



UNIVERSITE DE BLIDA 1
Faculté des Sciences de Technologies
Département de Génie des Procédés



*Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention
Du Diplôme De Master II en Génie des Procédés
Option : Matériaux Et Produits Organiques Industrielles*

***Régénération des huiles minérales diélectriques
sur bentonite intercalée par tensio-actif***

Réalisé par :

Mme BELDI Dahbia

Mme ZAKRI Khadija

Dirigé par :

Dr. Mouloud LAZHAR

Mme : OUMERT. L

Blida, Septembre 2016

Résumé

L'objectif principal de ce travail, consiste à régénérer par adsorption une huile minérale usagée récupérée par la division SKMK de Blida sur une bentonite intercalée par un tension actif cationique (HDTMAB).

Dans un premier temps, l'étude a portée sur la caractérisation physico-chimique et électrique de l'huile usagée et neuve pour évaluer l'état de dégradation des caractéristiques de l'huile. Par la suite, la régénération par adsorption de l'huile usagée sur deux supports (HDTMA/B et B-brut) a été réalisée. L'influence des paramètres notamment la concentration du tension actif, rapport massique (masse d'adsorbant/100g huile) et le nombre de cycle de passage sur la régénération ainsi que sur les caractéristiques physico-chimiques et électriques de huile ont été examinés. L'huile régénérée obtenue a été caractérisé par la spectroscopie IRTF.

Les résultats expérimentaux de l'analyse de l'huile usagée ont montrés une dégradation assez importante de l'ensemble de ces caractéristiques. Globalement, les résultats montrent une amélioration très remarquable des caractéristiques de l'huile en utilisant les supports 40%HDTMA⁺/B et B-brut avec des rapports massiques respectivement égaux à 25% et 35%, une concentration de 40% en tension actif et quatre cycles de passages de régénérations sur 40%HDTMA⁺/B. L'huile régénérée par le support 40%HDTMA/B est confirmée par l'analyse spectroscopique IRTF.

Mots clés : Huiles minérales diélectriques, régénération, adsorption, Agiles modifiées, tension actif cationique, caractérisation des huiles minérales diélectriques,

Remerciment

Avant tout, nous remercions **Dieu** pour toute la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur **Dr : LAZHAR. Mouloud** pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.

Nous tenons particulièrement à remercier notre Co-promoteur **Mme OUMERT. Leila** pour la confiance qu'elle nous a manifesté et pour les conseils utiles qu'il nous a prodigué.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire des huiles de Sharikat Khadamat Mouhawilat Kahrabaia (SKMK) de Blida. Nos remerciements à Madame **BENYAHIA Samira** et tout le personnel du laboratoire, pour nous avoir facilité l'accès à l'entreprise et l'aide qu'ils nous ont apporté lors de la réalisation de nos essais.

Nous remercions aussi toute personne ayant contribué à l'aboutissement de ce modeste travail, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma très chère mère

A mes frères et sœurs

A mon mari et sa chère famille

A toute ma famille

A tous ceux qui me sont chers

A ceux qui m'ont tout donné sans rien en retour

khadidja

Remerciment

Avant tout, nous remercions **Dieu** pour toute la force qu'il nous a donné pour faire ce travail.

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur **Dr : LAZHAR. Mouloud** pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.

Nous tenons particulièrement à remercier notre Co-promoteur **Mme OUMERT. Leila** pour la confiance qu'elle nous a manifesté et pour les conseils utiles qu'il nous a prodigué.

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire des huiles de Sharikat Khadamat Mouhawilat Kahrabaia (SKMK) de Blida. Nos remerciements à Madame **BENYAHIA Samira** et tout le personnel du laboratoire, pour nous avoir facilité l'accès à l'entreprise et l'aide qu'ils nous ont apporté lors de la réalisation de nos essais.

Nous remercions aussi toute personne ayant contribué à l'aboutissement de ce modeste travail, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Dédicaces

Je tien à dédier tout particulièrement les deux personnes qui m'ont inspiré pondant tout mes études et qui m'ont enfilé dans leur tendresses mon cher papa et ma chère maman sans oublier mes sœurs et mes frères pour leur encouragements.

A mon mari Abdelhafide pour son grand soutien.

A mon fils Zakaria salah.

A ma chère belle sœurs Hafida.

A tout les membres de la famille Beldi et Kahellras.

A ma belle famille.

A tous mes cousins (es)

A ma chère amie et mon binome Khadija.

A tout mes amis (es)

BELDI Dahbia

Table de matières

Résumés	
Remerciements	
Table des matières	
Liste des figures et tableaux	
Introduction.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. Huiles minérales isolantes pour transformateurs.....	4
I.1. Transformateur.....	4
I.1.1. Définition.....	4
I.1.2. Constitution des transformateurs de puissance	4
I.2. Huiles minérales isolantes.....	6
I.2.1. Définition.....	6
I.2.2. Structure des huiles minérales	6
I.2.3. Mise en œuvre.....	7
I.2.4. Rôle des huiles minérales dans les transformateurs.....	8
I.2.5. Les propriétés des huiles isolantes.....	9
I.2.5.1 Propriétés électriques.....	9
a. Facteur de dissipation.....	9
b. La résistivité	10
c. Tension de claquage.....	10
I.2.5.2. Propriétés physico-chimiques.....	10
a. Teneur en eau.....	11
b. Acidité.....	11
c. Indice de couleur.....	11
I.2.6. Dégradation de l'huile minérale en service	12
I.3. Vieillessement.....	12
I.3.1. définition.....	12
I.3.2 Mécanisme d'oxydation des huiles minérales.....	13
I.4. Régénération des huiles diélectriques.....	
I.4.1. Définition de l'huile.....	15

I.4.2. Régénération	15
I.4.3. Intérêt de la régénération.....	15
I.4.4. Le procédé de régénération	15
I.5. Représentation des adsorbants.....	17
I.5.1. Adsorption.....	17
I.5.2. Bentonite (argiles montmorillonitiques).....	17
I.5.3. Structure de la montmorillonite.....	18
I.5.4. Propriété de la montmorillonite.....	19
I.5.4.1. La capacité d'échange	19
I.5.4.2. La surface spécifique	20
I.5.5. Argile modifiée	20
I.5.5.1. Famille des complexes organo-argileux	20
I.5.5.2 Substances organiques utilisées pour modifier la bentonite.....	20
I.6. Applications.....	21
I.7. Synthèse bibliographique.....	22

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction.....	23
II.2. Les huiles utilisées.....	23
II.3. Échantillonnage.....	24
II.4. Régénération de l'huile usagée par le procédé d'adsorption.....	24
II.4.1. Préparation des supports adsorbants B-brut et B-HDTMA	24
II.4.1.1. Bentonite sodique B-Na.....	24
II.4.1.2. Intercalation de la Bentonite sodique par tension actif cationique (HDTMA-B).....	25
II.4.2. Procédure expérimentale de la régénération de l'huile usagée	25
II.4.2.1. Traitement préliminaire de l'huile usagée.....	25
II.4.2.2. Protocole expérimentale de régénération.....	27
II.5. Caractérisation de l'huile régénérée	30
II.5.1. Mesure de l'indice d'acidité.....	30
II.5.2. Mesure de la teneur en eau.....	31

II.5.3. Mesure de l'indice de couleur.....	31
II.5.4. Mesure du facteur de dissipation diélectrique (tg δ).....	33
la résistivité et la permittivité relative (ϵ_r)	
II.5.5. La viscosité	33
II.5.6. La densité.....	34
II.6. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	34
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Résultats de la caractérisation huile minérale.....	35
III.1.1. Huile minérale usagée et neuve.....	35
III.1.2. Huile minérale usagée après traitement par centrifugation et.....	36
Déshydratation	
III.2. Résultats des tests de régénération de l'huile minérale usagée par	37
adsorption sur B-HDTMA et B-brute.	
III.2.1. Influence du tensio-actif sur la régénération.....	37
III.2.2. Influence du rapport massique (40%HDTMA ⁺ /100g d'huile) sur la	
Régénération.....	43
III.2.3. Influence du nombre de cycle sur la régénération.....	
III.3. Etude des huiles usagée et régénérée par spectroscopie infrarouge.....	46
à transformée de fourrier	
Conclusion.....	48
Références bibliographiques	
Annexe	

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure I.1	Constitution d'un transformateur de puissance.....	4
Figure I.2	Structure des hydrocarbures de base dans une huile minérale.....	6
Figure I.3	la station de la régénération.....	16
Figure I.4	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates.....	18
Figure I.5	La structure multi-échelle de la montmorillonite.....	19
Figure II.1	Station de Centrifugation.....	26
Figure II.2	Station de déshydratation.....	26
Figure II.3	Procédure expérimentale de la régénération des huiles usagée	27
Figure II.4	Dispositif de filtration.....	28
Figure II.5	organigramme montrant les différentes étapes de la régénération de l'huile usagée.....	29
Figure II.6	Système de neutralisation.....	30
Figure II.7	BAURKFM2000 pour la mesure de la teneur en eau.....	31
Figure II.8	Tintomètre Lovibond PFX195 pour la mesure de l'indice de..... couleur	32
Figure II.9	Spintermètre OTS 100 AF/2 pour la mesure de la tension de..... claquage	32
Figure II.10	BAURDTL pour la mesure du facteur de pertes et de la..... permittivité relative	33
Figure II.11	Appareil de mesure la viscosité cinématique.....	33
Figure II.12	Dispositif de mesure de la densité.....	34
Figure III.1	Photographie numérique des huiles usagée et neuve..... A : usagée ; B : neuve	36
Figure III.2	Figure III.2 : Photographie numérique de l'huile régénérée.....	39
Figure III.3	Evolution des caractéristiques de l'huile régénéré en fonction du nombre de cycle de régénération. A : Facteur de dissipation..... B: Indice d'acide ; C: Indice de couleur ; D: résistivité	45
Figure III.4	Spectre IRTF des huiles usagée et régénéré.....	46

Tableau I.1	propriétés des huiles isolantes.....	09
Tableau II.1	Composition chimique de bentonite Mghnia	24
Tableau III.1	Caractéristiques de l'huile minérale usagée et neuve	35
Tableau III.2	Caractéristiques de l'huile minérale usagée après traitement..... par centrifugation et déshydratation	37
Tableau III.3	Caractéristiques de l'huile régénérée par adsorption..... sur HDTMA ⁺ /B pour différentes concentrations de tension actif	38
Tableau III.4	Caractéristiques de l'huile régénérée par adsorption sur..... 40% HDTMA ⁺ -B en fonction du rapport massique (masse de 40% HDTMA ⁺ -B de /100g d'huile).	40
Tableau III.5	Caractéristiques de l'huile régénérée par adsorption..... sur B-brut en fonction du rapport massique (masse de B-Brute /100g d'huile).	41
Tableau III.6	Caractéristiques de l'huile minérale régénérée par..... adsorption sur le support 40% HDTA ⁺ /B en fonction du nombre de cycle de régénération.	43

Introduction

Les transformateurs de puissance sont des équipements importants et coûteux dans les réseaux d'énergie électrique. En termes d'investissement, ces équipements représentent près de 60 % du prix d'un poste de transformation. La majorité de ces appareils sont exposés à diverses contraintes durant leur exploitation (électrique, thermique, mécanique, environnementales...). Or une fiabilité extrême est exigée pour la distribution d'énergie électrique. D'autre part, lorsque les pannes se produisent, elles mènent inévitablement à des coûts de réparation élevés, à des temps d'arrêt longs et à des risques (danger) pour le personnel. Les coûts associés à la réparation ou au remplacement d'équipements lorsqu'une panne survient.

De cet état de fait et des contraintes économiques actuelles, les compagnies d'électricité sont par conséquent obligées de s'inquiéter de la maintenance des transformateurs de puissance. Pour arriver à une telle gestion des appareils, les techniques de diagnostic deviennent de plus en plus importantes pour évaluer au mieux l'état des transformateurs et prévenir les défaillances électriques naissantes en vue de prolonger leur durée de vie et améliorer les procédures d'entretien préventif.

L'huile isolante est l'un des composants indispensables au bon fonctionnement des transformateurs. Elle doit assurer non seulement une bonne isolation des diverses parties de l'appareil, mais aussi son refroidissement. Ces fonctions doivent être remplies tout au long de la durée de vie du transformateur, et ce malgré le vieillissement de l'huile qui peut être plus ou moins marqué selon les conditions de fonctionnement (température, humidité, oxydation par contact avec l'air ambiant, etc.).

Plusieurs outils et méthodes pour le diagnostic des transformateurs de puissance sont actuellement disponibles. Fondamentalement, ceux-ci peuvent être divisés en des méthodes de diagnostic traditionnelles qui ont été utilisées pendant plusieurs années, des méthodes nouvelles et des méthodes qui sont encore au stade de la recherche.

Dans les méthodes traditionnelles, on trouve l'Analyse des Gaz Dissous dans l'huile (AGD), le facteur de dissipation de l'huile, la teneur en eau, les dérivés furaniques, la tension interfaciale, l'acidité, la résistance d'enroulement, et la thermographie infrarouge. Les nouvelles méthodes incluent le test de décharges partielles en ligne, la mesure du facteur de puissance en ligne, la spectroscopie diélectrique, etc.

L'oxydation est la principale raison du vieillissement de l'huile, le vieillissement est également influencé par la température, ainsi que par les métaux tels que le cuivre et le fer. L'eau, les acides et la boue sont les produits d'oxydation les plus problématiques.

Dans le cadre de la maintenance et l'entretien des transformateurs de puissance la nécessité de remplacement d'huile usagée est nécessaire. La régénération de l'huile des transformateurs permet de restaurer les propriétés de l'huile afin d'obtenir un produit présentant quasiment les mêmes propriétés qu'une huile neuve. Le procédé de régénération est une alternative à la fois économique et écologique qui consiste à remplacer la charge d'huile usagée dans le transformateur par une neuve.

La régénération des huiles usagées permet de résoudre plusieurs problèmes sur le plan économique et environnemental, les huiles isolantes régénérées peuvent durer presque indéfiniment par répétition du recyclage.

L'objectif principal de ce présent travail, concerne les tests de régénération par adsorption d'une huile minérale usagée récupérée par la division SKMK de Blida (unité opérationnelle de traitement des huiles de transformateurs et objets de réparation aux niveaux des ateliers de maintenance) sur une bentonite intercalé par un tention actif cationique HDTMAB (hexa-decyl trimethyl ammonium de bromure).

Le présent manuscrit est scindé en trois chapitres. Dans le premier chapitre, nous présentons une généralité sur les huiles minérales isolantes et leur rôle dans les transformateurs de puissances ainsi que, leurs caractéristiques électriques et physico-chimiques. En suite, nous exposons brièvement une généralité sur la bentonite et la bentonite intercalée.

Le deuxième chapitre, est consacrée à la présentation des procédures expérimentales utilisées pour :

- ✓ La préparation du support adsorbant (bentonite intercalée par un tention actif HDTMAB).
- ✓ Régénération de l'huile usagée par adsorption sur bentonite intercalée par un tention actif (HDTMAB).

La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation des appareils utilisés pour les différentes mesures des caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'huile minérale isolante.

Dans le troisième chapitre nous présentons et discutons les différents résultats expérimentaux obtenus issus des mesures des caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'huile minérale régénérée

Nous terminons notre étude par une conclusion..

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Huiles minérales isolantes pour transformateurs

I.1. Transformateur

I.1.1. Définition

Le transformateur c'est une machine électrique statique (convertisseur statique) destinée à transformer l'énergie électrique (sous forme alternative) d'une source à une charge, tout en modifiant la valeur de la tension [1].

Seuls Les transformateurs de puissances permettent très économiquement le transport de l'énergie à longue distance [1].

I.1.2. Constitution des transformateurs de puissance

Dans la pratique, la majorité des transformateurs de puissance sont de construction triphasée [2], doivent répondre aux dispositions de la présente Spécification Technique et à toutes les prescriptions prévues dans la norme de référence [2].

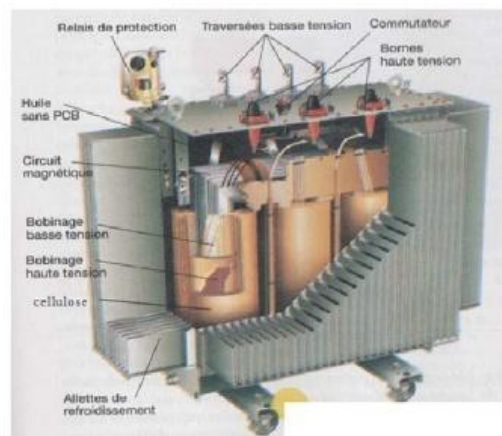


Figure I.1: Constitution d'un transformateur de puissance [3].

Les principaux organes du transformateur (Figure I.1) sont :

- ✓ Les bornes de traversées basses et hautes tensions qui peuvent être isolées respectivement par de la porcelaine et du papier imprégné d'huile ou de résine époxy. Elles permettent le transit de la puissance. Certaines sont immergées, notamment pour les très hautes tensions, d'autres sont sèches.

- ✓ La cuve constituée de tôles d'acier. Les parois de la cuve sont, selon les modèles, radiantés à ailettes ou rigides équipées de radiateurs amovibles connectés par une vanne d'arrêt. La structure et les soudures d'assemblage peuvent être renforcées dans le cas où une bonne tenue au vide est nécessaire.
- ✓ Le noyau magnétique constitué de tôles d'acier au silicium à grains orientés. L'empilage et l'assemblage des tôles doivent être réalisés de manière à ce que le transformateur ait les meilleures performances possibles du point de vue électrodynamique, électrique et acoustique.
- ✓ Les enroulements (feuillard ou rond, ou méplat de cuivre ou d'aluminium) sont montés sur le noyau. Les formes de bobinages, les sections et les nombres de spires sont conditionnés par les contraintes à maîtriser en termes électriques, thermiques et mécaniques. Chaque bobine est munie de canaux de refroidissement permettant d'assurer la circulation d'huile et les échanges thermiques.
- ✓ Le conservateur d'huile (réservoir métallique (acier en général)) est situé sur le dessus du transformateur. Il joue un rôle de vase d'expansion pour l'huile. Les variations de température de l'huile impliquent des variations du volume. Le conservateur permet au niveau d'huile de varier sans affecter la pression dans le transformateur, ni découvrir (mettre à nu) les parties actives. Dans certains cas, une poche souple est présente dans le conservateur ; elle permet d'éviter à l'huile d'entrer en contact avec l'air ambiant. Certains transformateurs sont munis d'assécher permettant de limiter la teneur en eau de l'air pénétrant dans le conservateur
- ✓ Les changeurs de prise en charge ou hors charge.
- ✓ Le fluide diélectrique (huiles minérales, synthétiques ou végétales) ;
- ✓ Les isolants solides (papiers à base de celluloses, rubans, vernis, résines époxydes, cartons, bois...) [4].

Les transformateurs de puissance sont tous remplis d'huile afin d'assurer une isolation électrique par imprégnation avec des isolants cellulosiques tels que les polymères naturels (bois, papier Kraft, carton) ou bien des polymères synthétiques (nomex), et de réaliser une bonne évacuation de la chaleur dégagée par le circuit magnétique et les bobinages.

Les huiles isolantes utilisées dans les transformateurs de puissance ont des propriétés électriques et physico-chimiques satisfaisantes, une bonne compatibilité avec les isolants solides et un bon coût [4].

I.2. Huiles minérales isolantes

I.2.1. Définition

Ce sont les liquides isolants les plus utilisés dans les transformateurs. Elles présentent de bonnes propriétés diélectriques et de transfert de chaleur, une bonne compatibilité avec les isolants cellulosiques et un faible coût. C'est pour cette raison technico-économique que les huiles minérales sont les plus communément utilisées dans les transformateurs de puissance qui contiennent de grandes quantités d'huile allant de 40000 à 80000 litres [4].

I.2.2. Structure des huiles minérales

Les huiles minérales sont obtenues par le raffinage des bruts pétroliers et sont constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène. C'est le carbone qui donne les différentes structures de l'huile [4] (Figure I.2).

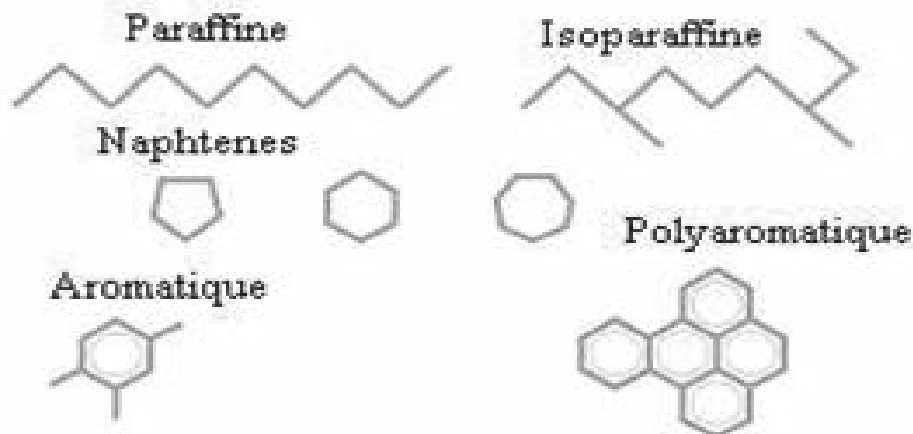


Figure I.2 : Structure des hydrocarbures de base dans une huile minérale [4].

- ✓ Structure paraffinique (CP) : la formule générale de ce groupe est $C_n H_{2n+2}$ et les molécules sont aussi connues sous le nom d'hydrocarbures saturés en chaîne droite ou alcanes, et qui peuvent être linéaires (n-alcanes) ou ramifiés (iso-alcanes) [4].

Les n-alcanes sont connus sous le nom de paraffine ou cires, et ont de mauvaises propriétés d'écoulement aux basses températures.

- ✓ Structure naphthénique (CN) : la formule de ce groupe est $C_n H_{2n}$ et les molécules sont également connues sous le nom d'hydrocarbures saturés cycliques ou cycloalcanes en chaînes carbonées fermées. Les cycloalcanes présentent de meilleures propriétés aux basses températures et un meilleur pouvoir solvant que les n-alcanes [4].
- ✓ Structure aromatique (CA) : la formule générale de ce groupe qui est totalement différent des deux précédents est $C_n H_{2n-6}$ et les molécules sont des composés cycliques et sont aussi appelées hydrocarbures insaturés. Ces molécules peuvent être mono- aromatiques ou poly-aromatiques (dont certaines sont considérées cancérigènes). Elles jouent un rôle très important dans les propriétés de l'huile en leur permettant d'avoir une bonne tenue à l'oxydation (production de phénols qui détruisent les radicaux), et permettent aussi à l'huile d'avoir de bonnes propriétés de gassing (forte capacité d'absorption des gaz) [4].

Les huiles minérales contiennent également un faible pourcentage de molécules d'hydrocarbures qui comprennent dans leur structure d'autres éléments comme l'azote, le soufre et l'oxygène. Ces éléments appelés hétéroatomes sont liés aux structures aromatiques dont on peut trouver par exemple de la pyridine ($C_5H_5 N$) ou du phénol (C_6H_5OH).

I.2.3. Mise en œuvre

Les huiles minérales sont obtenues suivant un procédé qui inclut habituellement une distillation suivie d'une opération de déparaffinage, d'une extraction par solvant des molécules indésirables et d'une hydrogénation catalytique.

- ✓ La distillation : le brut est séparé en distillats ayant des intervalles d'ébullition différents, adaptés à l'application électrique. C'est un fractionnement réalisé à une température maximale d'environ $350^\circ C$, au dessus de cette température, une décomposition thermique de l'huile commence à se produire [4].

- ✓ Le déparaffinage : les bruts naphténiques n'exigent pas de déparaffinage pour la raison qu'ils ne contiennent pas pratiquement des n-alcanes contrairement aux bruts paraffiniques où le déparaffinage est nécessaire pour obtenir des propriétés à basses températures acceptables. Le processus consiste à mélanger l'huile avec un solvant puis à refroidir l'ensemble. Les n-alcanes cristallisent alors en de longues aiguilles et la paraffine est retirée par filtration. Après filtration, le solvant est éliminé de l'huile par distillation [5].

- ✓ L'extraction : ce procédé permet d'éliminer les molécules indésirables des distillats, afin d'améliorer la stabilité à l'oxydation. Ces constituants indésirables incluent les hydrocarbures insaturés, les composés azotés et soufrés [4].

- ✓ L'hydrogénation : comme l'extraction ne permet pas d'enlever tous les composés indésirables, ce procédé est réalisé pour compléter l'extraction du solvant. Les distillats subissent un traitement catalytique à l'hydrogène, à pression et température élevée (30 à 100 bars, 200 à 300°C) [4] qui transforment les hydrocarbures aromatiques en hydrocarbures saturés (pour réduire notamment le taux d'hydrocarbures poly-aromatiques cancérigènes (HPA)), et les organosoufrés et azotés en espèces chimiques neutres [4].

I.2.4. Rôle des huiles minérales dans les transformateurs

Dans les transformateurs de puissance, l'huile utilisée doit posséder des propriétés isolantes et thermiques. Les huiles minérales sont utilisées en électrotechnique comme imprégnant d'isolation cellulosique ou comme produits de remplissage de matériels électriques très divers. Leur rôle principal est d'améliorer la tenue diélectrique de l'isolation solide en éliminant l'air et les autres gaz, sachant que la rigidité diélectrique des liquides est nettement supérieure à celle des gaz. Cependant, dans beaucoup d'application, ils servent à la fois à assurer l'isolation électrique et l'évacuation de la chaleur [4].

1.2.5. Les propriétés des huiles isolantes

Les spécifications des huiles minérales à usage électriques sont définies dans la publication CEI 60296 [5] (Tableau I.1). Il existe également un guide de maintenance des huiles minérales utilisées dans les appareils électriques (CEI 60422) [6].

Toutes les huiles isolantes et dans le but d'assurer l'isolation électrique et le transfert de chaleur, doivent toujours répondre à plusieurs critères électriques et physiques.

Tableau I.1 : propriétés des huiles isolantes

		unité	Huile neuve	norme
Propriétés électriques	Tension de claquage	kv	>70	CEI 156 [7]
	Facteur de dissipation diélectrique à 90°C		0,005	CEI 247[8]
Propriétés chimiques	Teneur en eau	ppm	<30	CEI 814 [9].
	Indice d'acidité	MgKOH/g	<0,03	CEI 296 [5].
	Indice de couleur		<2	ASTM D 1500 [10].

1.2.5.1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des liquides dépendent de leur formulation (composition et constitution moléculaire, etc.) et de leurs conditions d'utilisation ou conditionnement. Il faut donc éliminer toute impureté qui ne constitue pas le liquide lui-même ; résidus de synthèse, particule, gaz, molécule d'eau.

✓ Facteur de dissipation

Le facteur de dissipation ou facteur de pertes diélectriques ($\tan\delta$), qui est une valeur adimensionnelle, la tangente de l'angle de perte, c'est-à-dire l'angle pour laquelle la différence de phase entre la tension appliquée et le courant qui en résulte dévie de $\pi/2$ lorsque le diélectrique se compose exclusivement du liquide isolant, considéré comme parfait [4].

Le facteur de perte $\tan \delta$ est une fonction croissante avec la température à cause de l'accroissement de la mobilité des charges dans le liquide résultant de la diminution de la viscosité η [11]. Les mesures sont souvent réalisées à 90°C.

Le facteur de dissipation est très sensible aux impuretés comme $\tan\delta$; il signale la qualité électrique de l'isolant. Une bonne corrélation est remarquée entre l'évolution de $\tan\delta$ et certains paramètres. C'est pourquoi, dans l'industrie, $\tan\delta$ est pris comme critère de vieillissement. En effet, une valeur élevée de $\tan\delta$ pour le cas d'une huile neuve dans un appareil récemment construit, indique sa contamination par les matériaux de construction (résines, vernis, colles, flux de soudure, etc.) et non pas une dégradation par vieillissement.

✓ **La résistivité**

Est une propriété fortement dépendante du conditionnement, elle est influencée par la présence d'impuretés (poussières, particules, gaz, humidité), même si la quantité de ces impuretés est aussi faible (quelques ppm). Plus la température est élevée, plus la viscosité du liquide est faible, plus la dissociation des impuretés dissociables en ions est forte, et plus la mobilité des ions est grande, et par conséquent plus la conductivité est élevée. La résistivité d'un liquide diminue donc lorsque la température augmente [12]. C'est pour cette raison que la plupart des spécifications des produits indiquent une valeur de résistivité à 90° C (température moyenne de fonctionnement d'un transformateur). L'ordre de grandeur de la résistivité pour les liquides diélectriques utilisés dans l'industrie varie de 10^{11} à $10^{17}\Omega.m$ [12].

✓ **tension de claquage**

Dans l'industrie et pour définir la tenue diélectrique d'un matériau, on parle de la tension de claquage qui désigne l'apparition soudaine d'un arc électrique traversant l'isolation. Les solides ont une tension de claquage supérieure à celle des liquides, et les liquides ont une tension de claquage supérieure à celle des gaz. D'où le liquide est considéré comme étant la partie faible des isolations imprégnées, tout en évitant la présence des gaz. A titre d'exemple, la tension de claquage à 50Hz, à pression atmosphérique, entre des électrodes de diamètre 12,5mm et écartés de 2,5mm, est d'environ 6kV pour l'air, elle est de 50 à 100kV pour les huiles diélectriques et supérieure à 200kV pour les solides.

Dans un liquide, le claquage est le résultat de l'initiation, puis la propagation d'un streamer (canal gazeux ionisé provoquant une décharge lumineuse) d'une électrode à l'autre [7]. Le déclenchement de ce phénomène, outre les propriétés intrinsèques du liquide, dépend des conditions de mesure [7]

telles que la nature, l'état de surface et la géométrie des électrodes (rayon, écartement), le temps d'application et la forme de la tension (fréquence), la température et la pression, mais aussi de la présence d'impuretés telles que l'eau, les particules solides ou les bulles gazeuses (c'est d'ailleurs pourquoi les huiles subissent toujours un traitement avant leur utilisation).

I.2.5.2 Propriétés physico-chimiques

✓ Teneur en eau

La teneur en eau est faible au départ, lorsque l'huile est neuve et traitée. Cette teneur va augmenter au cours de fonctionnement du transformateur suite à la pénétration de l'humidité provenant de l'atmosphère mais aussi avec la dégradation du papier. Cette mesure est un outil indispensable pour juger de l'état de vieillissement d'une huile et d'un transformateur, d'autant plus que l'humidité est un facteur qui diminue les propriétés diélectriques d'un isolant.

Il a été montré que dans une huile vieillie, les produits de dégradation augmentent la quantité d'eau qu'elle peut contenir (la saturation), par suite des blocages de molécules d'eau par liaison hydrogène avec des groupements carboxyles [6]. La commission électrotechnique internationale a inclut cette remarque dans ses spécifications.

✓ Acidité

L'acidité d'une huile en service résulte des produits d'oxydation acides (acides carboxyliques ou combinés sous forme d'esters, etc.). Une huile acide peut endommager l'état du papier et des parties métalliques du transformateur [13].

L'acidité s'exprime par l'indice de neutralisation ou nombre de milligrammes de potasse alcoolique pour neutraliser un gramme d'huile. Elle est de l'ordre de 0,005 (mg KOH)/g pour une huile neuve, et atteint en fin de vie des valeurs de 0,5 (mg KOH)/g, correspondant au début des précipitations des boues. On peut effectuer ces mesures par titrage colorimétrique (ISO 6618), ou par titrage potentiométrique (CEI 62021-1) [14].

✓ **Indice de couleur**

La couleur est un paramètre souvent considéré. Elle a une relation avec les hydrocarbures qui constituent l'huile. Elle permet d'apprécier la qualité des huiles neuves et constitue un moyen efficace pour surveiller l'acidité des huiles en service. Elle renseigne également sur le vieillissement de l'huile, puisque celle-ci devient plus foncée avec l'âge.

I.2.6. Dégradation de l'huile minérale en service

Les huiles isolantes subissent des changements irréversibles de leurs propriétés physico-chimiques. Ces changements sont dus à un ensemble de processus réactionnels responsables de la durée de vie des huiles isolantes en service. Ce processus réactionnel conduit inexorablement au vieillissement de ces huiles. L'action simultanée de l'oxygène moléculaire et du champ électrique en présence de matériaux de construction des appareils conduit au vieillissement.

I.3. Vieillessement

I.3.1. Définition

On appelle vieillissement, tout phénomène se traduisant par une évolution lente et irréversible des propriétés du matériau. Ces changements affectent considérablement les performances de l'huile et réduisent sa durée de vie. Le terme vieillissement n'implique pas un mécanisme précis à cause de la complexité de la composition chimique d'huile.

Le degré de vieillissement d'huile et sa vitesse d'accélération dépendent des propriétés physiques, de sa composition chimique, de la nature et la durée de la contrainte appliquée, ainsi que du processus et des traitements au cours de sa fabrication [16].

Le processus de dégradation d'huile met souvent en jeu des facteurs extrinsèques tels l'atmosphère et la température qui ont pour effet la présence des gouttelettes d'eau, des bulles gazeuses et des contaminants et impuretés.

La présence des quantités d'eau dans l'isolant liquide provoque des décharges partielles, et par conséquent une diminution de la rigidité diélectrique, ce qui conduit à une dégradation rapide et successive de l'isolant.

Les bulles gazeuses sont présentes au sein de l'isolant. Si le champ électrique à travers les bulles dépasse la rigidité diélectrique du gaz inclus dans les bulles, des décharges partielles peuvent avoir lieu. Si ces décharges sont suffisamment intenses, elles conduisent à un arc électrique endommageant ainsi l'isolation électrique.

Les impuretés et les contaminations sont généralement dispersées dans l'isolant sous forme de particules conductrices ou non. La présence de ces impuretés augmente le champ électrique local (deux milieux de permittivité différente), ce qui donne naissance à des décharges partielles. Ainsi, les charges additives telles que les antioxydants présentent une classe de facteurs qui provoquent le vieillissement.

Le processus de dégradation est aussi influencé par des facteurs intrinsèques qui sont associés à la structure du matériau lui-même. Ces facteurs peuvent se présenter sous forme de changement chimique comme l'oxydation et l'hydrolyse, aussi bien que sous forme de changements physiques tels que la recristallisation et cristallisation secondaire.

Les mécanismes de vieillissement ainsi mis en jeu sont non seulement complexes mais, de plus, souvent difficile à prédire par le manque d'informations sur la composition chimique précise des liquides utilisés. Dans l'huile minérale, l'oxydation est le facteur prédominant.

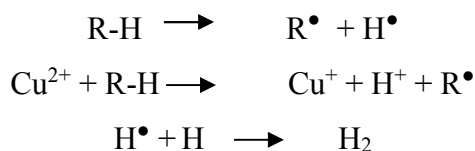
I.3.2 Mécanisme d'oxydation des huiles minérales

Est un processus chimique progressif pendant lequel des molécules d'hydrocarbures sont attaquées par l'oxygène pour former divers produits oxygénés comme des hydroperoxydes, des alcools et des acides organiques [3]. L'oxydation est initiée par la formation d'hydroperoxydes et de peroxydes qui réagissent ensuite pour produire des alcools, des cétones, des aldéhydes puis des acides. La vitesse de réaction de ces processus oxydatifs est augmentée en présence de catalyseurs métalliques tels que le cuivre et le fer.

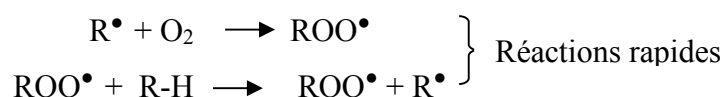
Les produits d'oxydation sont polaires, ils accroissent ainsi la solubilité de l'eau ainsi que la conductivité et le facteur de dissipation diélectrique de l'huile.

Au cours de l'oxydation, les molécules aromatiques présentes dans l'huile minérale (en proportion variable suivant leur origine) conduisent, par polymérisation radicalaire, à la formation de dépôts ou de boues (asphaltènes). Les différentes réactions associées à ces étapes sont [3] :

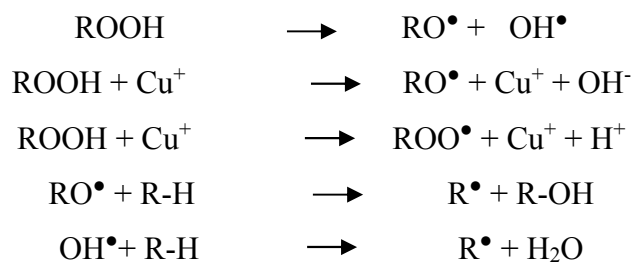
a) Initiation :



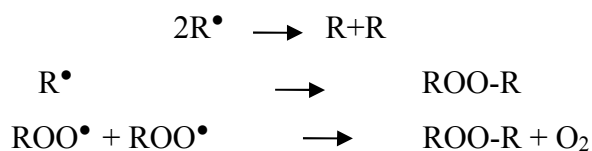
b) Propagation :



c) Ramification :



d) Termination:



Où R-H est un hydrocarbure, ROOH des hydroperoxydes, ROO[•] un radical peroxyde.

I.4 Régénération des huiles diélectriques

I.4.1 Définition de l'huile usagée

Les huiles usagées sont toutes les huiles à base de pétrole ou des huiles synthétiques qui ont déjà servi. Pendant son utilisation, l'huile peut devenir contaminée par de l'eau, des produits chimiques, des particules métalliques et des souillures, ce qui mène à une dégradation de ses propriétés et à la nécessité de la remplacer par un huile neuve. Les huiles neuves sont des mélanges d'une huile de base (minérale ou synthétique) et des additifs (15–25%).

I.4.2.Régénération

Selon la CEI, la régénération correspond à un processus qui, grâce à des moyens chimiques et des adsorbants, élimine les contaminants et produits acides et colloïdaux entraînant la détérioration de l'huile afin d'obtenir une huile aux caractéristiques similaires à celles d'un produit neuf [17].

Elle est nécessaire lorsque l'huile est sévèrement polluée par des produits de décomposition. Si ces derniers sont instables, ils provoquent des dépôts, dont l'élimination nécessite un décuivage, et s'ils ne sont pas contre-solubles, ils contaminent le diélectrique, en jouant parfois un rôle de catalyseur dans la poursuite de la décomposition, et ne peuvent être éliminés que par une opération chimique ou physico-chimique spécifique assimilable à un nouveau raffinage.

I.4.3 Intérêt de la régénération

La régénération est un ensemble de procédés permettant la production à partir d'une charge d'huile usagée, une ou plusieurs huiles de base. Le recyclage des huiles usagées permet l'économie de recourir à la consommation de nouvelles quantités d'huiles neuves. Par conséquent, la régénération se présente comme étant une autre forme d'économie d'énergie et de lutte contre la pollution de l'environnement.

I.4.4 Le procédé de régénération :

L'objectif de toute opération de recyclage est de livrer à l'utilisation des huiles de bases aussi performantes que celles sortant des raffineries.

Cependant l'extraction des produits indésirables (eau, essence, additifs, particules métalliques) pose des problèmes et demande pour un résultat satisfaisant tout un processus de régénération dont les étapes finales sont similaires à celles d'un raffinage conventionnel.

Généralement, l'huile usagée subit d'abord des prétraitements : filtration, décantation déshydratation, déessenciement. Puis une distillation sous vide permet la séparation des coupes d'huiles , complétée actuellement par un traitement de dés asphaltage du résidu sous vide pour récupérer une fraction d'huile plus visqueuse .un traitement d'apparence des coupes d'huiles , est assuré soit par un procédé de filtration sur terre activée (argile) soit par un procédé d'hydrogénation catalytique peu sévère. L'huile obtenue, qui peut être qualifiée d'huile régénérée est, dans certains cas- soumis à un traitement supplémentaire raffinage sévère équivalent à celui des huiles en raffinerie par hydrogénation catalytique poussée ou extraction solvant [17].

L'huile obtenue peut alors être qualifiée de (ré-raffinée) ces raffinages sévères produisent alors des huiles de base de première qualité aussi bien-sure le plan technique que toxicologique l'hydrogénation catalytique permet de réduire ou d'éliminer les résidus, de métaux ou metalloïdes, acides organique, composés chlorés, souffrés, et azotés. Lorsqu'elle est réalisée à hautes pression et température.



Figure I 3 : la station de la régénération

I.5. Représentation des adsorbants

I.5.1. Adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbât, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption et représente la libération dans la phase liquide des molécules préalablement adsorbées. L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs paramètres, notamment.

- Surface spécifique : l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique.
- Solubilité : moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.
- PH : ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.
- Température : l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimie sorption est endothermique.

I.5.2 Bentonite (argiles montmorillonitiques)

La Bentonite fût découverte, en 1888 à Fort Benton, région de Roche-Greek dans le Wyoming (Etats Unis d'Amérique). Le nom de Bentonite lui fût donné par Knghit qui a publié déjà une étude très complète [18]. Son principal constituant est la montmorillonite, minérale dont le nom fût proposé en 1847 par Domour et Salvetat. La bentonite est un minerai friable à grains fins contenant comme minéral prédominant, la montmorillonite (Plus de 82%), associée à d'autres minéraux argileux comme la Kaolinite, l'illite, la chlorite, en présence d'impuretés sous forme de quartz et de calcite [18].

de En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord-ouest du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara) d'où vient le nom de Maghnite. Dont les réserves sont deux millions de tonnes.

I.5.3 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une argile gonflante faisant partie du groupe des smectites, sa structure a été établie à partir des travaux de Hofman et coll. [18]. De Marshall [19] et de Hendricks [20]. Dans son réseau cristallin, la couche octaédrique présente des substitutions isomorphiques des cations Al^{+3} par Mg^{+2} d'où le nom de phyllosilicate dioctaédrique lui a été attribué [20].

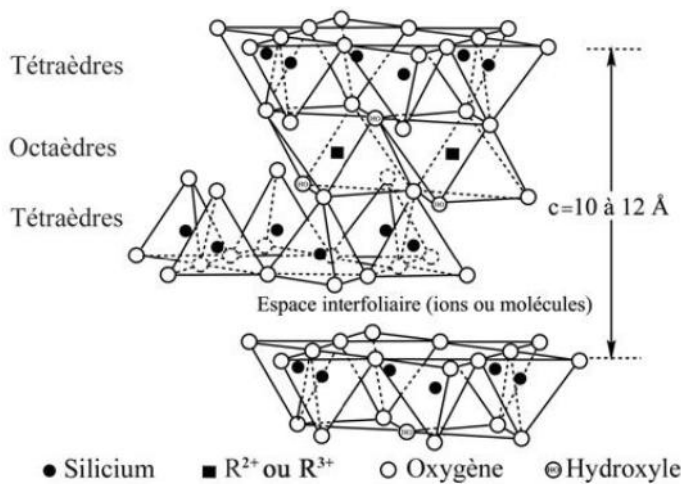


Figure I.4 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates [20]

Pour décrire la structure à différentes échelles et les propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX), la Microscopie Electronique à Transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et DRX. Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites, nous avons repris sur la figure I.4 la présentation des différents niveaux d'organisation. Nous présentons donc dans cette partie les trois différents objets caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.

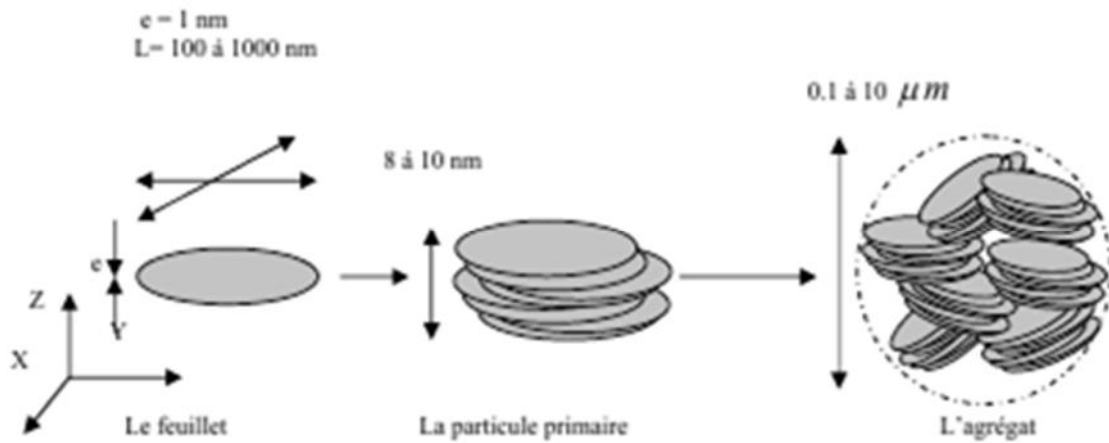


Figure I.5: La structure multi-échelle de la montmorillonite

I.5.4. Propriété de la montmorillonite

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules, donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles.

I.5.4.1. La capacité d'échange

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) susceptibles d'être substitués par des cations meq/100g compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Cette méthode se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée. Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

1.5.4.2. La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé.

La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

1.5.5. Argile modifiée

1.5.5.1. Famille des complexes organo-argileux

À partir des années 1980, de nombreuses études sur les interactions entre plusieurs composés organiques (benzène, toluène, aniline, cyclohexane, phénol et ces dérivés chlorés, amines cycliques, acide 2,4-dichlorophénoxy propionique) et d'argiles insérées par des molécules tensioactives à courtes et longues chaînes carbonées ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature du tensioactif (TA), le rapport TA /argile, le pH du milieu...etc. Tous les résultats obtenus ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux organo-argileux [21-22].

1.5.5.2 Substances organiques utilisées pour modifier l'argile (bentonite)

Les composés organiques utilisés comme agents modifiant la surface de l'argile (bentonite) sont des tensioactifs cationiques (CTAB, HDTMAB). Ces substances sont très actives aux interfaces (liquide/liquide, liquide /solide, liquide/gaz). Cette activité se manifeste par la réduction de la tension interfaciale même à de très faibles concentrations. Ils s'adsorbent à l'interface, selon des orientations adéquates afin de former une monocouche.

Cette modification se fait par le remplacement du cation échangeable inorganique par un surfactant organique, lors d'une réaction d'échange. Ces surfactants (molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. La nature de la tête polaire est variable ; elles incluent des cations ammonium ou des cations phosphonium. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates ou bentones. La présence de ces molécules tensioactives dans ces argiles accroît la distance basale d001. Cette distance basale de la montmorillonite organophile dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de cette molécule.

I.6. Applications

Du fait des propriétés présentées par les montmorillonites citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très varié:

- Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse.
- La montmorillonite traitée par acide est utilisée dans de nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.
- Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces, nous donnons par exemple: les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, nous notons aussi les montmorillonites échangées par le Fe et le Co qui servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que: Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate d'éthyle à partir de l'éthylène et l'acide acétique.
- Dans le forage comme un fluide de forage.
- Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs.

Ce qui nous mène à l'une des principales applications: la régénération d'huile minérale diélectrique.

I.7. Synthèse bibliographique

Voici une revue bibliographique qui porte sur la régénération et la caractérisation des huiles minérales :

1. N'CHO [17] a régénéré des huiles de transformateur industriel par la terre de foulon traité avec l'azote, et non traité. Il a montré que le nombre de cycles de régénération par la terre traité et non traité sont respectivement 13 et 15.

2. Boubarka et ses coéquipiers [23], ont préparés et caractérisés une argile intercalée par un tensioactif (HDTMA) à partir d'une bentonite naturelle. Le support élaboré a été utilisé dans l'adsorption d'un colorant rouge 2 en étudiant les effets de temps de contact, concentration initiale et la température sur la capacité d'adsorption.

Ce qui nous mène à étudier pour la première fois une régénération par la bentonite intercalée par un tensioactif cationique qui est le HDTMAB.

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

II.1. Introduction

L'état du système d'isolation à l'huile-cellulose d'un transformateur est l'un des paramètres clés influençant les éléments suivants:

- Durée de vie.
- Fiabilité.

La vitesse de vieillissement de ces matériaux d'isolation organiques dépend de différents paramètres, parmi lesquels:

- ✓ Matériaux d'isolation d'origine;
- ✓ Température de l'huile;
- ✓ Teneur en eau;
- ✓ Teneur en oxygène;
- ✓ Acides provenant de la détérioration de l'huile.

L'oxydation est la principale raison du vieillissement de l'huile, le vieillissement est également influencé par la température, ainsi que par les métaux tels que le cuivre et le fer, L'eau, les acides et la boue sont les produits d'oxydation les plus problématiques.

La régénération de l'huile des transformateurs permet de restaurer les propriétés de l'huile afin d'obtenir un produit présentant quasiment les mêmes propriétés qu'une huile neuve. La régénération correspond à un processus qui grâce à des moyens chimiques et des absorbants qui élimine les contaminants et les produits acides et colloïdaux entraînant la détérioration de l'huile afin d'obtenir une huile aux caractéristiques similaires à celles d'un produit neuf. Lorsque l'huile présente des valeurs non acceptables pour l'acidité, la couleur et le facteur de dissipation, il est nécessaire de régénérer l'huile.

II.2. Les huiles utilisées

Les huiles utilisées dans notre étude sont les suivant :

- ✓ Des huiles minérales usagées récupérées par la division SKMK de Blida (unité opérationnelle de traitement des huiles de transformateurs et objets de réparation aux niveaux des ateliers de maintenance).
- ✓ Huile neuve

II.3. Échantillonnage

Le choix d'un échantillon d'huile pour une analyse à des fins de diagnostique est une procédure délicate qui doit être effectuée avec précaution et par des personnes qualifiées pour éviter toute conclusion erronée. Les conditions de prélèvement ont été arrêtées par la commission électronique internationale et sont décrites dans la norme CEI 475.

II.4. Régénération de l'huile usagée par le procédé d'adsorption

II.4.1. Préparation des supports adsorbants B-brut et B-HDTMA

Nous avons préparé nos supports adsorbants pour régénérer des huiles usagées à partir d'une bentonite naturelle d'origine (gisement de Maghnia à l'ouest d'Algérie), fournie par ENOF (entreprise nationale des substances utiles et des matériaux non ferreux), de composition chimique citée dans le tableau II.1

Tableau II.1 : composition chimique de bentonite Maghnia

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
%	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

PAF : perte au feu à 900 °C

II.4.1. 1. Bentonite sodique B-Na

Une masse de 750 g d'argile brute est mise en agitation dans 7,5 L d'eau distillée durant 02 heures et laisser au repos durant toute une nuit permettant ainsi à l'eau de s'introduire dans l'espace inter foliaire afin d'avoir un bon gonflement et une dispersion maximale.

La suspension est agitée pendant 02 heures après ajout d'une solution d'acide chlorhydrique (0,1N) jusqu'à un pH compris entre 2 à 3. Le mélange est en suite lavé à l'eau distillée jusqu'à un pH compris entre 6 à 7 puis transféré dans des éprouvettes.

Les éprouvettes contenant la suspension diluée nous ont permis de séparer par sédimentation la partie décante non argileuse et de récupérer l'argile par siphonage de la partie supérieure. La suspension argileuse récupérée est mélangée à une solution de NaCl (1M) sous une agitation pendant une nuit, l'échange doit être répété deux fois.

L'argile est en suite lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif de AgNO_3 , par la suite la suspension sera diluée et partagée dans des éprouvettes de 01 L dans le but de bien récupérer la partie nondécante (l'argile), cette récupération est fait par siphonage pour chaque éprouvette sur une profondeur de 10 cm de la surface tout les 8 heures.

De cette manière, selon la loi de Stocks, les particules dont le diamètre inférieur à $0,2 \mu\text{m}$ sont récupérées et la suspension collectée est centrifugée à 15 000 tr/min. La phase solide obtenue est séchée à 60°C pendant 24 heures, puis broyée et tamisée jusqu'à l'obtention d'une poudre fine ($40 \mu\text{m}$) symbolisée par B-Na [23].

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique.

II.4.1.2. Intercalation de la Bentonite sodique par tension actif cationique (HDTMA-B)

A une solution d'hexa-decyl trimethyl ammonium de bromure (HDTMAB) est ajoutée, une suspension de B-Na de concentration 10 % (w /w) selon plusieurs rapport $[\text{HDTMAB}]/[\text{B-Na}]$. Le mélange a été agité légèrement dans un bain d'eau à 80°C pendant 2 h. la suspension est filtré puis lavée avec l'eau distillée. Le solide obtenu est en suite séché à 60°C et broyé [23]. Le produit final est symbolisé par B-HDTMA.

II.4.2. Procédure expérimentale de la régénération de l'huile usagée

II.4.2.1. Traitement préliminaire de l'huile usagée

Avant la régénération, l'huile usagée brute a subit plusieurs traitement préliminaire selon les étapes suivantes :

- ✓ Décantation et filtration : cette étape consiste à éliminer les grosses particules solides et l'eau libre.

- ✓ Centrifugation : elle consiste à séparer les impuretés en suspension dans l'huile telles que le carbone, l'eau et les boues (Figure II.1).

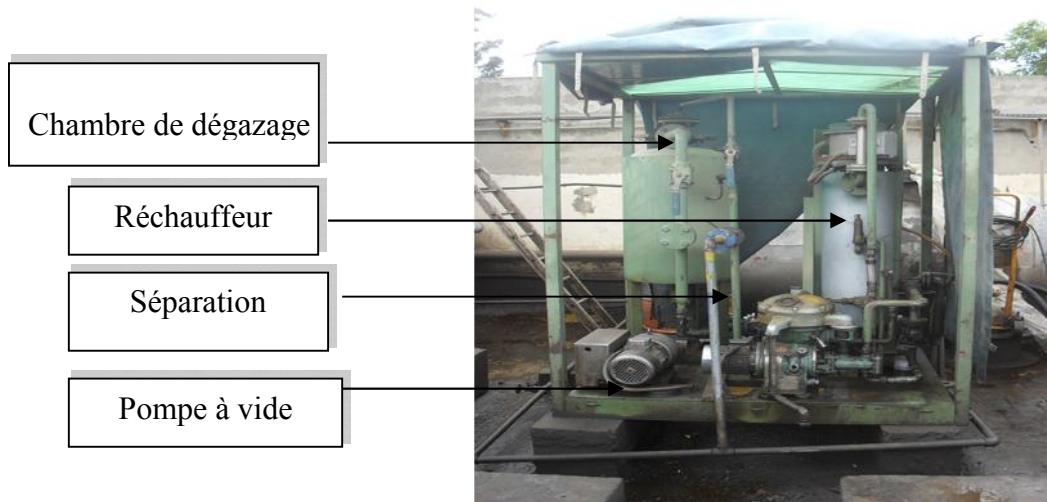


Figure II.1 : Station de Centrifugation

- ✓ Déshydratation : elle permet de séparation les eaux cumulées libres en suspension dans l'huile oxydée après vieillissement par chauffage de l'huile à une température de 80°C. La distillation sous vide est un moyen efficace non seulement pour réduire la teneur en eau mais aussi la teneur en gaz (hydrocarbures légères) en même temps (Figure II.2).



Figure II.2 : Station de déshydratation

II.4.2.2. Protocole expérimentale de régénération

Le protocole expérimental de régénération a été réalisé selon le processus suivant :

- ✓ L'huile usagée est prise comme échantillon pour faire régénération.
- ✓ Le mélange échantillon de l'huile usagée avec différent rapport massique des supports adsorbants (B-brut, et B-HDTMA) et rapport (HDTMA / B-Na) par rapport au poids d'huile pour chaque cycle est chauffé à la température de 80°C (Figure II.3), avec un temps de contact 20 min, en utilisant un système d'agitation (barreau magnétique), toute en gardant la température constante tout le temps de contact.
- ✓ Après un temps de repos et de refroidissement, le mélange est divisé en deux phases. Une phase liquide (huile) qui flotte en haut, et une phase (solide) qui représente la boue (B-brute, B-HDTMA avec les impuretés dissoutes dans l'huile usagée) qui descend en bas.
- ✓ Un système de filtration est réalisé à l'aide d'un Büchner muni d'un papier filtre placé sur ce dernier, ensuite une pompe à vide est reliée à un bouchon en caoutchouc (Figure II.4), permet de séparer le solide de filtrat (huile régénérée). Celle-ci a été récupérée pour analyse.
- ✓ Si les caractéristiques de cet échantillon sont bonnes et proche des caractéristiques de l'huile neuve, la régénération est terminée avec succès, sinon on procède un autre passage de régénération sur cette huile traitée.

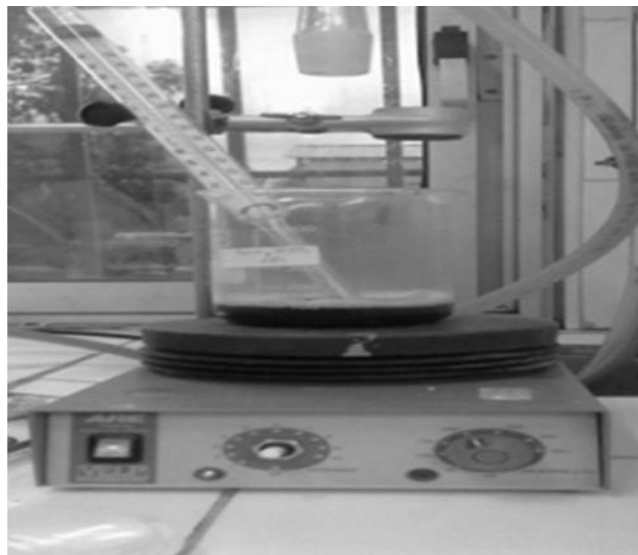


Figure II.3: Procédure expérimentale de la régénération des huiles usagée



Figure II.4: Dispositif de filtration

Les différentes étapes de la régénération ci- dessus sont représentées sur la Figure II.5 :

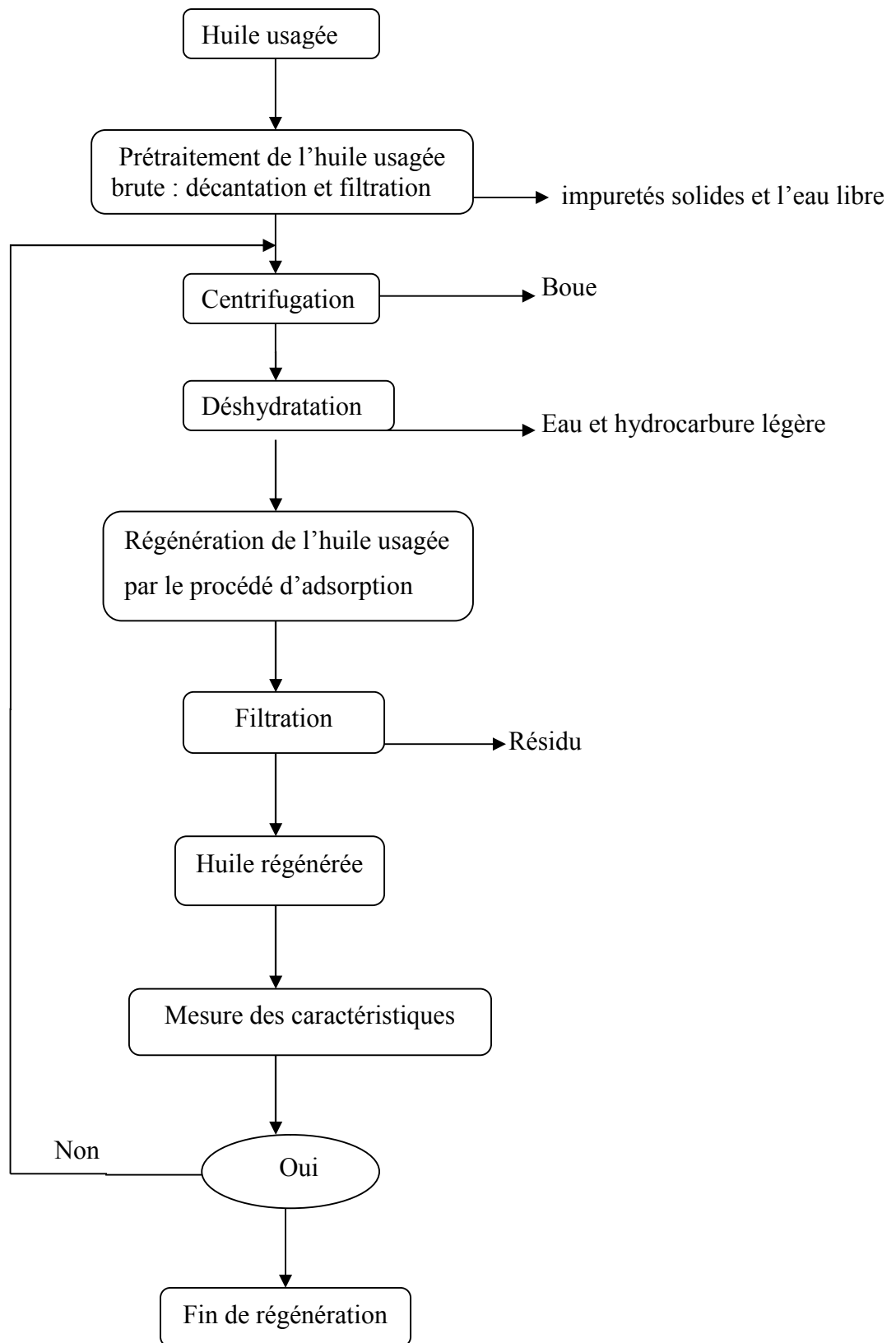


Figure II. 5 : organigramme montrant les différentes étapes de la régénération de l'huile usagée.

II.5. Caractérisation de l'huile régénérée

Les caractéristiques électriques, physico-chimiques (telles que l'indice de couleur, le facteur de dissipation, la teneur en eau et l'indice de neutralisation) et spectrométriques (IRTF et UV-Visible) de l'huile régénérée et neuve sont mesurées et étudiées conformément aux normes.

II.5.1. Mesure de l'indice d'acidité

La mesure de l'acidité a été réalisée par la méthode de neutralisation selon la norme CEI 60021-1 [15]. Elle est exprimée en mg de KOH par g d'huile, c'est-à-dire le nombre de mg d'une solution de potasse de normalité 0,1 nécessaire pour neutraliser un gramme d'huile (Figure II. 6). L'indice d'acidité a été calculé selon l'équation suivante :

$$IA = 0,1 * M_1 * V / M$$

où:

IA: l'indice d'acidité.

0,1: normalité de la solution KOH (moles/l)

M₁ : masse molaire de la solution KOH (g/moles)

M: masse d'huile(g)

V: volume de KOH nécessaire pour avoir la neutralisation (ml)



Figure II.6 : Système de neutralisation

II.5.2. Mesure de la teneur en eau

La teneur en eau a été déterminée à l'aide d'un appareil BAURKFM 2000 branché à un tube en verre contenant une solution chimique (Figure II.7). On injecte un volume (V) de l'huile régénérée dans le tube et on introduit comme donnée la valeur du volume d'huile injectée. Après quelques instants l'appareil affiche la teneur en eau exprimée en ppm (en poids ou en volume) après spécification de la densité de l'huile.

La mesure est faite conformément à la norme CEI60814 [9].



Figure II.7 : BAURKFM2000 pour la mesure de la teneur en eau

II.5.3. Mesure de l'indice de couleur

L'indice de couleur est mesuré selon la norme Norme ASTM D 1500 [10]. L'appareil utilisé pour cette mesure est un spectrophotomètre de type LOVIBOND-PFX 195, TINTOMETER (Figure II.8). La couleur de l'huile isolante est déterminée en lumière transmise et exprimé par un indice obtenu par comparaison avec une série de couleur de verres étalons. L'étalon correspondant, ou celui dont la couleur est juste supérieure, est pris comme valeur de cet indice.



Figure II.8 : Tintomètre Lovibond PFX195 pour la mesure de l'indice de couleur.

II.5.4. Mesure du facteur de dissipation diélectrique ($\text{tg } \delta$), la résistivité et la permittivité relative (ϵ_r)

Le facteur de pertes diélectriques ($\text{tg } \delta$) est mesuré selon la norme CEI 60247 [8], l'appareil utilisé pour cette mesure est un pont automatique de type DIELECTEST-DTL (figure II.9). Ce dernier permet aussi de mesurer la résistivité et la permittivité. Après avoir mesuré la capacité de la cellule à vide, celle-ci est remplie d'huile, puis chauffée jusqu'à 90°C , une tension de l'ordre de 2Kv est appliquée. La durée de la mesure est environ 15 à 20 minutes. Les données sont affichées et imprimées automatiquement (Figure II.10).



(a) : Vue d'ensemble



(b) : la cellule

Figure II.9 : Spintermètre OTS 100 AF/2 pour la mesure de la tension de claquage



Figure II.10 : BAURDTL pour la mesure du facteur de pertes et de la permittivité relative

III.5.5. La viscosité

La viscosité est mesurée selon la norme ISO 03104 [24], au moyen d'un appareil appelé viscosimètre (figure III.11), de type TAMSON (PMT). La valeur de la viscosité obtenue en multipliant le temps d'écoulement entre les deux repères (sur le capillaire) en seconde du volume du liquide dans le coefficient du tube capillaire qui correspond. Ce dernier est rincé dans un bain d'huile, chauffé à une température de 40°C.



Figure II.11. Appareil de mesure la viscosité cinématique

III.5.6 La densité

C'est une caractéristique qui dépend de la constitution chimique de l'huile. Pour les huiles isolantes à tendance Naphténique elle se situe entre 0.8 et 0.88 à 20°C. La densité d'huile est déterminée au moyen d'un « densimètre » (Figure II.12) . On introduit soigneusement ce dernier dans une éprouvette remplie d'huile à analyser, ensuite la lecture de la valeur de la densité correspondante se fait selon la norme ISO 12185 [25].



Figure II.12. Dispositif de mesure de la densité

II.6. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

Nous utilisons cette technique dans notre travail dans le but d'évaluer les changements dans la structure chimique de l'huile causés particulièrement par les contraintes électriques et thermiques. Les analyses spectroscopiques effectuées par infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Bruker sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons (huile régénéré et neuve) sont conditionnée sous forme de dispersion dans des pastilles transparentes de KBr ultra-pure (rapport KBr/huile 1-2% en poids).

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Résultats de la caractérisation huile minérale

III.1.1. Huile minérale usagée et neuve

Le tableau III.1 reporte les résultats relatifs aux caractéristiques de l'huile minérale usagée et neuve en termes d'indice de couleur, d'acidité, facteur de dissipation diélectrique, teneur en eau, résistivité, densité, indice de réfraction, viscosité, tension de claquage .

Tableau III.1 : Caractéristiques de l'huile minérale usagée et neuve

Caractéristiques de l'huile	Huile usagée	Huile neuve
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C et 50 Hz (tgδ)	0,253	0,00165
Indice de couleur	6,9	< 0,5
Teneur en eau (ppm)	35,4	23,3
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,384	0,009
Résistivité (MΩ.m)	940,4	921
Tension de claquage (kV)	33,4	73
Viscosité à 40°C	7,77	-
Indice de réfraction (T= 22°C)	0,875	-
Densité (T= 22°C)	0,875	
Permittivité (90°C)	2,17	2,09

Au vu de ces résultats, il apparait clairement que l'huile usagée présente un taux de dégradation assez important surtout pour sa teneur en eau, facteur de perte diélectrique et les produits acides présents (une augmentation de l'indice d'acidité, du facteur de perte diélectrique, d'indice de couleur, teneur en eau et diminution de la tension de claquage).

La Figure III.1 permet d'apprécier l'état et la couleur de l'huile minérale usagée et neuve. L'examen de ces huiles montre qu'elle est de couleur brune et troubles pour l'huile usagée caractéristique des impuretés et transparente pour l'huile neuve.



Figure III.1 : Photographie numérique des huiles usagée et neuve

A : usagée ; B : neuve

III.1.2. Huile minérale usagée après traitement par centrifugation et déshydratation

Les valeurs des caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'huile usagée après traitement par centrifugation et déshydratation sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques de l'huile minérale usagée après traitement par centrifugation et déshydratation

Caractéristiques de l'huile	Huile usagée
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C et 50 Hz (tgδ)	0,234
Indice de couleur	6,8
Teneur en eau (ppm)	12,0
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,24
Résistivité (MΩ.m)	940
Tension de claquage (kV)	70
Viscosité à 40°C	7,64
Indice de réfraction	0,870
Densité	0,875
Permittivité (90°C)	2,17

Les résultats du tableau III.2 montre clairement une amélioration de certaines caractéristiques de l'huile à savoir la teneur en eau, indice d'acide et tension de claquage (diminution de la teneur de l'eau et indice d'acide et augmentation de la tension de claquage), ce qui montre que ce prétraitement a une grande influence sur le recyclage de l'huile.

III.2. Résultats des tests de régénération de l'huile minérale usagée par adsorption sur HDTMA⁺/B et B-brute.

III.2.1. Influence du tensio-actif sur la régénération

Nous avons préparés de la bentonite intercalée contenant des quantités du tensioactif (HDTMA⁺) de concentration variant de 30 à 50 % (w/v) avec un pas de 10, en maintenant constante la concentration de la suspension de la bentonite sodique 10 % (w/v) afin d'étudier l'effet de la concentration du tension actif sur la régénération de l'huile minérale usagée.

Les expériences ont été menées pour différentes supports (30%HDTMA⁺/B, 40%HDTMA⁺/B et 50%HDTMA⁺/B) par 100 g d'huile et 25 g de HDTMA⁺/B.

Les caractéristiques de l'huile minérale régénérée par adsorption sur HDTMA⁺ /B en fonction de différents concentrations du tension actif insérés dans B-Na sont dressés dans le tableau III.3 ci-dessous :

Tableau III.3 : Caractéristiques de l'huile régénérée par adsorption sur HDTMA⁺ /B pour différentes concentrations de tension actif. .

Caractéristiques de l'huile	Huile régénérée		
	30%HDTMA ⁺ /B	40%HDTMA ⁺ /B	50%HDTMA ⁺ /B
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C et 50 Hz (tgδ)	0,0226	0,00269	0,00269
Indice de couleur	2,2	1,9	2,2
Teneur en eau (ppm)	45,8	32,8	45
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,068	0,027	0,069
Résistivité (MΩ.m)	153,04	249,3	153,0

L'examen des résultats du tableau III.3 montre clairement qu'une augmentation en concentration du tensio-actif inséré dans la bentonite entrainerait une amélioration très remarquable des caractéristiques de l'huile usagée à l'exception la concentration 50%.

A titre d'exemple :

- Lorsque la concentration du tensio-actif passe à 40% :
 - ✓ L'indice d'acidité diminue de 0,24 à 0,027 mg KOH/g, sa valeur est inférieure à celle exigée par la norme requise (<0,03 [14]).
 - ✓ L'indice de couleur diminue de 6,8 à 1,9, sa valeur reste loin de la norme (< 0,5 [10]).
 - ✓ Facteur de dissipation diélectrique diminue de 0,253 à 0,00269
 - ✓ Teneur en eau augmente de 12,0 à 32,8 ppm, elle est proche de la norme (<30 ppm [9]).
 - ✓ Augmentation de la résistivité de 153,04 à 249,3 MΩ.m .

Cette amélioration résulte du fait qu'une augmentation de la concentration en tensio-actif (HDTMA⁺) dans la bentonite engendrerait une augmentation du pouvoir d'adsorption du support HDTMA-B ce qui favorise une grande adsorption des produits d'oxydation de l'huile (acides, aldéhydes, cétones...) par des liaisons électrostatiques, hydrophobes et pont d'hydrogène [23].

La Figure III.2 ci-dessous permet d'apprécier l'état et la couleur de l'huile minérale régénérée. L'examen de cette dernière montre qu'elle est de couleur jaune claire.

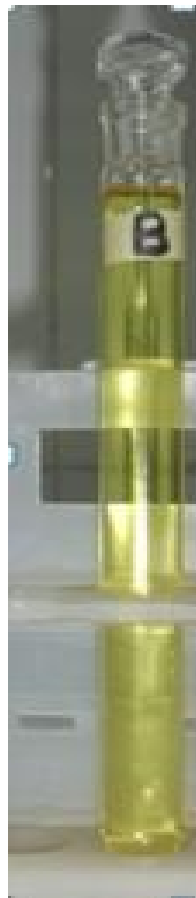


Figure III.2 : Photographie numérique de l'huile régénérée

- Lorsque la concentration du tensio-actif passe de 40 à 50%, les résultats obtenus ont montrés une dégradation de certaines caractéristiques de l'huile usagée à savoir :
 - ✓ Augmentation de l'indice de couleur de 1,9 à 2,2
 - ✓ Augmentation de la teneur de l'eau de 32,8 à 45 ppm
 - ✓ Augmentation de l'indice d'acidité de 0,027 à 0,069 mg KOH/g

Ce résultat de dégradation n'est pas en accord avec celui obtenu par Bouberka et al [23] ayant travaillé sur l'adsorption du colorant rouge 2 sur bentonite intercalé par un tensio-actif (CTAB).

Dans nos expériences ultérieures, nous nous limiterons à utiliser uniquement le support adsorbant (40%HDTMA⁺ B) préparé avec une concentration massique optimale en tension actif de 40%.

III.2.2. Influence du rapport massique (masse d'adsorbant/100g d'huile) sur la régénération.

L'influence des rapports massiques (40%HDTMA⁺-B/100g d'huile) et (Bentonite brute/100g d'huile) sur les caractéristiques de l'huile régénérée a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant (40%HDTMA⁺-B et/ou bentonite brute) tout en conservant la quantité de l'huile constante (100g).

Les résultats relatifs aux caractéristiques de la régénération de l'huile minérale par adsorption sur (40%HDTMA⁺-B et/ou bentonite brute) en fonction du rapport massique (masse d'adsorbant/100g d'huile) exprimés en pourcentage sont dressés dans les Tableau III.4 et 5 suivants :

Tableau III.4 : Caractéristiques de l'huile régénérée par adsorption sur 40%HDTMA⁺-B en fonction du rapport massique (masse de 40%HDTMA⁺-B de /100g d'huile).

Caractéristiques de l'huile régénérée	masse de 40%HDTMA ⁺ /B /100g d'huile				
	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C et 50 Hz (tgδ)	0,00501	0,00336	0,00269	0,00208	0,00234
Indice de couleur	2,5	2,4	1,9	1,8	1,7
Teneur en eau (ppm)	32,8	32,8	32,8	32,8	32,8
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,028	0,027	0,027	0,047	0,027
Résistivité (MΩ.m)	84,86	129,09	249,30	55,39	54,08

Tableau III.5 : Caractéristiques de l'huile régénérée par adsorption sur B-brut en fonction du rapport massique (masse de B-Brute /100g d'huile).

Caractéristiques de l'huile régénérée	Masse de B-brut/100g d'huile				
	15 %	20 %	25 %	30 %	35 %
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C et 50 Hz (tgδ)	0,0089	0,0379	0,0246	0,0117	0,0034
Indice de couleur	6	5,8	4,9	4,7	3,9
Teneur en eau (ppm)	22	22	22	22	22
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,121	0,095	0,087	0,041	0,032
Résistivité (MΩ.m)	25,10	16,9	32,43	76,27	95,84

L'étude de ces tableaux montre clairement que la variation des rapports massiques (40%HDTMA⁺-B/100g d'huile) et/ou (Bentonite brute/100g d'huile) exprimés en pourcentage influent notablement sur les caractéristiques de l'huile usagée.

Ainsi donc, une augmentation du rapport massique entrainerait une nette amélioration des caractéristiques de l'huile usagée.

A titre comparatif :

- ✓ Pour les supports 40%HDTM⁺/B et B/brute, le facteur de dissipation électrique diminue de 0,0051 à 0,00234 et de 0,0089 à 0,0034 respectivement lorsque le rapport massique augmente de 15 à 35%.
- ✓ Sur 40%HDTM⁺/B, l'indice de couleur passe de 2,5 à 1,7. Tandis qu'il diminue de 6 à 3,9 sur B-brute lorsque le rapport massique augmente de 15 à 35%.
- ✓ La teneur de l'eau est de l'ordre de 32,8 ppm et d'environ de 22 ppm pour 40%HDTMA⁺/B et B-brut respectivement quelque soit la valeur du rapport massique.
- ✓ L'indice d'acidité est nettement amélioré, il atteint 0,032 et 0,027 mg KOH/g après régénération sur B-brute et 40%HDTMA/B respectivement lorsque le rapport massique augmente de 15 à 30%.
- ✓ La résistivité augmente de 25,1 à 95,84 MΩ.m pour B-brute lorsque le rapport massique augmente de 15 à 25%. Tandis que la régénération sur 40%HDTAM⁺/B, il passe de 84,86 à 249,3 MΩ.m lorsque le rapport augmente de 15 à 25%. Exception pour les rapports 30 et 35%, la résistivité diminue.

Cette amélioration résulte vraisemblablement du fait que lorsque la masse d'adsorbant augmente, il y a création de nouveaux sites supplémentaires ce qui favorise davantage la rétention des produits d'oxydation de l'huile usagée (acides, cétones, aldéhydes,...) grâce aux liaisons électrostatiques, pont d'hydrogène et hydrophobiques [23].

III.2.3. Influence du nombre de cycle sur la régénération

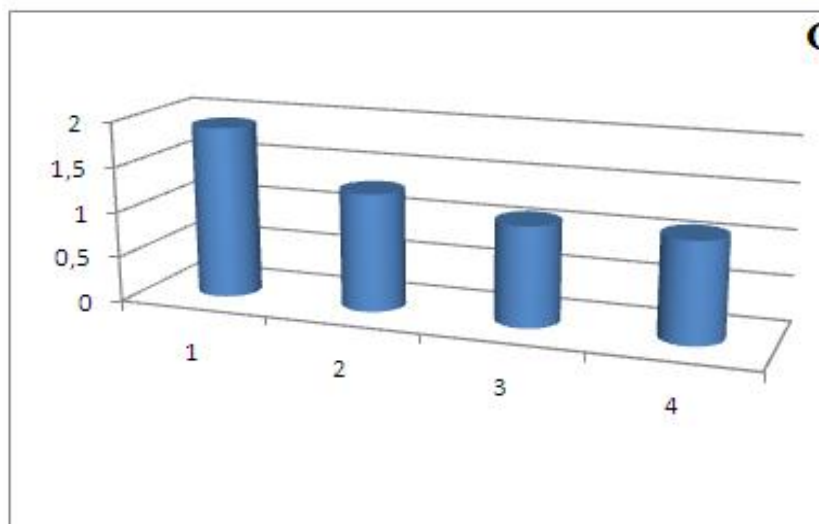
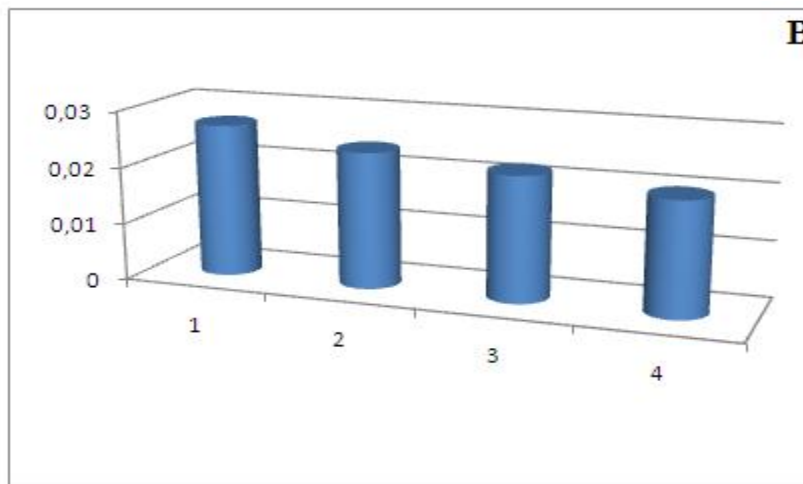
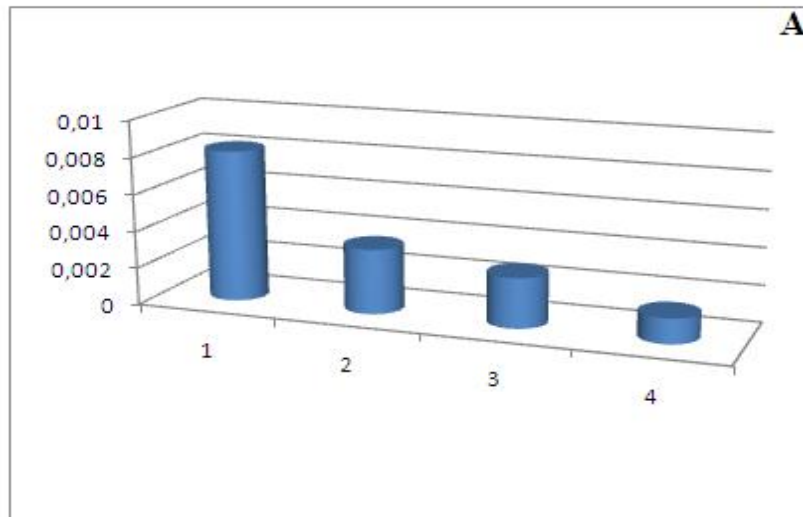
Les expériences ont été menées uniquement sur le support adsorbant (40%HDTMA⁺/B) de concentration massique 25 % (25g d'adsorbant/100g d'huile) en maintenant constante la masse de l'huile (100 g) afin d'étudier l'influence du nombre de cycle passage sur la régénération de l'huile minérale usagée.

Dans le tableau III.6, regroupe les valeurs des caractéristiques de l'huile régénérée par le support (40%HDTMA⁺/B) en fonction du nombre de cycle de régénération.

Les évolutions de L'indice d'acide, indice de couleur, facteur de dissipation et la résistivité en fonction du nombre de cycle de passage de régénération sont représentées sur la figure III. 3.

Tableau III.6: Caractéristiques de l'huile minérale régénérée par adsorption sur le support 40%HDTA⁺/B en fonction du nombre de cycle de régénération.

Caractéristiques de l'huile régénérée	40%HDTMA ⁺ /B/100g d'huile			
	1 ^{ier} cycle	2 ^{ier} cycle	3 ^{ier} cycle	4 ^{ier} cycle
Facteur de dissipation diélectrique à 90°C et 50 Hz (tgδ)	0,00819	0,0035	0,00269	0,00134
Indice de couleur	1,9	1,3	1,1	1,1
Teneur en eau (ppm)	32,8	32,8	32,8	32,8
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,027	0,024	0,022	0,020
Résistivité (MΩ.m)	249,3	275,62	495,24	67,92



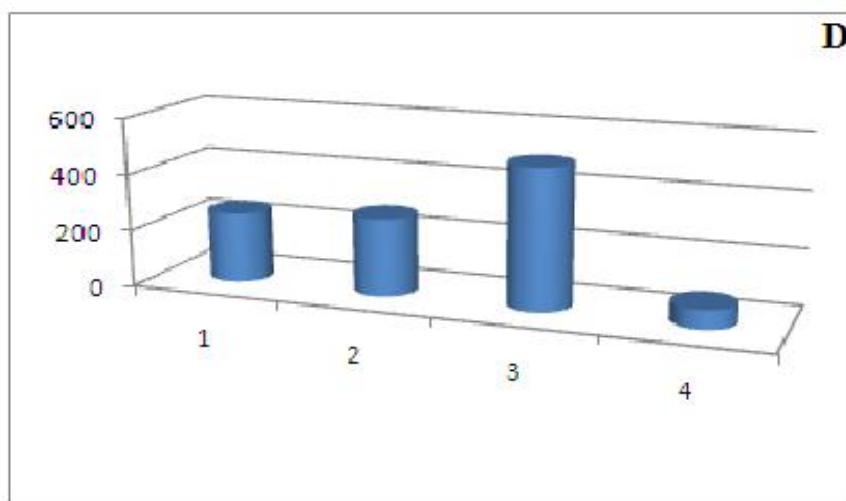


Figure III.3 : Evolution des caractéristiques de l'huile régénéré en fonction du nombre de cycle de régénération. A : Facteur de dissipation ; B: Indice d'acide ; C: Indice de couleur ; D: résistivité

L'analyse des résultats regroupés dans le tableau III.6 et représentés sur la figure III.3 montrent clairement une nette amélioration et d'une façon significatif des caractéristiques de l'huile régénérée sur le support 40%HDTAM⁺/B, et cela après quatre cycles de régénérations.

D'une façon globale nous constatons que :

- ✓ Le facteur de dissipation et la résistivité diminuent dans les sens inverses du nombre de cycle de passage. Elles diminuent des valeurs de 0,253 et 940,4 MΩ.m pour l'huile usagée, et atteignent les valeurs 0,00134 et 67,92 MΩ.m respectivement pour l'huile régénérée après le quatrième cycle passage.
- ✓ L'indice de couleur et l'indice d'acide diminuent dans les sens inverses du nombre de cycle de passage.
L'indice de couleur est amélioré de 6,9 pour l'huile usagée jusqu'à 1,1 pour l'huile régénérée après le quatrième passage. Cette valeur n'est pas loin de la norme (< 0,5[10]). Tandis que nous enregistrons un large diminution de l'indice d'acide, il passe de 0,384 à 0,020 mgKOH/g, sa valeur est inférieure celle exigée par la norme requise (<0,03).

D'une façon générale, cette amélioration reflète probablement l'élimination de certains composés polaires ou de molécules réactives dans l'huile par le support adsorbant (40%HDTMA⁺/B).

III.3. Etude des huiles usagée et régénérée par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier des huiles usagée et régénérée sont présentés sur la figure III.4 ci-dessous :

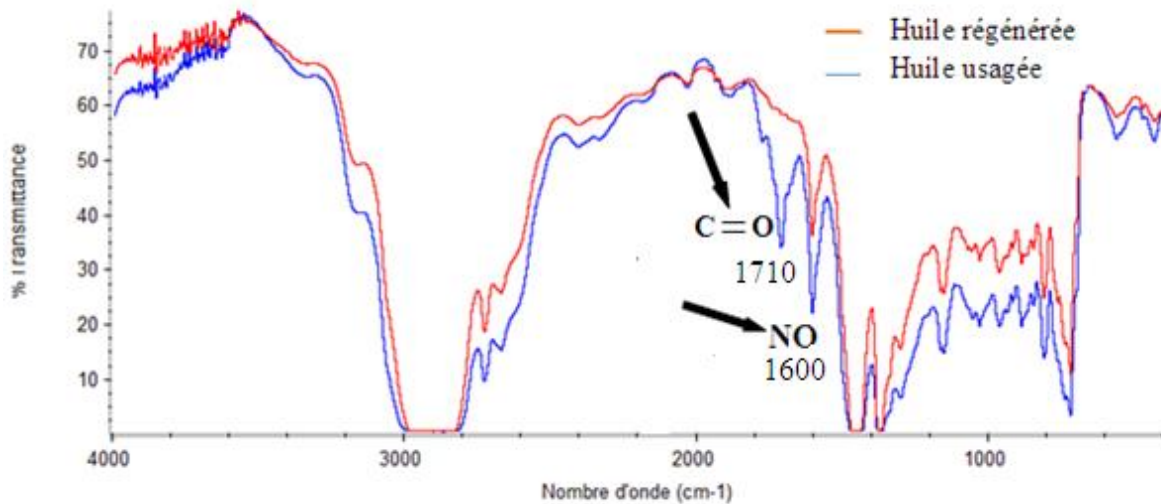


Figure III.4 : Spectre IRTF des huiles usagée et régénéré

L'analyse de ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- **Bandes d'absorptions relatives à l'huile usagée (spectre en bleu)**
 - ✓ La bande située aux alentours de 1710 cm⁻¹ est attribuée à des vibrations de valences des groupements C=O des acides carboxyliques, aldéhydes, cétones et les éthers.
 - ✓ La bande située aux environs 1600 cm⁻¹ est attribuée à des vibrations de valences des groupements d'oxydes d'acides (NO, NO₂ et N₂O₄).

- **Bandes d'absorptions de l'huile régénérée (spectre en rouge)**

- ✓ Disparition de la bande située aux alentours de 1710 cm^{-1} qu'est attribuée à des vibrations de valences des groupements $\text{C}=\text{O}$ des acides carboxyliques, aldéhydes, cétones et les éthers.
- ✓ Atténuation du pic situé vers 1600 cm^{-1} qu'est attribuée à des vibrations de valences des groupements d'oxydes d'acides (NO , NO_2 et N_2O_4).

La disparition de la bande située vers 1710 cm^{-1} et l'atténuation du pic situé aux alentours de 1600 cm^{-1} indiquent que les produits d'oxydation (acides carboxyliques, aldéhydes et les cétones) et nitration (oxydes d'azotes) ont été éliminées par le support adsorbant (40% HDTAM^+/B) et confirme la régénération de l'huile sauf que les valeurs de ces caractéristiques restent loin de celles de l'huile neuve.

Conclusion

L'objectif de ce présent travail, concerne les tests de régénération par adsorption d'une huile minérale usagée récupérée par la division SKMK de Blida (unité opérationnelle de traitement des huiles de transformateurs et objets de réparation aux niveaux des ateliers de maintenance) sur une bentonite intercalé par un tensio-actif cationique HDTMAB (hexa-decyl trimethyl ammonium de bromure).

La caractérisation physico-chimique de l'huile usagée brute et neuve nous a conduits aux conclusions suivantes :

- ✓ Une dégradation assez importante de l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques et électriques de l'huile usagée avant prétraitement (une augmentation de l'indice d'acidité, du facteur de dissipation, l'indice de couleur, teneur en eau et diminution de la tension de claquage).
- ✓ Les résultats ont montrés également une augmentation de la tension de claquage et une diminution de la teneur de l'eau et l'indice d'acide après prétraitement par centrifugation et déshydratation.

Les tests de régénérations de l'huile usagée par adsorption sur les supports (HDTMA/B et B-bute) ont été étudiés et les différentes paramètres physico-chimiques et électriques de l'huile usagée ont été examinés.

A travers les résultats expérimentaux obtenus, nous avançons les conclusions suivantes :

- ✓ Le support adsorbant (40%HDTMA/B) : bentonite sodique intercalée par tension actif cationique (HDTMA^+) de concentration massique 40% s'est avéré le plus efficace et se caractérise par un grand pouvoir d'élimination des contaminants et les produits d'acides tout en améliorant les caractéristiques de l'huile usagée.

- ✓ Les rapports massiques (masse d'adsorbant/100g huile) des supports 40%HDTMA/B et B-brute augmentent dans les sens inverses du facteur de dissipation, de l'indice d'acide et de l'indice de couleur et varie dans le même sens que la résistivité.

Les rapports massiques respectivement égaux à 25% et 35% se sont avérés les plus stables et efficace se caractérisent par une nette amélioration de l'ensemble des caractéristiques de l'huile usagée.

- ✓ Le facteur de dissipation, indice d'acide, indice de couleur et la résistivité diminuent dans les sens inverses du nombre de cycle de passage de régénération.

Nous avons montrés également que quatre cycles de passage de régénération sur le support 40%HDTMA/B améliorent d'une façon très significatif les caractéristiques de l'huile usagée.

L'huile régénérée par le support 40%HDTMA/B est confirmée par l'analyse spectroscopique IRTF. Celle-ci confirme aussi la disparition de la bande d'absorption du groupement CO et l'atténuation du pic des oxydes d'azote.

Perspectives

A la fin de cette étude, nous proposons de poursuivre cette étude en effectuant les travaux suivant :

- ✓ Etude de la résistance de l'huile régénérée aux contraintes thermiques et électriques (étude de la vitesse de vieillissement).
- ✓ Etude de la régénération de l'huile usagée sur colonne par le support 40%HDTMA/B sous forme de granules.
- ✓ Etude approfondie de l'analyse de l'huile régénérée et le support 40%HDTMA/B après régénération.

Références bibliographiques

- [1] : Mezari Naouel , « Diagnostique des transformateur de puissance », thèse de magister ,Université Mouloud Mammeri ,Tizi Ouzou, Algérie.
- [2] : Christophe Perrier. « Etude des huiles et des mélanges à base d'huiles minérales pour transformateurs de puissances- recherches d'un mélange optimal » Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, 2005.
- [3] : « Transformateur oil handbook ». Copyright Nymas Naphtenies AB. Sweden, 2004.
- [4]: N. Berger. M. Randoux. G. Ottmann et P. Vuarchex. « Revue des isolants liquides ». Electra (F). n°171. Avril 1997. Pp. 32-57.
- [5] : Norme CEI 60296 (Ed. 3). « Fluide pour applications électroniques – Huiles minérales isolantes neuves pour transformateurs et appareillages de connexion ». Novembre 2003.
- [6] : Norme CEI 60422 (Draft Ed. 3). « Guide de maintenance et de surveillance des huiles minérales isolantes en service dans les matériels électroniques ». 2004.
- [7] : Norme CEI 60156 (Ed. 3). « Liquides Isolants – Détermination de la tension de claquage, à fréquence industrielle – Méthode d'essai». Aout 1995.
- [8] : Norme CEI 60247 (Ed. 3). « Liquides Isolants – Mesure de la permittivité relative, de facteur de dissipation électrique ($\tan \delta$) et de la résistivité en courant continu ». Février 2004.
- [9] : Norme CEI 60814 (Ed. 2). « Isolants liquides- Cartons et papiers imprégnés d'huile- Détermination de la teneur en eau par titrage coulométrique de Karl Fisher automatique». Aout 1997.
- [10] : Norme ASTM D 1500 : Equivalente à NFT 60-104 et NFT ISO 2049 : Produits pétroliers. « Détermination de la couleur »
- [11] : J. Vergne « Etude du vieillissement physico-chimique du complexe papier –huile dans les transformateurs électriques » Thèse INPT, 1992. Version 1-29. Sept 2001.
- [12] : I. Fofana and J. Sabau, « Application of petroleum –based oil in power transformer » 23 pages, In Natural Gas Research Progress, Editors :Nathan David and Theo Michel, 2008 Nova Science Plublishers, Inc, ISBN: 978-60456-700-7.
- [13] : Norme CEI 60125 (Ed. 1). « Isolants liquides neuvs à base d'hydrocarbures- Méthodes d'essai pour évaluer la stabilité à l'oxydation » Aout 1992.
- [14] : Norme CEI 62021-1 (Ed. 1). « Isolants liquides-Détermination de l'acidité- Partie I : Titrage potentiometrique automatique », Juin 2003.

- [15] : Norme CEI 62021-1 (Ed. 1). « Isolants liquides-Détermination de l'acidité- Partie I : Titration potentiométrique automatique », Juin 2003.
- [16] : Abdi Sif-Eddine, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'huile de transformateur », thèse de Doctorat , l'ENP 2012 ,
- [17] : N'Cho, « Développement de nouvelles méthodes de diagnostic et de régénération des huiles pour "transformateurs de puissance » , Engineering Sciences. Ecole Centrale de Lyon, 2011. France.
- [18] : U. Hoffmann, K. Emedel, D. Wilm, Kristallstruktur und Quellieng von montmorillonite, 86 (1990) 340-348.
- [19] C.E. Marshall, Layer lattice structure of clay and some properties of clays, Z. Krist, 91 (1935) 433-449.
- [20]: A. Hendricks, Lattice structure of clay, Minerals and Some properties of clays, J. Geol., 50 (1942) 276-290
- [21]: Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et Caractérisation ". Thèse de doctorat, (2003), Université de Limoges (France).
- [22]: Mortland M. M., Shaobai S., Boyd S. A. " Clay-organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols ". Clays and Clay Miner. 34, (1986), 581-585.
- [23]: Bouberka Zohra, Khenifi Aicha, Sekrane Fatima, Bettahar Nourredine, Derriche Zoubir. » Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide » Chemical Engineering Journal 136 (2008) 295–305
- [24] : Norme ISO 3104. « Produits pétroliers – Liquides opaques et transparents- Détermination de la viscosité cinématique et calcul de la viscosité dynamique », Octobre 1994.
- [25] : Norme ISO 3675. « Pétroles bruts et produits pétroliers liquides- Détermination en laboratoire de la masse volumique- Méthodes à l'aréomètre», Juin 1998.

Annexes

Annexe A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

HDTAMB	: hexa-decyl trimethyl ammonium de bromure
CTAB	: cethyl-trimethyle ammonium de bromure
HDTMA ⁺ /B	: bentonite intercalée par tension actif cationique (hexa-decyl trimethyl ammonium de bromure)
B-brute	: bentonite brute
40% HDTMA ⁺ /B	: bentonite intercalée par tension actif cationique (hexa- decyl trimethyl ammonium de bromure) de concentration de 40%.
B-Na	: bentonite sodique
SKMK de Blida	: Unité opérationnelle de traitement des huiles de transformateurs et objets de réparation aux niveaux des ateliers de maintenance)
IRTF	spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier
TA	Tension actif
CEC	Capacité d'échange cationique
CEI	Commission électronique internationale
ASTM	American society for testing material