aux solvants (alcool + acétone),
- Séparation (boue),
- Récupération des solvants,
- Distillation sous vide,
- Hydrofinishing,
- Huiles de base.

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

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

II.2.5 Procédé PROP (Philips Petroleum Company) / (X)

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 et ce, au moyen d'une solution aqueuse de sels d'ammonium. Leur rendement est de 75 à 90% .

La déshydratation de l'huile est 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 B.E.R.C du fait que les solvants ne sont pas utilisés .

Cependant, il présente deux inconvénients :

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

Pour les traitements de finitions, ce procédé utilise l'argile comme adsorbant et puis un traitement à l'hydrogène .

11.2.6 Procédé K.T.I (Kinetic Technology Incorporation.) / (X)

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.

Ce procédé comprend principalement les séquences suivantes:

- Assechement atmosphérique pour l'enlèvement de l'eau et gasoline,
- Stripper sous vide pour la production du gas-oil,
- Distillation sous vide pour la récupération des huiles lubrifiantes,
- Hydrofinishing des distillats lubrifiants.

L'avantage majeur est que ce procédé fait intervenir seulement l'hydrogène comme agent chimique de traitement, donc pas de problème de pollution due à la 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 ,
- Investissements importants

11.3 ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES CONSTITUANTS DE L'HUILE / (V)

11.3.1 Sur les hydrocarbures paraffiniques /

L'action de l'acide sulfurique sur les hydrocarbures paraffiniques est très souvent modérée à froid surtout pour les termes les plus légers de la série. Cette action croît pour devenir très importante avec production d'acide sulfoniques et disulfoniques et dégagement de CO_2 et SO_2 . Elle augmente avec la concentration de l'acide, la température, la masse moléculaire.

11.3.2 Sur les hydrocarbures naphthéniques /

L'action de l'acide sulfurique sur les naphthéniques est la suivante:

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

b/ les homologues supérieurs ne sont pas attaqués par l'acide sulfurique peu concentré à température ordinaire. Par contre l'acide fumant les attaque et provoque une déshydrogénation quelques fois avec production de noyaux aromatiques.

11.3.3 Sur les hydrocarbures aromatiques /

La réactivité à l'acide des différents hydrocarbures aromatiques varie considérablement d'un composé à l'autre. Le benzène, les dérivés disubstitués en para, et les dérivés tétra substitués ne sont attaqués que très lentement par l'acide à 95% alors que le toluène et les autres homologues sont rapidement sulfonés.

11.3.4 Sur les non saturés (oléfines) /

Lorsque les oléfines sont traitées à l'acide sulfurique, il se produit des polymérisations ainsi que la formation d'alcools secondaires et tertiaires, d'esters monosulfoniques et sulfuriques neutres. Peu de goudrons sont formés par le traitement d'une oléfine pure à l'acide sulfonique concentré à 15°C .

Ce sont principalement les produits de réaction qui sont enlevés de l'huile, mais quelques -uns, tels que les dipolymères, les alcools supérieurs et les sulfates aliphatiques se dissolvent dans le distillat raffiné. A la redistillation les sulfonates aliphatiques se décomposent en alcools, hydrocarbures instables, et sont la cause de la formation de gomme et de la perte de couleur etc... Les ésters ne sont pas enlevés par lavage à la soude car ils sont insolubles en milieu alcalin, mais ils se décomposent lorsqu'ils sont chauffés au dessus de 140°c.

II.5.5 Sur les résines et les asphaltes : /

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

Tous ces composés contiennent de l'oxygène en petite quantité 1.5 à 6 et souvent beaucoup de soufre, leur poids moléculaire est élevé ainsi que le point d'ébullition qui dépasse 400°c sous vide en présence de vapeur d'eau.

Les asphaltes sont responsables de la couleur noirâtre des distillats.

Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer la précipitation des asphaltes par l'acide. Celles-ci peuvent se classer en deux groupes : Les physiques et les chimiques. Certains auteurs prétendent que l'acide agit comme solvant, d'autres prétendent qu'il ya floculation.

Les résines ou asphaltènes mous sont solubles dans l'éther, l'alcool éthylique, leur indice d'iode est élevé et ils contiennent des constituants saponifiables. L'acide sulfurique les transforme en asphaltènes.

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

11.3.6 Sur les composés oxygénés et azotés :

On rencontre une grande variété de composés dans les pétroles bruts et dans les huiles qu'on en tire . On trouve des acides naphthéniques et les phénols qui sont les plus souvent présents . L'acide sulfurique n'enlève qu'incomplètement les acides naphthéniques . C'est en général, une dissolution qui se produit de même que pour les phénols .

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

11.4 ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'HUILE

11.4.1 Sur la couleur : / (V)

La couleur foncée des huiles est attribuée aux différentes impuretés de nature oxydée , les asphaltes , les résines et les acides .

Le changement de couleur qui en résulte à été imputé par certains auteurs aux substances instables formant des résines.

11.4.2 Sur l'odeur :

La couleur des huiles est attribuée aux composés du soufre principalement aux mercaptans, aux composés nitrogénés et aux acides naphthéniques . Pratiquement le traitement acide élimine partiellement ou totalement ces composés, et l'odeur est généralement très atténuée, sinon éliminée .

11.4.3 Sur la teneur en soufre :

Les composés du soufre sont attaqués par l'acide concentré et fumant . La diminution dépend généralement de la nature des constituants . Les vitesses de réaction diffèrent , en effet , avec leurs compositions chimiques et sont influencées d'autre part par les conditions de concentration et de température .

11.4.4 Sur le poids spécifique :

L'élimination des constituants asphaltiques, aromatiques et non saturés occasionne une diminution du poids spécifique .

Dans les conditions normales de traitement, l'acide laisse intact les paraffiniques et les naphthéniques . A égalité de point d'ébullition les premiers sont légers , les seconds denses . La densité finale sera donc influencée par la proportion de ces deux constituants dans l'huile traitée .

11.4.5 Sur la viscosité :

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

11.4.6 Sur le point de congélation :

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

11.4.7 Sur l'indice de viscosité ;

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

en effet, l'acide sulfurique épargne les paraffiniques et les naphthéniques, les premiers par définition ont un indice voisin de 100, tandis-que l'indice des seconds approche de 0 . Par contre, les aromatiques, non saturés et les asphaltiques que l'acide élimine ont des indices nettement négatifs. Le traitement acide poussé améliore très sensiblement cette caractéristique .

11.4.8 Sur le carbone conradson :

En solubilisant les asphaltes, en polymérisant et en sulfonant les non saturés et les aromatiques, l'acide provoque sur les huiles résiduelles une chute rapide du carbone conradson. Toute fois, la courbe de réduction en fonction du % d'acide s'incurve rapidement et devient asymptotique à un % de résidu limité dépendant de la nature de l'huile.

11.4.9 Sur la résistance à l'oxydation :

Au stockage prolongé ou à l'usage, certaines huiles fortement raffinées se détériorent. Elles foncent, donnent des dépôts de goudrons et deviennent acides. Il est fréquent que les huiles moins raffinées soient plus stables. On constate que l'addition de petites quantités de distillat brut à une huile surrafinée était suffisante pour lui redonner une stabilité convenable.

Si l'on étudie les variations des caractéristiques de stabilité des huiles en fonction du raffinage à l'acide, on constate tout d'abord, une amélioration suivie ensuite d'une diminution très rapide lorsque l'on emploie un excès d'acide. A ce maximum de stabilité correspond un pourcentage d'acide optimum qu'on a intérêt à ne pas dépasser.

11.4.10 Sur le point de feu :

On constate une amélioration du point de feu surtout pour les huiles visqueuses d'où la viscosité chute beaucoup au raffinage.

11.5 ACTION DES TERRES SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'HUILE . / (VI)

11.5.1 Sur la couleur :

la décoloration de l'huile au cours du traitement à la terre est le phénomène visible. Les substances colorées tels que :

- les asphaltes ,
- les résines ,
- les produits d'oxydation ,
- les non saturés ,
- les aromatiques, et autres .

en solution dans l'huile, sont plus ou moins éliminées par la terre alors que les paraffiniques, cycloparaffiniques et naphténiques, généralement incolores, ne le sont pas.

Il faut remarquer que certains hydrocarbures à caractère fortement aromatique composés de noyaux aromatiques soudés par des chaînes paraffiniques, ont une couleur propre. Certains sont jaunes, oranges, rouge, marron, etc..

Ils confèrent à l'huile une certaine couleur (jaune pâle, rouge, etc..) qu'il n'est pas possible d'éliminer économiquement par traitement à la terre. Le traitement à l'acide sulfurique est alors nécessaire.

11.5.2 Sur l'acidité : /

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

Après le traitement à l'acide sulfurique et neutralisation à la soude, on obtient des huiles généralement neutres, voire même alcalines.

Toutefois, elles contiennent encore des sulfonates ou naphténates de soude. En présence de terre activée à pH acide, ces sulfonaphténates sont déplacés et les acides sulfoniques ou naphténiques remis en liberté. Cette réaction est d'ailleurs favorisée par la présence d'humidité. On constate donc une légère remontée de l'indice d'acide, fonction d'ailleurs de l'efficacité de la neutralisation et de la décontamination. Par traitements consécutifs à la terre naturelle, on réduit cette acidité.

11.5.3 SUR la stabilité : /

A l'usage et au stockage prolongé, les huiles isolantes évoluent.

Leur couleur devient plus foncée, leur teneur en matériaux asphaltiques et résineux augmente. Leur acidité croît, leur tension interfaciale avec l'eau diminue.

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

- température ,
- oxygène de l'air ,
- temps , plusieurs années pour les huiles isolantes ,
- effet catalyseur des matériaux avec lesquels l'huile est en contact avec , le fer, le cuivre et leurs oxydes .

Pour l'obtention de la stabilité on pourra opérer à basse température pour les huiles très raffinées comme les huiles blanches , techniques et pâles, et à température élevée pour les huiles qui auront en service à résister à des températures élevées: huiles moteur , huiles isolantes

11.5.4 Sur autres caractéristique : /

La densité , la viscosité, la teneur en soufre, le carbone conradson, le point de congélation sont plus ou moins affectés par le traitement à la terre .

Partie
experimentale

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

I-1 NATURE ET ORIGINE DE L'HUILE USAGEE

Nous avons ramené l'huile isolante usagée de l'unité de régénération d'El-HAMMA(Alger). Cette unité reçoit ces huiles qui proviennent des différents transformateurs et stations électriques implantés à travers le territoire national.

I-2 ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET ELECTRIQUE DE L'HUILE USAGEE BRUTE

a/ Caractéristiques principales

Une huile usagée ou neuve est généralement caractérisée par un certain nombre d'analyses de type courant comme celles représentées dans le tableau N°3 . Pour juger de l'efficacité de tel ou tel procédé de régénération, on fait appel à ces analyses.

Ces dernières sont effectuées tout d'abord sur l'huile usagée puis sur l'huile régénérée selon le processus choisi(procédé Acide-Terre). Les résultats obtenus sont alors comparés à ceux d'une huile de même type mais neuve. Voilà pourquoi, dans ce qui suit nous donnons aussi les caractéristiques principales d'une huile isolante neuve. Les différences entre l'huile usagée et l'huile neuve apparaîtront alors dans les tableaux suivants.

Tableau N°3 Caractéristiques principales de l'huile isolante usagée. Avant tout traitement.

Tableau N°4 Caractéristiques principales d'une huile minérale isolante neuve de type non inhibée, et de classe II.

Il est à noter que l'huile neuve provient de l'ENEL complexe MEI d'AZAZGA. Cette l'huile était stockée dans des fûts étanches . Ces derniers la protégeaient de l'air et de la lumière. De cette manière, on évitait à l'huile de se dégrader et de s'humidifier.

tableau n°

VALEURS CARACTERISTIQUES DE HUILE MINERALE ISOLANTE USAGEE

PROPRIETES	VALEURS	NORMES
VISCOSITE CINEMATIQUE (c ST) à		ASTM D 445
20°C	32.5	
50°C	10.5	
100°C	3.2	
DENSITE à 20°C	0.8755	ASTM 1208
POINT D'ECLAIR °C	168	ASTM D 92
POINT DE FEU °C EN V.O	177	ASTM D 92
POINT D'ECOULEMENT °C	-38	ASTM 97
TENEUR EN EAU %	0.002	ASTM D 95
TENEUR EN SEDIMENT %	0.2	ASTM D 473
RESIDU CONRADON %	0.3	ASTM D 189
TENSION INTERFACIALE N/m à 25°C	0.0424	ISO 6395
COULEUR	4.5	ASTM D 1500
INDICE D'ACIDE mgKOH/g(huile)	0.123	ASTM D 974
POINT D'ANILINE °C	84	ASTM D 611
TENSION DE CLAQUAGE (KV)	18	NF C 27 _101 UTE
RIGIDITE DIELECTRIQUE (kv/cm)	85	NF C 27 _101 UTE
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE tgδ à 90°C 40-60 HZ	0.0960	NF C 27 _210 VDE
CAPACITE (PF)	134	NF C 27 _210 VDE
CONSTANTE DIELECTRIQUE ϵ_r	2.23	PAR CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	73	ASTM D 2270

tableau n° 4

VALEURS CARACTERISTIQUES DE L'HUILE MINERALE ISOLANTE NEUVE

PROPRIETES	VALEURS	NORMES
VISCOSITE CINEMATIQUE (cST) à		ASTM D 445
20°C	20.5	
50°C	7.5	
100°C	2.74	
DENSITE à 20°C	0.8663	ASTM 1298
POINT D'ECLAIR °C	153	ASTM D 92
POINT DE FEU °C EN V.O	164	ASTM D 92
POINT D'ECOULEMENT °C	-41	ASTM 97
TE-NEUR EN EAU %	nulle	ASTM D 95
TE-NEUR EN SEDIMENT%	nulle	ASTM D 473
RESIDU CONRADSON %	nul	ASTM D 189
TENSION INTERFACIALE (N/m) à 25°C	0.0438	ISO 6395
COULEUR	1.5	ASTM D 1500
INDICE D'ACIDE mg KOH/g(huile)	0.022	ASTM D 974
POINT D'ANILINE °C	80	ASTM D 611
TENSION DE CLAQUAGE (KV)	> 60	NF C 27 -101 UTE
RIGIDITE DIELECTRIQUE (kv/cm)	>270	NF C 27 -101 UTE
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE tg δ à 90°C 40-60 HZ	0.0048	NF C 27 -210 VDE
CAPACITE (PF)	124.45	NF C 27 -210 VDE
CONSTANTE DIELECTRIQUE ϵ_r	2.07	PAR CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	90	ASTM D 2270

tableau n° 5
SPÉCIFICATION POUR HUILES MINÉRALES ISOLANTES NON INHIBÉES (XIII)

PROPRIETES	CLASSE I	CLASSE II	MÉTHODE D'ESSAI
VISCOSITE CINÉMATIQUE (cST) à -15°C ≤ 800 20°C ≤ 40 50°C ≤ 12		≤ 40 ≤ 12	ISO 3104
DENSITE à 20°C	≤ 0.895	0.895	ISO 3675
POINT D'ECLAIR °C	≥ 140	> 130	ISO 2719
POINT DE FEU EN V.O °C	≥ 165	> 165	ISO 2719
POINT D'ÉCOULEMENT °C	≤ -30	≤ -45	ISO 3016
TENSION INTERFACIALE N/mà 25°C	> 0.04	≥ 0.04	ISO 6395
INDICE D'ACIDE mgKOH/g(huile)	≤ 0.03	≤ 0.03	
SOUFRE CORROSIF	Non corrosif	Non corrosif	ISO 5662
TENEUR EN EAU (Huile traitée)	nulle	nulle	
additifs antioxydants	non décelable	non décelable	
STABILITÉ A LOXYDATION:			
-INDICE D'ACIDE mgKOH/g(huile)	≤ 0.40	≤ 0.40	
-DÉPOT % EN MASSE	≤ 0.10	≤ 0.10	
TENSION DE CLAQUAGE (KV)			NF C27-101
-HUILE NON TRAITÉE	> 30	> 30	
-HUILE TRAITÉE	> 50	> 50	
FACTEUR DE DISSIPATION DIÉLECTRIQUE à 90°C 40-60 HZ	≤ 0.005	≤ 0.005	NF C26_230

Les résultats obtenus pour l'huile usagée doivent être comparés avec ceux de l'huile neuve. On pourra ainsi voir sur quel paramètre on doit influencer ou plus exactement se baser pour évaluer le procédé choisi.

b/ Analyse de la charge(huile isolante usagée) brute

- densité à 20°C $d=0.8755$
- indice de réfraction à 20°C $n_d^{20}=1.4831$
- point d'Aniline $PA=84^{\circ}C$

Masse(g)	%C _A	%C _N	%C _P
317.74	9.69	24.25	66.06

1-3 LA DISTILLATION FRACTIONNEE(NORME A.S.T.M D2892)

Cette distillation a été effectuée sur deux états de l'huile usagée en notre possession.

-Premier état: huile isolante usagée brute sans passage à la terre

- deuxième état: huile isolante usagée ayant préalablement subi un contact avec 30g de bentonite de granulométrie

$500\mu m < \phi < 1mm$, séchée à 105 - 110°C, pendant 30minutes sous une température de 60°C.

Les conditions opératoires choisies pour ces deux distillations fractionnées sont les suivantes:

-Volume de la charge(huile isolante usagée) :300ml

-Domaine de température :140 - 384°C pour la distillation I

110 - 372°C pour la distillation II

Le nombre de fractions obtenues est égal à 8 et cela pour chacune des deux distillations.

La distillation fractionnée permet de séparer les différents hydrocarbures en fonction de leur température d'ébullition.

On utilise une colonne de distillation en discontinu, qui comprend notamment:

- Un bouilleur équipé d'un chauffage électrique,
- Une colonne à garnissage munie d'un système de rechauffage pour compenser les pertes thermiques,
- Un condenseur,
- Un système de reflux.

Le distillat qu'on recueille est à l'état liquide; une telle distillation est appelée T.B.P(True Boiling Point). (schéma n° 3)

Il est à noter, que cette distillation fractionnée s'est initialement avérée très difficile à réaliser.

En effet, lors des cinq essais, les vapeurs n'atteignaient pas le condenseur et ce, malgré la température élevée($T > 200^{\circ}\text{C}$).

On ne recueillait donc aucune goutte dans le ballon de recette.

Pour palier ce problème, on a calorifugé le ballon où se trouvait la charge et la partie supérieure de la colonne à garnissage.

C'est ainsi que nous avons pu alors procéder aux deux distillations fractionnées.

Les valeurs du pourcentage volumique, de la densité, de l'indice de réfraction et du point d'aniline pour les différentes fractions obtenues sont regroupés sur les tableaux suivants.

Tableau N°6 : Analyse des fractions obtenues après distillation fractionnée de l'huile isolante usagée brute(premier état de l'huile usagée).

Tableau N°7 : Analyse des fractions obtenues après distillation fractionnée de l'huile isolante usagée ayant préalablement subi un contact avec une bentonite(deuxième état de l'huile usagée).

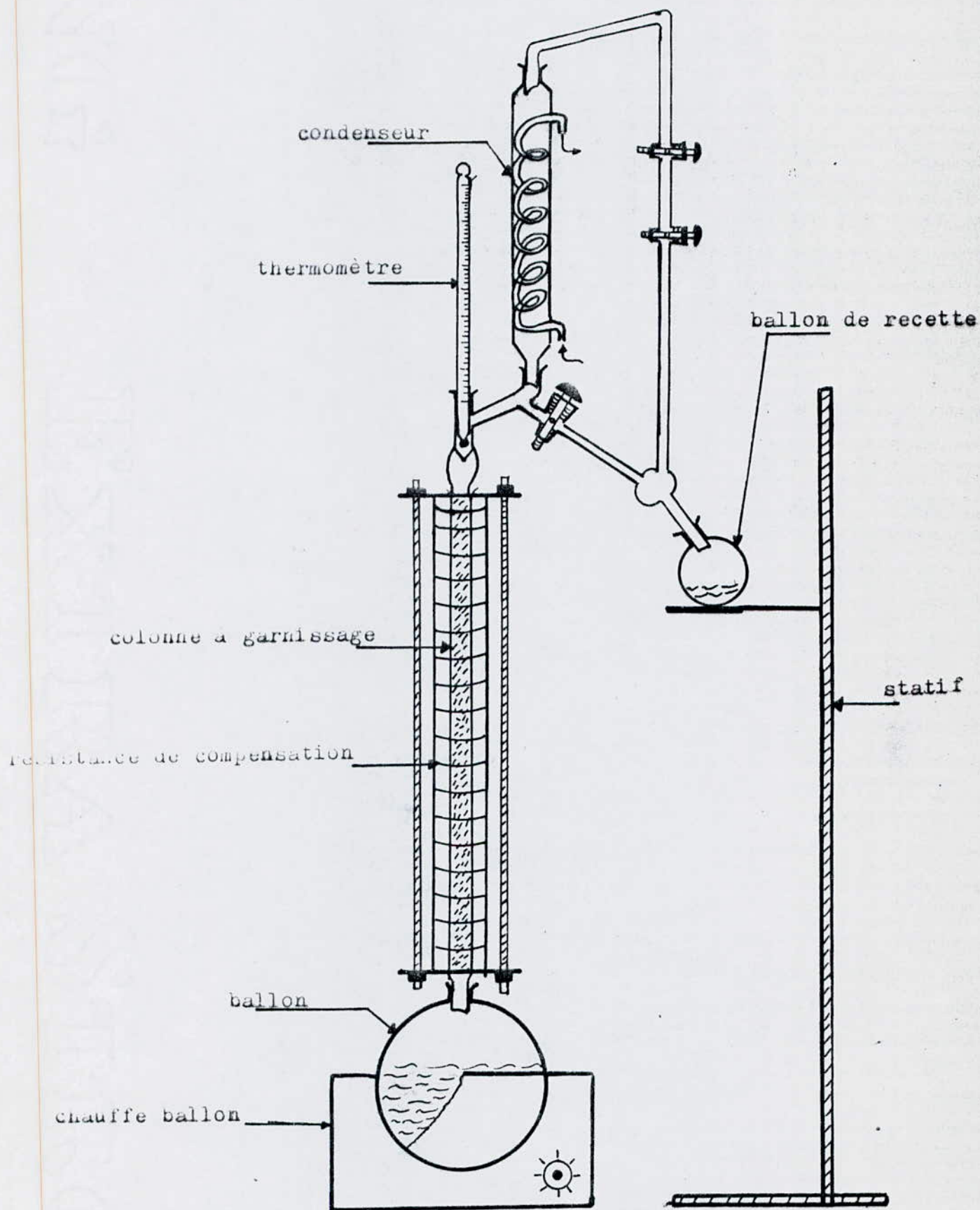
I-4 DETERMINATION DE LA TENDANCE DE CHACUNE DES FRACTIONS OBTENUES

La masse moléculaire de chacune des fractions est déterminée par la formule de ROBERT.

$$M = 1705.45n_d^{20} + 792.93d_4^{20} + 4.553PA - 3287 \text{ (XVII)}$$

Les compositions en paraffines(C_p), aromatiques(C_A) et

(schéma n°3) DISTILLATION ATMOSPHERIQUE DE L'HUILE



DISTILLATION N° I (DE LA CHARGE BRUTE) tableau n° 6

FRACT N°	DOMAINE DE TEMPERATURE	% VOL	d	n	PA °C
I	140 - 296	10.5	0.8483	1.4701	75.5
II	296 - 316	7	0.8575	1.4736	78.5
III	316 - 330	11.2	0.8620	1.4763	80.5
IV	330 - 344	12.5	0.8696	1.4794	82.5
V	344 - 356	15.7	0.8728	1.4815	85.5
VI	356 - 362	11.7	0.8746	1.4828	86.5
VII	362 - 372	14.7	0.8778	1.4851	88
VIII	372 - 384	6.5	0.8790	1.4859	89
RESIDU	384	6	0.9077	1.4983	90.5
PERTE		4.2			

DISTILLATION N° II (APRES PASSAGE A LA TERRE) tableau n° 7

FRACT N°	DOMAINE DE TEMPERATURE	% VOL	d	n	PA °C
I	110 - 284	5.2	0.8428	1.4628	77
II	284 - 308	11.1	0.8548	1.4739	79
III	308 - 320	8.9	0.8595	1.4764	81
IV	320 - 338	6.9	0.8610	1.4791	83.5
V	338 - 350	20	0.8707	1.4816	84.5
VI	350 - 362	14.8	0.8719	1.4824	85.5
VII	362 - 367	11.5	0.8743	1.4838	87
VIII	367 - 372	8.7	0.8749	1.4841	88.5
RESIDU	372	12.6	0.9084	1.4997	93
PERTE		0.03			

en naphténique(C_N) sont obtenues par l'application des formules linéaires ci-dessous.

$$\begin{aligned} \% C_A &= 1039.4n_d^{20} - 470.4d_4^{20} - 0.315PA - 1094.3 \\ \% C_N &= - 1573.3n_d^{20} + 840.15d_4^{20} - 0.4619PA + 1662.2 \\ \% C_P &= 100 - (\% C_A + \% C_N) \end{aligned} \quad (XVII)$$

Un complément d'information, sur les tendances de chacune de toutes les fractions obtenues lors des deux distillations fractionnées effectuées, peut être donné par leur KUOP:

$$KUOP = \frac{\sqrt[3]{T(^{\circ}R)}}{SpGr. (60^{\circ}F/60^{\circ}F)} \quad (XVII)$$

Les résultats du calcul des différentes compositions et KUOP sont consignés sur les tableaux suivants.

Tableau N°8 : Détermination de la composition et du KUOP de chacune des fractions obtenues après distillation fractionnée de l'huile isolante usagée brute (premier état de l'huile usagée)

Tableau N°9 : Détermination de la composition et du KUOP de chacune des fractions obtenues après distillation fractionnée de l'huile isolante usagée ayant préalablement subi un contact avec une bentonite (deuxième état de l'huile usagée)

Si l'on compare toutes ces valeurs de KUOP à celles du tableau N°10 ci-dessous, on peut alors tirer les conclusions suivantes:

Les fractions 1 et 2 sont naphténo-paraffiniques, par contre les fractions 3,4,5,6,7 et 8 sont paraffiniques et ce pour les deux distillations fractionnées effectuées.

Tableau N°10 : Tendance des fractions en fonction du KUOP

KUOP	Tendance
13	paraffinique
12	naphténo-paraffinique
11	naphténique
10	aromatique

(XVII9)

DISTILLATION N° I

tableau n° 8

FRACT N°	P.M	%CA	% CN	%CP	Teb)°C	Teb)°R	KUOP
I I	236.57	10.9	27.1	62	304	1038.7	11.94
II	263.67	9.26	27.95	62.79	332	1089.1	11.99
III	280.77	9.32	26.57	64.11	345	1112.5	12.02
IV	301.19	8.34	27.15	64.51	362	1143.1	12.02
V	316.22	8.07	25.15	66.78	374	1164.7	12.05
VI	329.17	8.26	24.15	67.59	383	1180.9	12.08
VII	342.46	8.67	22.53	68.8	391	1195.3	12.09
VIII	349.33	8.62	21.82	69.56	398	1207.9	12.11
RESIDU	398.63	7.54	25.73	66.73	430	1265	11.92

(XIV)

DISTILLATION N° II

tableau n° 9

FRACT N°	P.M	% CA	% CN	% CP	Teb)°C	Teb)°R	KUOP
I	211	14.6	24.9	60.50	278	991.8	11.83
II	264.1	10.69	25	64.31	330	1085.4	11.97
III	281.2	10.45	24.1	65.45	348	1117.8	12.07
IV	298.4	11.75	19.90	68.35	361	1141.2	12.13
V	314.9	9.50	23.68	66.82	374	1164.6	12.08
VI	321.8	9.43	22.97	67.6	380	1175.4	12.10
VII	332.9	9.28	22.09	68.63	388	1182.8	12.11
VIII	340.7	8.84	21.43	69.73	393	1198.8	12.14
RESIDU	414.4	7.88	22.95	69.1	440	1283.4	11.96

(XIV)

1-5 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE(C.P.G)

Afin d'identifier de façon plus fine, les fractions obtenues aux diverses coupes pétrolières, nous avons fait appel à la chromatographie en phase gazeuse.

Définition de la C.P.G / (xv)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet ainsi l'analyse de mélanges éventuellement très complexes dont les constituants peuvent différer d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité.

La chromatographie en phase gazeuse appartient à l'ensemble des techniques chromatographiques dont la chromatographie en phase liquide à hautes performances et la chromatographie en couche mince sont d'autres exemples importants.

Leur principes sont tellement semblables que les chromatographies en phase liquide et en phase gazeuse sur colonne peuvent être assez largement décrites par des théories communes.

Dans les deux cas, un fluide appelé phase mobile parcourt un tube appelé colonne, renfermant un granulé poreux éventuellement imprégné d'un liquide appelé solvant ou phase liquide stationnaire. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers celle-ci.

Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange appelés généralement les solutés, sont inégalement retenus par celle-ci dans la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont en outre inégales. Ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres au sein de la phase mobile.

Le processus de séparation chromatographique, essentiellement discontinu, consiste donc en la séparation d'un mélange complexe dilué dans un fluide en une succession de mélanges binaires soluté-fluide. Ce processus analytique conduit à une méthode d'analyse au sens moderne du mot, grâce à un analyseur de mélange binaire appelé détecteur qui complète l'installation. Placé à la sortie de la colonne, il opère selon un principe physique largement arbitraire.

Il dirige sur un enregistreur un signal constant, appelé ligne de base, en présence du fluide porteur seul et conduit dans le temps à l'enregistrement d'un pic, au passage de chaque soluté séparé.

Le temps de sortie de chaque pic, le temps de rétention, caractérise qualitativement la substance concernée. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté, objectif fondamental de la chromatographie moderne.

Définitions- Distances et temps de rétention / (XV)

Les définitions et les formules données ci-dessous sans démonstration reposent sur deux hypothèses principales: l'obéissance de la phase gazeuse aux lois des gaz parfaits(hypothèse d'idéalité), la proportionnalité des concentrations du soluté dans les phases liquide et gazeuse(hypothèse de linéarité).

Temps de rétention / (XV)

La grandeur expérimentale primaire de la chromatographie est le temps de rétention t_R . C'est le temps qui s'écoule entre l'injection du soluté et l'apparition du sommet du pic supposé symétrique.

Il dépend:

- du couple soluté-phase stationnaire
- de l'étendue des volumes vides de la colonne
- du débit de gaz
- de la masse de phase liquide stationnaire dans la colonne

-de la température de la colonne.

Il est indépendant:

-de la quantité de soluté injectée(tant qu'elle est faible)

-de la nature et de l'abondance des autres constituants du mélange

-de la nature du gaz porteur

-de sa pression.

En pratique, beaucoup d'expérimentateurs ne prennent pas la peine de déterminer directement t_R par chronométrage, mais mesurent d_R la distance de rétention qui, sur le papier enregistreur, sépare le top d'injection et l'abscisse du sommet du pic:

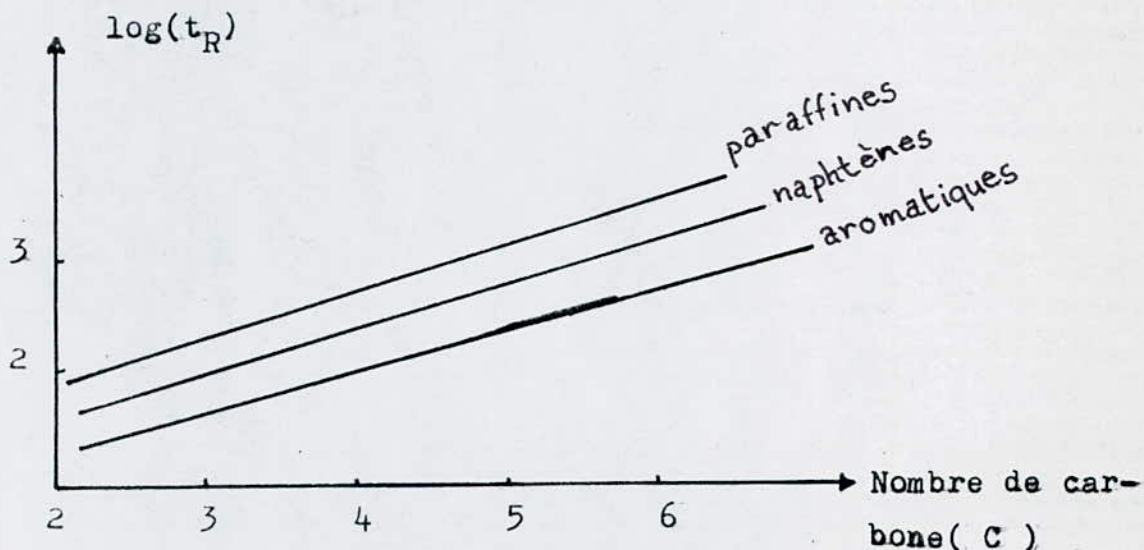
$$t_R = \frac{d_R}{u_\xi}$$

où u_ξ est la vitesse de déroulement du papier.

Méthode des indices de KOVATS (XV)

L'identification d'un composé d'une série homologue peut être réalisée facilement puisque l'on a constaté qu'il existait une linéarité entre le log-du temps de rétention ajusté t_R et une propriété croissant régulièrement dans la série par exemple le nombre d'atomes de carbone, le point d'ébullition... Sur une phase stationnaire déterminée.

Comme on le remarque sur le diagramme ci-dessous, il suffit d'injecter deux ou trois composés de chaque série pour établir la pente de la droite et identifier ainsi les autres termes de la série à température fixe. Si la température varie, la pente de la droite variera.



Par la connaissance, du temps de rétention ajusté et une propriété par exemple la température d'ébullition ou le nombre d'atomes de carbone (C). On peut, à l'aide de la méthode ci-dessus, déterminer à quelle famille un produit injecté appartient.

Les conditions opératoires de la chromatographie en phase gazeuse

-Chromatographe utilisé: type PYE UNICAM N° 304

-DéTECTEUR à ionisation de flamme

-Colonne OV.17 (50% methyl, 50% phenyl silicone) L = 1,5.

-Gaz vecteur: Azote (N₂); débit: 30ml/mn

-Débit d'hydrogène (H₂): 33ml/mn.

-Débit d'air: 337ml/mn.

Nous avons utilisé un seul mode de fonctionnement:

-En programmation de température.

Elle a été utilisée pour l'analyse de la fraction N° 4 issue de la distillation fractionnée de l'huile isolante usagée ayant préalablement subi un contact avec une bentonite (deuxième état de l'huile usagée).

Les conditions opératoires sont:

-Température de la chambre d'injection: T_i = 200° C

-Température de la colonne: T_c = 90° C

-Température du détecteur: T_d = 350° C

-Unit time: 5mn

-Rate: 3° C/mn

-Upper température: 140° C

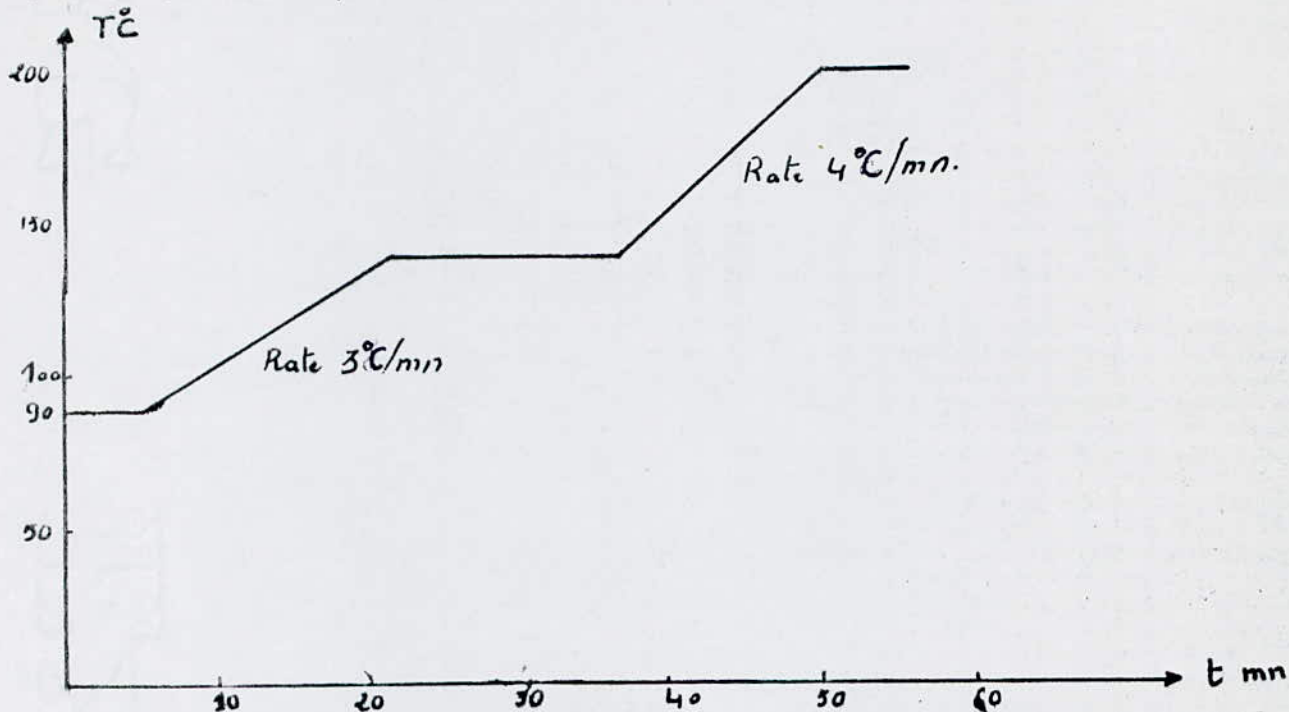
-Upper time: 15mn.

-Rate: 4° C/mn

-Upper température: 200° C

-Upper time: 5mn.

Cette programmation peut être schématisée de la façon suivante : schéma N°4



Pour pouvoir faire une identification, nous avons dû injecter dans les mêmes conditions des étalons (n-paraffines) ce sont :

nC₅, nC₆, nC₇, nC₈, nC₉, nC₁₀, nC₁₁, nC₁₂, nC₁₄, nC₁₅, nC₁₆, nC₁₇, nC₁₈ et nC₁₉

La méthode d'identification utilisée est celle des indices de KOVATZ . Cette méthode nous a permis de situer les divers fractions obtenues vis-à-vis des coupes pétrolières et d'identifier en même temps les composés de la fraction N°4 issue de la distillation fractionnée de l'huile isolante usagée ayant préalablement subi un contact avec une bentonite (deuxième état de l'huile usagée). tableau n°11

Tableau n°11 / Fraction n° 4 issue de la distillation fractionnée de l'huile isolante usagée ayant préalablement subi un contact avec une bentonite (deuxième état)

t_R	$\log(t_R)$	exp $T_{eb} \text{ } ^\circ\text{C}$	composé	théo $T_{eb} \text{ } ^\circ\text{C}$
0.79	-0.102	47	cyclopentane	49.3
0.92	-0.036	67	C_6H_{14}	68.7
1.03	0.012	81	Cyclohexane	81
1.29	0.110	102	Ethylcyclopentane	103.4
1.52	0.181	113	Toluène	110.6
2.00	0.301	133	Ethylcyclohexane	132
2.46	0.390	143	Phénylacétylène	143
3.30	0.518	157	Méthyle-1 Ethyl-3 cyclo- hexane	155.5
4.28	0.631	167	Isoamylcyclopentane	169
7.60	0.880	192	Décahydronaphtalène	193.3
9.69	0.986	212	$C_{12}H_{26}$	216.2
14.02	1.146	239	$C_{13}H_{28}$	234
17.75	1.249	256	$C_{14}H_{30}$	252
29.70	1.409	284	$C_{16}H_{32}$	287.5
48.65	1.687	330	$C_{19}H_{40}$	330

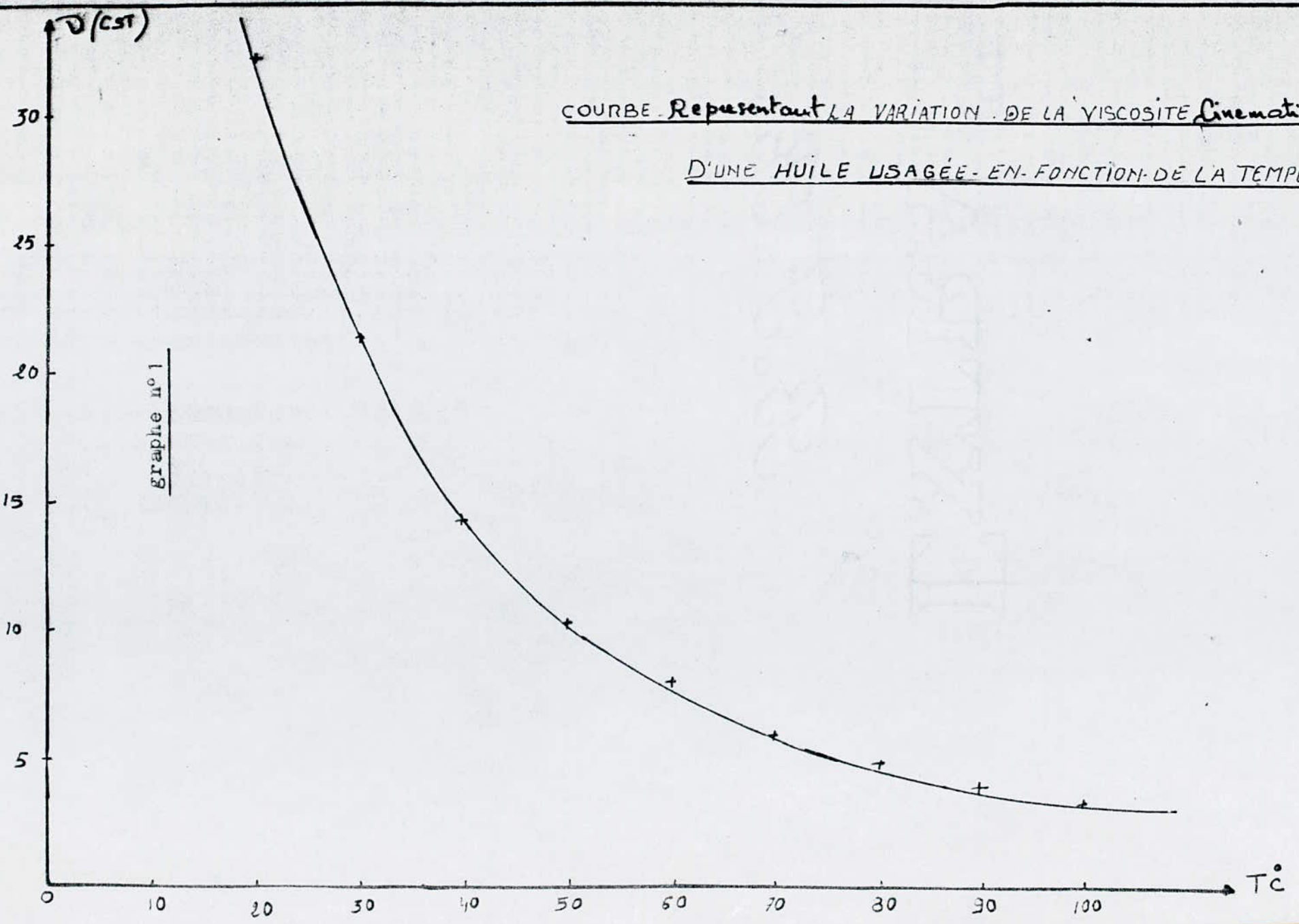
1.6 Influence de la température sur la viscosité de l'huile usagée

Du fait que la viscosité est considérée comme l'une des principales propriétés qui caractérisent l'huile ; nous avons vue la nécessité de faire une étude de sa variation en fonction de la température .voir graphe n° 1

Tableau n° 12 / Variation de la viscosité de l'huile minérale
isolante usagée

$T(^\circ\text{C})$	20	30	40	50	60	70	80	90	100
η (Cst)	32.5	21.7	14.5	10.5	8.2	6.1	5.0	4.0	3.2

- 45 -



COURBE REPRESENTANT LA VARIATION DE LA VISCOSITE CINEMATIQUE
D'UNE HUILE USAGÉE - EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

graphe n° 1

Lorsque nous comparons les résultats des analyses des huiles minérales isolantes usagées et neuves, nous constatons une élévation de l'acidité et de la tg δ de l'huile usagée par rapport à l'huile neuve et à la norme, Voir Tableau n° 5

Cette élévation de l'acidité et de la tg δ est due à la présence dans l'huile usagée de divers contaminants.

Nous remarquons aussi une diminution de la rigidité électrique de l'huile minérale isolante usagée par rapport à l'huile minérale isolante neuve et à la norme.

Cette diminution est due à l'humidité et à la présence d'impuretés dans l'huile minérale isolante usagée.

Après avoir tiré ces conclusions, notre travail consistera à éliminer les différents contaminants existant dans l'huile minérale isolante usagée afin d'en améliorer les performances physico-chimiques plus particulièrement électriques (telle-que tg δ) et qui sont les paramètres les^{plus} importants pour une régénération.

REGENERATION DE L'HUILE ISOLANTE USAGEE

Le procédé de régénération que nous avons choisi est le procédé Acide_Terre . Ce dernier comporte d'une manière générale ,les différentes phases suivantes :

- le traitement à la terre,
- le traitement acide,
- la centrifugation,
- la neutralisation ,
- le traitement à la terre ,
- la filtration et le séchage .

11.1 LE TRAITEMENT A LA TERRE /

La masse adsorbante choisie est de la bentonite issue de la région de SIG .Cette argile provient du gisement dénommé "TALLAIT". Les réserves géologiques sont évaluées à l'heure actuelle ,à quelques 6 576 589 tonnes .

Pour mener à bien cette première étape de la régénération ,nous avons cru bon d'étudier l'influence de certains paramètres (la qualité de la terre ,la quantité de la terre ,le temps de contact et la température de contact) sur l'adsorption de l'huile .

En réalité,dans le procédé Acide-Terre ,cette première phase qui est le traitement à la terre n'existe pas .Nous avons cru bon de l'y introduire et ce,pour avoir une idée de son influence sur la succession des autres phases.

11.1.1 La bentonite / (X)

La bentonite est une roche tendre friable ,très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre,grisâtre ou légèrement teintée de bleu.Cette terre est douée d'un pouvoir gonflant appréciable (5à 30 fois son volume initial

Structure et propriétés de la bentonite /

- Structure de la bentonite / (X)

La bentonite est constituée principalement par un minéral argileux appelé montmorillonite. Elle est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Cependant, la structure précise est peu connue.

- Quelques propriétés physico-chimiques de la bentonite /

- L'hydratation de la bentonite / (X)

On distingue deux types d'hydratation :

- L'hydratation interne due à la pénétration des molécules d'eau entre les feuillets causant ainsi le gonflement de la bentonite .

- L'hydratation externe, dite colloïdalité, due à l'attraction des molécules d'eau par la surface externe des feuillets permettant ainsi l'hydratation superficielle des cristaux .

- L'état colloïdal dans la bentonite / (X)

Les colloïdes sont caractérisés en général par la présence d'un milieu liquide dans lequel se mouvent dans un état d'agitation des particules en suspension appelées micelles. En se basant sur la théorie électrochimique, certains auteurs admettent qu'à la suite de l'ionisation des atomes dans la constitution des argiles, la micelle se trouve constituée d'un granulé négative, sorte de macro-anion formé d'un noyau argileux entouré d'ions (O^{2-}) ou (OH^-) fortement liés aux noyaux autour desquels gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralité du système .

- Les cations échangeables / (X)

Le fait que les intervalles entre feuillets soient accessibles à l'eau rend les cations composateurs accessibles aux échanges réversibles avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. La fixation des cations par majorité des sels est liée à la fois à la taille et à la charge des ions. L'ordre préférentiel de fixation est le suivant : $H^+ > Ca^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$.

b/ Activation de la bentonite

A l'état brut, la plupart des adsorbants naturels ont des faibles capacités sorptionnelles. Pour améliorer ces propriétés, on fait subir aux adsorbants des traitements physiques (chauffage) ou chimiques (acide-basique).

La bentonite en notre possession a subi deux types de traitement :

- un traitement chimique par attaque à l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (5% , 10% , 15% en masse),
- un traitement thermique sous des températures de 110°C , 250°C et 275°C .

c/ Préparation de la terre (bentonite)

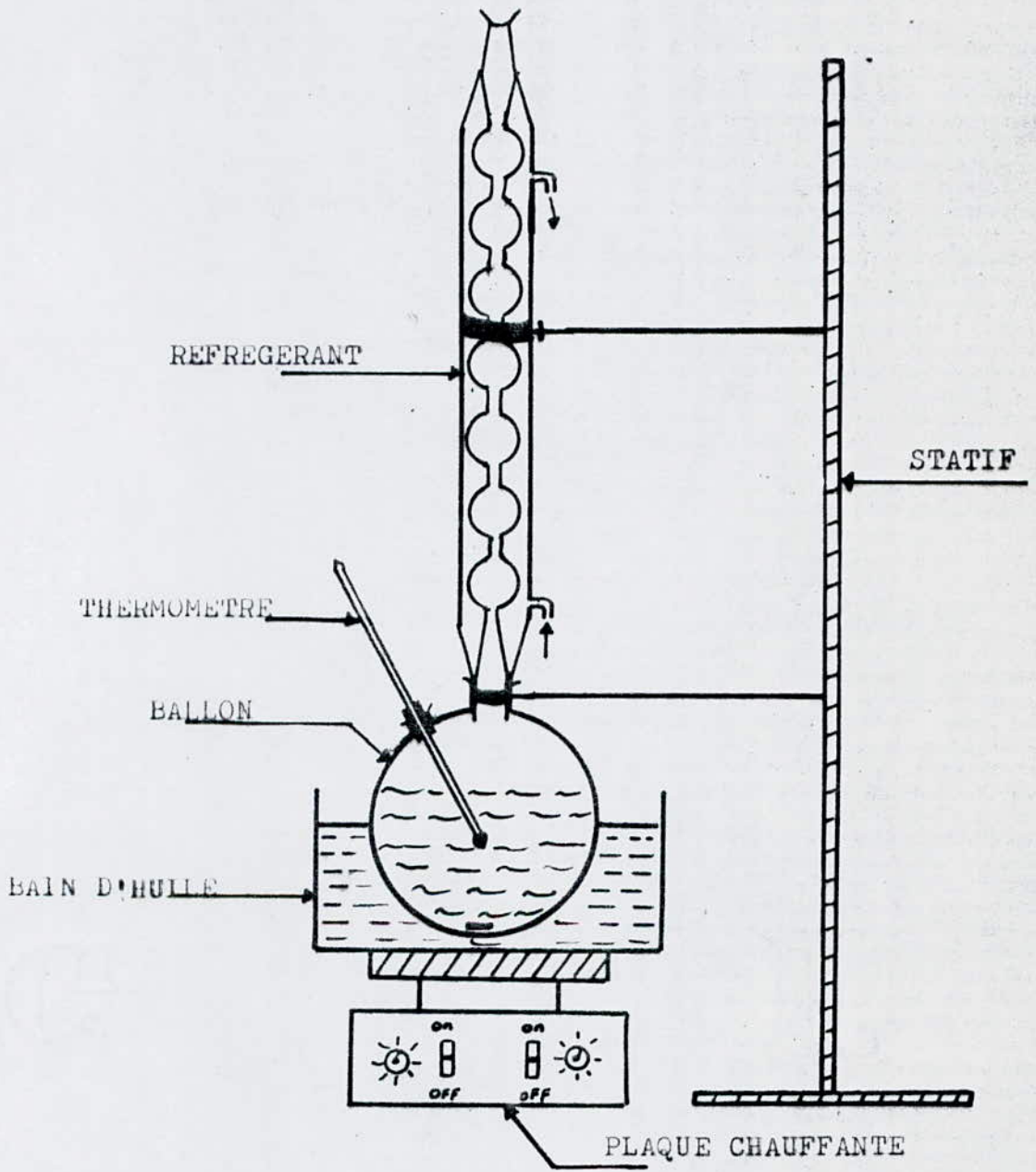
L'échantillon de bentonite a été déshydraté jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105-110°C. Par la suite cette bentonite a été réduite sous forme de grains de granulométrie comprise entre 500µm et 1mm. Cette granulométrie a été choisie dans le seul but d'éviter après filtration, la présence de fines particules dans l'huile.

Ceci est très important dans la mesure où une telle présence influe beaucoup sur les caractéristiques électriques de l'isolant .

d/ Appareil d'activation acide et mode opératoire

Dans un réacteur de 2000 cm³ muni d'un réfrigérant ; d'un agitateur (barreau magnétique) et d'un thermomètre (schéma n°5) . Ce schéma représente l'appareil d'activation acide), on introduit la bentonite ainsi préparée et séchée à 105-110°C puis la solution d'acide chlorhydrique . Le mélange est alors chauffé jusqu'à environ 98°C, température que l'on maintient constante durant tout le processus d'activation au moyen d'un bain d'huile . L'agitation a été maintenue pendant toute la durée du traitement pour éviter qu'une attaque locale trop vive ne détruise les minéraux argileux . Le temps de contact, initialement fixé à 6 heures, (XVI) est déterminé à partir de l'instant où la température

(schéma n°5) ACTIVATION CHIMIQUE DE LA BENTONITE DE SIG



de la suspension atteint 98°C environ .La bentonite activée est par la suite filtrée sur bûchner puis lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que la totalité des anions (Cl^-) introduits par ce traitement acide soit éliminée. On le vérifie lors du traitement à l'acide chlorhydrique par action d'une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO_3) sur le filtrat .L'absence de précipité blanc de chlorure d'argent (AgCl) indique l'élimination des ions (Cl^-) introduits par ce traitement .

Après un tel traitement, l'atmosphère ionique de la bentonite est ainsi modifiée et la bentonite obtenue est sous forme hydrogène .

Activation thermique/

Nous avons fait subir à l'échantillon d'argile un traitement thermique à des températures de 110 , 250 et 275°C .Le temps de chauffe a été fixé à 6heures .

11.2 DETERMINATION DES PARAMETRES OPTIMA D'ADSORPTION /

Faute d'autres critères d'évaluation du passage de l'huile sur la terre adsorbante, nous avons dû nous fier à la densité optique . La densité optique de l'huile usagée est égale à 0.271 .

11.2.1 Détermination du meilleur traitement subi par l'argile/

Cette étude a été réalisée par la mise en contact avec l'huile isolante usagée d'un certain nombre d'échantillons de la même bentonite ayant subi des activations différentes . Qui sont :

- activation avec 5% en masse en (HCl 37%)
- activation avec 10% en masse en (HCl 37%)
- activation avec 15% en masse en (HCl 37%)
- activation sous une température de 105-110°C ,
- activation sous une température de 250°C ,
- activation sous une température de 275°C .

Les conditions opératoires choisies pour ces six contacts sont:

- quantité de bentonite activée : 10g
- température de contact : 80°C

- temps de contact : 60mn
- volume d'huile isolante usagée : 100ml
- agitation continue .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 12

tableau n° 12 détermination des conditions optimales
d'activation de la bentonite de SIG

densité optique type de traitement	densité optique de l'huile après passage sur la bentonite activée
traitement avec HCl 5%	0.153
traitement avec HCl 10%	0.162
traitement avec HCl 15%	0.178
traitement sous une température de 110° C	0.170
traitement sous une température de 250° C	0.178
traitement sous une température de 275° C	0.220

Conclusion

D'après les résultats donnés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que pour une bentonite activée à 5% en acide (HCl 37%), nous obtenons une meilleure densité optique.

11.2.2 Détermination de la quantité de terre./

Nous avons étudié la quantité de bentonite activée avec 5% en HCl (comme nous l'avons vu précédemment, la bentonite activée de cette manière décolore mieux l'huile) nécessaire pour une décoloration maximale de notre échantillon d'huile usagée .

Pour ce faire , nous avons adopté pour le facteur considéré, les valeurs suivantes:

quantité de terre activée avec HCl 5% en masse : 5g , 7g , 10g et 20g .

Les conditions opératoires choisies pour ces quatre contacts sont :

- température de contact : 80°C
- temps de contact : 60mn
- volume d'huile isolante usagée : 100 ml
- agitation continue

Les résultats de nos essais sont portés dans le tableau n° 13

tableau n°13 Détermination de la quantité optimale de la terre activée avec 5% en HCl

quantité de terre en (gramme)	densité optique de l'huile après passage sur la bentonite activée avec 5% en HCl
5	0.198
7	0.165
10	0.153
20	0.110

Conclusion

Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus montrent que pour une quantité de 20g de bentonite, on obtient une meilleure densité optique.

11.2.3 Détermination du temps de contact optimal . /

Pour ce faire, nous avons fait varier le temps de contact huile isolante usagée -terre activée avec HCl 5% de la manière suivante: temps de contact: 10mn , 20mn , 30mn , 60mn et 90mn .

Les autres paramètres ci-dessous ont été figés aux conditions suivantes:

- type de traitement : bentonite activée avec 5% en HCl
- température de contact : 80°C
- quantité de bentonite activée : 20g
- volume d'huile isolante usagée: 100ml
- agitation continue .

Les résultats *des cinq* manipulations figurent dans le tableau n° 14

tableau n° 14 Détermination du temps de contact optimal
huile usagée -bentonite activée

temps de contact(mn) huile-terre activée	densité optique de l'huile usagée après passage sur terre activée
10	0.095
20	0.092
30	0.090
60	0.096
90	0.095

Conclusion /

Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus montrent que pour un temps de contact(huile-terre activée) de 30mn., nous obtenons une meilleure densité optique..

II.2.4 Détermination de la température optimale de contact . /

Les températures de contact huile usagée - bentonite activée choisies sont:

températures: 40°C , 60°C , 80°C ~~et~~ 100°C .

Les conditions opératoires choisies pour ces essais sont :

- type de traitement : bentonite activée avec HCl 5%
- quantité de bentonite activée : 20g
- temps de contact : 30 mn
- volume d'huile isolante usagée : 100ml
- agitation continue.

Les résultats de ces manipulation sont portés sur le tableau n° 15

tableau n° 15 Détermination de la température optimale de contact

température de contact(°C)	densité optique de l'huile usagée après passage sur bentonite activée
40	0.115
60	0.125
80	0.072
100	0.122

Conclusion /

Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus montrent que pour une température de contact(huile-terre activée) de 80°C, nous obtenons une meilleure densité optique.

Les résultats de toutes ces manipulations peuvent être représentés dans le tableau n°16 ci-dessous .

tableau n°16 récapitulatif des conditions optimales de contact huile isolante usagée-bentonite activée

PARAMETRES OPTIMUMS	
type de traitement de la bentonite	activation avec HCl 5%
quantité de bentonite activée avec 5% en HCl	20g
temps de contact huile usagée bentonite activée	30mn
température de contact huile usagée-bentonite activée	80° C

Conclusion

Cette étape d'adsorption n'est pas rentable sur le plan économique et ceci peut être expliqué par le fait que le pouvoir décolorant de la bentonite(rapport des deux densités optiques de l'huile usagée sur l'huile traitée préalablement sous des conditions optima)est de 4, tandis qu'il est égal à 5 au cours de l'étape attaque directe avec 1% d'acide sulfurique et avec des conditions meilleures que celles de l'étape d'adsorption au préalable.

II.3 DEUXIEME PHASE DU PROCEDE DE REGENERATION ACIDE -TERRE /

II.3.1 Le traitement acide /

Le traitement à l'acide sulfurique concentré (98%) conduit à la floculation des suspensions carbonées et à la sulfonation des produits oxydés mais sans pour cela provoquer une détérioration de l'huile elle-même . (II)

Cette seconde phase du processus de régénération a porté sur l'étude de l'influence des paramètres suivants ,

- Le rapport d'acide sulfurique(98%)-huile filtrée en % volumique,
- La température de contact huile filtrée -acide sulfurique(98%),
- Le temps de contact huile filtrée-acide sulfurique (98%) ,

sur la qualité de l'huile traitée .

II.3.2 Détermination du rapport optimal acide sulfurique -huile filtrée/

Pour l'étude de ce facteur , nous avons opté pour les valeurs suivantes:

- Rapport d'acide sulfurique(98%)-huile filtrée en % : 1 , 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 et 10 ,
- Le volume d'huile isolante ayant déjà subi un contact avec la bentonite aux conditions optimales déterminées précédemment a été de 100ml ,
- La température de contact de 30°C ,
- Le temps de contact de 20mn .

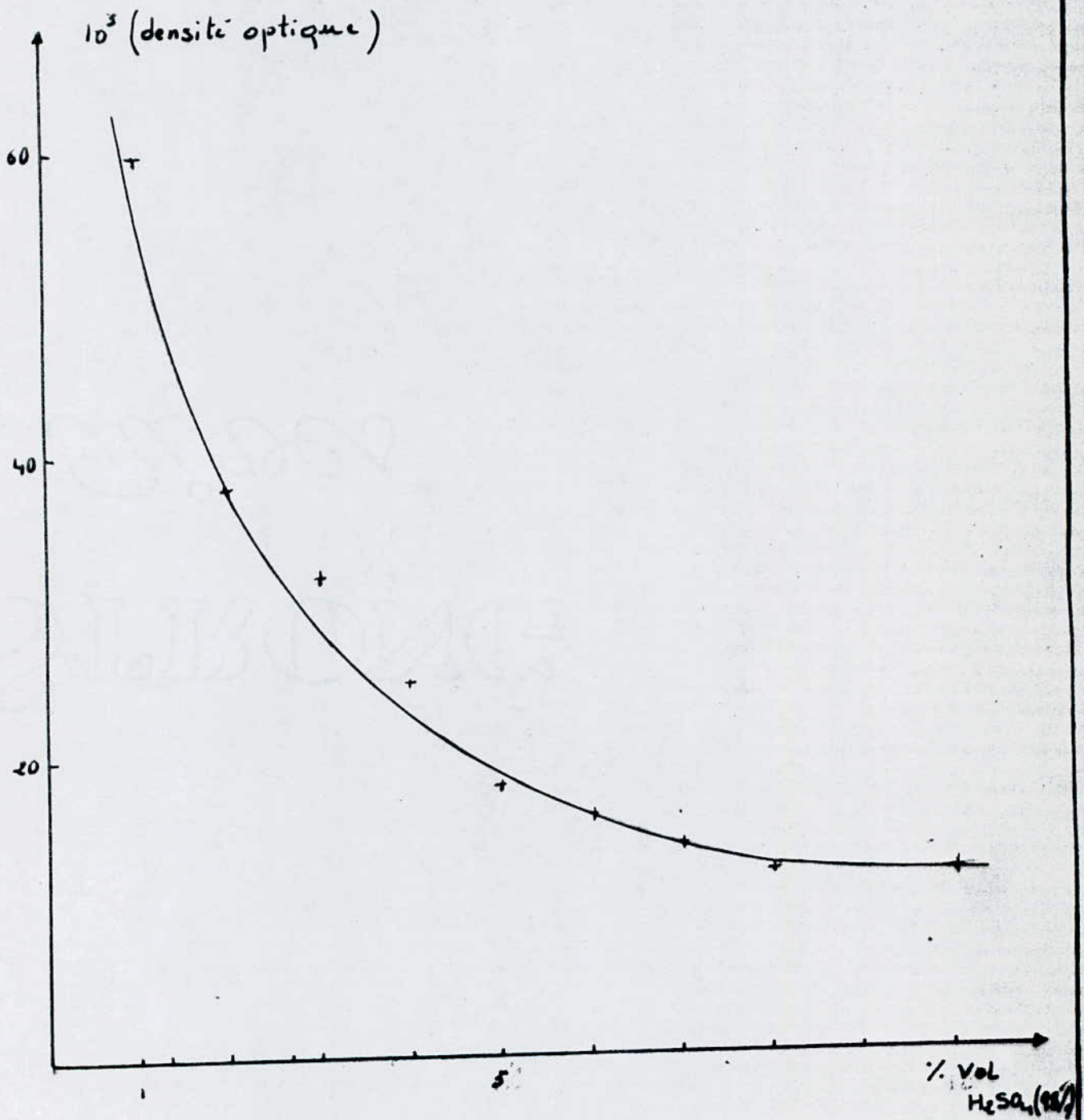
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 17

Tableau n° 17 Détermination du rapport optimal d'acide sulfurique (98%) -huile filtrée

rapport H ₂ SO ₄ (98%) - huile filtrée (%vol)	1	2	3	4	5
densité optique de l'huile acidifiée	0.060	0.038	0.032	0.025	0.018
rapport H ₂ SO ₄ (98%) - huile filtrée (%vol)	6	7	8	9	10
densité optique de l'huile acidifiée	0.016	0.014	0.012	0.012	0.012

graphe n°2

graphe de la densité optique en fonction
du % Volumique de H_2SO_4 98%



II.3.2 Détermination de la température optimale de contact acide / sulfurique(98%) - huile filtrée

Les valeurs choisies pour l'étude de ce paramètre sont :

- Température de contact en °C : 20 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 et 80 ,
- Volume d'huile de 100ml ,
- Un temps de contact de 20mn ,
- Un rapport d'acide sulfurique (98%)/huile filtrée de 8% (paramètre optimal déterminé précédemment) .

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n°18

Tableau n° 18

Détermination de la température optimale de contact acide sulfurique - huile filtrée

Température de contact en °C	20	30	40	50	60	70	80
Densité optique de l'huile	0.012	0.024	0.025	0.052	0.058	0.105	0.130

Interprétation: Les résultats donnés dans le tableau ci-dessus montrent que pour une température de 20°C, on obtient une meilleure densité optique ce qui conforme la théorie affirmant que les basses températures favorisent l'obtention d'une bonne couleur. (V)

II.3.3 Détermination du temps de contact optimum acide sulfurique(98%)-huile filtrée

Les conditions opératoires choisies pour ces essais sont:

- Temps de contact en mn : 10 , 15 , 20 , 30 , 45 et 60 ,
- Rapport acide sulfurique - huile filtrée : 8% ,
- Volume d'huile filtrée : 100ml

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau n° 19

Tableau n°19

Détermination du temps de contact optimum acide sulfurique (98%) - huile filtrée

Temps de contact(mn)	10	15	20	30	45	60
Densité optique de l'huile	0.058	0.012	0.052	0.060	0.068	0.072

Interprétation: D'après les résultats consignés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que la meilleure densité optique est obtenu pour un temps de contact $t=15mn$, au dela de ce temps, il risque d'y avoir détérioration de la couleur finale ou de la stabilité de l'huile. (V)

De toutes ces expérience ,il ressort que les conditions optimales de l'attaque acide ,de l'huile ayant préalablement subi un passage sur la bentonite sont les suivantes(tableau n° 20) .

Tableau n° 20

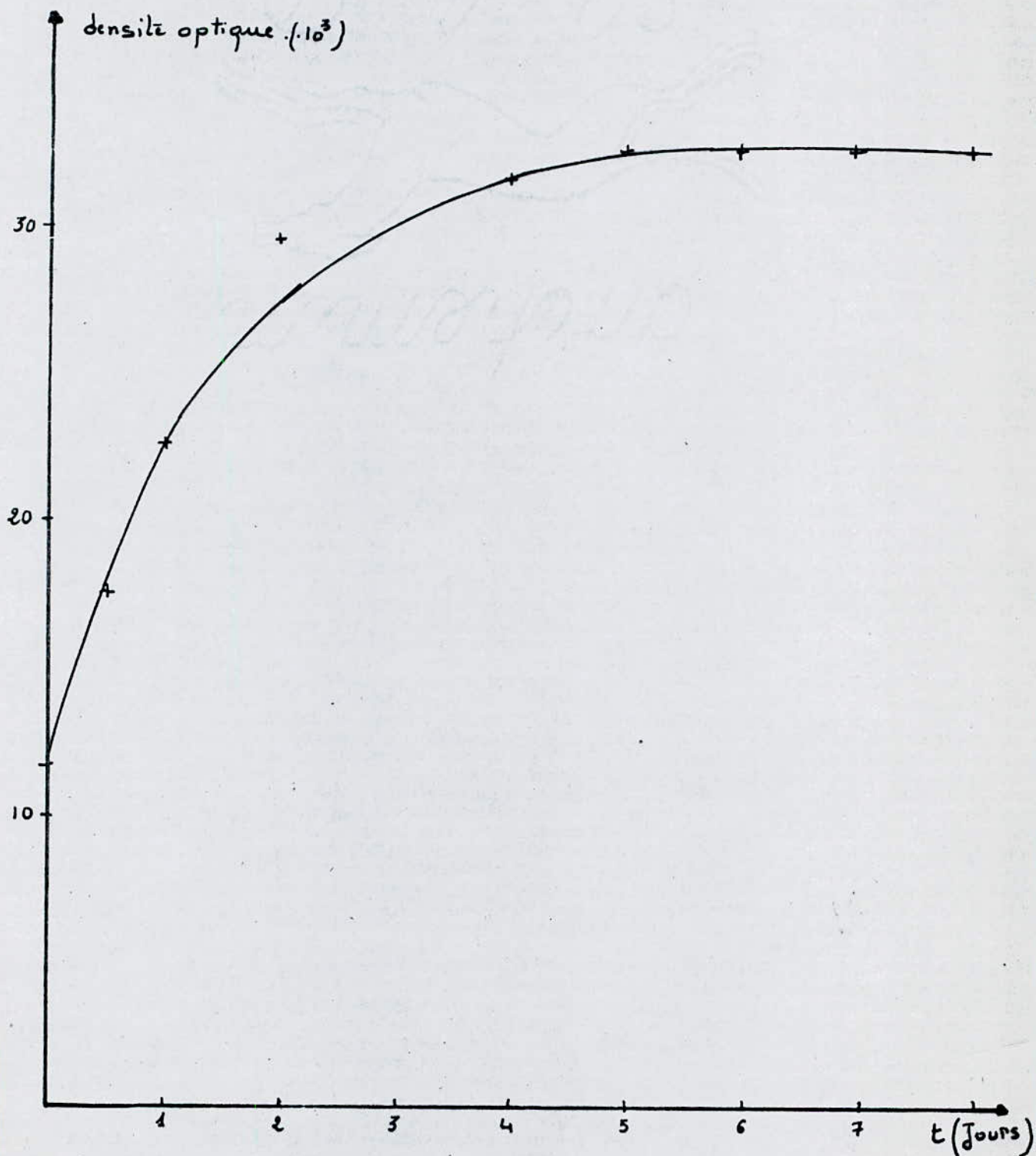
Récapitulatif des essais de détermination des conditions optimales du traitement acide

	Conditions optimales d'attaque acide
Rapport d'acide sulfurique-huile(%Vol)	8
Température de contact(°C)	20
Temps de contact(mn)	15

Remarque: Nous avons constaté qu'au cours de cette étape, l'huile changeait de couleur et devenait instable, nous en avons alors déduit qu'il y avait influence simultanée des restes d'acide dans l'huile et de la lumière, ce qui nous a amené à étudier la variation de la densité optique en fonction du temps d'exposition à la lumière (graphes N°3 ,N°4).

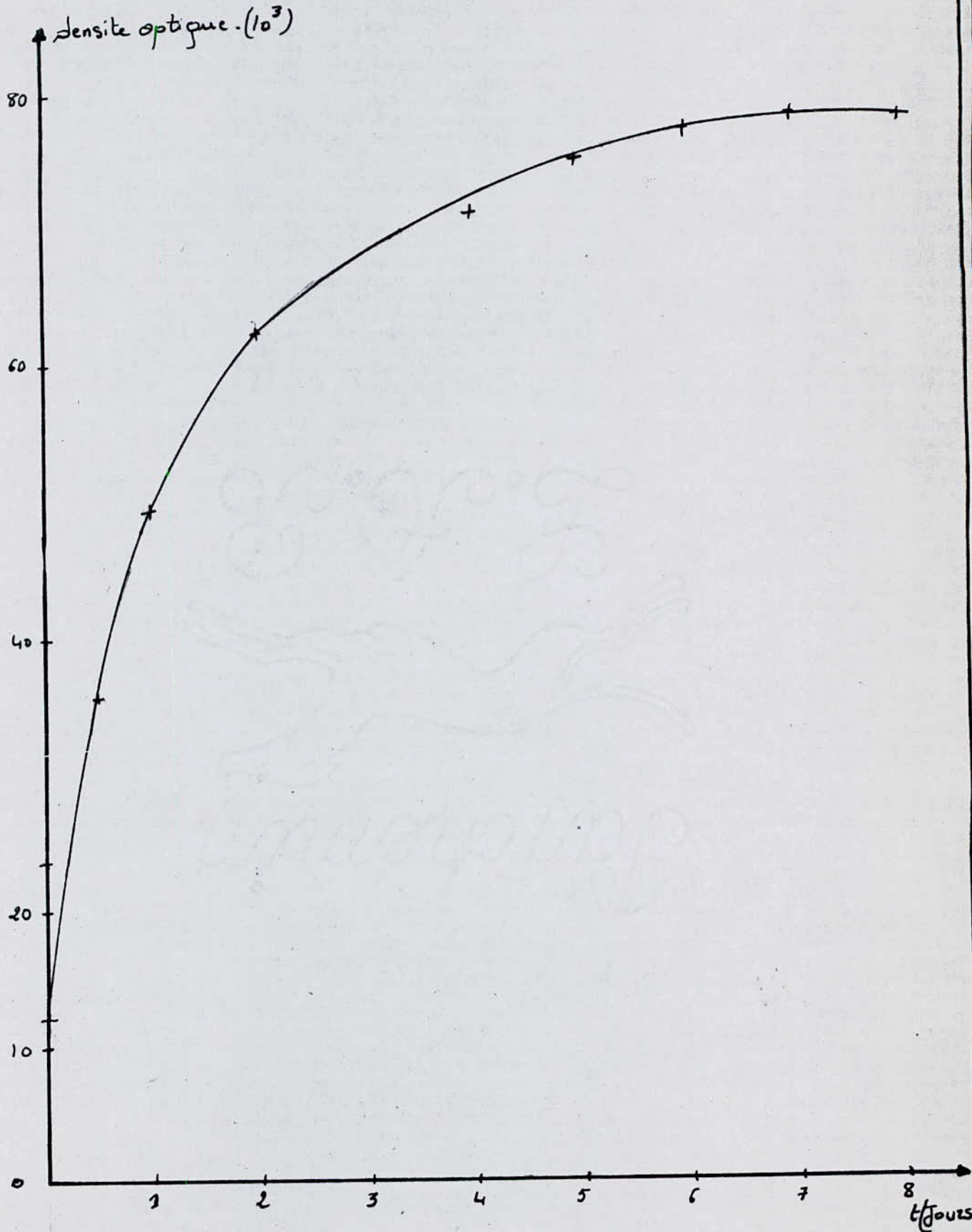
COURBE DONNANT LA VARIATION DE LA DENSITE OPTIQUE
EN FONCTION DU TEMPS D'UNE HUILE NON NEUTRALISEE
d'exposition à la lumière

graphe n° 3



COURBE DONNANT LA VARIATION DE LA DENSITE OPTIQUE
d'exposition à la lumière
EN FONCTION DU TEMPS D'UNE HUILE NON SEPARÉE
DES GOUDRONS ACIDE

graphe n° 4



11.4 TROISIEME PHASE DU PROCEDE DE REGENERATION ACIDE - TERRE /

11.4.1 La neutralisation / (V)

- plusieurs procédés sont employés dans les différentes raffineries.
- neutralisation par voie humide en présence de solution de soude diluée ou concentrée .
 - Distillation (over head) avec injection de soude ou de chaux .
 - Predistillation avec terre .
 - Traitement à la terre .
 - Neutralisation en présence des alcools .

11.4.2 Neutralisation par voie humide en présence de la soude ./ (V)

Les vitesses de neutralisation sont faibles .Elle diminuent proportionnellement avec les concentrations des solutions diluées et augmentent avec la température. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des températures se situant entre 80 et 90°C .

L'élévation de température a un impact positif sur le traitement alcalin . En effet on enregistre une amélioration de la stabilité de la couleur .

11.4.3 Détermination de la qualité et de la quantité de base nécessaire à une neutralisation complète /

L'étude qualitative et quantitative a été réalisée à une température de 60°C et cela pour augmenter la vitesse de neutralisation et faciliter le contact intime entre l'huile et la base . Ces manipulations ont été réalisées sur l'huile isolante débarassée des goudrons acides après une décantation de deux heures et une centrifugation .

Pour mener à bien cette étude nous avons choisi de travailler avec deux réactifs basiques qui sont , la soude et la potasse .

Les résultats obtenus sont consignés sur le tableau n°21

Tableau n°21

Neutralisation par la soude et la potasse de l'huile acidifiée ,aux conditions optimales

	NaOH		KOH	
	4N	7N	4N	7N
Concentration	4N	7N	4N	7N
Volume (ml)	6.25	2.5	8.12	2.9
pH	7.2	7.4	7.1	7.1

Il ressort de tous ces résultats que la base qui donne une neutralisation correcte est la soude par rapport à KOH , le volume de soude nécessaire pour une bonne neutralisation est bien moins important .

Remarque /

En introduisant une nouvelle phase (passage de l'huile isolante usagée sur une terre activée avant tout traitement acide), on pensait améliorer de façon notable les caractéristiques électriques et physico-chimiques de l'huile isolante usagée . Mais en vain, ce but n'a pas été atteint comme le montre très explicitement le tableau n°22 (cas A et Cas B) . De ce fait , pour ce type d'huile usagée (huile minérale non inhibée), on peut affirmer que cette étape supplémentaire est inutile .

Comme deuxième remarque , les valeurs de $tg\delta$ données au tableau n°22 n'ont été obtenues qu'après une filtration et un séchage poussé. En effet, avant ^{ce} cette filtration et séchage , les résultats de $tg\delta$ obtenus étaient:

- Huile traitée au préalable à la terre : $tg\delta = 3.2795$,

- Huile non traitée au préalable à la terre : $tg\delta = 2.0550$,

et cela est dû certainement à la présence d'eau qui a été produite au cours de l'étape de neutralisation , pour cela on a dû recourir à un montage de filtration et de séchage (schéma n°6) .

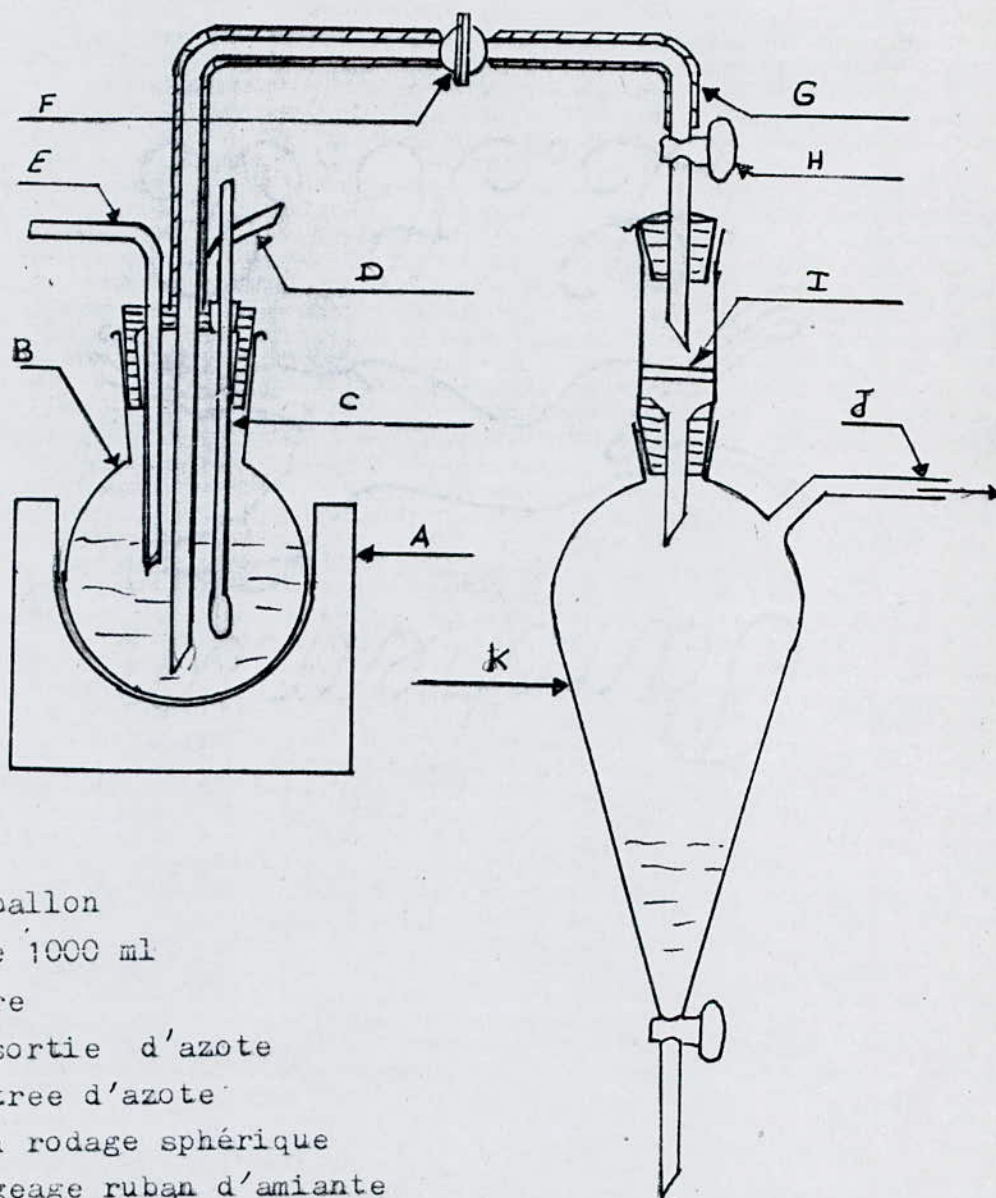
tableau n° 22

CARACTERISTIQUES DE L'HUILE MINERALE ISOLANTE USAGEE

APRES ATTAQUE D'ACIDE SULFURIQUE(98%) ET NEUTRALISATION

PROPRIETES	VALEURS		NORMES
	HUILE TRAITEE PREALABLEMENT (A) A LA TERRE	HUILE NON TRAITEE PREALABLEMENT (B) A LA TERRE	
VISCOSITE CINEMATIQUE(cST)			ASTM D 445
20°C	29.2	29.78	
50°C	10.02	10.27	
100°C	3.08	3.10	
DENSITE a 20°C	0.8722	0.8728	ASTM 1298
POINT D'ECLAIR °C	161	161	ASTM D 92
POINT DE FEU °C	170	171	ASTM D 92
POINT D'ECOULEMENT °C	-33	-33	ASTM D97
TENEUR EN EAU %	0.052	0.050	ASTM D 95
RESIDU CONRAISON %	0.0029	0.0032	ASTM D 189
TENSION INTERFACIALE(N/m) a 25°C	0.040	0.040	ISO 6395
COULEUR	1.5	1.5	ASTM D 1500
INDICE D'ACIDE mgKOH/g(huile)	nul,	nul,	ASTM D 974
POINT D'ANILINE °C	80.5	80.5	ASTM D 611
TENSION DE CLAUAGE(KV)	15	15	NF C 27 101
RIGIDITE DIELECTRIQUE(KV/cm)	60	60	NF C 27 101
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE tgδ a 90°C 40-60 HZ	1.2679	1.1539	NF C 27 210
CAPACITE (PF)	131	131.3	NF C 27 210
CONSTANTE DIELECTRIQUE Er	2.19	2.18	PAR CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	64	64	ASTM D 2270

SCHEMA DE L INSTALLATION DE SECHAGE
ET DE FILTRATION DE L HUILE



- A- chauffe ballon
 - B- ballon de 1000 ml
 - C-thermomètre
 - D- tube de sortie d'azote
 - E- tube d'entree d'azote
 - F- robinet à rodage sphérique
 - G- calorifugeage ruban d'amiante
 - H- robinet
 - I- disque verre fritté porosité 4
 - J- sortie vers pompe à vide
 - K- ampoule à decantation forme poire de 1000ml
- LA température de l'huile est maintenue à 90° C

Avant de procéder au traitement de finition (passage de l'huile neutralisée séparée de ses goudrons sur terre activée), nous avons voulu voir quelle est l'influence de l'étape neutralisation sur les caractéristiques électriques et physico-chimiques de l'huile isolante neutralisée.

De ce fait, nous avons comparé aux valeurs affichées au tableau N°22 les résultats trouvés en faisant fi de l'étape neutralisation par NaOH(7N) (Tableaux N° 23, N° 24, N° 25, N° 26).

Ces manipulations ont été réalisées en faisant varier la quantité d'acide(H_2SO_4 98%)mise en jeu(%volumique), tout en maintenant le pourcentage massique de bentonite activée à 5% en HCl, constant (10% massique).

Interprétation des résultats

Il ressort de tous ces essais, une amélioration des caractéristiques électriques en particulier du facteur de pertes ($tg\delta$). Ce dernier diminue avec l'augmentation du pourcentage d'acide sulfurique jusqu'à une valeur de 4% en volume. Au delà de ce pourcentage, $tg\delta$ augmente à nouveau.

Nous pouvons expliquer ce dernier comportement de la valeur de $tg\delta$, par l'augmentation de l'acidité. Cette valeur de $tg\delta$ aurait pu être meilleure si la filtration avait été bien menée. En effet nous avons constaté que la granulométrie de la bentonite n'a pas été conservée durant son activation et lavage, elle a été réduite à une granulométrie inférieure à $100\mu m$.

II-5 DERNIERE PHASE DU PROCESSUS DE REGENERATION

II-5-1 Adsorption sur terre activée

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

Le traitement à la bentonite activée assure plusieurs fonctions

TRAITEE AVEC

- 1% D'ACIDE SULFURIQUE(98%) ET(10%) DE BENTONITE (tableau n° 23)

PROPRIETES	VALEURS	NORMES
VISCOSITE CINEMATIQUE (cST) à 20°C	29.77	ASTM D 445
50°C	10.30	
100°C	3.20	
DENSITE à 20°C	0.8742	ASTM 1298
RESIDU CONRADSON %	nul	ASTM D 189
INDICE D'ACIDE mgKOH/g(huile)	0.011	ASTM D 974
COULEUR	2	ASTM D 1500
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE		NF C 27 -210 VDE
tg δ à 90°C 40-60 HZ	0.0091	
CAPACITE (PF)	125.86	NF C 27 -210 VDE
CONSTANTE DIELECTRIQUE ϵ_r	2.09	CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	86	ASTM D 2270

- 3% D'ACIDE SULFURIQUE (98%) ET (10%) DE BENTONITE (tableau n° 24)

PROPRIETES	VALEURS	NORMES
VISCOSITE CINEMATIQUE (cST) à 20°C	29.38	ASTM D 445
50°C	10.25	
100°C	3.18	
DENSITE à 20°C	0.8738	ASTM 1298
RESIDU CONRADSON%	nul	ASTM D 189
INDICE D'ACIDE mgKOH/g(huile)	0.011	ASTM D 974
COULEUR	1.5	ASTM D 1500
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE		NF C 27 210 VDE
tg δ à 90°C 40-60 HZ	0.0062	
CAPACITE(pf)	125.34	NF C 27 210 VDE
CONSTANTE DIELECTRIQUE ϵ_r	2.08	PAR CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	78	ASTM D 2270

TRAITEE AVEC

1.47 D'ACIDE SULFURIQUE(98%) ET(10%) DE BENTONITE (tableau n° 25)

propriétés	VALEURS	NORMES
VISCOSITE CINEMATIQUE(cST) à 20°C	28.27	ASTM D 445
50°C	10.10	
100°C	3.12	
DENSITE à 20°C	0.8723	ASTM 1298
RESIDU CONRADSON %	nul	ASTM D 189
INDICE D'ACIDE mg KOH/g(HUILE)	0.024	ASTM D 974
COULEUR	1.5	ASTM D 1500
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE	0.0049	NF C 27 -210 VDE
$\lg \delta$ à 90°C 40 -60 HZ		
CAPACITE (PF)	124.92	NF C 27 - 210 VDE
CONSTANTE DIELECTRIQUE ϵ_r	2.05	PAR CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	71	ASTM D 2270

1.48 D'ACIDE SULFURIQUE(98%) ET(10%) DE BENTONITE (tableau n° 26)

PROPRIETES	VALEURS	NORMES
VISCOSITE CINEMATIQUE (cST) à 20°C	28.18	ASTM D 445
50°C	9.96	
100°C	3.03	
DENSITE à 20°C	0.8715	ASTM 1298
REST DU CONRADSON %	nul	ASTM D 189
INDICE DE NEUTRALISATION mg KOH/g(huile)	0.033	ASTM D 974
COULEUR	1.5	ASTM D 1500
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE		NF C 27 -210 VDE
$\lg \delta$ a 90°C 40-60 HZ	0.0060	
CAPACITE (pF)	125.43	NF C 27 -210 VDE
CONSTANTE DIELECTRIQUE ϵ_r	2.09	PAR CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	58	ASTM D 2270

qui sont:

- La décoloration de l'huile par l'élimination des substances en suspension colloïdale, des produits d'oxydation des composés colorés.
- La résistance à l'oxydation aux températures élevées,
- La stabilité de la couleur sous l'effet du stockage prolongé,
- L'adsorption des acides organiques,
- L'élimination des acides naphthéniques etc...,
- La neutralisation des huiles,
- L'atténuation de l'odeur et l'élimination des traces d'humidité (II)

Pour cette étape d'adsorption nous avons voulu déterminer de préférence les conditions optima, au lieu de prendre les mêmes conditions que ceux du traitement au préalable à la terre.

II-5-2 Détermination de la quantité de terre adsorbante activée

avec HCl 5%

Les conditions opératoires sont:

- Température de contact: 20°C
- Temps de contact: 15mn
- Volume de l'huile: 100ml
- Filtre 42

Tableau de valeurs n° 27

Quantité de terre(% m.)	0	1	2	3	4	5	6
Densité optique	0.026	0.024	0.016	0.015	0.012	0.005	0.005

II-5-3 Détermination de la température de contact optimale

Les conditions opératoires sont:

- Quantité de bentonite activée: 5% en masse
- Temps de contact: 15mn
- Volume de l'huile: 100ml
- Filtre 42

Tableau de valeurs n° 28

Température (°C)	20	30	40	50	60	70	80
Densité optique	0.005	0.004	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001

II-5-4 Détermination du temps de contact optimal

Les conditions opératoires sont:

- Quantité de bentonite activée: 5% en masse
- Température: 70°C
- Volume de l'huile: 100ml
- Filtre 42

Tableau de valeurs n° 29

Temps de contact(mn)	5	10	15	30	45	60
Densité optique	0.003	0.001	0.001	0.04	0.005	0.005

Les conditions optima sont:

- Quantité de bentonite: 5g
- Température: 70°C
- Temps de contact: 10mn

Les caractéristiques de l'huile minérale isolante régénérée
se résument dans le tableau n° 30

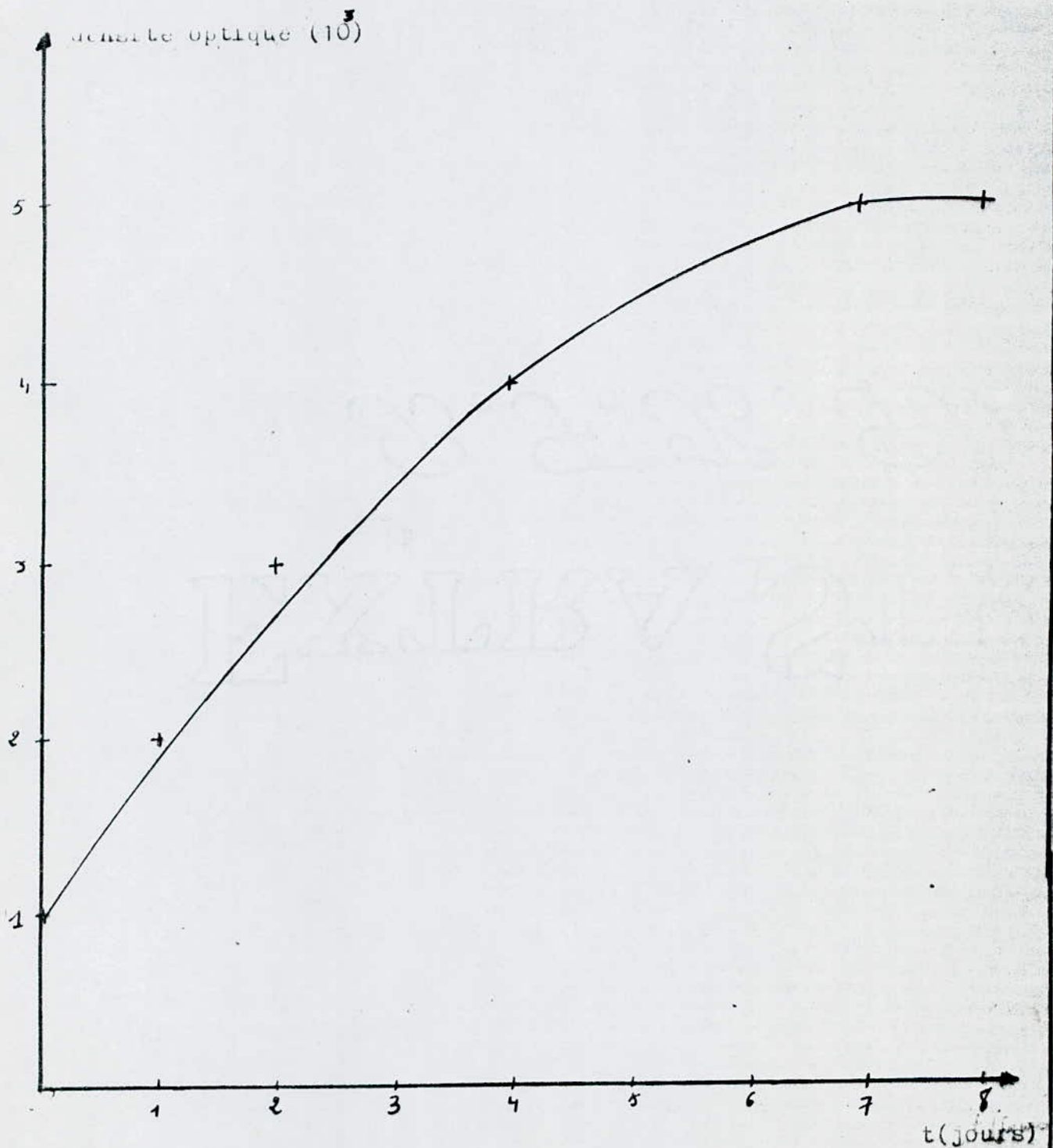
tableau n° 30

CARACTERISTIQUES DE L' HUILE MINERALE ISOLANTE

REGENEREE

PROPRIETES	VALEURS	NORMES
VISCOSITE CINEMATIQUE (cST) à		
20°C	30.72	ASTM D 445
50°C	10.40	
100°C	3.17	
DENSITE à 20°C	0.8724	ASTM 1298
POINT D' ECLAIR °C	160	ASTM D 92
POINT DE FEU °C	170	ASTM D 92
POINT D' ECOULEMENT °C	-32	ASTM D 97
TENEUR EN EAU %	0.038	ASTM D 95
RESIDU CONRADSON %	0.0019	ASTM D 189
TENSION INTERFACIALE (N/m) à 25°C	0.043	ISO 6395
COULEUR	1.5	ASTM D 1500
INDICE D' ACIDE mgKOH/g(huile)	nul	ASTM D 974
POINT D' ANILINE °C	80.5	ASTM D 611
TENSION DE CLAQUAGE (KV)	20	NF C 27 101
RIGIDITE DIELECTRIQUE KV/cm	95	NF C 27 101
FACTEUR DE DISSIPATION DIELECTRIQUE		NF C 27 210
tg δ à 90°C 40-60 HZ	0.0967	
CAPACITE (pf)	129.5	NF C 27 210
CONSTANTE DIELECTRIQUE ε _r	2.15	PAR CALCUL
INDICE DE VISCOSITE	65	ASTM D 2270

COURBE DONNANT LA VARIATION DE LA DENSITE OPTIQUE
EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION A LA LEE
LUMIERE D'UNE HUILE REGENERE



CONCLUSIONS

1)-Les résultats des expériences menées à terme dans le cadre de notre projet montrent que l'on peut régénérer l'huile minérale isolante usagée par l'étape attaque acide et passage à la terre direct, au cours de cette étape nous avons fixé le pourcentage massique de bentonite(10%) et fait varier le pourcentage volumique de l'acide (H_2SO_4 98%) en lui octroyant les valeurs suivantes 1%, 3%, 4%, 5% .

nous avons alors constaté une nette amélioration des caractéristiques électriques($tg\delta$) par rapport à celles de l'huile minérale isolante usagée, il faut cependant remarquer que pour les huiles traitées par 1% de H_2SO_4 et 10% de bentonite, 3% de H_2SO_4 et 10% de bentonite, 5% de H_2SO_4 et 10% de bentonite, les caractéristiques électriques($tg\delta$) sont supérieures à celles exigées par les normes, bien que s'en rapprochant beaucoup. Par contre un résultat positif a été obtenu pour l'huile minérale isolante usagée traitée par 4% de H_2SO_4 et 10% de bentonite, le facteur de perte $tg\delta$ obtenu est inférieur à celui de la norme exigée .

2)-Le procédé acide-terre que nous avons adopté pour la régénération des huiles minérales isolantes usagées comporte une phase de neutralisation, qui s'est avérée être un inconvénient majeur, car elle engendre l'apparition d'eau au sein de l'huile, ce qui influe négativement sur les paramètres électriques qui sont les plus importants, le problème de la neutralisation pourrait être résolu si l'on disposait de moyens matériels permettant l'élimination de l'eau produite au cours de la neutralisation, cette élimination pouvant se faire par un séchage très poussé jusqu'à disparition des traces d'eau .

En effet, le degré de pureté d'une huile isolante joue un rôle primordial dans la conduction électrique, ceci a été démontré expérimentalement par Friese, Zein El-dine et Tropper qui ont constaté un abaissement de la rigidité électrique de 700 à 100KV.cm⁻¹, d'une huile dégazée très pure(jusqu'à 200ppm) lorsqu'ils y ajoutaient

3)-Le deuxième inconvénient que nous avons rencontré au cours de nos expériences concerne la bentonite utilisée qui est très friable et de ce fait ne conserve pas sa granulométrie après activation, d'autre part après la phase d'adsorption il reste en suspension dans l'huile des impuretés constitués par de très fines particules de bentonite.

Cette présence d'impuretés influe négativement sur les paramètres électriques, ces derniers auraient pu être améliorés si nous avions eu en notre disposition des moyens de filtration permettant l'élimination des très fines particules de bentonite .

Nous proposons que notre étude soit poursuivie à l'avenir, et pour cela les recherches doivent être axées sur la variation de deux paramètres (la quantité d'acide et la quantité de bentonite), aux cours des expériences à venir il faudrait se baser sur le facteur de perte $tg\delta$ et considérer comme étape de neutralisation un passage sur la terre direct .

Nous proposons aussi une étude semi-continu, l'adsorption se faisant par percolation de l'huile dans la bentonite en pastilles, l'agitation dans ce cas, étant évitée, il y'a alors diminution d'impuretés . Avec une telle méthode, les quantités de boues rejetés sont faibles, ce qui permet d'éviter la pollution de l'environnement .

Enfin une telle méthode permettrait d'obtenir un bon rendement .

Annexe

kg/k

Curve $kg/k = f(T_{c5}^{\circ}C)$

15

1

0.5

0

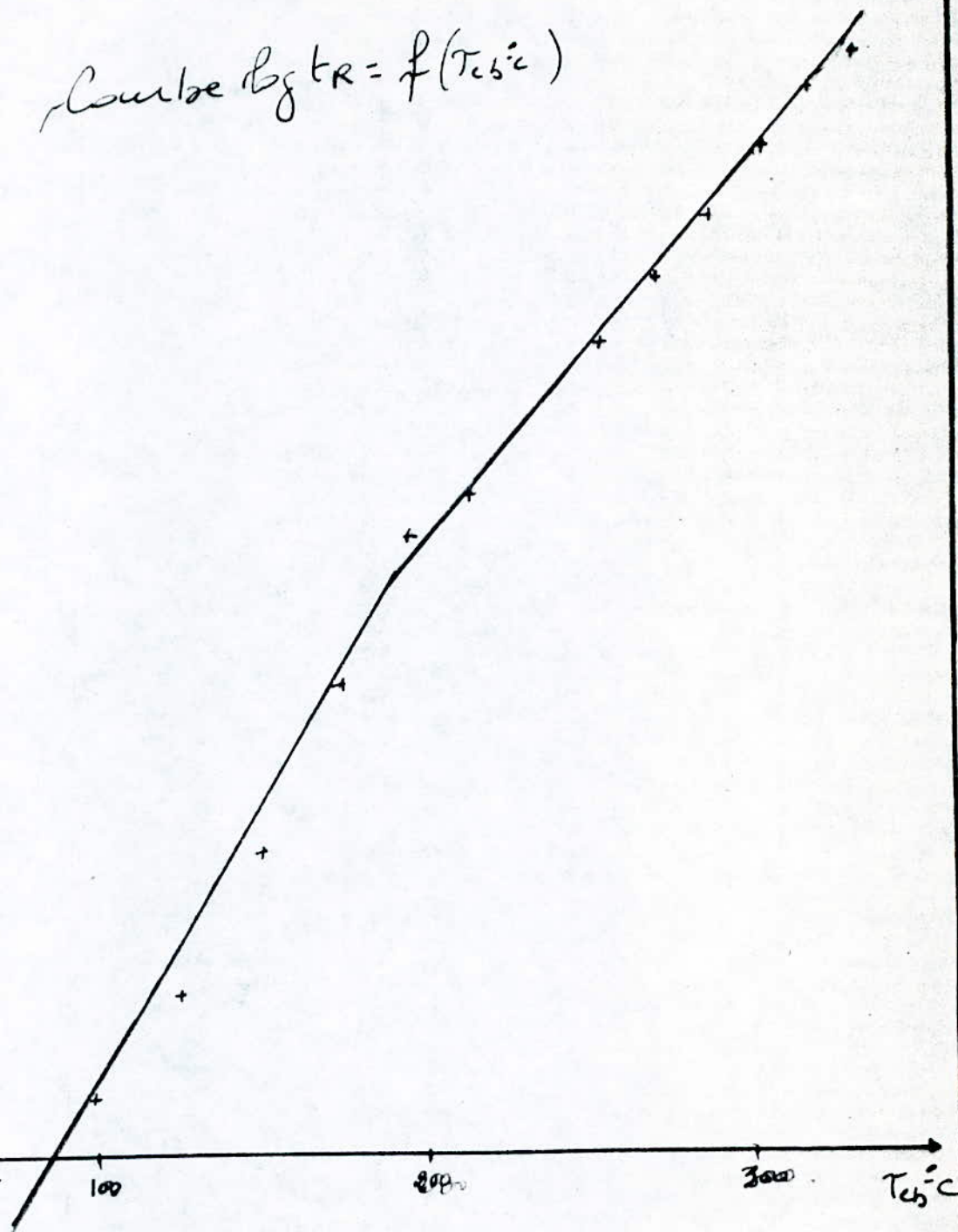
+

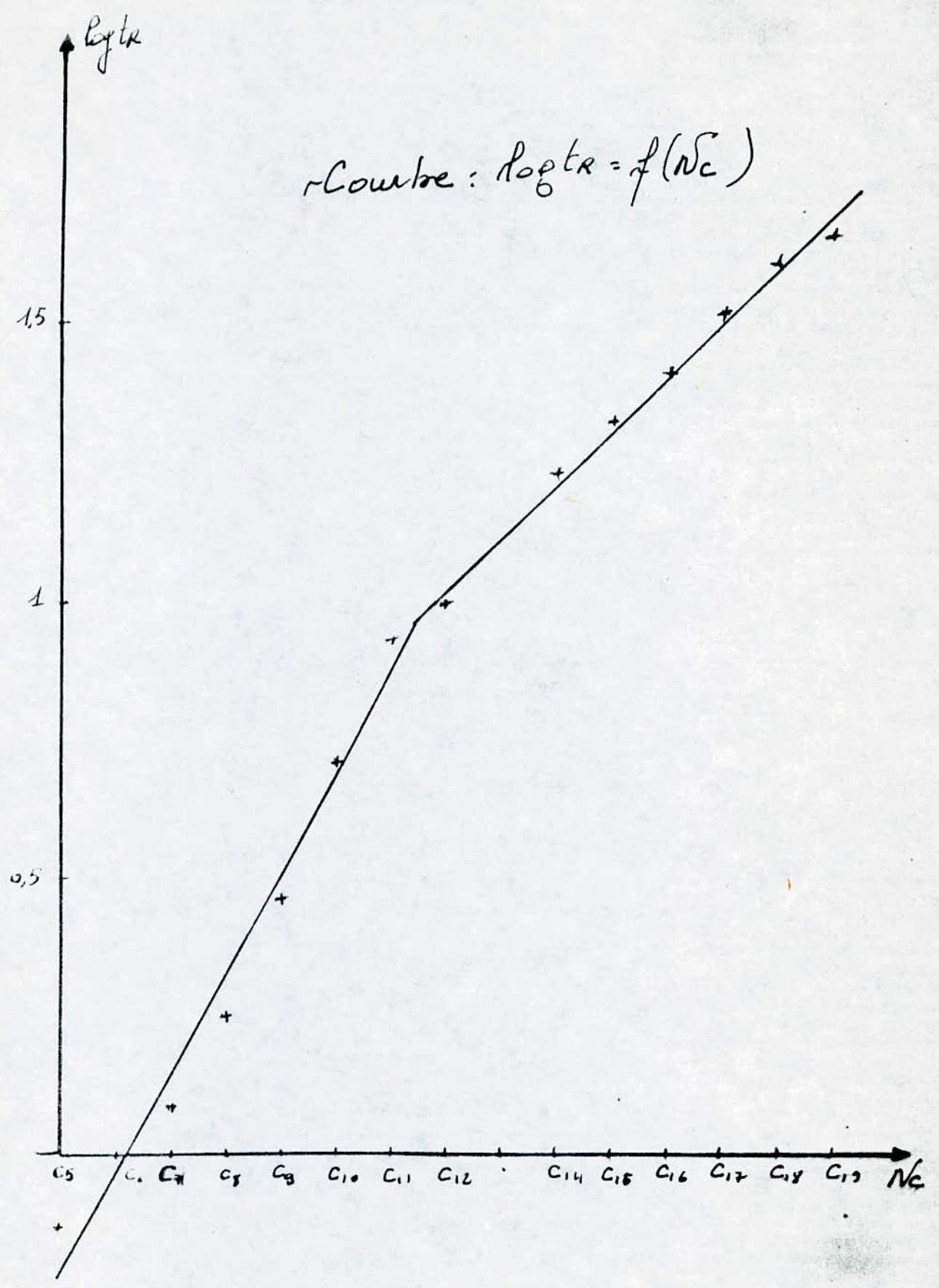
100

200

300

$T_{c5}^{\circ}C$





1.52 03 92 1.29
2.46 2.00
3.30
4.28

7.60

1.69

11.45

1.02

15.57

1.75

19.67

1.75

25.70

48.65

012

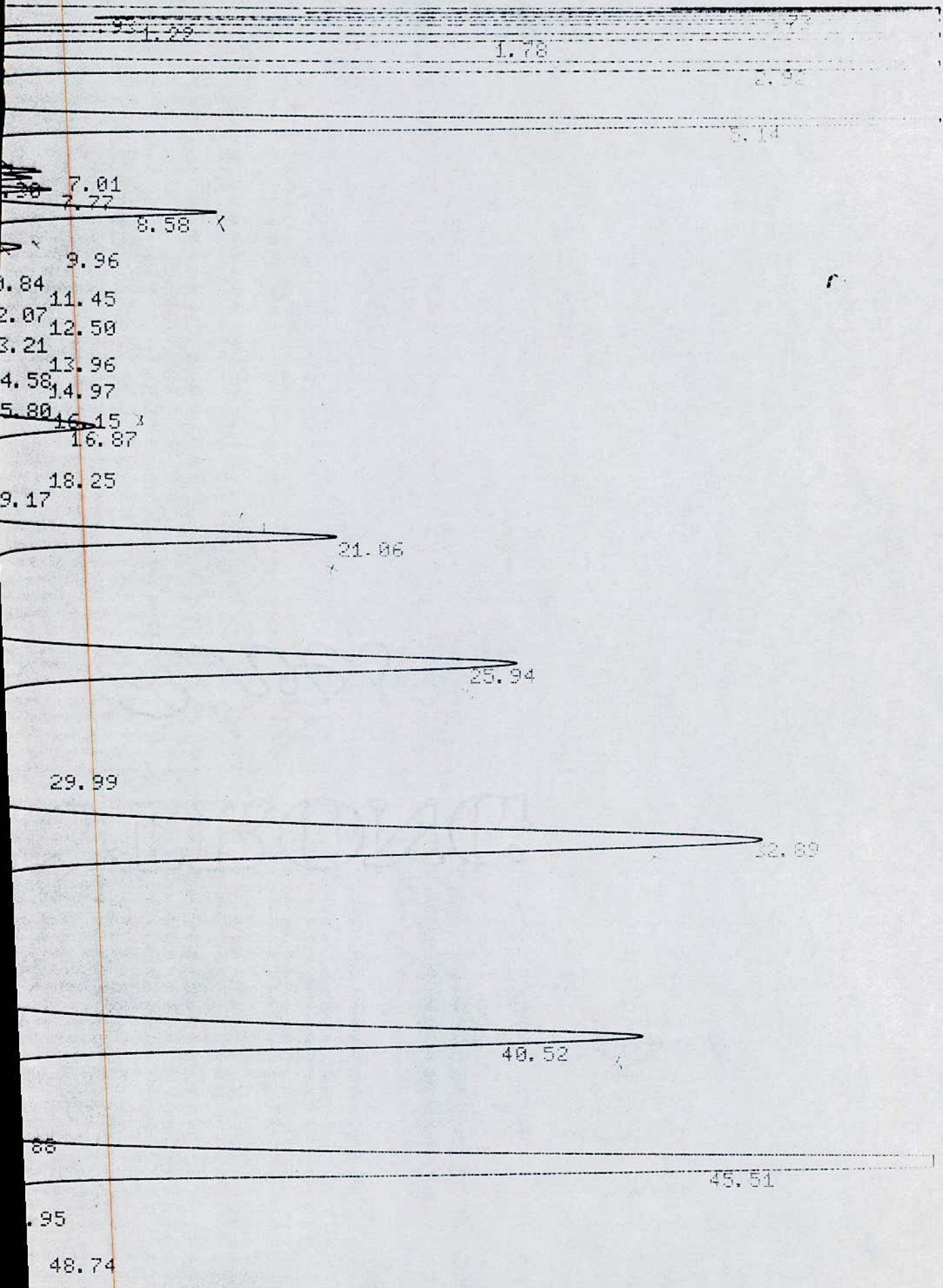
METHOD 0. RUN 11 INDEX 11

AREA	AREA	RT	AREA	BC
1	0.093	0.67	1705	02
2	0.026	0.79	14873	02
3	0.035	0.92	20528	02
4	0.065	1.03	37858	02
5	0.08	1.29	48646	02
6	0.091	1.52	52843	02
7	0.08	2.	46487	02
8	0.111	2.46	64855	02
9	0.071	3.3	41064	02
10	0.131	4.28	76156	02
11	0.045	7.6	26292	03
12	0.023	9.69	13488	02
13	0.047	11.45	27055	02
14	0.03	14.02	17662	02
15	0.037	15.57	21655	02
16	0.031	17.75	12379	02
17	0.015	19.67	8669	03
18	0.009	21.75	5395	01
19	0.014	25.7	8138	01
20	28.065	48.85	57631635	01

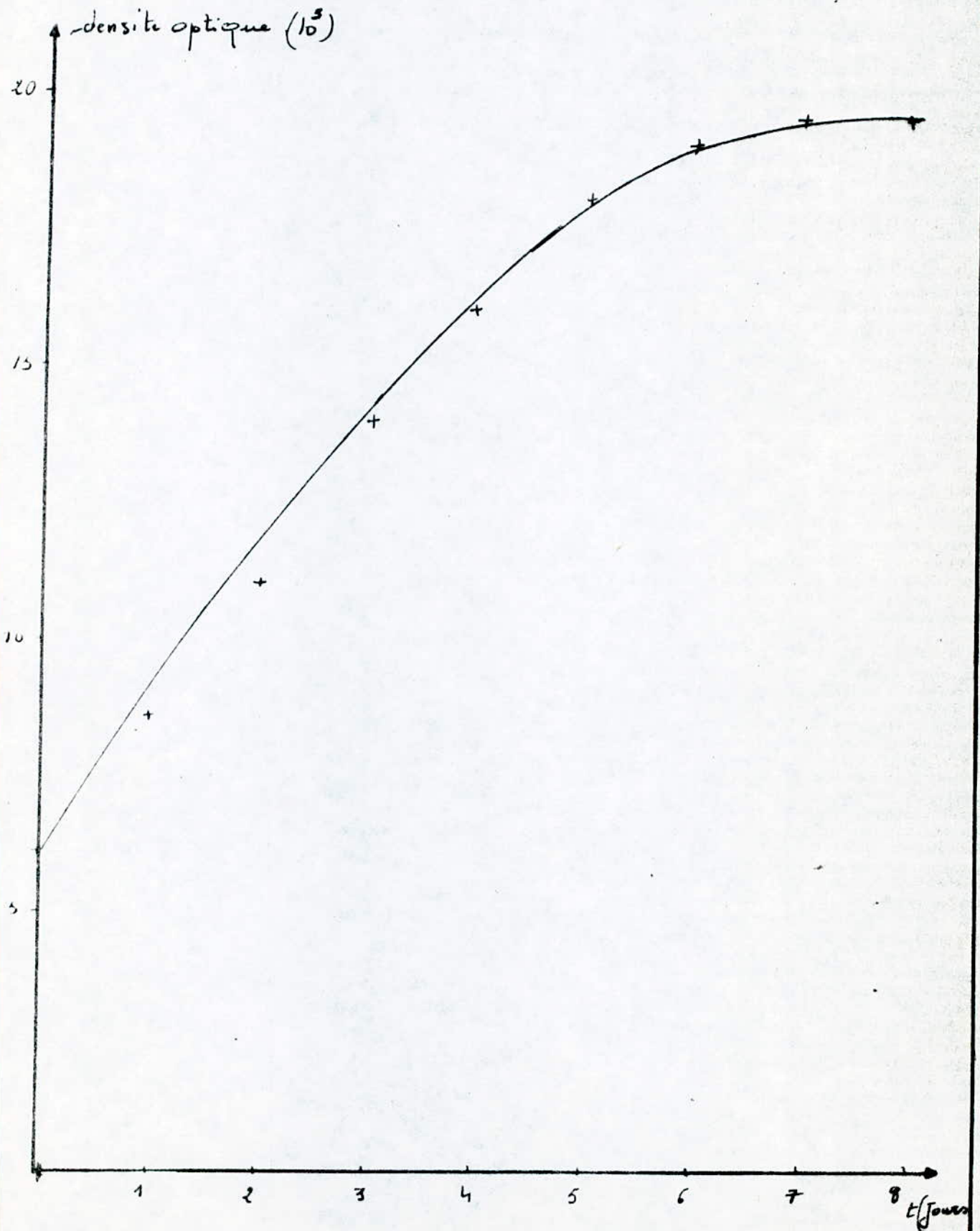
58175383

CHANNEL A INJECT 29/12/87 20:25:01

110



COURBE DONNANT LA VARIATION DE LA DENSITE OPTIQUE
EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION A LA LUMIERE
D'UNE HUILE NEUTRALISEE



- I- H. WEISS , T. SALOMON : **Technique de l'ingénieur** , D 227 , D 230
Les liquides et les huiles isolantes
- II -S.E.CHITOUR : Raffinage du pétrole T I , O P U , Alger 1983
- III - C E I (Commission électrotechnique international)
Considérations générales et méthodes d'essai 1982
- IV - VON HIPPEL (les diélectriques et leur application) 1961
- V - J.F. DEMARCQ : Raffinage des huiles minérales par l'acide sulfurique : I F P (institut français du pétrole) Mai 1958
- VI - J.F. DEMARCQ : Raffinage des huiles minérales par la terre : I F P (Institut français de pétrole) Mai 1958
- VII- N.F , C 27 - 221 : Méthode pour la détermination de la rigidité électrique des huiles isolantes : Juillet 1974
- VIII- N.F , C27 - 210 : Mesure de la permittivité relative et du facteur de dissipation diélectrique : Avril 1979
- IX- N.F , C 27 - 222 : Maintenance et surveillance des huiles isolantes en service : Juillet 1974
- X -Projet de fin d'études: B. GHEZALI , A . LABBACI X
Département Génie Chimique Juin 1987
- XI- Projet de fin d'études : A. BOURAOUI , A BENAÏDA
Département électrotechnique : 1975
- XII- IGNACE ADAMCZEWSKI : Les phénomènes d'ionisation et de conduction dans les diélectriques liquides (MASSON & CIE) 1968
- XIII- N.F , C 27 -101 :Huiles minérales isolantes sans produits d'addition : Editée par UTE Août 1965 (paris)
- XIV- P.WUTHIER : Le pétrole raffinage et genie chimique T I
Edition technip Paris 1971
- XV- J.TRANCHANT : Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse : MASSON et CIE édité à paris 1964
- XVI- F.D.OUCHARENKO .propriétés hydrophiles des argiles et minéraux argilleux A.A USSR KIEV 1961
- XVII -S.E. CHITOUR : *Contribution sur le pétrole brut et les fractions Pétrolières T.2. O.P.U , ALGER. 1983*
UTE (Union technique de l'électricité)

