

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie Des Procédés Organiques

CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET PHYSICO-CHIMIQUE DES
HUILES DIÉLECTRIQUES OXYDÉES ET OPTIMISATION DE LEUR
RÉGÉNÉRATION PAR PROCÉDÉS CHIMIQUES

Par

Leila SAFIDDINE

Devant le jury composé de :

KHODJA	Mohamed	Professeur	USDB1	Président
BOUCHAFA	Farid	Professeur	USTHB	Examineur
ROUDANE	Mohamed	MCA	USDB1	Examineur
FOFANA	Issoufa	Professeur	U.Québec	Co-directeur de thèse
HADJ-ZIANE	Amel	Professeur	USDB1	Directrice de thèse

Avril 2019

ملخص

تعد الزيوت العازلة المعدنية المستعملة على أنها نفايات ناتجة من الأنشطة الاقتصادية والخطرة. واعتبرت عملية إزالتها دائما مسألة حساسة لأنها ملوثة جدا للبيئة، ومن الصعب جدا استيعاب هذا التلوث. ويلعب هذا النفط دورا هاما في المحولات الكهربائية، ومع نتائج محول مشاكل تعطل المعدات الكهربائية للتدهور النفط العازلة، هذا الكسر في أثر مالي كبير جدا لمشغلي الشبكات الطاقة الكهربائية. وقد وضعت العديد من الأساليب وطرق العلاج وتجديد تمديد عمر عزل النفط في المعدات والمحولات، ويهدف إلى منع الأعطال وتحسين أداء هذه المعدات الكهربائية أهمية استراتيجية

يعيد تجديد زيت المحولات المستعملة خصائص الزيت، من أجل الحصول على منتج له نفس الخصائص تقريبا مثل الزيت الجديد. وفقا لمتطلبات (IEEE 637-1985 (R2007)،

(1) عرض وسيلة للتجديد أكثر دقة وأكثر موثوقية من خلال اقتران المعالجة المادية (عن طريق الطرد المركزي والتجفيف) والمعالجة الكيميائية (عن طريق الامتصاص)؛

(2) تقدير لمعدل شيخوخة السوائل العازلة الجديدة والمجددة بعد تطبيق الإجهاد الكهربائي والحراري؛

(3) تقديم تقنية أقل ضررا لإزالة الأحماض الكربوكسيلية القابلة للذوبان في الزيوت العازلة من خلال عملية فصل الغشاء (عن طريق استخدام غشاء ماء (RC) من نوع السليلوز المتجدد).

كلمات البحث: محولات الكهرباء، وتستخدم الزيوت العازلة، تجديد،

RESUME

Les huiles minérales usagées sont classées comme des déchets d'activités économiques et dangereux. Leur élimination a toujours soulevé des problèmes délicats, car elles sont très polluantes pour les milieux où elles pourraient être déversées et cette pollution est très difficile à résorber. Cette huile joue un rôle significatif dans les équipements électriques des transformateurs, et avec les problèmes d'indisponibilité de l'appareil transformateur due aux problèmes de dégradation de l'huile isolante qui a un impact d'incident financier très important pour les exploitants des réseaux d'énergies électriques. Et pour objectif de prévenir les pannes et d'optimiser la performance de ces équipements électriques d'importance stratégique, de nombreux procédés et méthodes de traitement et de régénération ont été développés pour objectif de prolonger la durée de vie de fonctionnement de l'huile isolante dans l'équipement transformateur.

La régénération de l'huile du transformateur usagée permet de restaurer les propriétés de l'huile, afin d'obtenir un produit présentant quasiment les mêmes propriétés qu'une huile neuve. Selon les exigences de la norme IEEE 637-1985 (R2007),

(1) nous avons présenté une méthode de régénération plus précise et plus fiable en couplant un traitement physique (centrifugation et déshydratation) au traitement chimique (traitement par sorption) ;

(2) une estimation du taux de vieillissement des fluides diélectriques neufs et régénérés après application d'un stress électrique et thermique ;

(3) une technique moins nocive a été présentée pour l'élimination des acides carboxyliques solubles dans l'huile isolante par le procédé de séparation membranaire; celle-ci consiste à utiliser une membrane hydrophile (RC) de type cellulose régénérée.

Mots clés : *Transformateurs de puissance, huiles isolantes usagée, régénération.*

ABSTRACT

Waste mineral oils are classified as wastes of economic activities and dangerous. Their elimination has always raised delicate problems, because they are very polluting for the environments where they could be discharged and this pollution is very difficult to be reduced. This oil plays a significant role in the electric transformers, and with the problems of unavailability of the transformer device due to the problems of degradation of the insulating oil which has an impact of financial incident very important for the developers of the networks of the electrical energy. For the objective to warn the breakdowns and to optimize the performance of these electric equipments of strategic importance, numerous processes and methods of treatment and regeneration were developed for the objective to extend the expectancy life of functioning of the insulating oil in the transformer equipment. The regeneration of the transformer waste oil allows to restore the oil properties, to obtain a product presenting almost the same properties as the new oil. According to the requirements of the standard IEEE 637-1985 (R2007),

- (1) We have presented a more precise and more reliable regeneration method by coupling a physical treatment (centrifugation and dehydration) with the chemical treatment (treatment by sorption);
- (2) An estimation of the ageing rate of the dielectric fluids new and regenerated after application of an electric and thermal stresses;
- (3) A least harmful technique was presented for the elimination of soluble carboxylic acids in the insulating oil by the membrane separation process; this one consists in using an hydrophilic membrane (RC) of the type regenerated cellulose.

Keywords: *Power transformers, waste insulating oils, regeneration.*

REMERCIEMENTS

À l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « l'apprenti-chercheur ».

Ce travail de thèse est l'aboutissement d'une dynamique de collaboration entre le Laboratoire de Recherche de Génie Chimie sur son site de l'université Saad Dahlab Blida1, en collaboration avec le laboratoire des huiles diélectriques de l'entreprise de maintenance des équipements industriels de Blida (MEI), filiale du Groupe SONELGAZ et le laboratoire Chaire de Recherche du Canada sur les isolants liquides et mixtes en électro technologie (CRC – ISOLIME).

En premier lieu, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Madame ***Hadj Ziane Zafour Amel***, Professeur à l'institut chimie industrielle. Pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'elle a consacré pour diriger cette recherche. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressé. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail doctoral.

Je ne remercierai jamais assez le Professeur ***Issouf Fofana***, titulaire de la Chaire de recherche du Canada sur les isolants liquides et mixtes en électro-technologie, qui en tant que co-directeur de thèse, s'est toujours montré patient, à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de cette thèse, ainsi pour l'inspiration. Ses mots d'encouragement et son positivisme ont été d'une grande aide pour ma personne afin de faire face aux différents défis durant les travaux de doctorat. Sans lui ces travaux n'auraient jamais aboutis.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude à notre entreprise de Maintenance des Équipements Industriels (MEI spa) en la personne de Monsieur le président directeur général ***ALI CHIKOUCHE Mohamed*** pour l'intérêt dont il a fait preuve envers notre recherche, les moyens qu'il a mis en œuvre pour me donner accès au terrain ainsi que pour son accueil enthousiaste à chaque fois que je l'ai rencontré.

Je tiens à exprimer mes meilleurs sentiments de gratitude à Monsieur ***KHODJA Mohamed***, Professeur au département génie des procédés Faculté de Technologie Blida 1 pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse ainsi que l'intérêt qu'il a accordé à ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur **BOUCHAFA Farid** Professeur à l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene (USTHB) d'Alger, qui a aimablement accepté de participer à ce jury d'examen.

Je remercie vivement Monsieur **ROUDANE Mohamed**, Maître de Conférences à l'institut de mécanique, pour l'intérêt manifesté à l'égard de ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Madame **SALHI Karima** assistance de président directeur général MEI et responsable communication, pour ses encouragements et soutien dans les moments les plus difficiles.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **RAHAL Dalal** Chef service maintenance responsable de laboratoire chimie des huiles MEI, qui a bien voulu mettre les moyens nécessaires pour l'aboutissement de ces travaux, et sa coopération dans l'enrichissement des travaux théoriques et expérimentales.

Je remercie tous le personnel technique et administratif de la division unité opérationnelle traitement des huiles, et en particulier Mademoiselle OUANOUGHI Aicha, Messieurs BOUZIANE Abdennour et MERAH Foudil ainsi que Madame SIDI YAHIA Samira pour leurs gentilleses et leurs disponibilités.

Je désire aussi remercier chaleureusement Monsieur LAZHARI Mouloud, Monsieur BOUCHERIT Ahmed et Monsieur ISKANDER Maîtres de conférence au département chimie industriel Blida1, pour les discussions que j'ai eu la chance d'avoir avec eux, leurs suggestions et contributions.

Je voudrais remercier en particulier Monsieur HADJ SADOK Abdelkader, Maître de conférence au département chimie industriel Blida1. Avec qui j'ai eu des échanges fructueux sur certains aspects de mon travail de thèse. Les précieuses heures de travail qu'il m'a fait assister, et qui m'ont permis d'améliorer mes connaissances sur la partie rhéologie et aussi à agrémenter la partie rédactionnelle de la thèse.

Sans oublier, Madame BOUTEMAK Khalida, Maître de conférence et chef de département adjoint chargé de la PGRS institut chimie industriel Blida1, pour son encouragement et assistance morale qui m'ont permis d'élaborer cette thèse dans des bonnes conditions. Ainsi que mes enseignants à savoir : Messieurs KHALAF Hussein, TOUIL Djamel, KHELIFA Abdellah, BOUTOUMI Houcine.

Sans oublier de remercier le Docteur chercheur Mohan Rao du laboratoire Research Chair on the Aging of Power Network Infrastructure (ViAHT), University of Quebec in Chicoutimi.

Je voudrais remercier particulièrement Monsieur HAMADA Boudjema professeur à l'université M'hamed Bougara de Boumerdés et son équipe de laboratoire de recherche, pour leurs réactivités et disponibilités.

Je tiens, plus largement, à exprimer ma reconnaissance à toutes celles et à tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, au bon déroulement de cette thèse.

Je voudrais dire Merci à toute ma famille pour leur prière constante à mon égard et leur soutien tout au long de mes études et de mon doctorat. Et enfin, un grand MERCI à mon mari OUMERT Mourad pour sa patience et son encouragement, ainsi qu'à mes deux petites princesses Mériem et Ritadj.

TABLE DES MATIÈRES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES	8
1. PRESENTATION GENERALE DES TRANSFORMATEURS	20
1.1 Introduction	20
1.2 Principales parties d'un transformateur	21
1.2.1 La partie active	21
1.2.2 Le système de refroidissement.....	21
1.2.3 Le système d'isolation	22
1.3 Matériaux isolants pour transformateur de puissance	22
1.3.1 Isolation liquide	23
1.3.2 Isolants solides	30
1.3.3 Complexe huile/Papier	32
1.4 Vieillessement du complexe huile/papier.....	32
1.5 Les propriétés des huiles isolantes.....	33
1.5.1 Propriétés électriques.....	34
1.5.2 Propriétés liées au transfert de chaleur	37
1.5.3 Sécurité d'emploi	40
1.5.4 Surveillance des transformateurs en service	41
1.5.5 Analyse des gaz dissous	42
1.5.6 Analyse des dérivés furaniques et dégradation du papier	43
1.6 Conclusion	44
2. PRESENTATION DES PROCEDES DE REGENERATIONS DES HUILES ISOLANTES USAGEES	47
2.1 Introduction	47
2.2 Mécanisme de dégradation d'huile isolante.....	48
2.3 Paramètres affectant la dégradation d'huile isolante dans le transformateur	49
2.3.1 Effet de l'oxygène	49
2.3.2 Effet de la température	50
2.3.3 Effet de l'eau / humidité.....	50
2.3.4 Effet des métaux	51
2.3.5 Effet des inhibiteurs.....	51

2.4	L'intérêt de la régénération des huiles isolantes usagées	52
2.5	Composition des huiles isolantes usagées.....	53
2.6	Principe de la régénération des huiles isolantes usagées.....	53
2.7	Les différents procédés de régénération des huiles isolantes usagées	54
2.7.1	Gaz et eau - Déshydratation sous vide	54
2.7.2	Eau et solides.....	55
2.7.3	Adsorption des contaminants solubles.....	56
2.7.4	Procédé de silicate de sodium activée.....	58
2.7.5	Régénération par phosphate trisodique	59
2.8	Conclusion	59
3.	MATERIELS, METHODES ET CARACTERISATIONS.....	61
3.1	Introduction	61
3.2	Descriptions d'échantillons	61
3.3	Description du matériel :	63
3.4	Caractérisation de l'huile usagée	64
3.4.1	Analyse d'huile usagée par spectroscopie FT-IR.....	64
3.4.2	Caractérisation des fractions organique d'huile usagée par GC/FID	66
3.4.3	Caractérisation de la fraction volatile d'huile usagée (DGA)	67
3.4.4	Analyse des dérivés furaniques avec la chromatographie HPLC	68
3.5	Prétraitement des huiles usagées	69
3.6	Caractérisation physico-chimique des boues	70
3.6.1	Étude de la morphologie MEB	70
3.6.2	Analyse élémentaire EDX	71
3.6.3	Étude de comportement thermique	72
3.6.4	Caractérisation rhéologique d'huile usagée et boues	76
3.7	Conclusion	78
4.	REGENERATION D'HUILE ISOLANTE USAGEE EN COMBINANT PLUSIEURS STRATEGIES.....	81
4.1	Introduction	81
4.2	Description du procédé de régénération	81
4.3	Évaluation de l'efficacité du processus d'adsorption.....	85
4.3.1	Mécanismes des interactions chimiques entre l'acide carboxylique sur la surface des adsorbants	86
4.3.2	Pourcentage d'amélioration	88
4.3.3	Facteur de dissipation ($\tan\delta$), résistivité, permittivité (ϵ_r).....	88
4.3.4	Nombre total d'acidité (TAN).....	90
4.3.5	Couleur.....	92
4.4	Les applications pratiques et industrielles	93
4.5	Conclusion	94
5.	TAUX DE DEGRADATION DES PROPRIETES D'HUILE ISOLANTE NEUVE ET REGENEREE SOUS EFFET D'UN STRESS ELECTRIQUE ET THERMIQUE.....	96
5.1	Problématique	96

5.2	Vieillissement électrique	97
5.2.1	Mécanisme de processus de vieillissement d'huile	98
5.2.2	Technique expérimentale.....	99
5.2.3	Taux de vieillissement électrique.....	100
5.2.4	Résultats et discussions	101
5.3	Vieillissement thermique.....	112
5.3.1	Expériences de vieillissement thermique accéléré	113
5.3.2	Comportement d'huile isolant neuve et régénérée après un stress thermique	114
5.3.3	Analyses de variation des paramètres TAN, Tan δ et la résistivité	120
5.4	Conclusion	122
6.	ELIMINATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES SOLUBLES DANS LES HUILES ISOLANTES PAR LA TECHNIQUE MEMBRANAIRE	125
6.1	Problématique	125
6.2	Technique expérimentale.....	127
6.2.1	Procédé de traitement proposé.....	127
6.2.2	Étape de déshydratation d'huile acidulée.....	128
6.2.3	Étape de filtration membranaire d'huile acidulée	128
6.3	Description de mécanisme réactionnel	129
6.4	Résultats et discussions	130
6.4.1	Membrane Flux (J)	130
6.4.2	Taux de rétention	131
6.4.3	Processus de sorption	133
6.4.4	Variation de la masse de la membrane.....	134
6.5	Effet de nombre de cycle de passage au module membranaire RC.....	135
6.6	Variation des paramètres(Tan δ), Résistivité et ϵ_r après filtration membranaire	137
6.7	Conclusion	138
	CONCLUSION GENERALE	140
	APPENDICE	
	REFERENCE	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1 : Exemple d'un réseau électrique.	20
Figure 1. 2 : Vue d'un transformateur de puissance.	21
Figure 1. 3 : Processus de raffinage des huiles brutes.	24
Figure 1. 4 : Principaux constituants de l'huile minérale issue du pétrole brut.	24
Figure 1. 5 : Motif élémentaire d'une cellulose.	30
Figure 1. 6 : Mécanismes de vieillissement de la cellulose.	31
Figure 1. 7 : Interaction entre les différentes contraintes et le système d'isolation du Transformateur.	33
Figure 1. 8 : Représentation schématique de l'angle de pertes.	36
Figure 2. 1 : Mécanisme d'oxydation de l'huile minérale.	48
Figure 2. 2: Acidité d'huile en fonction de l'âge du transformateur pour la respiration libre (ouvert) et transformateurs scellés (fermer).	50
Figure 2. 3 : Acidité d'huile pour différents niveaux d'humidité initiale dans le papier à 130°C.	51
Figure 2. 4 : Tendances d'acidité pour l'huile inhibée et non inhibée.	52
Figure 3. 1 : Spectre FT-IR d'huile isolante usagée.	65
Figure 3. 2 : Chromatogramme GC / FID d'huile usagée.	66
Figure 3. 3: Chromatogrammes des produits furane 5HMF et 2FAL à la longueur d'ondes 276 nm.	68
Figure 3. 4 : Photo de l'appareil centrifugeuse (Marque ALFA-LAVAL).	69
Figure 3. 5 : Photos de bol séparateur de l'équipement centrifugeuse.	70
Figure 3. 6 : Photo de gâteaux boue formé à la paroi de bol séparateur.	70
Figure 3. 7 : Observation des dépôts boues au MEB (Grossissement de 350).	71
Figure 3. 8: Cartographie des éléments présents dans la boue.	71
Figure 3. 9: Courbes ATG des boues humide (A) et sec (B) étudiés et obtenues sous azote.	74
Figure 3. 10: Courbes de la décomposition thermique de la boue humide (A) et sec (B) par ATG.	75
Figure 3. 11 : Courbes d'écoulement d'huile usagée et boue à T=20 ° C.	76
Figure 4. 1 : Diagramme de processus de régénération proposée.	82
Figure 5. 1 : Rupture des liaisons covalentes des molécules d'huiles.	97
Figure 5. 2 : Appareil Megger OTS 100 AF pour application de la tension AC (A) vue générale d'appareil; (B) réservoir d'huile.	100
Figure 5. 3 : Variation de $\tan \delta$ en fonction de nombre de claquage.	103

Figure 5. 4 : Taux de dégradation Tan δ fin du stressé électrique.....	103
Figure 5. 5 : Variation de la résistivité en fonction de nombre de claquage.	104
Figure 5. 6 : Taux de dégradation de la résistivité fin du stressé électrique.....	105
Figure 5. 7 : Principe de l'oxydation d'huile de transformateur	105
Figure 5. 8 : Variation de TAN en fonction de nombre de claquage.	106
Figure 5. 9 : Taux de dégradation de TAN fin du stressé électrique.....	106
Figure 5. 10 : Spectre infra-rouge (FT-IR) des échantillons d'huile neuve et régénérée après un vieillissement électrique.....	107
Figure 5. 11: Variation de la teneur en eau en fonction de nombre de claquage.....	109
Figure 5. 12 : Taux de dégradation de la teneur en eau fin du stressé électrique.	109
Figure 5. 13: Corrélations entre Tan δ , TAN et Résistivité d'huile neuve (A) et régénérée (B) fin d'un stressés électrique.	111
Figure 5. 14: Variation de tan δ en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.....	115
Figure 5. 15: Taux de dégradation de Tan δ fin d'un stressé thermique.	115
Figure 5. 16: Variation de la résistivité en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.	116
Figure 5. 17 : Taux de vieillissement de Résistivité fin d'un stressé thermique.	116
Figure 5. 18 : Spectre FT-IR de l'huile neuve et régénérée fin d'un stressé thermique.....	117
Figure 5. 19 : Variation de TAN en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.	118
Figure 5. 20 : Taux de vieillissement de TAN fin d'un stressé thermique.....	118
Figure 5. 21 : Variation de la teneur en eau en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.....	119
Figure 5. 22 : Taux de vieillissement de la teneur en eau fin d'un stressé thermique.	119
Figure 5. 23 : Variation de la viscosité en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.	120
Figure 5. 24 : Taux de vieillissement de la viscosité fin d'un stressé thermique.	120
Figure 5. 25 : Corrélation entre Tan δ , TAN et Résistivité d'huile neuve (A) et régénérée (B) après un stressé thermique.....	121
Figure 6. 1 : Procédé de purification d'huile isolante acidulée par la technique membranaire.	127
Figure 6. 2 : Schéma représentatif de protocole de séparation par membrane RC.....	129
Figure 6. 3 : Mécanisme d'adsorption d'acide carboxylique par la membrane RC.	130
Figure 6. 4 : Variation de flux de perméat en fonction de temps.....	131
Figure 6. 5 : Variation de flux de perméat en fonction de taux de rétention.....	132
Figure 6. 6 : Variation de taux de rétention en fonction de temps de sorption.....	132
Figure 6. 7 : Variations de TAN de filtrat en fonction de temps de sorption.	133
Figure 6. 8 : Variations de Ms de la membrane RC en fonction de temps de sorption.	133
Figure 6. 9 : Variations de TAN en fonction de Ms de la membrane RC.	134
Figure 6. 10 : Variations de TR en fonction de Ms de la membrane RC.	135
Figure 6. 11 : Courbes d'absorption d'huile acidulée et d'huile purifiée.	136
Figure 6. 12 : Spectres FT-IR de la membrane RC neuve et usagée.....	136
Figure 6. 13 : Spectres FT-IR d'huile isolante acidulée et purifier.	137

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1 : Gaz générés suivant la nature de défaut.	43
Tableau 1. 2 : Solubilité des gaz dans l'huile de transformateur.	43
Tableau 2. 1 : Pratiques de purification d'huile.	54
Tableau 3. 1 : Spécification de l'équipement transformateur de puissance.	62
Tableau 3.2 : Caractérisation physico-chimique et diélectriques d'huile isolante usagée.	62
Tableau 3. 3 : Spécification de l'équipement transformateur de puissance.	62
Tableau 3. 4 : Caractérisation physico-chimique et diélectriques d'huile isolante acidulée.	63
Tableau 3. 5 : Caractérisation physico-chimique et diélectriques d'huile neuve.	63
Tableau 3. 6 : Concentration des gaz dans l'huile usagée par l'analyse DGA.	67
Tableau 3. 7 : Concentrations des produits de dégradation de papier cellulosique dans l'huile usagée.	69
Tableau 3. 8 : Données résultant de la décomposition thermique des dépôts boues humide et sèche par ATG.	74
Tableau 3. 9 : Valeurs des paramètres rhéologiques caractéristiques du modèle de Carreau.	77
Tableau 4. 1 : Caractéristiques d'huile isolante usagée après centrifugation et déshydratation.	84
Tableau 4. 2 : caractéristiques physique et chimique de l'échantillon de charbon actif.	85
Tableau 4. 3 : Caractéristiques physique et chimique de l'échantillon oxyde de magnésium.	85
Tableau 4. 4 : Caractéristiques physique et chimique des adsorbants bentonite activée et gel de silice.	85
Tableau 4. 5 : Variation $\tan\delta$, la résistivité et ϵ_r après l'étape de percolation d'huile usagée.	89
Tableau 4. 6 : Variation TAN après l'étape de percolation d'huile usagée.	90
Tableau 4. 7 : Variation de la couleur après l'étape de percolation d'huile usagée.	93
Tableau 5. 1: Énergies requises pour briser les liaisons moléculaires.	98
Tableau 5. 2 : Les propriétés d'huile isolante neuve et régénérée avant application du stress électrique.	102
Tableau 5. 3 : les propriétés d'huile isolante neuve et régénérée après application du stress électrique.	102
Tableau 5. 4 : Identification des groupes fonctionnels dans la composition d'huile neuve et régénérée après un vieillissement électrique par l'analyse Spectroscopie FT-IR.	108
Tableau 5. 5 : Réactions d'oxydation.	110
Tableau 5. 6 : Identification des paramètres d'ajustement de l'équation TAN en fonction de $\tan \delta$	112
Tableau 5. 7 : Identification des paramètres d'ajustement de l'équation résistivité en fonction de $\tan \delta$	112
Tableau 5. 8 : Identification des groupes fonctionnels présent dans la composition l'huile neuve et régénérée fin un stress thermique par l'analyse FT-IR.	117
Tableau 5. 9 : Identification des paramètres d'ajustement de l'équation TAN en fonction de $\tan \delta$	122

Tableau 5. 10 : Identification des paramètres d'ajustement de l'équation résistivité en fonction de Tan δ	122
Tableau 6. 1: Les propriétés d'huile acidulée après déshydratation.	128
Tableau 6. 2 : variation d'acidité après filtration membranaire	135
Tableau 6. 3 : Tan δ , résistivité and ϵ_r après filtration membranaire.	138

INTRODUCTION GENERALE

Les transformateurs jouent un rôle important dans la transmission et la distribution de l'énergie, ils constituent l'un des éléments les plus chers ; il est donc fondamental qu'ils fonctionnent correctement durant de nombreuses années. Par ailleurs le facteur primordial de leur fiabilité consiste en le bon état de leur système intérieur d'isolement. L'isolement comprend, d'une part, une partie solide (cellulose), d'autre part – liquide (huile). Le liquide isolant joue un rôle d'agent de refroidisseur qui dissipe la chaleur générée par l'enroulement du transformateur et protège l'isolement en cellulose. Tout au long de leur utilisation, les huiles isolantes peuvent être soumises à plusieurs contraintes : électrique, thermique, chimique etc., et en fonction du temps leurs propriétés peuvent progressivement se détériorer. Cette dégradation est causée essentiellement par la présence d'oxygène et d'humidité, l'augmentation de la température et l'effet du champ électrique et des inhomogénéités locales (gaz, humidité, particules), et qui peuvent être le siège de micro-décharges qui décomposent l'huile en générant des gaz [1, 2].

Naturellement, l'oxygène entraîne l'oxydation de l'huile qui résulte la formation de toute sorte de substances indésirables, telles que les acides et les oxydes, aussi bien que les hydrocarbures volatiles. Lorsque l'huile est saturée; les impuretés dissoutes ne peuvent pas se dissoudre davantage dans cette huile et se déposent sur le papier imprégné d'huile et sur l'enroulement du transformateur. Le changement de ce liquide est alors obligatoire. Le remplacement de l'huile implique des différentes dépenses, à partir de l'achat de la nouvelle huile jusqu'au problème de transportation et d'élimination de la vieille huile. Il faut aussi considérer les problèmes d'environnement: l'huile de transformateur usée contient des substances dangereuses pour l'environnement et demande une méthode d'élimination spéciale. À part ça, les ressources pétrolières naturelles ne sont pas illimitées et il est logique de les conserver le plus longtemps possible.

L'étude que nous avons effectuée s'inscrit dans le cadre général des travaux de recherches entamées sur les huiles par l'équipe du Laboratoire de Recherche de Génie Chimique, Université Saad Dahlab Blida, en collaboration avec le laboratoire des huiles diélectrique de l'entreprise de maintenance électrique de Blida (MEI), filiale du Groupe SONELGAZ. Elle s'articule autour de plusieurs points distincts ; d'une part, une caractérisation des dépôts

boues formées et cumulées dans le transformateur, c'est-à-dire connaître leurs morphologies, leurs composition et leurs comportements thermiques, l'origine et les conséquences de formation dans le liquide isolant ; un procédé de régénération plus fiable et performant ayant pour objectif la restauration des propriétés d'une huile neuve a été optimisé, en présentant un complément de résultats de caractérisation basée sur des techniques d'essais de vieillissement électriques et thermiques, des analyses physico-chimiques dans le but d'identifier les changements causés par les différents vieillissements des liquides isolants neuves et régénérés, les résultats d'essais contribuent à enrichir la base de données existant dans la littérature et à vérifier la reproductibilité des résultats.

Nos travaux de recherche consistent à caractériser les propriétés diélectriques et physico-chimiques de l'huile minérale neuve APAR INDUSTRIES LTD et huile régénérée à échelle laboratoire MEI Filiale SONELGAZ, quand elles sont soumises à un vieillissement électrique et thermique.

Nous nous intéressons aussi à l'étude d'une séparation par une membrane qui a été appliquée pour assurer la valorisation et la dépollution d'huile isolante chargée en acide carboxylique d'un transformateur en exploitation. Nous étudions la rétention des acides carboxylique par microfiltration qui présentent la particularité d'être des espèces de charges négatives, dont les formes sont interdépendantes à travers le degré de vieillissement de l'huile, cette étude examine aussi la sélectivité d'une membrane commerciale de microfiltration, de type cellulose régénérée (RC) membrane.

Le présent manuscrit est scindé en six parties. Les deux premières collectent les éléments bibliographiques nécessaires et permettent de cerner les connaissances actuelles se rapportant au sujet traité. Les quatre dernières présentent les essais pratiques faits et les résultats obtenus avec discussions et interprétations.

Cette thèse comporte six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique sur l'utilisation des huiles minérales dans l'isolation des transformateurs. Nous donnons les différents liquides utilisés dans l'isolation des transformateurs, ainsi nous présentons les différentes propriétés de l'huile et les mesures permettant la surveillance des transformateurs en service.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des procédés de régénération des liquides isolants conformément aux normes et à l'échelle industrielle.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la liste des matériels et méthodes utilisés dans la caractérisation des différents échantillons d'huile usagée et neuve utilisées dans cette étude. Notons que les méthodes utilisées dans cette thèse proviennent toutes des normes ASTM et CEI.

Le quatrième chapitre, porte sur l'étude d'une méthode de régénération plus précise et fiable que celles existantes conformément aux lignes directives pour l'exploitation et la maintenance des transformateurs. Le procédé de régénération permet d'éliminer les acides, la boue et les autres composés indésirables responsables de la dégradation du fluide lubrifiant, ce procédé de régénération propose le couplage du traitement physique (centrifugation et déshydratation) au traitement chimique (traitement par sorption). Plusieurs formules d'utilisation de différents adsorbants sont utilisées sous forme unique, binaire, tertiaire et quaternaire.

Le cinquième chapitre, présente une étude comparative pour étudier le comportement d'huile isolante neuve et régénérée sous l'effet d'un stress électrique. Dans le but d'estimer le taux de vieillissement des fluides diélectriques après application successive et en continue de mille (1000) tensions de claquages conformément au descriptif de la norme CEI 60156. Ainsi qu'une étude comparative du taux de dégradation fin d'un stress thermique pour les deux liquides isolants neufs et régénérés conformément au descriptif de la norme CEI 61125 C.

Dans le sixième chapitre, nous présentons un procédé de traitement et purification d'huile isolante, ayant pour objectif l'élimination des acides carboxyliques solubles dans l'huile isolante par procédé de séparation membranaire, qui a été appliquée pour assurer la valorisation et la dépollution d'huile isolante chargée en acide carboxylique d'un transformateur en exploitation.

Finalement, les conclusions générales des études réalisées et des recommandations pour des études futures sont présentées.

CHAPITRE 1
PRESENTATION GENERALE
DES TRANSFORMATEURS

1. PRESENTATION GENERALE DES TRANSFORMATEURS

1.1 Introduction

Les équipements transformateurs sont l'un des éléments vitaux et coûteux de l'industrie de l'énergie électrique [3]. Jouant toujours un rôle essentiel dans le transport et la distribution d'électricité en ajustant le niveau de tension requis sur le réseau électrique (Figure 1.1). Leurs fonctions sont essentielles dans la transmission et la distribution de l'énergie, ce qui leur a permis d'avoir une attention des ingénieurs et des chercheurs. En raison de la consommation d'énergie croissante et importante ces dernières années, l'objectif reste de satisfaire les exigences des utilisateurs.



Figure 1. 1: Exemple d'un réseau électrique.

Les isolations sont principalement composées de matériaux cellulosiques mixtes et d'huile, car la durée de vie d'un transformateur peut être évaluée par l'état des caractéristiques physico-chimiques, électriques et mécaniques de son système d'isolation [4].

1.2 Principales parties d'un transformateur

Un transformateur est un appareil statique à induction électromagnétique, à deux enroulements ou plus, destiné à transformer un système de tension(s) et de courants(s) alternatifs, en un système de tension(s) et courant(s) de valeurs différentes, mais de même fréquence et de même forme, en vue de transférer une puissance électrique [5]. Un transformateur de puissance se compose essentiellement d'un circuit magnétique et d'un circuit électrique (Figure 1.2).

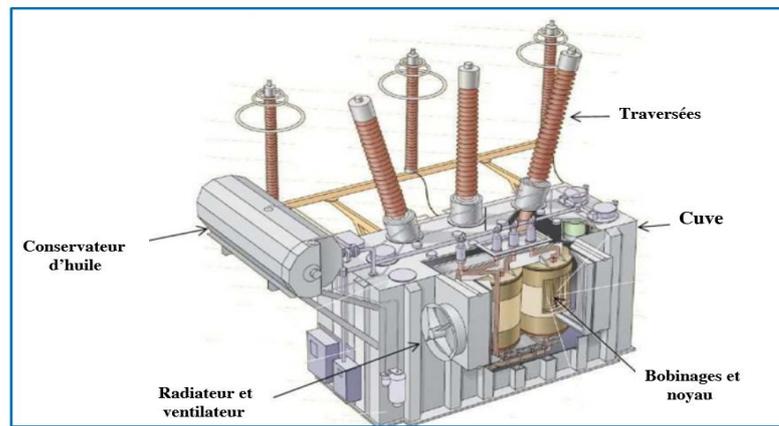


Figure 1. 2 : Vue d'un transformateur de puissance.

1.2.1 La partie active

Elle représente le circuit magnétique et les enroulements, dont la fonction est de constituer un chemin pour le flux magnétique qui lie les enroulements primaires et secondaires.

1.2.2 Le système de refroidissement

Des pertes sous la forme de chaleur sont générées dans le noyau magnétique et les enroulements. Cette chaleur peut endommager l'isolant solide tel que le papier, réduisant par conséquent, la durée de vie utile du transformateur. Un système de refroidissement est nécessaire dans l'équipement transformateur de puissance. Il est composé d'un fluide isolant caloporteur. Le fluide, l'huile minérale dans la plupart des cas et qui assure le refroidissement en extrayant de la chaleur à l'intérieur du transformateur pour la dissiper vers l'extérieur via

d'être évacuée par des radiateurs. Le contrôle de la température interne des transformateurs est essentiel, des appareils et des accessoires supplémentaires sont additionnés aux transformateurs pour veiller au bon fonctionnement de l'équipement.

1.2.3 Le système d'isolation

Le système d'isolation du transformateur est constitué du complexe papier/huile, y compris du carton, qui isole électriquement les parties actives du transformateur, la cuve est remplie de fluide isolant, qui imprègne le papier. Les enroulements et le noyau baignent complètement dans le fluide. Les fils de cuivre sont aussi revêtus d'un vernis appelé émail. Ce dernier fonctionne comme un vernis isolant, mais son efficacité est inférieure à l'ensemble du complexe papier-huile. Il prévient aussi l'oxydation du cuivre et prévient l'action catalytique du cuivre dans la dégradation de l'huile. La CEI (Commission électrotechnique internationale) classe les transformateurs de puissance à isolation dans l'huile en trois catégories [6]:

- Les transformateurs de distribution ayant une puissance maximale égale à 2500 KVA.
- Les transformateurs de moyenne puissance, dont la puissance supérieure à 2500 KVA et au maximum égale à 100 MVA.
- Les transformateurs de puissance sont les transformateurs dont la puissance est supérieure à 100 MVA.

1.3 Matériaux isolants pour transformateur de puissance

Les transformateurs de puissance sont utilisés pour augmenter ou diminuer la tension et font partie intégrante de tout réseau de distribution d'énergie efficace. Un transformateur typique incorpore des bobines de fil conducteur enroulées autour d'un noyau et recouvertes d'un isolant à base de papier. Les huiles de transformateur qui remplissent ces deux fonctions isolation et refroidissement sont essentielles au fonctionnement de ces unités: isolation électrique et dissipation thermique [7]. Cependant, on enregistre des coûts importants par l'exploitant ou le fournisseur d'électricité, dans les cas extrêmes, une explosion peut menacer les travailleurs de blessures graves ou mortelles en plus des impacts négatifs environnementaux importants.

La durée de vie / vieillissement du transformateur est principalement liée à la dégradation de l'isolation, due principalement à la contrainte thermique du papier isolant [8], ainsi que

la décomposition électrochimique du papier. Les sous-produits générés dans les liquides isolants sont l'eau et d'autres substances de caractère polarisable et ionisable [7].

1.3.1 Isolation liquide

Depuis longtemps, le pétrole à base d'huile minérale a été utilisé comme liquide d'isolation dans les équipements électriques transformateurs de puissance [10]. Les huiles isolantes sont utilisées en électrotechnique comme imprégnant d'isolation cellulosique ou comme produits de remplissage de matériels électriques très divers : transformateurs (de puissance, de distribution, de traction, de four, de mesure ...), réactances, condensateurs, câbles, traversées, disjoncteurs, changeurs de prise, etc.... Les volumes d'huiles employés varient de quelques litres pour les condensateurs, à plusieurs dizaines de milliers de litres pour les transformateurs de puissance. Un fluide isolant approprié pour les transformateurs de puissance doit présenter de bonnes propriétés diélectriques et de transfert de chaleur, une faible viscosité, une bonne stabilité contre l'oxydation et la dégradation thermique, un faible coût, une grande disponibilité et une longue durée de vie. L'huile minérale, qui remplit les conditions ci-dessus, est le principal fluide diélectrique pour les transformateurs de puissance, utilisé en milliards de litres. Les huiles minérales se dégradent à l'effet du vieillissement thermique ; électrique Ces processus dépendent des conditions de fonctionnement des transformateurs tels que la température, concentration d'oxygène et l'humidité. Toutefois, la maintenance des huiles et l'utilisation de déshydratants et/ou filtres pour éliminer l'humidité et les boues augmentent la durée de vie de celles-ci.

1.3.1.1 Fonctions principales des huiles isolantes

Les fonctions essentielles des liquides isolants sont pour maintenir et garder le bon fonctionnement des composants du transformateur au cours de sa vie utile. Le transformateur a des pertes d'énergie sous forme de chaleur. Cette dernière produit une augmentation de la température interne du transformateur. Les hautes températures endommagent les constituants les plus importants de l'équipement électrique tel que le papier Kraft d'où la durée de vie du transformateur s'en trouve diminuée. Pour cette raison, le fluide isolant joue une fonction importante de caloporteur, afin d'éliminer l'excès de chaleur produite à l'intérieur du noyau et des enroulements en l'évacuant en dehors du transformateur [8]. Le liquide isolant pénètre dans les pores du papier et les remplit ; ainsi l'efficacité d'isolement du papier cellulosique est augmentée ; c'est la deuxième fonction principale afin d'assurer l'isolement des enroulements. Ainsi le papier et le fluide isolant forment le complexe isolant

pour les enroulements. Les différents types de fluides isolants utilisés dans les huiles minérales transformateurs sont : les huiles minérales, les huiles de silicone, les huiles à base d'esters synthétiques et d'esters naturels.

1.3.1.2 Huiles Minérales

L'huile minérale est le principal fluide diélectrique pour les transformateurs de puissance et la plus utilisée, à cause de son faible coût, et de ses bonnes propriétés diélectriques[9],une faible tolérance à l'humidité. Elle provient de sources non renouvelables et moins inflammable que certains autres fluides. Obtenue à partir du raffinage du pétrole brut de diverses origines. Les processus de raffinage incluent le traitement par l'acide, l'extraction par solvants, l'hydrotraitement, ou la combinaison de ces méthodes (Figure 1.3).

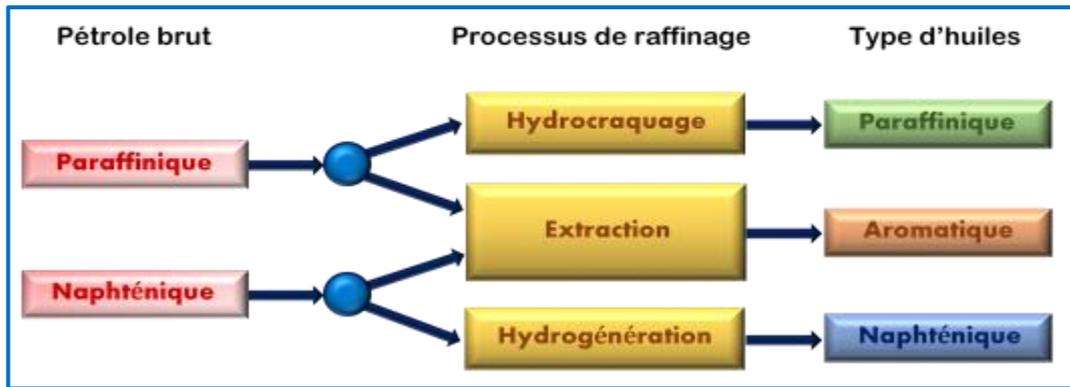


Figure 1. 3 : Processus de raffinage des huiles brutes.

Les huiles minérales sont des mélanges très complexes, elles peuvent comporter plus de 3000 hydrocarbures différents [10]. Ces molécules comportent essentiellement du carbone et de l'hydrogène. Elles sont divisées en trois groupes comme le montre la Figure1.4 : des composés naphtéiniques, paraffiniques et aromatiques. La proportion de ces composés dans l'huile varie suivant le type d'huile. D'autres constituants peuvent être présents dans l'huile, à savoir des petites quantités de sulfures (0.1 à 7 % en masse), d'azote (0.001 à 2 %) et des traces d'oxygène (400 à 600 ppm en masse). Avec une masse moléculaire moyenne située entre 250 et 300 [11].

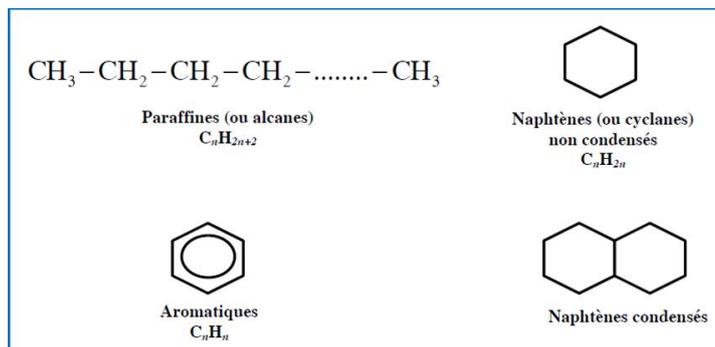


Figure 1. 4 : Principaux constituants de l'huile minérale issue du pétrole brut.

Les huiles commerciales sont nommées en fonction du contenu de leurs composants. La présence d'alcènes dans les huiles est nuisible, car ces derniers accélèrent la dégradation des huiles. Pour cette raison, l'extraction des alcènes est assurée au même titre que le soufre en raison de son effet corrosif. Des additifs antioxydants ou des inhibiteurs peuvent être rajoutés dans l'huile minérale pour ralentir le processus d'oxydation. Les huiles contenant au moins 800 ppm de DBPC « Di-tertiary-butyl-para-cresol » sont appelées huiles inhibées, et si l'huile n'en contient pas, elle est appelée huile non inhibée. Le DBPC capture les radicaux libres présents dans l'huile.

- ✓ **structure paraffinique (CP)**: la formule générale de ce groupe est C_NH_{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). les n-alcanes sont connus sous le nom de paraffines ou cires, et ont de mauvaises propriétés d'écoulement aux basses températures.
- ✓ **Structure naphénique (CN)**: la formule de ce groupe est C_nH_{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.
- ✓ **Structure aromatique (CA)**: la formule générale de ce groupe qui est totalement différent des deux précédents est C_nH_{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 comme 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).
- ✓ **Les hétéroatomes** : toutes les huiles contiennent un faible nombre de molécules d'hydrocarbures qui, dans leurs structures, présentent un autre élément comme le soufre, l'azote et l'oxygène. ces atomes sont fixés sur les structures aromatiques.

✚ **L'azote** : la teneur en composés azotés dans les pétroles est en général faible, elle varie de 0,01% à 0,9% en masse (berger). les molécules contenant de l'azote peuvent présenter des propriétés basiques. c'est le cas des quinoléines ou pyridines. d'autres molécules sont plutôt acides (carbazoles ou pyrroles). la teneur en azote des huiles isolantes est relativement faible mais elle a une forte influence sur leurs caractéristiques :

- Certaines des molécules contenant de l'azote sont porteuses de charges dans un champ électrique.
- Certaines agissent comme agents initiateurs ou catalyseurs du processus d'oxydation.
- Elles peuvent également agir comme agent passivant du cuivre ou d'autres métaux.

✚ **Le soufre** : les composés soufrés sont présents dans tous les bruts, leur pourcentage varie de moins de 0,1% à 7 % en masse. ils ont une importance considérable dans les propriétés du pétrole et déterminent la qualité du traitement du brut lors du raffinage. les molécules contenant du soufre dans les huiles minérales ont en général une structure aromatique. certains types de molécules contenant du soufre peuvent agir comme inhibiteurs destructeurs de peroxydes au cours du processus d'oxydation, mais elles peuvent aussi provoquer la corrosion du cuivre. plus elles sont efficaces en tant qu'inhibiteurs, plus elles sont réactives en terme de corrosion du cuivre. de récentes pannes de transformateurs se sont produites à cause de la corrosion de l'huile et du cuivre accompagnées de dépôts de sulfure de cuivre (Cu_2S) sur les bobinages. ces dépôts ont été observés à l'extérieur de l'isolant des enroulements, mais aussi à l'intérieur de la première feuille de papier de guipage, en contact avec le conducteur. les dépôts semblent avoir une forte adhérence avec le matériau cellulosique car il n'est pas facile de les enlever du papier. le Cu_2S étant un bon conducteur, les couches de dépôts peuvent créer des lignes de connexion pour le courant dans le matériau isolant ou le long de sa surface.

✚ **L'oxygène** : lorsque les huiles isolantes sont neuves, la teneur en oxygène liée à des hydrocarbures sous la forme d'hétéro molécule est faible. la teneur n'excède pas 0,02% en masse. lors du vieillissement des huiles, le phénomène d'oxydation produit des molécules contenant de l'oxygène (acides, cétones, phénols...). l'eau, qui est

aussi produite pendant l'oxydation, joue un rôle destructeur dans les huiles et peut également détériorer le papier isolant avec une extrême rapidité.

1.3.1.3 Mécanisme de l'oxydation

L'oxydation des hydrocarbures en phase liquide est un mécanisme radicalaire en chaîne conduisant à des radicaux libres [12]. Ceux-ci sont des espèces extrêmement réactives, à durée de vie très courte, qui proviennent initialement de la coupure homolytique d'une liaison carbone-hydrogène covalente et sont désignés par R^\bullet . Ils propagent l'oxydation par un processus de réaction en chaîne. Durant sa courte vie, un radical libre provoque l'oxydation d'autant de molécules d'huile qu'il effectue de cycles avant de se désactiver. Les produits primaires de la réaction en chaîne sont les hydro-peroxydes (ROOH) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La décomposition spontanée de ces produits, éminemment instables et réactifs, induit à la formation de nouvelles chaînes d'oxydation. Cette dernière peut être interrompue par la recombinaison de deux radicaux libres donnant naissance à une molécule neutre. D'une manière très simplifiée, on peut schématiser les différentes phases de l'oxydation non catalysée d'un hydrocarbure à des températures n'excédant pas $120^\circ C$ en continu comme présenté ci-dessous (mais, il faut savoir que les mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation sont très complexes) [13].

➤ Amorçage

Ou période d'induction durant laquelle se forment les premiers radicaux libres, selon un processus très lent, nécessitant une énergie d'activation importante d'origine de la chaleur, de la lumière UV ou d'effort de cisaillement mécanique des molécules d'hydrocarbures [14].



➤ Propagation de la réaction en chaîne

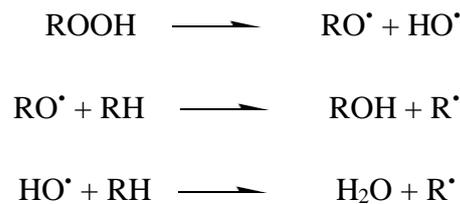
La première étape de l'énergie de propagation : très rapide et irréversible ayant besoin d'une très faible énergie d'activation conduit à la formation d'un radical peroxyde ROO^\bullet [15].



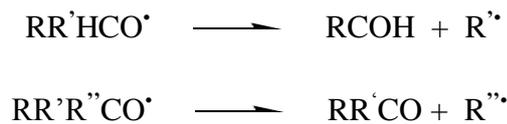
La deuxième étape de propagation est la combinaison du radical peroxyde avec une molécule d'hydrocarbures pour donner un hydro peroxyde ROOH et un autre radical alkyle R' avec une vitesse plus ou moins rapide selon la nature de l'hydrocarbure.

❖ Branchement des chaînes

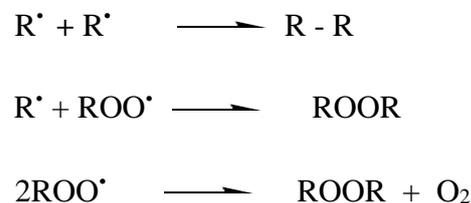
- Formation des radicaux : au cours de cette étape l'hydroperoxyde ROOH, élément initiateur, subit une scission de la liaison O-O avec formation de deux radicaux libres, un radical alcoxyde primaire RO' et un radical hydroxyle HO', qui réagissent à leur tour avec des hydrocarbures pour former en premier un alcool ROH et en second de l'eau, avec formation de deux radicaux R'[16].



- Formation d'un aldéhyde ou d'une cétone : ces radicaux R' induisent de nouvelles réactions en chaîne qui ont pour effet d'accélérer encore l'oxydation, d'où le caractère auto-catalytique de l'oxydation [17].



❖ Terminaison de la réaction radicalaire en chaîne



1.3.1.4 D'autres familles d'huile isolante

❖ **Huiles de silicone**

Les huiles silicones ont été utilisées pour la première fois dans les transformateurs durant les années 1970. L'huile silicone est composée de monomères de siloxane qui forment des chaînes de polymères. La principale caractéristique des huiles silicone est sa bonne stabilité chimique et surtout thermique. L'huile silicone a un point d'éclair très élevé, soit d'environ 300 °C, en comparaison aux huiles

minérales qui est d'environ 150 °C. Pour cette raison, les risques d'incendie et d'explosion sont diminués par rapport à l'huile minérale. Elle peut alors être utilisée de façon plus sécuritaire à proximité des zones habitées et à l'intérieur de bâtiments. La viscosité de cette huile est faible à basse température et elle peut donc être utilisée dans les régions où les climats sont plus froids. Toutefois, les inconvénients de l'huile silicone sont : des propriétés diélectriques inférieures à celles des huiles minérales, leur coût très élevé, la non-biodégradabilité et leur taux d'expansion supérieur à celui des huiles minérales.

❖ Fluides à base d'esters

Les esters sont utilisés comme fluides isolants depuis au moins 25 ans. que ce soit dans les transformateurs de distribution [18] et les transformateurs de moyenne puissance, 420 KV et 450 KV [19], et pour des applications spéciales comme les transformateurs de traction. Les transformateurs de puissance de tailles moyennes remplis d'esters naturels ont montré une meilleure performance que ceux opérés avec de l'huile minérale [19]. La haute concentration d'eau dans les fluides d'isolation est nocive pour le fonctionnement du transformateur. De grandes quantités d'humidité augmentent la conductivité du fluide ainsi que la probabilité de formation de bulles qui détériorent la performance diélectrique. De plus, en doublant la quantité d'eau dans la cellulose, cela accélère le vieillissement d'un facteur de dix [20]. Cependant, la limite de saturation en humidité élevée des esters permet de dissoudre une quantité plus élevée d'eau par rapport aux huiles minérales. Ceci réduit le risque de présence dangereuse d'émulsions, d'eau libre dans le fluide et de formation de bulles [21].

❖ Les hydrocarbures halogénés ou PCB

À partir de 1930, des produits chlorés (halogénés) ont remplacé les huiles minérales pour le remplissage des transformateurs. Ces produits présentent l'avantage de ne pas donner de gaz inflammables ou explosifs sous l'effet de la température, des décharges partielles ou lors d'un claquage électrique. Le principe revient alors à remplacer une partie des atomes d'hydrogène de la molécule par des atomes de chlore, qui sous ionisation ou arc électrique ; forment des molécules HCl au lieu de l'hydrogène gazeux. Les polychlorobiphényles (PCB), encore connus sous le nom d'ASKARELS (en grec : résistant au feu), ont été les plus largement utilisés jusqu'à ce que leur usage soit limité puis interdit en 1985 à cause de leur persistance dans l'environnement et de leur toxicité (notamment dégagement de dioxines quand ils

brûlent). Dans l'union européenne, les derniers appareils contenant des traces de PCB ont été détruits avant 2010. En Algérie, leur utilisation a été interdite par circulaire interministérielle du 04/12/1985 suivie du décret n° 87-182 du 18/08/1987 relatif aux PCB[22].

1.3.2 Isolants solides

1.3.2.1 Papier et carton

Sont deux matériaux isolants possédant des caractéristiques diélectriques excellentes. L'imprégnation par un isolant liquide, essentiellement l'huile minérale leur confère une rigidité diélectrique remarquable. Le papier Kraft est l'un des papiers les plus utilisés dans l'industrie électrique. Ces isolants solides sont constitués de fibres de celluloses (chaînes de glucose extraites de la pulpe de bois ou de fibres de coton). Les celluloses sont formées de longues chaînes comprenant environ 1200 anneaux de glucose reliés par des ponts d'oxygène (figure 1.5).

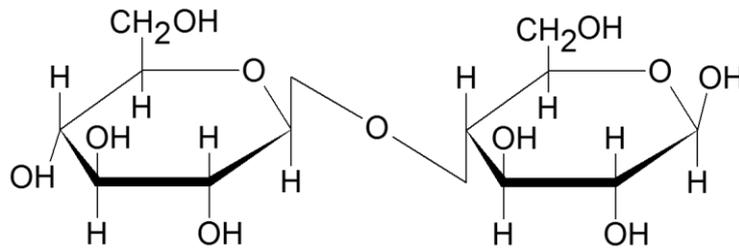


Figure 1. 5 : Motif élémentaire d'une cellulose.

De par leur densité, la longueur et la diversité des fibres de cellulose qui les constituent, ces matériaux possèdent des caractéristiques mécaniques et électriques particulières. À part la cellulose qui constitue 90 % du papier, d'autres es constituants peuvent exister. On note 6 à 7 % de lignine, 3 à 4 % d'hémicellulose (typiquement du pentasone) et des traces de cations métalliques [23].

La cellulose est un polysaccharide linéaire de la série des – D-glucanes. Elle se présente sous forme de longues chaînes (100 nm environ) obtenues par enchaînement linéaire de motifs anhydroglucose unis par des liaisons glycosidiques β -1-4. La cellulose peut être caractérisée par son degré de polymérisation moyen qui est le nombre moyen de motifs glucose par chaîne de cellulose.

Les hémicelluloses sont des hétéro poly saccharides contenant des monosaccharides de types variés (avec 6 ou 5 atomes de carbone). Ils sont partiellement liés aux molécules de cellulose et de lignine par liaison hydrogène.

Les lignines sont des polymères tridimensionnels irréguliers constitués de motifs phenyl propane. Ils jouent un rôle de ciment. La lignine résiduelle dans la pâte après traitement est difficile à éliminer (inaccessibilité physique, liaisons lignines-hydrate de carbonés) sans provoquer des coupures dans les chaînes de cellulose et par conséquent une dépolymérisation importante de la cellulose. Le constant diélectrique du papier est deux fois plus élevé que celle de l'huile. Le papier et le carton seront donc utilisés dans les zones où règne un fort champ électrique pour renforcer l'isolation dans l'huile.

1.3.2.2 Dégradation de l'isolation solide

Les propriétés diélectriques et mécaniques sont les principales propriétés que le papier doit préserver pendant la durée de vie des transformateurs de puissance. Cependant, le papier imprégné d'un fluide isolant vieillit et perd graduellement certaines de ses propriétés. Les trois mécanismes (Figure 1.6) principaux du vieillissement de la cellulose sont l'hydrolyse acide, l'oxydation et la pyrolyse ou dégradation thermique [24-26].

Parmi ces mécanismes, l'hydrolyse acide a été identifiée comme le mécanisme principal de la dépolymérisation des échantillons de papier à base de coton (100 % de cellulose) sous une atmosphère d'air ou d'azote, et ce, même quand il y a des réactions d'oxydation en même temps [27].

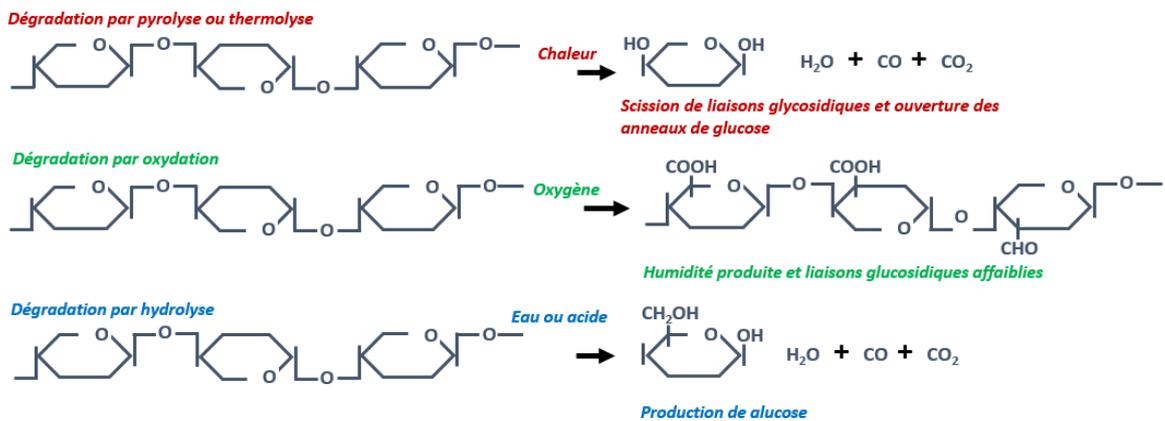


Figure 1. 6: Mécanismes de vieillissement de la cellulose.

Les mécanismes d'oxydation n'ont pas d'énergie nécessaire pour briser le lien, mais peut affaiblir les liaisons. Tandis que les mécanismes thermiques et hydrolytiques sont aptes

à briser les liens des chaînes de cellulose en ouvrant des anneaux de glucose et par la formation subséquente de composés dérivés du glucose dégradé [28](composés furaniques, acides organiques, oxydes de carbone, eau et d'autres gaz) qui s'équilibrent en migrant vers l'huile .

1.3.3 Complexe huile/Papier

L'huile assure avec le papier un complexe isolant très efficace. Ce complexe constitue une clé maîtresse dans l'isolation électrique dans un transformateur de puissance. C'est également sa composante la plus fragile. Les caractéristiques électriques des complexes sont obtenues grâce à l'huile, le papier diminuant sensiblement les caractéristiques de celle-ci. La tenue mécanique du complexe est assurée par le papier. Les phénomènes vibratoires dus aux parties actives du transformateur sont en partie atténués par la présence des cales. On limite ainsi les contraintes subies par le complexe. Dans le but de renforcer la tenue mécanique du papier, celui-ci est disposé en bandes alternées de 75 µm d'épaisseur autour de la barre de cuivre. Le nombre de bandes de papier est généralement compris entre 3 et 12 [29].

Différentes caractéristiques peuvent être mesurées pour tester le papier [29]:

- Longueur à la rupture ou résistance à la traction ;
- Allongement à la rupture ;
- Indice de déchirement ;
- Résistance au pliage ;
- Limite élastique à la traction ;
- Indice d'éclatement ;
- Mesure du degré de polymérisation viscosimétrique.

Cette dernière caractéristique est de nos jours la plus utilisée pour évaluer l'état du papier. Sur le plan chimique, le complexe papier/huile subit l'action de l'eau et de l'oxygène, l'action de ces réactifs étant exaltée par la température. Les effets les plus importants sont observés sur le papier [30].

1.4 Vieillissement du complexe huile/papier

Pour chaque composante du complexe, les phénomènes de vieillissement thermique restent essentiellement les mêmes. Cependant, il a été constaté que les produits d'oxydation de l'huile contribuent au vieillissement du papier soit par leur action propre, soit par augmentation de l'hygroscopicité de l'huile[31].L'eau accélère fortement le vieillissement,

car elle se fixe principalement dans le papier. L'effet de l'air n'est pas toujours mis en évidence, car l'oxygène réagit surtout avec l'huile. Les contraintes susceptibles d'affecter le bon fonctionnement des équipements électriques sont au nombre de quatre :

- ❖ **Contraintes électriques** (décharges partielles, courts circuits, surtensions de manœuvres ou atmosphériques, etc.) ;
- ❖ **Contraintes mécaniques** (courts circuits, régimes transitoires, surcharges, vibrations, etc.) ;
- ❖ **contraintes thermiques** (effet Joules, courant de Foucault, pertes magnétiques et diélectriques, etc.) ;
- ❖ **Contraintes chimiques** (humidité relative, eau, oxygène, etc.).

La figure 1.7 illustre simplement l'interaction entre ces contraintes et le système d'isolation du transformateur de puissance conduisant ainsi à son vieillissement.

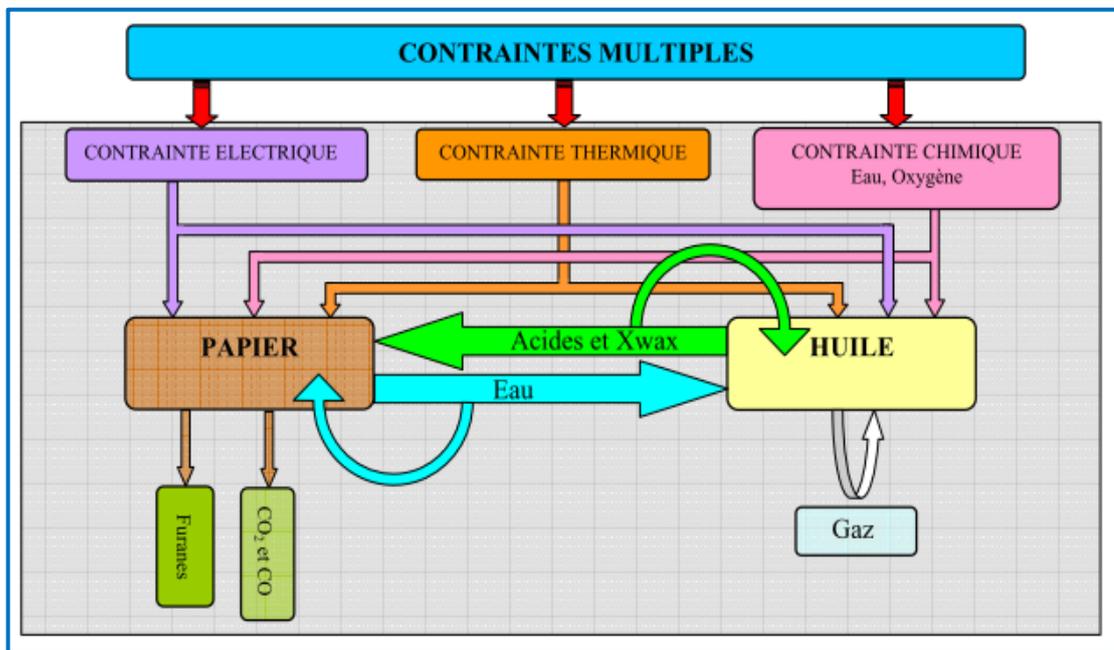


Figure 1. 7 : Interaction entre les différentes contraintes et le système d'isolation du Transformateur.

1.5 Les propriétés des huiles isolantes

Plusieurs critères électriques, physiques et chimiques sont exigés pour les huiles isolantes afin d'assurer leur fonction (isolation électrique et le transfert de chaleur).

1.5.1 Propriétés électriques

Ces propriétés dépendent de leur formulation et de leurs conditions d'utilisation ou conditionnement. L'élimination de toute impureté qui ne constitue pas le liquide lui-même tel que les résidus de synthèse, particules, gaz et molécules d'eau est l'une des conditions à respecter. Cette élimination est assurée par des opérations de traitement qui comprennent des phases de déshydratation et de dégazage sous vide et en température, ainsi que des filtrations de l'ordre du μm . La permittivité ϵ , la résistivité ρ , le facteur de pertes diélectriques $\tan \delta$ et la rigidité diélectrique EC sont les caractéristiques électriques principales. Ces mesures sont souvent rapportées à la température moyenne de fonctionnement d'un transformateur, soit 90°C . D'autres caractéristiques, directement liées aux propriétés électriques, telles que le gassing et la tendance à l'électrisation statique, viennent s'y ajouter.

1.5.1.1 Le traitement

Avant chaque utilisation et afin d'améliorer les propriétés diélectriques, un traitement du liquide isolant est obligatoire pour diminuer la présence d'impuretés (humidité, particules, gaz). Elle consiste à mettre le liquide sous vide poussé tout en le faisant passer à travers un filtre de faible porosité ($\leq 5\mu\text{m}$). Le procédé de traitement est effectué à des températures entre 50 et 80°C de manière à extraire le maximum d'humidité sous effet d'un vide poussé. Le chauffage permet à la propriété viscosité d'huile de diminuer avec l'augmentation de la température en laissant l'huile passer plus aisément à travers plusieurs étages de filtration.

1.5.1.2 Permittivité, résistivité et facteur de dissipation ($\tan \delta$)

✚ Permittivité : est la constante macroscopique fondamentale qui caractérise un diélectrique. elle est définie par la relation suivante :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{E}_R \quad \text{Équation 1.1}$$

Où

\mathbf{E} : la permittivité absolue de l'huile (F/M),

\mathbf{E}_0 : la permittivité du vide ($E_0 = 1/36 \cdot \Pi \cdot 10^9 = 8,85 \text{PF/M}$),

\mathbf{E}_R : la permittivité relative de l'huile (sans unité).

La permittivité relative ϵ_r est aussi appelée constante diélectrique, et est définie par le rapport entre la capacité d'un condensateur rempli d'huile (C_p) et la capacité du même condensateur sous vide (C_0). Dans la pratique, la valeur de référence de ϵ_r est obtenue en comparant le condensateur plein au condensateur dans l'air :

$$E_R = C_P / C_0 \quad \text{Équation 1.2}$$

La permittivité est une caractéristique intrinsèque car elle dépend essentiellement de la structure chimique du produit. Elle caractérise la polarité de la molécule. C'est ainsi qu'on peut distinguer les liquides polaires ($\epsilon_r > 2,5$) des liquides peu polaires ou non polaires ($1,5 \leq \epsilon_r \leq 2,5$) comme les huiles minérales. La permittivité décroît avec l'augmentation de la température et de la fréquence. Le milieu dont la permittivité est la plus faible peut supporter une contrainte électrique assez élevée[31].

✚ Résistivité / Conductivité :

Un isolant électrique doit conduire le moins possible le courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée. Sa résistivité ρ doit être la plus forte possible et inversement sa conductivité σ qui doit être la plus faible possible ($\rho = 1/\sigma$). 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). La conductivité d'un liquide isolant est due à la présence de charges libres qui se déplacent sous l'effet d'un champ électrique provoquant ainsi un courant de conduction[32]. 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[33], et par conséquent plus la conductivité est élevée. La résistivité d'un liquide diminue donc lorsque la température augmente[31]. 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).

✚ Facteur de dissipation :

Le facteur de dissipation ou facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$), qui est une valeur adimensionnelle, est directement lié à la résistivité et à la permittivité. La représentation de ces pertes par un schéma équivalent (condensateur C et résistance en parallèle R) permet d'écrire[35].

$$\tan \delta = 1/R.C \quad \text{Équation 1.3}$$

Pour un isolant parfait ($\sigma = 0$), la différence de phase ϕ entre la tension appliquée et le courant qui en résulte est : $\phi = \pi/2$. Le facteur de dissipation se définit comme 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 du condensateur se compose exclusivement du liquide isolant, considéré comme parfait. Dans le cas réel, $\phi + \delta = \pi/2$, où δ est appelée angle de pertes. Plus δ est grande, plus les pertes diélectriques seront élevées (Figure 1.8).

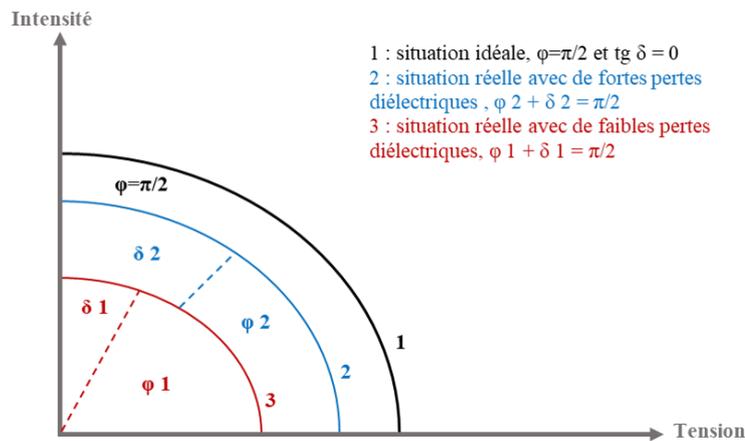


Figure 1. 8: Représentation schématique de l'angle de pertes.

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 [33]. Les mesures sont souvent réalisées à 90°C. Le facteur de dissipation est très sensible aux impuretés comme la résistivité ; il signale la qualité électrique de l'isolant. Une bonne corrélation est remarquée entre l'évolution de $\tan \delta$ et certains paramètres, tels que l'acidité et les dépôts, ainsi qu'avec l'oxydation de l'huile[2]. C'est pourquoi, dans l'industrie la $\tan \delta$ est prise comme critère de vieillissement. En effet, une valeur élevée de la $\tan \delta$ 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.

1.5.1.3 Rigidité diélectrique et tension de claquage

La propriété rigidité diélectrique d'un liquide isolant représente la valeur maximale du champ électrique moyen qu'on peut lui appliquer sans décharge, entre deux électrodes. Elle est donnée par la relation suivante :

$$E_C = U_C/e \quad \text{Équation 1.4}$$

Où

E_C : est la rigidité diélectrique kV/cm.

U_C : est la tension de claquage en kV.

e : est la distance entre les deux électrodes en mm.

Le déclenchement de ce phénomène, outre les propriétés intrinsèques du liquide, dépend des conditions de mesure [34] 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)[22]. Quand on mesure un grand nombre de fois la tension de claquage d'une huile, la valeur varie d'un essai à l'autre. Cette dispersion due principalement aux impuretés amène à utiliser les transformateurs à des contraintes électriques toujours très inférieures à la rigidité de l'isolant, et pour avoir un coefficient de sécurité élevé.

1.5.2 Propriétés liées au transfert de chaleur

Les propriétés liées au transfert de chaleur de l'huile sont d'autant importantes que celle de sa fonction principale qui est l'isolation. Ces propriétés permettent d'évacuer la chaleur engendrée par les bobines et le circuit magnétique.

1.5.2.1 Viscosité et point d'écoulement

- Viscosité dynamique : la viscosité d'un fluide se définit comme la propriété qui caractérise sa résistance à l'écoulement. Elle résulte de la résistance qu'opposent les molécules du fluide à des efforts qui tendent à les déplacer par glissement relatifs en son sein. Un liquide homogène, de masse volumique supposée constante, subit des déformations relatives (glissements ou cisaillements) auxquelles il oppose une résistance mesurable. Selon leur comportement rhéologique, les fluides peuvent être classés en deux catégories : les fluides **newtoniens** et les fluides **non newtoniens**. C'est la viscosité dynamique qui permet de différencier ces deux types de liquide. si un fluide, à température constante a une viscosité qui reste constante quel que soit la valeur de la contrainte appliquée, on dit qu'il est newtonien, et inversement, lorsque la contrainte appliquée fait varier la viscosité, il est dit non newtonien. Les huiles de

transformateur sont de type newtonien. La viscosité diminue avec la température et de nombreuses lois empiriques ont été proposées. on utilise généralement la relation de Vogel, Fulcher, Tamman et Hesse (VFTH) [33].

$$\text{LOG H} = \text{A} + [\text{B}/(\text{T} - \text{T}_0)] \quad \text{Équation 1.5}$$

Où

η : est la viscosité dynamique,

A et **B** : sont deux constantes positives caractéristiques du liquide,

T : est la température (K),

T₀ = 273,15 K.

- Viscosité cinématique : la viscosité cinématique ν qui est plus facile à déterminer que la viscosité dynamique η , est la plus utilisée pour la mesure des huiles de transformateurs. son principe de caractérisation est basé sur l'application de la loi de poiseuille donnant la relation entre le débit volumique d'un liquide newtonien qui s'écoule en régime laminaire (vitesse uniforme en tout point) dans un tube capillaire calibré, et sa perte de charge linéaire (perte d'énergie au cours du mouvement). on peut l'écrire à température donnée [35] :

$$\nu = \eta / m_v \quad \text{Équation 1.6}$$

Où

ν : est la viscosité cinématique (mm²/s).

η : est la viscosité dynamique (Pa.s).

m_v : est la masse volumique (kg/m³).

La viscosité cinématique des huiles, qui s'exprime généralement en mm²/s, est une caractéristique essentielle pour le transfert de chaleur dans les transformateurs. Une légère variation de cette dernière, peut amener une grosse perte de dissipation de chaleur [38]. La viscosité cinématique est très sensible aux variations de température. Aux basses températures, les huiles deviennent de plus en plus visqueuses, jusqu'au moment où elles se figent (point d'écoulement). Par contre, aux hautes températures, la viscosité décroît rapidement. Suivant le type de l'huile, la variation de la viscosité avec la température est différente. L'indice de viscosité est un nombre empirique qui indique l'effet de la variation de température sur la

viscosité d'une huile. Plus l'indice de viscosité (IV) est bas, plus la température a une influence marquée sur la viscosité[35]. La viscosité des hydrocarbures est corrélée à leur masse moléculaire et leur point éclair. Plus un produit est léger, plus sa viscosité est faible. Cependant, plus un produit a une faible masse moléculaire, plus il est volatil et plus il est inflammable [36].

- Point d'écoulement : Le point d'écoulement est une propriété importante d'évacuation de la chaleur. C'est la température la plus basse à laquelle le fluide coule lorsqu'il est refroidi sans agitation dans des conditions normalisées. ceci est lié à la masse moléculaire, la composition du liquide et au mélange de différentes molécules[39].

Les liquides isolants utilisés dans l'électrotechnique se figent généralement à des températures allant de -60°C à -30°C . C'est pour cela, la connaissance de cette caractéristique est primordiale pour l'utilisation de transformateurs dans les pays froids.

1.5.2.2 Masse volumique et coefficient de dilatation

La masse volumique ρ_{θ} est une caractéristique intrinsèque d'un produit qui dépend de sa composition chimique. Elle est définie comme le rapport d'une masse m de liquide sur son volume V , mesurée à la température θ , et s'exprime en kilogramme par mètre cube

$$\rho_{\theta} = m/V \quad \text{Équation 1.7}$$

Où

m : est la masse du liquide (kg)

V : est le volume du liquide (m^3)

La masse volumique d'une huile est déterminée à 20°C , et s'étend de 800 à 2000 kg/m^3 . En effet, il est préférable de prendre des huiles ayant une masse volumique inférieure à celle de l'eau (1000 kg/m^3), pour que cette dernière ne vienne pas à la surface de l'huile en cas d'émulsion et conduise à l'apparition d'arcs électriques.

La masse volumique diminue quand la température augmente. Le coefficient de dilatation volumique α_v (K^{-1}) caractérise cette variation. Il varie de $5 \cdot 10^{-4}$ à $10 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et peut être écrit sous la forme suivante [22]:

$$\rho_{\theta} = \rho_{20} \cdot (1 - \alpha_v \cdot [\theta - 20]) \quad \text{Équation 1.8}$$

Où

ρ_{θ} : est la masse volumique de l'huile à la température θ (kg/m^3),

ρ_{20} : est la masse volumique de l'huile à 20°C (kg/m^3),

θ : est la température de l'huile ($^{\circ}\text{C}$),

α_v : est le coefficient de dilatation volumique (K^{-1}).

1.5.3 Sécurité d'emploi:

Concerne les risques d'incendies et d'explosions qui pourraient avoir un impact sur la santé des individus ou sur l'environnement. Le risque d'incendie repose sur des caractéristiques d'inflammabilité (point d'éclair, point de feu), et certaines caractéristiques de combustion (indice d'oxygène, quantité de chaleur dégagée)[20, 37]. Le danger d'explosion est lié à la nature des gaz produits par décomposition des liquides sous décharges électriques et points chauds. Les principaux gaz concernés sont l'hydrogène, le méthane et l'acétylène. Par ailleurs les dangers concernant la santé et l'environnement, respectivement reliés aux caractéristiques toxicologiques et éco-toxicologiques sont l'objet de différents travaux[38]. Le danger d'incendie est évalué à partir des caractéristiques d'inflammabilité telles que : le point d'éclair, le point de feu du liquide isolant.

1.5.3.1 Point éclair, point de feu et température d'auto-inflammation

Le chauffage progressif d'un liquide provoque le dégagement de vapeurs, dès que la concentration de ces vapeurs dans l'atmosphère surmontant le liquide devient suffisante pour former un mélange inflammable, elles brûlent à l'approche d'une flamme. La température correspondante est appelée point éclair du liquide. Si on poursuit le chauffage, l'expérience montre qu'une combustion permanente s'établit en présence d'une flamme. La température correspondante est appelée point de feu du liquide. La température d'auto-inflammation d'un liquide est la température minimale à laquelle se produit une combustion instantanée. Cette température est très supérieure à celle du point éclair, et présente donc un moindre intérêt.

1.5.3.2 Caractéristiques de combustion

Les huiles minérales utilisées comme liquides isolants, et dont leur point de feu supérieur à 300°C , n'en brûlent pas moins et leurs comportements dans un incendie posent problème. Par ce fait, les caractéristiques de combustion telles que l'indice d'oxygène et le pouvoir calorifique inférieur (PCI) doivent être contrôlées. L'indice d'oxygène correspond

à la teneur minimale en oxygène dans un mélange air/azote, qui permet d'entretenir la combustion dans des conditions définies (ASTM D2863[39]). Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est la quantité de chaleur libérée par la combustion totale du liquide ; elle est déterminée par la méthode ASTM D 240 [40].

1.5.4 Surveillance des transformateurs en service

Les transformateurs de puissance sont des appareils très importants et extrêmement coûteux dans le réseau électrique. Et pour évaluer et connaître l'état de santé de l'appareil, la surveillance en service des gros transformateurs est donc systématique. Cette surveillance existe aussi sur les petits transformateurs (distribution et traction) par une simple analyse d'huile isolante, mais de façon plus ponctuelle, notamment pour expliquer certains dysfonctionnements. Les principales caractéristiques que l'on retrouve pour juger de la qualité ou de la dégradation d'une huile en service sont :

- La mesure des paramètres électriques.
- La mesure des paramètres physico-chimiques.
- L'analyse des gaz dissous.
- L'analyse des dérivés furaniques.

1.5.4.1 Mesures des paramètres électriques

Les deux propriétés électriques qui permettent d'évaluer la dégradation d'une huile du point de vue de son rôle isolant, sont la tension de claquage et le facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$). Ces deux propriétés indiquent une contamination éventuelle de l'huile par des impuretés telles que les particules métalliques, de l'humidité ou des gaz. En effet, ces propriétés sont très sensibles aux impuretés et des tests de vieillissement accélérés ; elles peuvent mettre en évidence un lien entre les évolutions du paramètre $\tan \delta$ et l'acidité [2], corrélant ainsi une augmentation de $\tan \delta$ à une dégradation de l'huile due à l'augmentation de l'acidité. La résistivité et la permittivité relative présentent des paramètres moins importants pour la surveillance de l'état de l'huile en service comparativement avec la tension de claquage et le facteur de pertes diélectriques.

1.5.4.2 Mesure des paramètres physico-chimiques

Ces paramètres de contrôle sont principalement la teneur en eau et l'acidité. La viscosité peut aussi être vérifiée, mais de façon plus ponctuelle car cette dernière n'est pas affectée de manière significative en cas de vieillissement normal. Il existe également d'autres paramètres tels que la tension interfaciale et la couleur de l'huile.

Teneur en eau

La teneur en eau est faible au départ, lorsque l'huile est neuve et traitée et remplie dans l'équipement transformateur (< 10ppm pour l'huile minérale), qui va augmenter au cours de la vie et le fonctionnement du transformateur suite à plusieurs défaut, par exemple la pénétration de l'humidité provenant de l'atmosphère, et sans oublier le cas aussi avec la dégradation du papier. Cette mesure est un outil indispensable pour juger l'état de vieillissement d'une huile et d'un transformateur, d'autant plus que l'humidité est un facteur qui dégrade et diminue les propriétés diélectriques d'un fluide isolant.

Acidité

L'acidité d'une huile en service résulte des produits d'oxydation acides (carboxyliques ou combinés sous forme d'esters, etc.). Cette mesure, qui est la plus représentative du vieillissement d'une huile [36], constitue l'outil majeur pour connaître l'état de vieillissement et qui peut être la cause des dommages au niveau de divers constituants du transformateur (papier et parties métalliques du transformateur). D'autre part, la valeur importante d'acidité indique la formation éventuelle de boues qui peuvent obstruer les canaux de refroidissement à l'intérieur du bobinage.

Viscosité, tension interfaciale et couleur

Ces trois paramètres permettent de vérifier l'évolution des propriétés physiques de l'huile, La viscosité est un facteur important contrôlant l'évacuation de la chaleur. Cependant, cette mesure est moins utilisée pour apprécier la détérioration d'une huile car la viscosité augmente de façon significative dans des conditions extrêmes et non des conditions normales de vieillissement[22].

L'essai de la tension interfaciale permet de mesurer la force exercée à l'interface huile/eau. Cette force est sensible à la présence de composés polaires, provenant de l'oxydation de l'huile ou de la contamination. Pour une huile neuve, cette force varie de 40.10^{-3} à 50.10^{-3} N/m. Cette caractéristique se mesure suivant la norme ISO 6295 [41]. La couleur est un paramètre souvent affecté par Le vieillissement et l'oxydation de l'huile qui ont tendance à accroître cette caractéristique, car un changement de coloration d'un liquide en service peut provenir de l'oxydation ou aussi de la mise en solution de pigments de matériaux incompatibles (peintures, vernis...). Elle est mesurée suivant la norme ASTM D 1500 [42].

1.5.5 Analyse des gaz dissous

La décomposition de l'huile des transformateurs entraîne en plus de la formation des composés solides, la formation des gaz tels que de l'hydrogène (H₂), du méthane(CH₄), de

l'éthane (C_2H_6), de l'éthylène (C_2H_4) et de l'acétylène (C_2H_2) [5]. Celle du papier (cellulose) produit du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone. Ces gaz sont habituellement générés par des défauts de vieillissement de l'isolation, la formation d'arcs électriques, de décharges partielles, de températures localement élevées ou, plus généralement, d'un refroidissement imparfait (Tableau 1.1)[43].

Tableau 1. 1 : Gaz générés suivant la nature de défaut.

Type de défaut	Nature de gaz
Décharges partielles	
Huile	H ₂
Cellulose	H ₂ , CO, CO ₂
Pyrolyse d'huile	
Basse température	CH ₄ , C ₂ H ₄
Haute température	C ₂ H ₄ , H ₂ (CH ₄ , C ₂ H ₄)
Cellulose	
Basse température	CO ₂ (CO)
Haute température	CO (CO ₂)
Arcs électriques	H ₂ , C ₂ H ₂ (CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄)

Ces gaz, solubles dans l'huile comme l'indique le tableau 1.2, sont un indicateur important de défauts naissant dans un transformateur. Le contrôle périodique, suivi d'une évaluation constante de la formation des gaz permettent de réagir rapidement, et d'éviter des dégâts plus importants et d'augmenter de manière significative la durée de vie des transformateurs en exploitation.

Tableau 1. 2 : Solubilité des gaz dans l'huile de transformateur.

Type de gaz	Taux %
Hydrogène (H ₂)	7 % par volume
Azote (N ₂)	8.6 %
Monoxyde de carbone (CO)	9 %
Oxygène (O ₂)	16 %
Méthane (CH ₄)	30 %
Dioxyde de carbone (CO ₂)	120 %
Éthane (C ₂ H ₆)	280 %
Éthylène (C ₂ H ₄)	280 %
Acétylène (C ₂ H ₂)	400 %

1.5.6 Analyse des dérivés furaniques et dégradation du papier

L'analyse de l'huile en service permet également à évaluer le degré de la détérioration de la cellulose (l'un des constituants de la partie actif du transformateur) à partir des teneurs en dérivés furaniques. L'intérêt de cette technique qui est de plus en plus utilisée et qui fait l'objet de nombreuses études [44-46], réside dans le fait que les différents mécanismes de

dégradation du papier (dégradation thermique, par hydrolyse, par oxydation), conduisent à la rupture des chaînes et à la formation de sucres qui se transforment en dérivés furaniques. Cette analyse est d'autant plus importante que la dégradation du papier est prononcée, et est souvent à l'origine des défauts et donc de l'arrêt d'un transformateur. Le papier est un enchevêtrement de fibres, dont le constituant fondamentale, la cellulose (polymère linéaire), est composée d'une chaîne plus au moins longue d'anneaux de glucose. La dégradation de la cellulose est due à la coupure des liaisons oxygène entre les cycles du glucose. Ces coupures sont plus au moins différentes en fonction des causes de la dégradation (chaleur, oxygène, humidité et acides)[28] .

Les cinq principaux dérivés furaniques que l'on peut trouver dans une huile sont :

- ❖ L'hydroxy méthylfurfuraldéhyde (5HMF);
- ❖ Le furfuraldéhyde (2FAL);
- ❖ Le méthylfurfuraldéhyde (5MEF);
- ❖ L'alcool furfurylique (2FOL);
- ❖ L'acétylfurane (2ACF).

Le dérivé 2FAL est le plus représentatif de la dégradation du papier, car sa concentration se corrèle bien avec d'autres essais de mesure de la dégradation du papier comme le degré de polymérisation (qui permet de quantifier la scission des chaînes moléculaires) ou la tenue mécanique en traction [28]. La mesure des dérivés furaniques dans l'huile minérale s'effectue selon la norme CEI61198 [47].

1.6 Conclusion

Les huiles minérales sont les substances les plus utilisées dans les équipements électriques, et plus communément dans les transformateurs de puissance, et cela, pour ses bonnes propriétés diélectriques et de transfert de chaleur. Il apparaît que ces dernières sont très sensibles à la présence d'impuretés telles que l'humidité, les particules solides et les gaz. La capacité d'une huile à évacuer la chaleur est une caractéristique à ne pas négliger car elle permet d'éviter la surchauffe du transformateur, et de diminuer ainsi la dégradation prématurée de certains matériaux sensibles en hautes températures (telle que la cellulose). Le liquide isolant subit des processus d'appauvrissement sous l'impact des différents contraintes (électriques, thermiques et chimiques..), ce qui provoque une dégradation progressive et un vieillissement prématuré en plus de l'existence des impuretés (acides, métaux, celluloses...) et des produits de dégradation des isolants. L'obligation pour

maintenir l'équipement en bon état est de contribuer à planifier des travaux de traitement ou de remplacement du liquide isolant ; dans le cas contraire une diminution de la durée de vie utile des transformateurs est prononcée. Il ressort de cette analyse que l'huile isolante est un élément essentiel dans la vie du transformateur.

CHAPITRE 2
PRESENTATION DES PROCEDES DE
REGENERATIONS DES HUILES ISOLANTES
USAGEES

2. PRESENTATION DES PROCEDES DE REGENERATIONS DES HUILES ISOLANTES USAGEES

2.1 Introduction

Les huiles minérales sont depuis longtemps utilisées dans les pour assurer une bonne isolation et un transfert de chaleur efficace, ainsi veillé à éteindre les arcs électriques qui peuvent se développer lors du fonctionnement du transformateur. Et pour répondre à ces exigences, le fluide sélectionné doit comprendre des molécules chimiquement stables et non polaires. La viscosité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique sont des propriétés qui doivent également être considérées lors de l'évaluation de la capacité du fluide à évacuer la chaleur. Ces liquides, sont produits à partir des sources naturelles ou chimiquement synthétisée [48].

Lors de l'exploitation du transformateur, ces huiles ne gardent pas leurs propriétés originales pour une période indéterminée. Elles connaissent des modifications lentes ou rapides dues aux phénomènes d'oxydations, elles sont soumises à des extorsions nombreuses et diverses et accumulent la destruction d'une variété de produits d'éléments structurels du transformateur en eux-mêmes et, par conséquent, les propriétés du liquide isolant se dégradent, ce qui l'empêche d'assurer son rôle. Un traitement ou un remplacement de cette dernière est nécessaire pour but de maintenir l'équipement en service.

L'huile minérale usagée est l'une des ressources importantes qui ne peut pas être éliminé facilement en raison de la présence des polluants. Et en réponse à la crise économique, l'efficacité et la protection de l'environnement, il y a une tendance croissante vers la régénération et à la réutilisation de cette huile. Ce chapitre présente les technologies de régénération qui seront comparées pour fournir une référence utile pour une réutilisation et une prolongation de sa durée de fonctionnement dans les équipements électriques.

Le recyclage et la régénération des huiles minérales usagées pourraient apporter d'énormes avantages. Si l'huile usée pouvait être recyclée efficacement et traitée par la technologie de régénération des ressources pour éliminer l'humidité ou les matières étrangères, elle a encore

une valeur lubrifiante et un pouvoir calorifique et peut être réutilisée[49]. L'avantage de la régénération des huiles minérales usagées en tant qu'huile lubrifiante brute est la réduction de consommation des produits pétroliers importés[50].

2.2 Mécanisme de dégradation d'huile isolante

La dégradation de l'huile isolante commence dès que l'équipement électrique transformateur est alimenté. Une série de réactions chimiques se produisent lorsque l'huile est exposée à une combinaison de contraintes électriques et thermiques. En présence d'oxygène et les composants du noyau de la bobine. Ainsi, au fur et à mesure que le processus d'oxydation progresse, les acides et les composés polaires sont formés et accompagnés par la formation des boues. Ce dernier affecte le transfert de chaleur entre le noyau, la bobine, les surfaces du réservoir et les radiateurs. par conséquent, la capacité de transfert de chaleur du système est affectée et l'augmentation de la température de fonctionnement du transformateur accélère la dégradation de l'huile [51]. Cette dégradation oxydative de l'huile isolante cause principale de la réduction des propriétés isolantes est illustrée à la figure 2.1 [12].

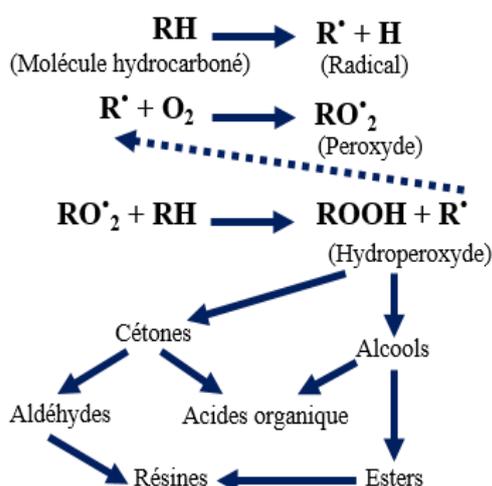


Figure 2. 1 : Mécanisme d'oxydation de l'huile minérale.

Le processus de dégradation est déclenché par l'apparition d'un radical libre hydrocarboné (R'), appelé stade d'initiation. L'étape suivante est la propagation, où le radical hydrocarboné réagit avec tout oxygène présent pour former le radical peroxy (RO_2'). Ce dernier peut alors réagir davantage avec les molécules d'hydrocarbures existantes pour former de l'hydroperoxyde (ROOH). Un radical libre est également produit en tant que sous-produit de cette réaction. L'étape finale de l'oxydation est la terminaison, où les hydroperoxydes

dégénèrent pour former des cétones et des alcools, ce qui entraîne la formation d'acide organique ou d'aldéhyde et conduisant à la formation des résines. Les acides organiques formés peuvent également donner naissance à des esters, ce qui peut également entraîner à la formation de résine. cette oxydation d'huile peut provoquer la formation des dépôts (boues), l'épaississement de l'huile, le laquage et une augmentation de l'acidité de l'huile est enregistrée[52, 53]. Des inhibiteurs de radicaux phénoliques synthétiques peuvent être utilisés pour ralentir le taux d'oxydation. Ce processus est appelé inhibition, et les huiles avec des inhibiteurs ajoutés sont par conséquent appelées huiles «inhibées». Si ces piègeurs de radicaux ne sont pas utilisés, l'huile est appelée «sans inhibition». Cependant, des composés tels que les thiophènes et les sulfures organiques, qui sont présents dans l'huile après le processus de raffinage, fournissent une inhibition naturelle aux propriétés des huiles non inhibées contre l'oxydation. Alors que dans une huile non inhibée, l'oxydation commence à partir de premier jour de fonctionnement, l'oxydation des huiles inhibées est beaucoup plus lente jusqu'à ce que les inhibiteurs soient consommés. une fois cette étape atteinte, l'oxydation se produit à un rythme beaucoup plus rapide [54, 55].

2.3 Paramètres affectant la dégradation d'huile isolante dans le transformateur

Le vieillissement du liquide isolant pour transformateur est principalement influencé par l'oxygène, l'eau, l'humidité, la température, et la présence des métaux ainsi qu'à la teneur en inhibiteur.

2.3.1 Effet de l'oxygène

La quantité d'oxygène pouvant influencer le processus d'oxydation de l'huile du transformateur qui dépend directement de la conception du transformateur. Un système hermétiquement fermé peut être applicable uniquement aux transformateurs de plus petite taille, comme les transformateurs de distribution. Les plus grands transformateurs, à l'exception de ceux conçus avec des couvertures d'azote, seront exposés à l'air dans une mesure considérable. ainsi, de l'oxygène sera constamment dissous dans l'huile [55]. La valeur d'acidité de l'huile varie en fonction de l'âge du transformateur pour une gamme de respiration libre et scellée ,et est présenté dans la figure 2.2 [56]. Il est à noter que la valeur absolue de l'acidité des transformateurs à respiration libre est nettement supérieure à celle des transformateurs scellés pour un même âge donné.

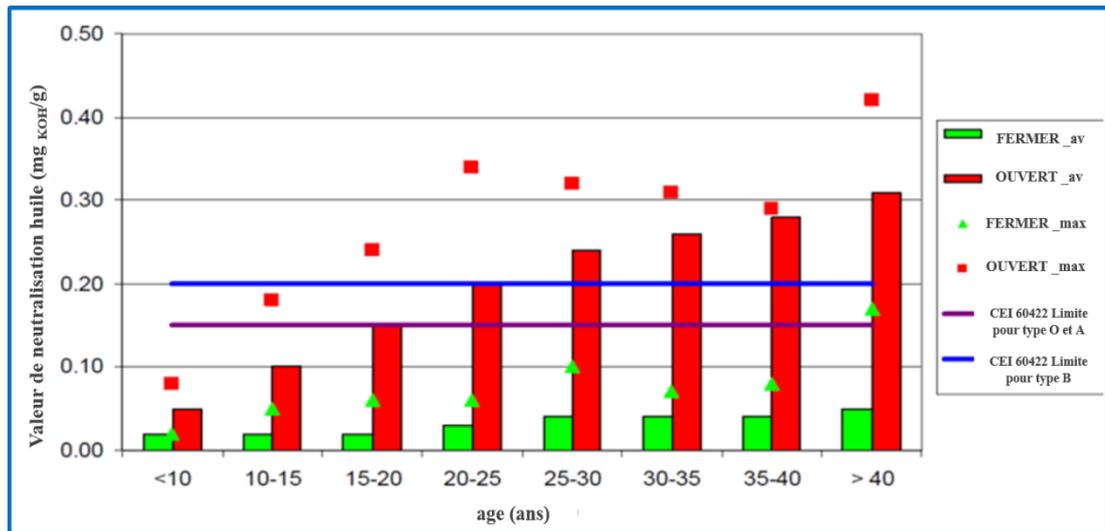


Figure 2. 2: Acidité d'huile en fonction de l'âge du transformateur pour la respiration libre (ouvert) et transformateurs scellés (fermer).

2.3.2 Effet de la température

Le vieillissement par oxydation du pétrole dépend fortement de la température, car chaque réaction dépend thermiquement de la loi d'Arrhenius [56]. des températures plus élevées accélèrent le processus d'oxydation, en fournissant plus d'énergie d'activation pour le processus de vieillissement [57]. Comme la plupart des réactions des produits chimiques, le taux d'oxydation (mesuré en taux d'absorption d'oxygène) environ double lorsque la température augmente de 7 °C - 10 °C.

2.3.3 Effet de l'eau / humidité

Il est signalé que le taux de vieillissement du pétrole augmente lorsque l'humidité initiale de l'isolant papier est plus élevé [57-59], qui va réduire les propriétés diélectriques de l'huile [60]. ceci est démontré dans la figure 2.3 [57], où l'augmentation de l'acidité de l'huile est indiquée pour différentes teneurs en eau initiales dans le papier.

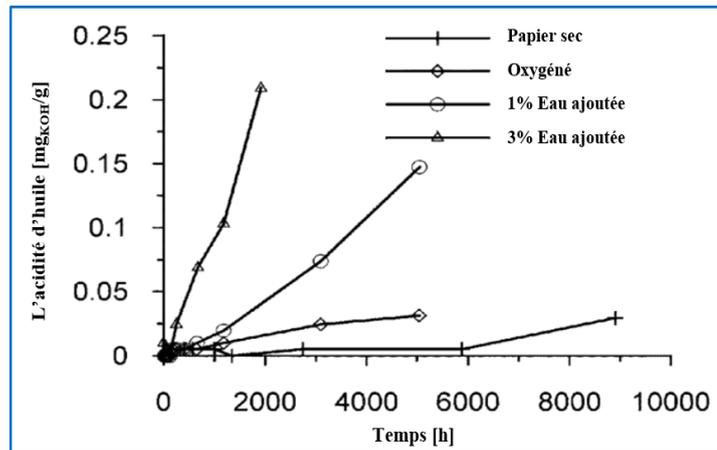


Figure 2. 3 : Acidité d'huile pour différents niveaux d'humidité initiale dans le papier à 130°C.

On peut confirmer que l'acidité de l'huile augmente plus rapidement avec l'augmentation de la teneur en humidité du système augmente (figure 2.3). L'oxydation du pétrole génère non seulement des produits de vieillissement plus polaires tels que les acides, favorise également l'émulsification de l'eau, en augmentant ainsi la solubilité dans l'eau. Cela peut à son tour affecter les propriétés diélectriques de l'huile isolante, qui peut avoir également un effet négatif sur l'âge du papier (partie actif).

2.3.4 Effet des métaux

La présence des métaux dans le système de l'équipement transformateur peut avoir un effet catalytique sur le processus de vieillissement. Les produits d'oxydation des hydrocarbures, tels que l'eau et le peroxyde, influencent la corrosion des composants métalliques du transformateur comme le cuivre et le fer. La corrosion de ces métaux peut alors conduire et favoriser une oxydation supplémentaire de l'huile, entraînant à son tour une augmentation de la corrosion. ce cycle de dégradation peut être contrôlé par l'addition de métal passivateur ou par stabilité oxydative des huiles non inhibées déjà améliorées et montrées [56].

2.3.5 Effet des inhibiteurs

L'inhibition de l'huile minérale implique l'ajout de certains antioxydants pour combattre les sous-produits oxydants dans le système et ralentir le processus de vieillissement d'huile. un inhibiteur commun utilisé depuis longtemps dans les transformateurs est le dbpc (diteriary-butyl-para-cresol) [61, 62]. Il est vrai que les

inhibiteurs ne font que ralentir et n'arrêtent pas complètement l'oxydation de l'huile minérale. Des études ont été menées sur la possibilité d'utilisation des additifs inhibiteurs pour la prolongation de la vie du liquide isolant [63]. un schéma graphique statistique de la variation de l'acidité d'huile minérale inhibé et non inhibé est présenté sur la figure 2.4 [64].

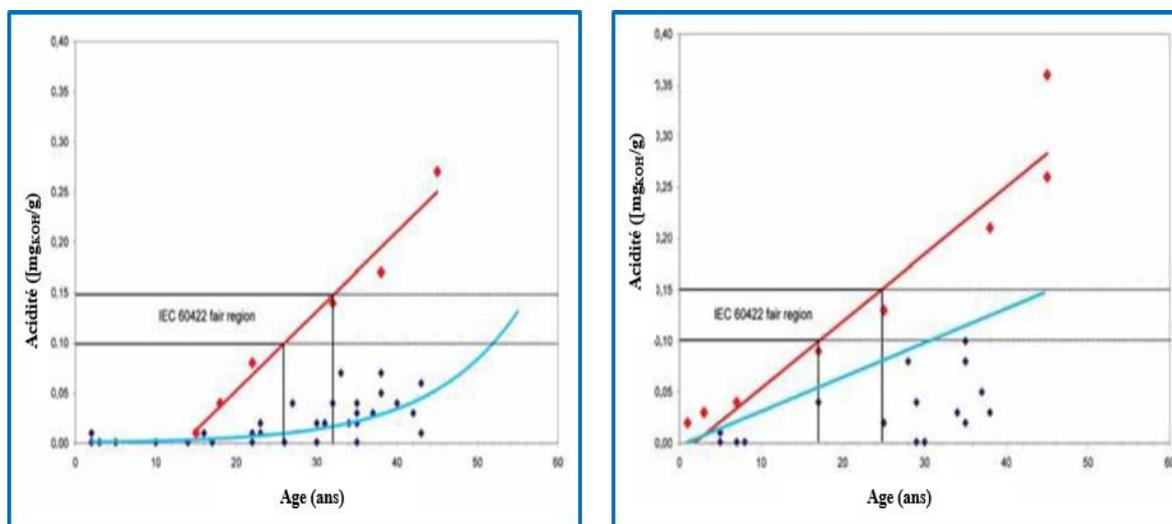


Figure 2. 4 : Tendances d'acidité pour l'huile inhibée et non inhibée.

Ces études ont été menées par Nynas [64] en examinant un total de 164 actifs, un mélange de transformateurs à base d'huiles inhibée et non inhibée. La ligne rouge de la figure 2-4 est la régression linéaire qui représente seulement le scénario le plus pire, tandis que les lignes bleues représentent le meilleur ajustement de tous les paramètres. En outre, il convient de noter que le scénario le plus défavorable pour l'huile inhibée a été montré seulement par rapport au point de vieillissement accéléré. On peut observer que le vieillissement des huiles non inhibées se produit à un rythme régulier, tandis que dans le cas où les huiles sont inhibées, le taux de vieillissement est lent jusqu'à ce que les additifs inhibiteurs soient complètement consommés. Au-delà de ce point, l'oxydation commence et le vieillissement se produit beaucoup plus rapidement.

2.4 L'intérêt de la régénération des huiles isolantes usagées

La pénurie du pétrole devenant un problème mondial de nos jours, la régénération des produits à base de pétrole usé devient de plus en plus importante. La régénération des huiles minérales utilisées a de nombreux avantages, en plus de la minimisation des dangers il y a la réduction des déchets pour la protection de l'environnement; la conservation de

l'énergie et des ressources naturelles. Le recyclage des huiles usagées est devenu très judicieux ;et peut être accompli avec différentes méthodes [65].

2.5 Composition des huiles isolantes usagées

La composition des huiles minérales usées collectées des équipements transformateurs multiplie les facteurs impliquant les contraintes thermiques, chimiques, mécaniques et électriques en influençant et en favorisant le vieillissement du système huile et de papier au cours du fonctionnement de l'équipement . Il a été précédemment établi que la voie primaire de vieillissement pour l'isolation de l'huile est l'oxydation, et pour l'isolant solide papier est l'hydrolyse et l'oxydation. Les sous-produits de l'oxydation comprennent l'eau et les acides de types carbonyle et carboxyle [66-68]. L'eau, qui est également un sous-produit majeur du processus d'oxydation, et en augmentant la teneur en ions H^+ dans le système, et initiant ainsi l'hydrolyse du papier. L'hydrolyse est une réaction auto-catalytique et conduit à une production supplémentaire d'acide, d'eau et de furanne. D'autre part, l'oxydation du papier et de l'huile sont considérées comme auto suppression comme la production progressivement des acides supprimer la production des radicaux hydroxyles, et qui fonctionnent comme un catalyseur pour l'oxydation.

2.6 Principe de la régénération des huiles isolantes usagées

En se référons au descriptive de la norme IEEE Standard 637™-1985 (R2007)guide pour la régénération d'huile isolante et critères d'utilisation[69],la récupération ou la régénération des huiles minérales isolantes pour transformateur peut être définie comme la restauration des caractéristiques du liquide isolant usagée par l'élimination des contaminants et des produits de dégradation tels que les matériaux polaires, acides ou colloïdaux par un produit chimique ou un adsorbant. Les conditions de récupération est différent de celles du reconditionnement, car ce dernier est un procédé mécanique sans avoir recours à une réaction chimique. Les recommandations et essais de la norme visent également à fournir l'estimation de la fiabilité en continue de l'huile en service dans l'équipement et des conseils pour le reconditionnement de cette l'huile par des moyens mécaniques. Ces évaluations suggèrent à leur tour des seuils minimaux des propriétés du liquide isolant pour restauration ou régénération. C'est la meilleure méthode pour surmonter les problèmes d'environnement. Elle peut aider aussi à éliminer les contaminants présents dans les vieux transformateurs, tels que l'eau et les boues, sans modifier la naturalité de l'huile elle-même[70]. Par la suite, il peut améliorer la résistance diélectrique, tension interfaciale (IFT) et indice d'acide total

(TAN). Cependant il y a plusieurs types de procédé de régénération tel que déshydrateur sous vide, filtration mécanique (presse-filtre ou filtre-presse), filtration coalescent, dépôt de précipitation, percolation de procédé de contact par gravité, percolation par pression, dérivation thermosiphon.

Le tableau 2.1 ci-dessous montre que les différents types des contaminants qui pouvant être éliminés en utilisant les différents types de procédé. La méthode la plus adopté à l'échelle industrielle, est la régénération d'huile de transformateur par la percolation par pression et la déshydratation sous vide.

Tableau 2. 1 : Pratiques de purification d'huile.

TYPE DE CONTAMINATION A ELIMINER						
<i>Acides, Boues, etc.</i>						
Pratiques de purification d'huile	Solide	Eau libre	Eau soluble	Air et gaz	Composés volatile	Autres
DESHYDRATATION SOUS VIDE	Non	Oui	Oui	Oui	Plus	Non
FILTRE MECANIQUE (buvard ou filtre presse)	Oui	Partiel	Partiel	Non	Non	Non
CENTRIFUGATION	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
FILTRE COALESCENT	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
TRAITEMENT PAR PRECIPITATION	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
PROCEDE PAR CONTACT	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Oui
PERCOLATION PAR GAVITY	Oui	Oui	Partiel	Non	Oui	Oui
PERCOLATION PAR PRESSION	Oui	Oui	Partiel	Non	Oui	Oui
THERMO-SIPHON	Non	Non	Partiel	Non	Partiel	Partiel
CHARBON ACTIF PROCEDE DE SILICATE DE SODIUM	Oui	Non	Non	Non	Oui	Oui
PROCEDE PHOSPHATE TRISODIQUE	Oui	Non	Non	Non	Oui	Oui

2.7 Les différents procédés de régénération des huiles isolantes usagées

2.7.1 Gaz et eau - Déshydratation sous vide

Le déshydrateur à vide est un moyen efficace pour réduire à un niveau très bas de la teneur en gaz et en eau dans l'huile isolante. Le principe de base est l'exposition d'huile à un vide poussé et température entre 60 et 70°C, en pulvérisant l'huile à travers une buse dans une chambre à vide. Dans un autre type de déshydrateur sous vide, l'huile peut s'écouler sur une série de chicanes à l'intérieur d'une chambre à vide, formant ainsi des films minces de sorte qu'une grande surface d'huile est exposée au vide. Si l'huile contient des matières solides, il est conseillé de la faire passer par une sorte de filtre avant de la traiter dans le

déshydrateur sous vide, car des contaminants solides peuvent boucher la buse d'un type de déshydrateur ou de passer à travers l'un ou l'autre type sans être retiré de l'huile. Le fonctionnement de déshydrateur sous vide est en continu. En parallèle d'élimination d'eau et gaz, les déshydrateur sous vide en dégazant l'huile peut assurer l'élimination des acides les plus volatils. Les autres acides, cependant, seront relativement peu affectés, de sorte que l'acidité globale de l'huile ne sera pas beaucoup améliorée par la méthode de déshydratation sous vide.

2.7.2 Eau et solides

2.7.2.1 Filtre presse

La presse à papier buvard et les dispositifs similaires de presse-filtre reposent sur le principe de filtration d'huile sous pression à travers une série de matériaux poreux, généralement du papier. Les filtres de ce type sont capables d'éliminer le carbone, l'eau et la boue lorsqu'ils sont en suspension, mais ne peuvent pas les éliminer efficacement lorsque le carbone ou la boue est sous forme colloïdale. Ces appareils ne n'enlèvent pas de l'air et ils ont tendance à aérer l'huile.

2.7.2.2 Centrifugeuse

Les centrifugeuses sont des moyens mécaniques pour séparer les contaminants libres et en suspension tels que le carbone, l'eau, la boue dans le pétrole. En général, la centrifugeuse peut supporter une concentration de contamination beaucoup plus grande que la plupart des autres moyens. Habituellement utilisé pour le nettoyage en vrac de l'huile contaminée. La centrifugeuse ne peut pas éliminer l'eau dissoute ou le carbone finement divisée, ainsi l'huile sortant de la centrifugeuse peut être saturée d'eau à la température et à l'humidité relative de l'opération. La centrifugeuse n'est pas conçue pour traiter l'huile chimiquement. Dans les procédés de récupération d'huile, la centrifugeuse ou le séparateur de filtre peut être utilisé conjointement avec d'autres systèmes et équipement de récupération.

2.7.2.3 Filtre coalescent

Un filtre coalescent fonctionne un peu comme une centrifugeuse, mais sans pièces mobiles. Ils sont en fibre de verre et sont contenus dans des réservoirs circulaires. La fibre de verre emprisonne de petites gouttelettes d'eau et augmente la pression différentielle, le média filtrant forçant ainsi les gouttelettes d'eau ensemble et extrudant l'eau sous forme de grosses gouttes d'eau à la surface extérieure de l'élément en fibre de verre. Les gouttes d'eau

sont retenues dans un écran séparateur hydrofuge et recueillies par gravité au bas du filtre tandis que l'huile sèche passe à travers le séparateur. Ils conviennent au fonctionnement sans surveillance et automatique. Ils sont généralement utilisés comme préfiltre pour le traitement sous vide ou le traitement des huiles à l'argile pour enlever l'eau libre.

2.7.2.4 Précipitation ou stabilisation

La précipitation est un moyen très utile et le moins coûteux de débarrasser le pétrole de l'eau libre, de la boue et de la contamination solide plus lourde que l'huile. Même une huile très sale peut être récupérée dans une certaine mesure après une période de repos. L'eau est drainée périodiquement du fond, tandis que l'huile est décantée de la couche supérieure.

2.7.3 Adsorption des contaminants solubles

L'adsorption est un processus par lequel une substance attire et retient l'autre substance avec ténacité à sa surface. La plupart des contaminants présents dans le pétrole, y compris l'eau, sont de nature polaire et sont donc facilement adsorbés. Plusieurs types de matériaux sont facilement disponibles comme adsorbants, tels que la terre à foulon, l'attapulгите, l'alumine activée et des tamis moléculaires.

2.7.3.1 Type d'adsorbant

Les adsorbants sont les expressions courantes utilisées dans la récupération de l'huile de transformateur. Il a acquis une signification d'un matériau ou une substance qui a le pouvoir d'attirer et retient d'autre substance avec ténacité à sa surface. Il existe de nombreux matériaux d'adsorbant utilisés dans la récupération de l'huile de transformateur. Le matériau commun utilisé dans l'industrie du processus de régénération c'est la terre à foulon, d'autres matériaux sont la bentonite, l'attapulгите, le charbon actif et les tamis moléculaires.

Terre à foulon

Le terme terre de foulon tel qu'il est utilisé aujourd'hui fait référence à une classe d'argiles absorbantes naturelles, plutôt qu'à une classe spécifique. Espèces minéralogiques. Le principal constituant de cette classe est l'argile attapulгите, exploitée principalement en Géorgie du Sud et Nord de la Floride. Plus précisément, l'argile attapulгите s'est révélée très satisfaisante pour la purification des huiles de transformateur car elle a la capacité de neutraliser les acides, adsorber les composés polaires et se décolorer en une huile transparente. Ce qui rend attapulгите unique, c'est sa structure cristalline. Pendant

le traitement, l'argile est broyée, activée par la chaleur, broyée, tamisée et ensachée. La température de l'activation ou l'étape de séchage détermine le degré de porosité interne. Cette porosité contribue à la hauteur de l'argile surface et donc capacité d'adsorption. L'activation à haute température produit une argile peu volatile (LVM). C'est le matériau le plus actif qui absorbe fortement l'eau, à une adsorption acide élevée, mais moins qu'optimale d'efficacité décolorante. L'activation à basse température produit une argile à matière volatile régulière (RVM) caractérisée par capacité d'absorption d'eau plus faible mais d'une efficacité de décoloration supérieure à celle de LVM alors que la neutralisation de l'acide même. Il a été constaté que l'extrusion d'une argile d'attapulgite améliorera encore son pouvoir adsorbant sur une argile non extrudée. Une argile extrudée est désignée AA. Pour la récupération d'huile de transformateur, seules deux désignations disponibles sont généralement applicable - AARVM pour décoloration maximale dans un système sans humidité, ou AALVM pour une bonne élimination de l'acide d'une huile contenant une forte humidité.

Alumine ou bauxite

La bauxite activée se compose principalement d'oxyde d'aluminium hydraté et activée uniquement par traitement thermique. C'est un adsorbant dur, durable et résistant à la chaleur peut être régénéré et réutilisé plus longtemps que les argiles. La bauxite activée est disponible en vrac dans différentes tailles de mailles et est utilisée pour filtrer les huiles par percolation.

Tamis moléculaires

Les tamis moléculaires sont un groupe d'adsorbants cristallins uniques capables de séparer des substances taille moléculaire Ces adsorbants sont uniformément poreux et ont une forte affinité pour l'eau. Les tamis moléculaires appartiennent à une classe de matériaux connus sous le nom de zéolites. Les zéolithes sont des aluminosilicates ayant la caractéristique inhabituelle de pouvoir subir une déshydratation avec essentiellement aucun changement dans la structure cristalline. Le type 4A est utilisé avec de l'huile de transformateur et a une affinité inhabituelle pour les composés polaires, en particulier l'eau. Le tamis moléculaire 4A est disponible en vrac et peut être régénéré. C'est beaucoup plus cher que les autres matériaux adsorbants.

2.7.3.2 Type de procédé

✓ **Procédé de contact**

Ce procédé permet l'utilisation la plus efficace de l'argile et en fonction de la température qui est relativement élevée. Le degré de la régénération dépend de la quantité d'argile utilisée et de l'état de l'huile.

✓ **Percolation par gravité**

Ce procédé utilise la gravité - comme la tête hydrostatique d'une colonne d'huile - pour forcer l'huile à travers la colonne d'adsorbant, tel que l'argile. La sortie de percolation par gravité est une sortie graduelle qui commence avec une huile sur-traitée et se termine avec de l'huile même condition qu'avant traitement. Pour obtenir un produit uniforme, le mélange est nécessaire. Le débit lent entraîne un long temps de contact avec le média filtrant ce qui permet à une utilisation efficace de l'adsorbant.

✓ **Percolation par pression**

La percolation à la pression est similaire à la percolation par gravité en principe, sauf que l'huile est forcée à travers l'adsorbant par une pompe.

2.7.4 Procédé de silicate de sodium activée

Cette méthode est capable de varier pour répondre aux exigences des différentes qualités d'huile en service. La méthode comprend les traitements de base suivants:

- Un traitement au charbon actif dans lequel 2% en poids de charbon actif est utilisé.
- Un traitement impliquant (30%) en volume d'une solution de silicate de sodium à 2%.
- Un traitement à l'argile dans lequel on utilise 2% en poids de terre à foulon activée.

L'huile usagée est chauffée à 85 ° C et est maintenue à cette température jusqu'à ce que l'opération de filtration finale soit atteinte, la première étape consiste en un traitement par agitation au charbon actif dans les cas où l'indice d'acide de l'huile est de 0,5 mg KOH/gr ou plus. Cette étape est nécessaire pour empêcher une émulsification ultérieure d'huile acide avec la solution de silicate de sodium. Lorsque l'indice d'acide est faible, ce processus peut être omis. Par la suite l'huile doit être décantée à travers un filtre dans un deuxième réservoir où elle est agitée avec une solution de silicate de sodium, qui sera séparée d'huile après traitement à travers une centrifugeuse. Et l'huile sera acheminée dans une cuve pour être mélanger avec de l'argile injecté à travers une trémie. Le mélange sera nettoyé en passant à

travers une deuxième fois par la centrifugeuse qui sera acheminée dans un réservoir et autorisée à se refroidir. Enfin, l'huile est filtrée et stocké.

2.7.5 Régénération par phosphate trisodique

La méthode au phosphate trisodique consiste à agiter un mélange d'huile usagée à une solution de phosphate trisodique maintenu à la température de 80 °C pendant 1 h puis en laissant le mélange à se séparer. La partie de la solution de phosphate usé est drainée du réservoir, tandis que la balance d'huile est lavée avec un jet d'eau. L'huile est ensuite sera décantée à l'aide d'une centrifugeuse et d'un dispositif de chauffage dans une autre cuve dans laquelle une argile est ajoutée et le mélange est agité pendant 15 min, et laissée reposer pendant une nuit. L'huile est à nouveau lavée à l'eau chaude, décantée puis centrifugé et déshydratée.

2.8 Conclusion

Le but de ce chapitre est de favoriser la conservation du l'huile isolante usagée pour équipement électrique transformateur. En présentant des procédures détaillées de la régénération des liquides isolants, par des moyens chimiques et mécaniques, afin de permettre la restauration des propriétés physico-chimiques et diélectriques et de prolonger d'avantage sa durée de fonctionnement.

Le recyclage des huiles minérales isolantes usagées peut être un alternative appropriée et économique à la combustion et à l'incinération. Différente technologie et techniques ont été mises au point pour la purification et la régénération et qui doivent être développée d'avantage par les entreprises industrielles pour des buts économiques.

CHAPITRE 3

MATERIELS, METHODES ET

CARACTERISATIONS

3. MATERIELS, METHODES ET CARACTERISATIONS

3.1 Introduction

Les huiles isolantes sont sensibles à l'oxydation, ce qui conduit à la formation des composés tels que les acides, les aldéhydes, les esters, les cétones, les peroxydes et les alcools. Ces produits n'affectent pas seulement les propriétés isolantes du liquide, mais aussi provoquent l'augmentation de la viscosité de l'huile et à la formation des vernis et des boues[71], ce qui diminue le rendement de l'huile dans le transfert de chaleur. Ceci nuit gravement à la performance du transformateur, et réduit sa durée de fonctionnement[72]. L'oxydation est principalement causée par l'exposition d'huile à haute températures en présence d'oxygène, de métaux (Cu et Fe) et d'humidité, et entraîne à la formation des composés polaires (oxygénés), qui sont responsables de l'augmentation de l'acidité d'huile et diminue donc sa rigidité diélectrique [73].

Ce chapitre est consacré à la caractérisation de l'huile usagée et les dépôts de boues formées et cumulées dans le transformateur, afin de connaître leur morphologie, leur composition et leur comportement thermique, et d'identifier leurs origines. La présentation du matériel, des appareils et des méthodes de diagnostic utilisés dans notre étude sont aussi cités dans ce qui suit.

3.2 Descriptions d'échantillons

Les huiles utilisées pour nos différentes expériences sont deux huiles minérales usagées: le premier échantillon d'huile usagée recueillie lors d'une opération de vidange d'huile d'un transformateur de puissance située au sud d'Algérie (wilaya d'Ouargla). L'équipement est implanté au niveau d'un poste de transport pour le compte de la société de distribution de l'électricité et du gaz du centre SDC Sonelgaz Algérie. Les caractéristiques du transformateur sont identifiées dans le tableau 3.1.

Tableau 3. 1 : Spécification de l'équipement transformateur de puissance.

Désignations	Caractéristiques
Marque	FRANCE TRANSFO
Année de fabrication	1971
Date de mise en service	1975
Tension	30/10KV
Puissance	10 MVA

Les spécifications physico-chimiques et électriques de l'échantillon d'huile usagée sont mesurées conformément aux spécifications des normes ASTM et CEI, qui sont regroupée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Caractérisation physico-chimique et diélectriques d'huile isolante usagée.

Propriétés	Norme	Unité	Valeur
Indice de neutralisation (TAN)	IEC 62021	mg KOH/gr	0.384
Teneur en eau	IEC 60814	p.p.m	30.4
Facteur de dissipation à @50 Hz, 90 °C	IEC 60247	—	0.253
Permittivité (90 °C), ϵ_r	IEC 60247	—	2.17
Résistivité (90 °C) x 10 ⁹	IEC 60247	$\Omega.m$	0.986
Tension de claquage	IEC 60156	kV	33.4
Viscosité cinématique à 40 °C	ISO 3104	mm ² /s	7.77
Densité	ISO 3675	g/ml	0.875
Indice de couleur	ISO 2049	—	6.9

Un deuxième échantillon d'huile minérale prélevée lors d'une opération de contrôle périodique d'un transformateur en service. Cette fois-ci, l'équipement est implanté au niveau d'un poste haute tension situé à proximité de la ville de Sétif dans l'est de l'Algérie (Sonelgaz transport de L'électricité, GRTE spa). L'huile a été prélevée à partir d'un transformateur de puissance de 80 MVA. Les caractéristiques de cette huile sont regroupées sur le tableau ci-dessous.

Tableau 3. 3 : Spécification de l'équipement transformateur de puissance.

Désignations	Caractéristiques
Marque	ACEC
Année de fabrication	1975
Date de mise en service	1977
Tension	220/60/11KV
Puissance	80 MVA

Les spécifications physico-chimiques et électriques de l'échantillon d'huile acidulée sont résumées dans le tableau 3.4.

Tableau 3. 4 : Caractérisation physico-chimique et diélectriques d'huile isolante acidulée.

Tests	Norme	Unité	Valeur
Indice de neutralisation (TAN)	IEC 62021	mg KOH/gr	0.24
Teneur en eau	IEC 60814	p.p.m	30.7
Facteur de dissipation à @50 Hz, 90 °C	IEC 60247	—	0.214
Permittivité (90 °C), ϵ_r	IEC 60247	—	2.14
Résistivité (90 °C) x 10^9	IEC 60247	$\Omega.m$	1.48
Tension de claquage	IEC 60156	kV	37.4
Viscosité cinématique à 40 °C	ISO 3104	mm ² /s	7.77
Densité	ISO 3675	g/ml	0.835
Indice de couleur	ISO 2049	—	3.5

Notons que pour réaliser une étude comparative, un échantillon d'huile neuve de fabricant Power Oil APAR INDUSTRIES LTD. C'est une huile minérale naphthénique de haute qualité, non inhibée, dont les caractéristiques sont listées dans le tableau 3.5.

Tableau 3. 5 : Caractérisation physico-chimique et diélectriques d'huile neuve.

Tests	Norme	Unité	Valeur
Indice de neutralisation (TAN)	IEC 62021	mg KOH/gr	0.009
Teneur en eau	IEC 60814	p.p.m	19.6
Facteur de dissipation à @50 Hz, 90 °C	IEC 60247	—	0.0014
Permittivité (90 °C), ϵ_r	IEC 60247	—	2.12
Résistivité (90 °C) x 10^9	IEC 60247	$\Omega.m$	250.13
Tension de claquage	IEC 60156	kV	60
Viscosité cinématique à 40 °C	ISO 3104	mm ² /s	6.558
Densité	ISO 3675	g/ml	0.830
Indice de couleur	ISO 2049	—	< 0.5

3.3 Description du matériel :

Les mesures de ces paramètres représentatifs des huiles testées ont été réalisées en utilisant les équipements et les normes suivantes:

- Burette digital, utilisé pour déterminer l'indice d'acidité selon la norme CEI 62021. l'indice d'acide indique le nombre de mg d'hydroxyde de potassium (KOH) nécessaire pour neutraliser 1 g de l'échantillon d'huile. Le point final du titrage a été déterminé à l'aide de l'indicateur phénolptaline.
- METROHM 756 KF coulometer (Suisse), utilisé pour déterminer la teneur en eau selon la norme CEI 60814. Un gramme de l'échantillon d'huile injecté dans le titreur automatique et après réaction, la teneur en eau a été enregistrées. La mesure est

répétée trois fois pour évaluer la répétabilité de l'analyse, la teneur en eau finale est la moyenne des trois teneurs en eau.

- Testeur de résistance diélectrique DTLC BAUR (ALLEMAGNE), utilisé pour mesurer le facteur de dissipation diélectrique, résistivité et permittivité selon la norme CEI 60247.
- Densité est mesurées selon la norme ISO 3675 (Valeur Limite <0,91) en utilisant une éprouvette, un densimètre et un thermomètre.
- Megger OTS 100AF / 2 (USA), utilisé pour déterminer la tension de rupture diélectrique conformément à la norme CEI 60156. La tension de claquage a été mesurée en utilisant une cellule standard bi-sphérique avec un espacement de 2,5 mm dans un liquide diélectrique. Une tension alternative avec une fréquence de 50 Hz a été appliquée avec un taux croissant de 2 Kv/s.
- Testeur de colorimètres spectrophotométriques LOVIBOND PFX 195 (ROYAUME-UNI), utilisé pour mesurer la couleur des huiles conformément à la norme ISO 2049.
- LABOVISCO TAMSON TV 2000 (HOLLANDE), utilisé pour déterminer la viscosité cinématique selon la norme ISO 3104. La méthode est basée sur le principe des tubes Ubbelohde. La vitesse d'écoulement de l'huile dans un capillaire vertical sous pression atmosphérique est convertie en viscosité cinématique.

3.4 Caractérisation de l'huile usagée

3.4.1 Analyse d'huile usagée par spectroscopie FT-IR

L'échantillon a été analysé avec un spectromètre Infrarouge de marque Perkin Elmer Paragon 1000. La gamme de longueurs d'ondes étudiées s'étendait de 400 à 4000 cm^{-1} . Les résultats de l'analyse de l'échantillon sont présentés sur la figure 3.1.

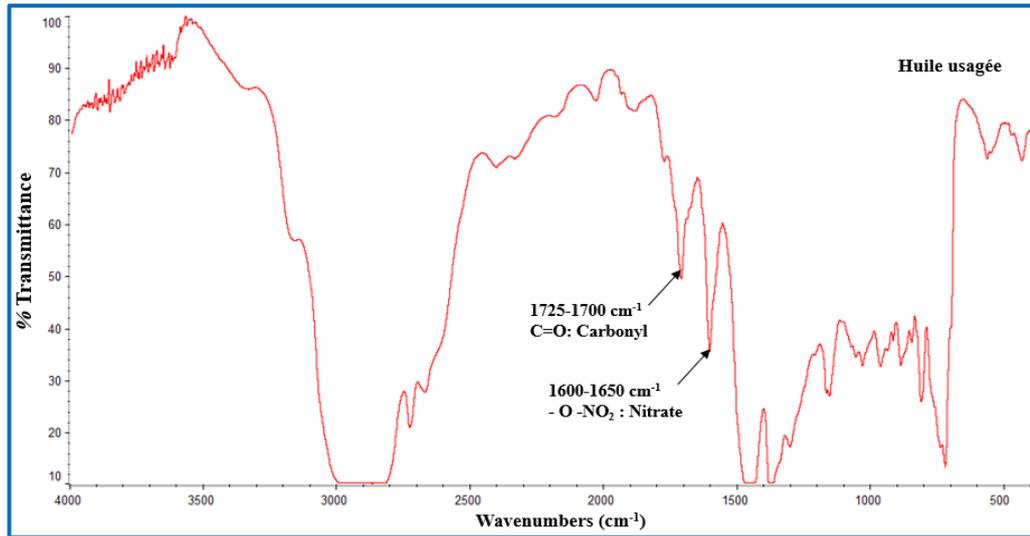


Figure 3. 1 : Spectre FT-IR d'huile isolante usagée.

À la lecture de ce spectre, il apparaît clairement la présence d'une bande située entre 1700 et 1725 cm^{-1} , qui correspond aux vibrations d'élongation des liaisons carbonyles (C=O) des produits d'oxydation. Généralement, toutes les huiles usagées représentent des liaisons caractéristiques situées dans cette région spectrale. Ceci est dû aux vibrations des déformations attribuées au groupement C = O d'acides carboxyliques, d'aldéhydes, de cétones et d'esters. L'oxydation thermique s'accompagne d'une nitration, qui se produit également lorsque les températures augmentent, produisant des composés organiques qui se transforment en oxydes d'azote (NO, NO₂ et N₂O₄) [74]. L'effet de la nitration sur la qualité de l'huile est similaire à celui de l'oxydation et augmente également la viscosité de l'huile ou conduit à la création des substances et de sédiments insolubles. La nitration produite peut être une caractéristique significative dans la région spectrale comprise entre 1600 et 1650 cm^{-1} [75]. L'échantillon d'huile usagée présente des bandes très intenses entre 2850 cm^{-1} et 2960 cm^{-1} , et entre 1385 cm^{-1} et 1464 cm^{-1} , qui correspondent respectivement aux fréquences de vibrations d'élongation et de déformation dans le plan des liaisons C-H des hydrocarbures. De plus la bande présente à la fréquence de 720 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons C-H des longues chaînes carbonées. Cependant les bandes entre 1570 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} , et celles vers 1095 cm^{-1} , correspondent aux fréquences de vibrations des doubles liaisons C=C des composés aromatiques, tandis que les bandes vers 1095 cm^{-1} correspondent aux vibrations des silicates, phosphates, et sulfates, issus des additifs des huiles.

3.4.2 Caractérisation des fractions organique d'huile usagée par GC/FID

La méthode chromatographie en phase gazeuse (GC FID) permet la détermination des fractions des hydrocarbures extractibles dans la gamme de bande de carbone entre nC_8 et nC_{50} [76]. Le chromatographe GC / FID utilisé est de marque Hewlett Packard 5890 Série II-Plus, équipé d'un passeur d'échantillons HP 7673 et détecteur FID raccordé à la colonne DB-5 de $30 \times 0,32$ mm (colonne capillaire de silice fondue méthyle-5% -phényle polysiloxane). La température du four a été programmée à partir de 40°C qui a été maintenue pendant 3 minutes et par la suite a été portée à 300°C avec la vitesse de $15^\circ\text{C} / \text{min}$. Des échantillons ont été injectés en mode sans division, avec le relais ouvert à 20 sec. Injecteur et les températures du détecteur étaient entre 280 et 300°C , respectivement. L'hélium était utilisé comme gaz vecteur à une vitesse linéaire entre $25-30\text{ cm sec}^{-1}$, et le traitement des données ont été réalisé avec la chromatographie Agilent Chemstation logiciel.

La figure ci-dessous illustre le chromatographe trouvé

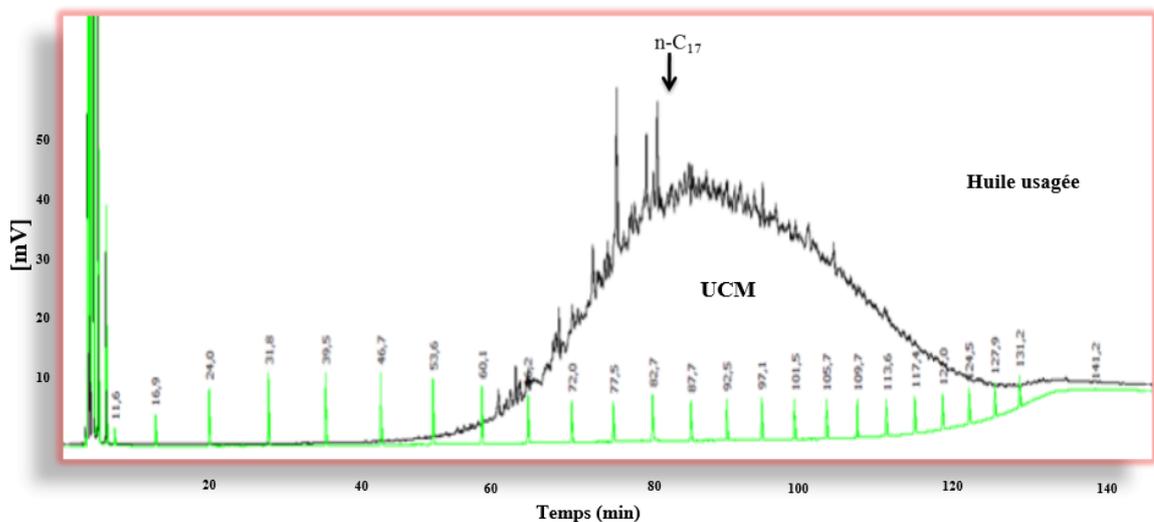


Figure 3. 2 : Chromatogramme GC / FID d'huile usagée.

Le chromatogramme GC-FID de l'échantillon d'huile usagée, présente une bosse de composants non résolus est observé, surmonté par des signaux de n-alcanes [77]. La figure 3.2 de l'échantillon d'huile pour transformateur, nous a permis de distinguer deux parties principales : la première, avec des pics mal résolus à des temps de rétention inférieurs à 60 minutes, et la seconde, avec des pics non séparés formant une structure caractéristique non résolue à des temps de rétention supérieurs à 60 minutes attribuée à la base d'huile. De toute façon, l'huile minérale se compose principalement d'hydrocarbures entre $C_{14}-C_{22}$ avec un pic centrée à C_{18} [78]. Le chromatogramme montre que le liquide isolant a une distribution

unimodale des hydrocarbures entre n-C₁₄ et n-C₂₂[79]. Les plus importants composants résolus ont été représentés par la série homologue de n-alcanes dont le nombre de carbone est compris entre 14 à 22.

La majorité des composés présents dans cette fraction sont des molécules qui ne peuvent être résolues par des colonnes GC capillaires et sont appelées mélange complexe non résolu (UCM), et apparaît dans une zone sous forme d'une bosse entre la ligne de base de solvant et la courbe définissant la base des pics résolubles [80].

3.4.3 Caractérisation de la fraction volatile d'huile usagée (DGA)

L'échantillon a été analysé avec un analyseur chromatographique gazeux GC-TOGA Perkin Elmer Clarus 680 entièrement automatisé avec contrôle pneumatique (PPC), avec un head space et deux détecteurs (TCD et FID), équipé de deux colonnes de type PLOT la 1^{er} Carboxen^R 1006 et la 2^{ème} Molecular Sieve 5A (longueur de 30m ; Diamètre de 0,5mm). Le Tableau 3.6 montre les gaz solubles dans notre échantillon d'huile usagée. Ce sont des paramètres indicateurs importants pour l'évaluation du degré de dégradation du liquide isolant.

Tableau 3. 6: Concentration des gaz dans l'huile usagée par l'analyse DGA.

Gaz dissous	Unité	Analyse 27/10/2015	Valeurs Typiques	Norme
HYDROGENE (H ₂)	ppm	9	50-150	ASTMD 3612-C (2001)
MONOXYDE DE CARBONE (CO)		753	400-600	
OXYGENE (O ₂)		3 903		
AZOTE (N ₂)		58 477		
DIOXYDE DE CARBONE (CO ₂)		8 155	3800-14000	
METHANE (CH ₄)		115	30-130	
ACETYLENE (C ₂ H ₂)		0	2-20	
ETHYLENE (C ₂ H ₄)		13	60-280	
ETHANE (C ₂ H ₆)		71	20-90	
PROPANE (C ₃ H ₈)		119		
PROPYLENE (C ₃ H ₆)		164		

Les niveaux de concentrations des différents gaz sont considérés comme inacceptables en service. La quantité totale des gaz combustibles est plus de 71 000 et indique que la décomposition est importante au niveau de l'huile diélectrique et l'isolant solide papier [81]. Les gaz clés sont : Monoxyde de carbone (CO), Oxygène (O₂), Azote (N₂), Méthane (CH₄), Dioxyde de carbone (CO₂), Éthane (C₂H₆), Propane (C₃H₈), Propylène (C₃H₆).

3.4.4 Analyse des dérivés furaniques avec la chromatographie HPLC

L'échantillon a été analysé avec un analyseur chromatographique liquide HPLC Perkin Elmer, le système est équipé d'un détecteur PDA Plus. La colonne de type Brownlee SPP C8, 2,7 μm , 2,1 x 100 mm, la température du four est programmée à 42 $^{\circ}\text{C}$ et avec un volume d'injection de l'ordre 5 μl . Tous les solvants étaient de qualité HPLC et les échantillons ont été filtrés à l'aide d'un Filtre en nylon de 0,45 μm . Les standards de furanne ont été obtenus auprès de fournisseur Sigma-Aldrich. L'analyse et le traitement des données ont été effectués avec le logiciel Chromera.

Les résultats d'analyse de l'échantillon d'huile usagée sont présentés dans la figure 3.3.

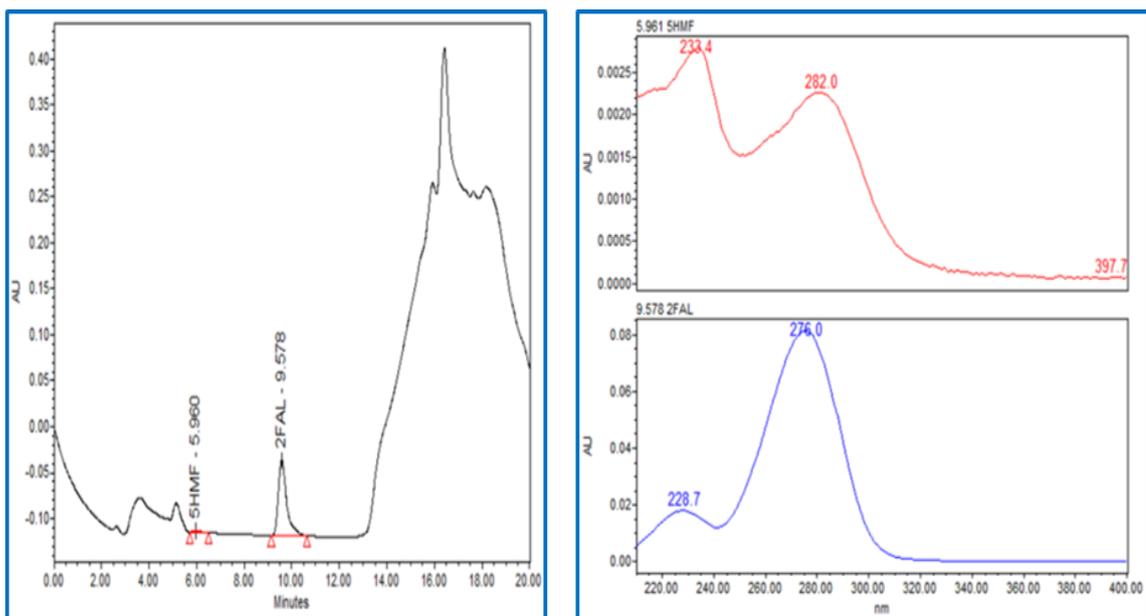


Figure 3. 3: Chromatogrammes des produits furane 5HMF et 2FAL à la longueur d'ondes 276 nm.

Les concentrations des produits de dégradations de l'isolant papier dans l'huile usagée ont montrée la formation significative de 2-furaldéhydedans l'huile et qui était le plus élevé, suivis par le 2-méthylefurfural, les teneurs maximales observées sont indiquées dans le tableau 3.7. Et nous avons enregistré un niveau de dégradation de l'isolation cellulosique du transformateur très avancé, qui confirme que le papier est fortement dégradé.

Tableau 3. 7: Concentrations des produits de dégradation de papier cellulosique dans l'huile usagée.

DÉRIVÉS FURANIQUES	UNITÉ	ANALYSE 27/10/2015	LIMITES ADMISSIBLES	NORME
2-FURFURAL ALDEHYDE (2FAL)	ppm	4.9	< 0,7	CEI 61198 (1994)
5-HYDROXY2-METHYLFURFUR ALDEHYDE (5HMF)		0.008	-	
5-METHYL2-FURFUR ALDEHYDE (5MEF)		< 0.01	-	
2-ACETYLFURANE (2ACF)		< 0.01	-	
2-FURFURYL ALCOOL (2FOL)		< 0.01	-	

3.5 Prétraitement des huiles usagées

Les d'huiles usagées ont été prétraitées dans une première étape par séparation des composées boues du liquide. Cette opération a été assurée avec un équipement centrifugeuse muni d'un séparateur MAB (marque Alfa laval S.A. – origine Espagne). Le schéma est illustré sur la figure 3.4.

Une force centrifuge est utilisée dans un hydro-cyclone pour but de séparer et retirer rapidement l'eau, les dépôts boues formé dans le transformateur. Par la taille et de la différence de densité entre eux. Une force de rotation importante est appliqué sur l'huile usagée afin de vieille à sa purification (la vitesse exercé varie entre 5000-9000 tr /min). Ce traitement est utilisée en continué dans un circuit fermé pendant quatre à cinq passe du volume total d'huile, et avec une température d'huile en circulation supérieure à 60 °C et un vide poussée pas moins de 1 mm Hg.



Figure 3. 4 : Photo de l'appareil centrifugeuse (Marque ALFA-LAVAL).

Ce prétraitement physico-chimique de l'huile usagée est un moyen efficace pour assurer la séparation des contaminants libres et en suspension par rapport à la plupart des autres moyens [69]. La figure 3.5 illustre une partie très importante de cet équipement.



Figure 3. 5 : Photos de bol séparateur de l'équipement centrifugeuse.

Pour l'ensemble des travaux de traitement d'huiles usagées par l'équipement centrifugeuse ALFA LAVAL, nous enregistrons la formation des dépôts sur le bol séparateur, la première coque des dépôts et localisé en fond et paroi de bol sous forme d'une boue humide et sèche (Comme précisé dans la photo Figure 3.6).



Figure 3. 6 : Photo de gâteaux de boue formés à la paroi de bol séparateur.

L'analyse physico-chimique ainsi que la morphologie de ces dépôts de boue a été réalisée avec des échantillons directement prélevés sur le bol séparateur de l'équipement centrifugeuse à l'aide d'un scalpel.

3.6 Caractérisation physico-chimique des boues

3.6.1 Étude de la morphologie MEB

Un échantillon de dépôt de boue sèche a été observé au microscope électronique à balayage (MEB) Philips XL40. L'analyse chimique a été réalisée à l'aide d'une microsonde EDX (Energie Dispersive X-Ray), avec système IMIX-PGT.

La figure 3.7, enregistrée avec un grossissement de 350, montre que les dépôts présentent un aspect de vernis craquelé dans la surface. Ces dépôts sont formés par l'agglomération de particules de très petites tailles qui croissent à partir de la surface du bol séparateur.

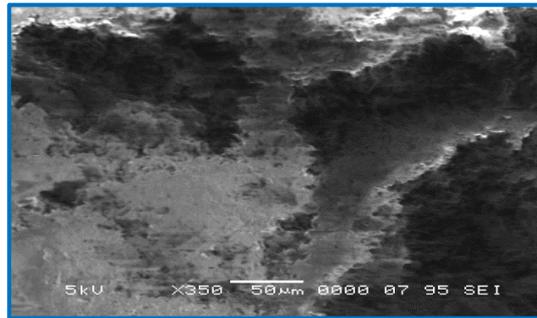


Figure 3. 7 : Observation des dépôts boues au MEB (Grossissement de 350).

3.6.2 Analyse élémentaire EDX

L'analyse chimique élémentaire effectuée par EDX, montre que la composition chimique des dépôts est assez hétérogène (Figure 3.8). On retrouve globalement les mêmes éléments avec des proportions différentes d'un champ à un autre.

Ces éléments chimiques répartis partout dans l'échantillon, sans localisation privilégiée, peuvent être classés en trois groupes selon leurs importances quantitatives et leurs origines : le premier groupe comporte les éléments majoritaires détectés (carbone et oxygène) ; le second groupe comporte les éléments métalliques (aluminium, fer, cuivre) ; et le troisième groupe comporte les autres espèces chimiques (potassium, soufre, calcium et silicium).

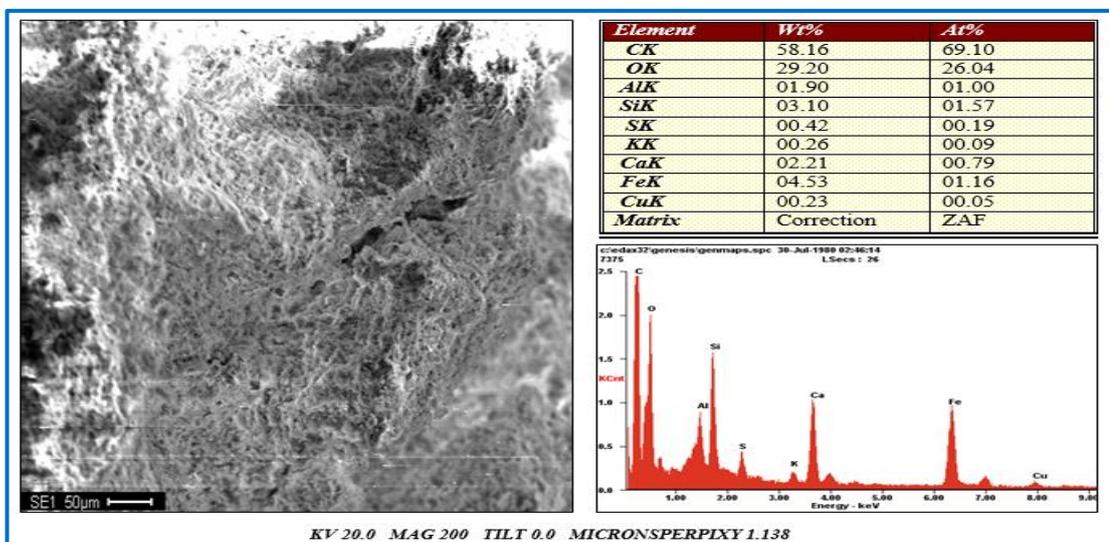


Figure 3. 8: Cartographie des éléments présents dans la boue.

Cette analyse chimique élémentaire permet d'affirmer que les boues formées dans les huiles minérales, déposées au niveau bas de la cuve de l'équipement transformateur, et récupérées dans le bol séparateur de la centrifugeuse, sont certainement formées à la suite de la dégradation de l'huile minérale isolante, ce qui est prouvé par l'identification d'éléments tels que le potassium, soufre, calcium qui font partie des additifs d'huile et peuvent être de ce fait utilisés comme des marqueurs de la dégradation du liquide isolant. Ce sont des boues carbonées riches en éléments métalliques issues vraisemblablement de l'usure des organes métalliques du transformateur qui contiennent de l'aluminium, du cuivre et du fer. En effet, à la suite de l'oxydation de l'huile isolante, des réactions de polymérisation se produisent et conduisent à la formation de vernis qui agit comme un liant et assure la cohésion entre les particules de carbone (suies) et les particules d'usure métalliques, collectées au niveau d'huile usagée. La poursuite de ce processus peut déclencher le cycle de formation d'une masse importante en fond de la cuve de l'équipement transformateur.

3.6.3 Étude de comportement thermique

L'étude du comportement thermique des dépôts boues a été réalisée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant la thermobalance Linzeis L81 (Linzeis, Selb, Germany). Les échantillons prélevés de bol séparateur équipement centrifugeuse ALFA-LAVAL à l'aide d'un scalpel.

La procédure appliquée pour le traitement thermique est identique pour tous les deux échantillons de dépôts de boue humide et sèche. Environ 15 mg d'échantillon sont introduits dans un creuset en platine. L'échantillon est chauffé jusqu'à 600°C pour la boue humide et 1000°C pour la boue sèche, à une vitesse de 10°C/min sous courant d'azote (atmosphère inerte). Un séchage dans une étuve à 120°C pendant 48 heures a été réalisé pour l'obtention de la boue sèche. La mesure de la masse perdue permet de déterminer l'indice de matière organique des deux échantillons. Les températures correspondantes à chaque phase de dégradation ont été déterminées grâce aux dérivées des courbes de masse perdue en fonction de la température.

Les courbes d'ATG obtenues pour les différentes boues étudiées sont présentées dans la figure 3.9 et reportent la dérivée de la courbe d'ATG obtenue pour la boue cumulée dans l'échantillon d'huile usagées. D'après ces figures, les courbes d'ATG des dépôts boues peuvent être divisées en 3 zones : la première zone s'étend de la température ambiante

jusqu'à 100°C, la deuxième zone démarre de 100°C et s'étend jusqu'à 300°C, et la troisième zone couvre les températures comprises entre 300°C à 1000°C.

Dans la première zone, l'évaporation de produits légers se produit exactement entre 80°C et 100°C. Ces produits légers pourraient être attribués à des molécules d'eau provenant de la condensation des vapeurs d'eau et de gaz générés après différentes contraintes au cours de fonctionnement du transformateur telles que : formation d'arc électrique, la décharge corona, la production d'étincelles à faible consommation d'énergie, en cas de décharge partielle, de surchauffe, de points chauds... Ils pourraient aussi correspondre à des produits de bas poids moléculaires générés au cours du processus de dégradation du liquide isolant.

Dans la deuxième zone, une décomposition peut être observée :

- Entre 100°C et 300°C pour l'échantillon de dépôt boue humide. celle-ci montre une importante perte de masse (98 %) dans le même domaine de température, et on peut donc conclure qu'à cette température, les fractions d'huile encore présentes sont volatilisées, on peut affirmer qu'il contient des fractions résiduelles de l'huile isolante. celles-ci pourraient avoir été déjà évaporées ou dégradées lors de fonctionnement du transformateur.
- Entre 100°C et 300°C pour l'échantillon de dépôt boue sèche. celle-ci montre une perte de masse de 50% dans le même domaine de température, qui a été attribuée à l'évaporation de la fraction de haut poids moléculaire présente dans les dépôts. cette fraction peut se former par des réactions de polymérisation suite au processus d'oxydation d'huile isolante.

Enfin, dans la troisième zone, les pertes de masse observées entre 300°C et 600°C pourraient vraisemblablement correspondre au craquage des résidus carbonés.

Le processus de décomposition des huiles à base de pétrole a déjà été décrit. Ces huiles sont créées à partir d'un mélange de différentes molécules d'hydrocarbures contenant des groupes CH_3 , CH_2 et CH . La scission de certaines liaisons C-H et C-C peut résulter de défauts thermiques ou électriques, avec la création de petits fragments instables, sous forme radicalaire ou ionique, tels que H., $\text{CH}_3\cdot$, $\text{CH}_2\cdot$, $\text{CH}\cdot$ ou C. Les fragments se combinent rapidement à travers des réactions complexes en molécules de gaz telles que l'hydrogène, le méthane, l'éthane, l'éthylène ou l'acétylène. Les défauts de faible énergie (par exemple les décharges partielles) intensifient la scission des liaisons C-H et l'accumulation d'hydrogène (le principal gaz de recombinaison).

Des températures plus élevées sont nécessaires pour la scission des liaisons C-C et leur recombinaison en gaz avec une liaison simple C-C, une double liaison $\text{C} = \text{C}$ ou une triple liaison $\text{C} \equiv \text{C}$ [82, 83]. La présence d'aluminium ou de cuivre et principalement d'oxygène sont les autres facteurs accélérant la dégradation du système isolant du transformateur.

L'oxygène et la température représentent également la réaction décisive (réaction d'oxydation thermique) pour la dégradation des matériaux à base organique [84, 85]. L'activation de l'énergie et la stabilité à l'oxydation peuvent très bien refléter tous ces processus de dégradation et leur comportement en fonction du temps de fonctionnement (Figure 3.10).

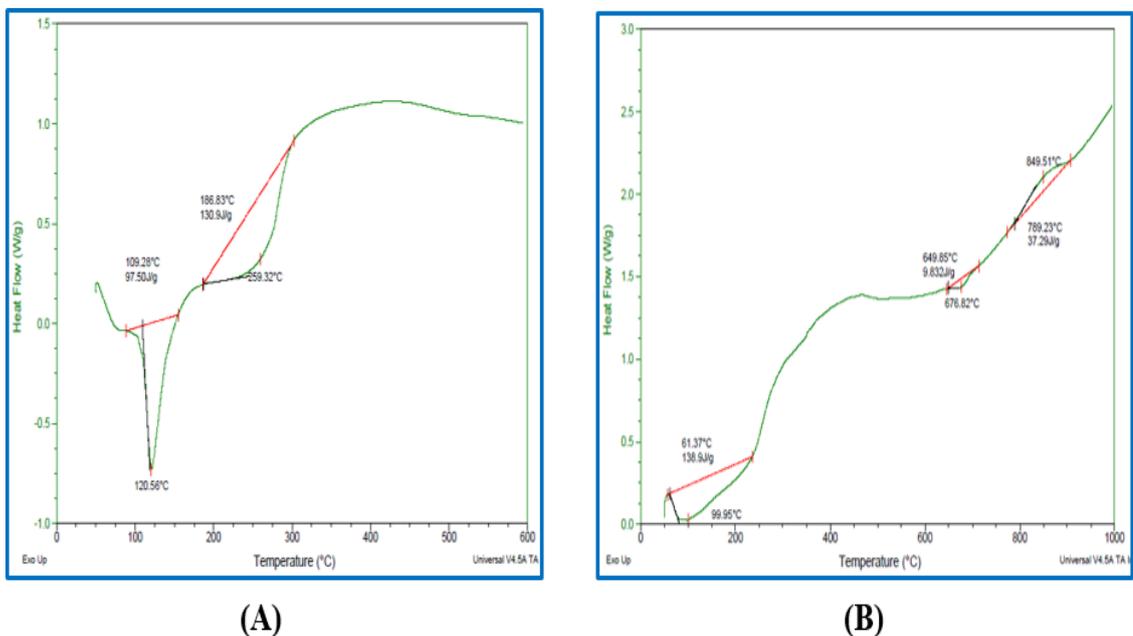


Figure 3. 10: Courbes de la décomposition thermique de la boue humide (A) et sec (B) par ATG.

Les courbes ATG montrent une stabilité thermique totale des deux échantillons boues humide et sèche jusqu'à 60°C. À des températures supérieures à 60°C, le dégazage de la boue se produit, accompagné d'un effet endothermique très faible. Il s'ensuit une décomposition oxydative, qui se produit différemment d'un échantillon à l'autre et en fonction de l'état de chaque échantillon (humide ou séchée). La boue humide perd 99% de sa masse jusqu'à 300°C contre 50% pour la boue sèche, cette décomposition est exothermique dans la dernière partie et son maximum est de 260°C pour l'échantillon boue humide, et 676°C pour l'échantillon boue sèche qui s'accompagne d'un autre effet thermique endothermique et qui confirme une stabilité thermique due à sa composition complexe et résistante.

3.6.4 Caractérisation rhéologique d'huile usagée et boues

Sur la figure 3.11 sont illustrées les courbes d'écoulement (viscosité apparente η_{app} fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$) des deux échantillons d'huile usagée et de boue humide.

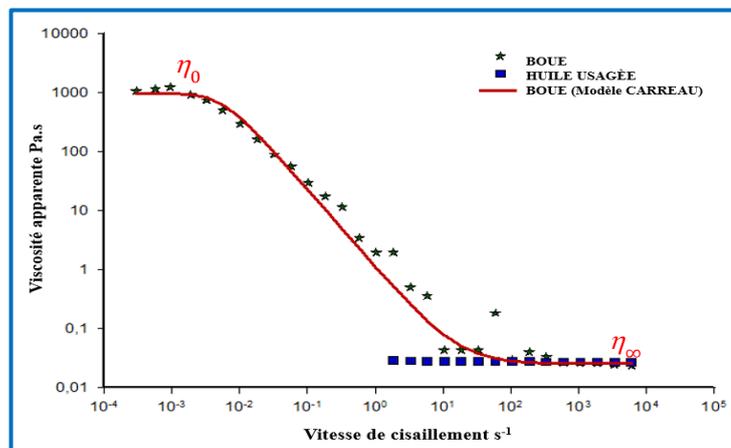


Figure 3. 11 : Courbes d'écoulement d'huile usagée et boue à T=20 ° C.

Il apparaît clairement que η_{app} d'huile usagée est insensible à la vitesse de cisaillement ce qui permet de confirmer que le fluide isolant a le caractère Newtonien, ce qui signifie que la viscosité est indépendante du taux de cisaillement [86].

Toutefois, la viscosité apparente de la boue varie en fonction de $\dot{\gamma}$, d'où un comportement non newtonien. A très faibles cisaillement ($\dot{\gamma} < 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) et à très fort cisaillement ($\dot{\gamma} > 10^2 \text{ s}^{-1}$), la viscosité semble enregistrer un palier constant. Ceci permet de présager :

- Un comportement à caractère liquide de la boue, de viscosité $\eta_0 = Cte$, lorsque celle-ci est très faiblement sollicitée ou même au repos ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$).
- Un deuxième comportement newtonien de la boue, de très faible viscosité $\eta_\infty = Cte$, lorsque celle-ci est très fortement sollicitée ($\dot{\gamma} \rightarrow \infty$).

La présence de ces deux régions newtoniennes, avec un comportement intermédiaire rhéofluidifiant (lorsque le cisaillement augmente, la viscosité diminue) suggère un comportement rhéologique de type structural, et pouvant être représenté par les lois constitutives de Carreau [87] ou de Cross[88]. Le modèle de Carreau a permis un très bon ajustement de la courbe d'écoulement, avec une explication de la variance donnée par le coefficient de détermination de 97% ($R^2 = 97\%$). L'identification de ses paramètres rhéologiques a été exécutée, par utilisation du logiciel STATISTICA dans sa version 8.0, par son module d'optimisation non linéaire. D'ailleurs, la courbe d'écoulement théorique du modèle semble bien lisser les valeurs expérimentales de viscosité, figure 3.11.

À noter que le modèle de Carreau a pour équation 3.1 :

$$\eta = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{[1 + (k \cdot \dot{\gamma})^2]^p} \quad \text{Équation 3.1}$$

Où :

- η_0 représente la viscosité au taux de cisaillement nul,
- η_∞ est la viscosité au taux de cisaillement infini,
- k est un temps caractéristique nécessaire pour obtenir un début de déstructuration des macromolécules. nous préférons substituer ce paramètre par son inverse, $1/k$ qui a la dimension d'une vitesse de cisaillement, défini comme étant une vitesse de cisaillement critique, $d_{critique}$ (s^{-1}). à partir de $d_{critique}$, la viscosité de la boue commence à chuter et donc, ce qui marque le début du comportement rhéofluidifiant.
- p est l'exposant de Carreau.

Les valeurs des quatre paramètres caractéristiques de la boue sont regroupées dans le Tableau 3.9.

Tableau 3. 9 : Valeurs des paramètres rhéologiques caractéristiques du modèle de Carreau.

Paramètre	η_0 (Pa.s)	η_∞ (Pa.s)	$D_{critique}(s^{-1})$	P
Valeur	991.04	0.026	0.005	0.65

La valeur de η_0 qui représente la viscosité à très faible vitesse de cisaillement pour le produit boue est très importante (~ 1000 Pa.s), par rapport à la viscosité de l'huile usagée qui est de 0.020 Pa.s. Ceci impose la problématique de l'efficacité de cette boue à échanger la chaleur, vue l'importance de sa viscosité. En effet, lors des échanges thermiques, dans les transformateurs, les écoulements générés par les radiateurs, aux huiles sont quasiment très faibles et par conséquent les cisaillements sont très faibles. Or, c'est dans ce domaine de cisaillement que la boue enregistre la viscosité la plus élevée, à cause de son comportement non newtonien. Aussi, est-il important de connaître, avec précision, la relation entre la capacité d'échange de chaleur d'une boue en fonction de sa viscosité, lorsque son comportement bascule du newtonien au non newtonien.

Ce changement du comportement rhéologique est probablement dû à l'effet de la dégradation d'huile minérale isolante sous différentes contraintes (thermique, électrique...) exercé sur l'équipement électrique transformateur, des réactions de condensation et de polymérisation des produits oxygénés se produisent, ce qui entraîne la précipitation des produits non solubles. Ces produits ont pour conséquence l'augmentation de la viscosité du lubrifiant, à très faible cisaillement. Il est important de souligner que lorsque la boue est sous vitesse de cisaillement importante, la viscosité chute de manière drastique, en rejoignant la viscosité de l'échantillon d'huile usagée. Ceci permet de déduire que les éléments non solubles ou non miscibles, à l'image de l'eau, figurant dans la boue et qui lui ont conféré une viscosité très élevée au repos, se présentent sous forme de flocculat. Leur association, au repos, est très lâche et peut subir facilement une déstructuration ou une défloculation qui se manifeste par une diminution importante de la viscosité, au point de retrouver la viscosité de l'huile usagée.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, les différents échantillons d'huiles usagées objet de la régénération et de purification ont été présentés. Plusieurs méthodes et techniques de caractérisations d'huile dégradée et dépôt boue ont été décrites

L'huile dans chacune des deux transformateurs a montré que l'état des propriétés physico-chimiques et diélectriques sont non adéquats, et dans un état d'obligation au reconditionnement ou remplacement pour la sauvegarde des deux équipements.

Les boues formées dans l'huile minérale isolante et déposées au fond de la cuve du transformateur, sont principalement des dépôts carbonés formés à partir de la dégradation

thermo-oxydante des huiles isolantes. Ces boues contiennent une quantité importante des particules métalliques issues de l'usure de certaines parties du transformateur. Plus précisément, la dégradation oxydante des huiles induit des réactions de polymérisation et conduit à la formation de vernis qui agit comme liant en assurant la cohésion entre ces particules métalliques.

Les observations au MEB couplé à l'analyse EDX et l'analyse par ATG ont révélé que les boues sont des mélanges complexes de composés volatils et semi-volatils (fraction grasse et produits de polymérisation) condensés sur un résidu inorganique solide (carbone et métaux), ainsi que l'existence des dépôts de natures différentes. Il y a des dépôts « gras » et des dépôts « secs », classés en fonction de la quantité de matières volatiles présentes. La formation de ces boues dépend fortement de la sévérité des contraintes appliquées durant l'exploitation de l'équipement transformateur (contraintes thermiques, électrique).

CHAPITRE 4
REGENERATION D'HUILE ISOLANTE USAGEE EN
COMBINANT PLUSIEURS STRATEGIES

4. REGENERATION D'HUILE ISOLANTE USAGEE EN COMBINANT PLUSIEURS STRATEGIES

4.1 Introduction

Lors de l'exploitation des équipements électriques transformateurs, le liquide isolant subit des processus de dégradation lents mais réguliers. Une dégradation progressive et un vieillissement prématuré résultent de divers phénomènes, notamment les contraintes électriques, thermiques et chimiques [89]. De plus la présence des impuretés dans l'huile diélectrique augmente le taux de dégradation et raccourcit la durée de vie utile des transformateurs, générée par la présence des particules métalliques et celluloses en suspension avec d'autres produits.

Le potentiel de défaillance du transformateur est donc directement corrélé au matériau isolant liquide. Pour des raisons environnementales et économiques, les huiles oxydées peuvent être réutilisées après régénération. Cette opération implique que les polluants indésirables sont éliminés par des procédés physiques ou chimiques, afin d'assurer l'élimination des composants acides, de l'eau et des autres sous-produits de vieillissement issus de la dégradation des différents constituants du transformateur.

Ce chapitre résume les actions corrélatives à un procédé de régénération des huiles isolantes usagées d'un transformateur de puissance. L'objectif est d'optimiser et d'étudier une méthode de traitement écologique pour conférer à l'huile vieillie des propriétés proches d'une huile neuve.

4.2 Description du procédé de régénération

Le procédé de régénération proposé consiste à assurer la restauration des propriétés de l'huile usée afin de les rapprocher de l'huile neuve. deux normes ont été utilisées et qui servent de lignes directrices pour l'exploitation et la maintenance des transformateurs, à savoir la norme BS EN 60422: 2013 [90] et la norme IEEE 637-1985 (R2007) [69].

Le procédé de régénération étudié est décrit dans la figure 4.1. La méthode consiste à l'élimination des contaminants polaires solubles et insoluble par combinaison de deux types de traitement (traitement physique et chimique). une stratégie reconnue actuellement comme la plus efficace et la plus rentable comme méthode de traitement d'huile diélectrique pour transformateur [51].

Le diagramme ci-dessous présente le schéma général du procédé de régénération basé sur la centrifugation, distillation sous vide et un traitement de finition par adsorption.

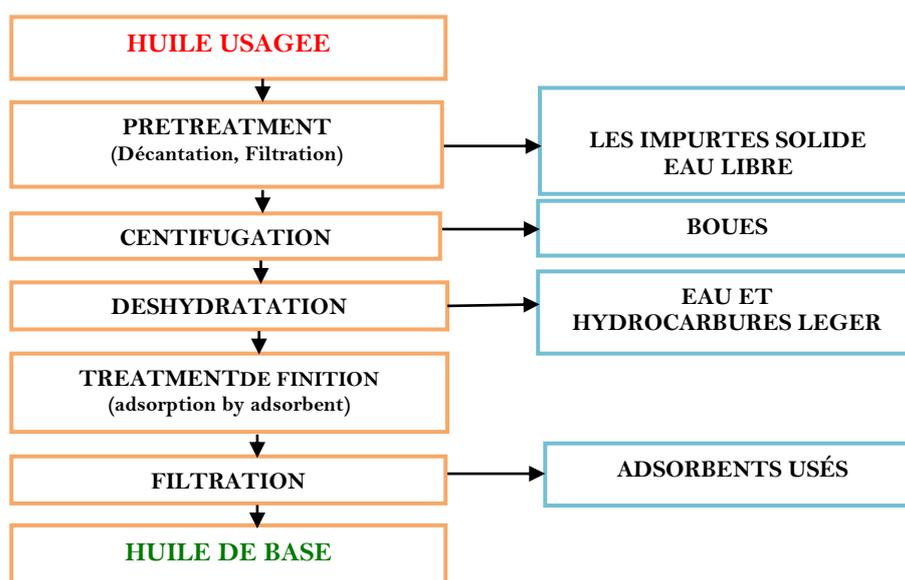


Figure 4. 1: Diagramme de processus de régénération proposée.

Le procédé de régénération objet de cette étude combine plusieurs étapes de traitement, pour permettre un traitement avec un taux d'amélioration dépassant les 90%.

Un prétraitement d'huile usagée est assuré par l'étape de décantation dans des réservoirs de stockage. Cette étape préliminaire est une méthode plus simple à mettre en œuvre, elle assure aussi la précipitation naturelle des impuretés nocives sous l'effet des forces gravitationnelles. La durée du procédé dépend énormément du degré de la pollution d'huile usagée.

La filtration permet entre autres l'élimination des impuretés mécaniques et les composants résineux en passant l'huile usagée à travers les grilles de filtres spéciaux. Afin de l'augmentation de la qualité de purification, on peut réaliser en plusieurs étapes (filtration grosse et fine).

Pour la purification à la centrifugeuse, on a utilisé l'équipement de marque ALFA- LAVAL (décrit au chapitre 3). Cette approche est fondée sur la non homogénéité du mélange et permet de séparer les différentes fractions de l'huile. La purification par centrifugation est considérée comme

étant la méthode la plus efficace pour la séparation de l'eau et des impuretés mécaniques (les impuretés insolubles).

Après l'étape de centrifugation, l'huile usée est passée au niveau d'un déshydrateur, qui constitue un moyen efficace pour réduire la teneur en gaz et en eau de l'huile usagée. Le traitement est effectué en pulvérisant l'huile dans une chambre à vide chauffée à 80 °C et soumise à une pression de vide au voisinage de 0,5 mm Hg dans l'équipement SES / 321 SESCO - USA (Figure 4.2).

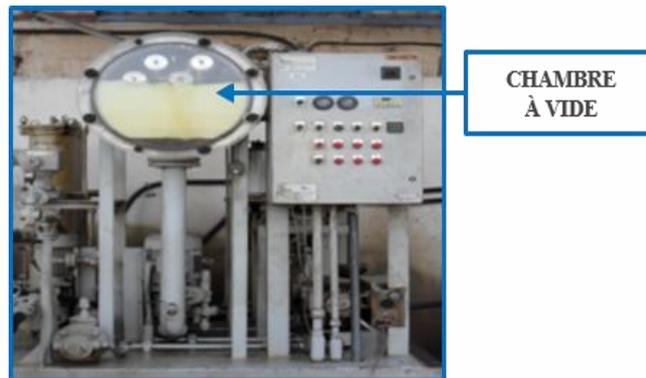


Figure 4. 2: Équipement de déshydratation (Marque SES / 321 SESCO).

À la suite d'un tel traitement avec les moyens typiques employés qui sont la centrifugation, le dégazage et séchage d'huile sous vide, on peut remarquer la variation des propriétés d'huile enregistrées dans le tableau 4.1, qui sont énumérées comme suivants:

1. Diminution de la teneur en eau de la teneur initiale de l'ordre 35.4 ppm à la teneur de 15 ppm.
2. Amélioration de la tension de claquage d'huile à un niveau requis de 70Kv.
3. La réduction d'indice d'acide TAN (jusqu'à un taux de 0,24 KOH /g).
4. Amélioration du facteur de dissipation (0,234) après élimination des contaminants solides.

Tableau 4. 1: Caractéristiques d'huile isolante usagée après centrifugation et déshydratation.

Propriétés	Norme	Unité	Valeur
Indice de neutralisation (TAN)	IEC 62021	mg KOH/gr	0.24
Teneur en eau	IEC 60814	p.p.m	15
Facteur de dissipation à @50 Hz, 90 °C	IEC 60247	—	0.234
Permittivité (90 °C), ϵ_r	IEC 60247	—	2.17
Résistivité (90 °C) x 10^9	IEC 60247	$\Omega.m$	0.940
Tension de claquage	IEC 60156	kV	70
Viscosité cinématique à 40 °C	ISO 3104	mm ² /s	7.64
Densité	ISO 3675	g/ml	0.870
Indice de couleur	ISO 2049	—	6.4

Par la suite l'huile prétraitée obtenue subit un suivant traitement par percolation, afin d'éliminer les contaminants solubles. Cette étape basée sur la rétention sélective des contaminants moyennant différents adsorbants. L'élimination sélective des impuretés polaires permet d'améliorer la couleur de l'huile, la stabilité thermo-oxydante et les propriétés diélectriques.

Tous les adsorbants ont été formulés pour une composition de 10%, et conditionnés dans une colonne, afin d'évaluer leur pouvoir adsorbant sous forme unique, binaire, tertiaire et quaternaire. L'huile a été chauffée à 70 °C, versée dans la colonne remplie d'un mélange d'adsorbants. La vitesse d'écoulement de l'huile à travers l'adsorbant est améliorée par la pression de la pompe à vide, avec un rapport en poids de 18% (en poids) de l'adsorbant par rapport au poids de l'huile usée (voir la figure 4.3).

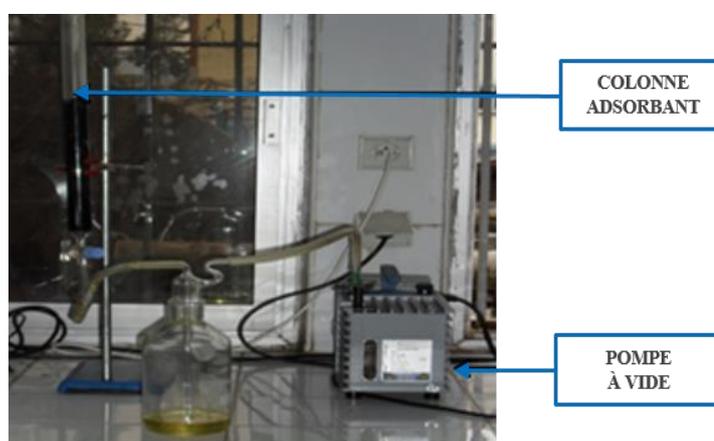


Figure 4. 3: Percolation par pression.

Quatre matériaux adsorbants ont été utilisés, leurs compositions physico-chimiques sont décrites ci-dessous :

1. Adsorbant n° 1 : Charbon Actif (ACH) PANREAC QUIMICA SA.

Tableau 4. 2 : Caractéristiques physique et chimique de l'échantillon de charbon actif.

Échantillon	Carbone	Hydrogène	Azote	Oxygène	Porosité (%)	Surface BET (m ² /g)
ACH	87.1	1	1.1	10.8	58.4	1062

2. Adsorbant n° 2 : Oxyde de magnésium (MO) VWR PROLABO.

Tableau 4. 3 : Caractéristiques physique et chimique de l'échantillon oxyde de magnésium.

Échantillon	Magnésium (%)	Oxygène (%)	Masse moléculaires (g/mole)	Surface BET (m ² /g)	Densité (g/cm ³)
MO	60.29	39.67	40,4	145	3.58

3. Adsorbant n° 3 : Bentonite Activée (AB)

La bentonite brute est préparée et séchée à une température comprise entre 105 et 110 ° C dans une étuve. Et dans un réacteur de 500 cm³ de volume muni d'un refroidisseur, et pour un rapport pondéral de 0,3 par rapport à le poids de la bentonite, une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) à 75%, et ajouter à la bentonite, le mélange est ensuite chauffé jusqu'à 85°C. le processus d'activation est maintenu constant pendant 90 minutes au moyen d'un bain d'eau et d'une agitation lente, par la suite le mélange est filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à un PH compris entre 6 et 7 et contrôlé avec une solution saturée de nitrate d'argent (AgNO₃) sur le filtrat. L'absence de précipité blanc indique l'élimination des ions SO₂⁻⁴.

4. Adsorbant N° 3 : Gel de silice (SG) Fluka AG.

Tableau 4. 4: Caractéristiques physique et chimique des adsorbants bentonite activée et gel de silice.

Échantillon	(Masse %)								Surface BET (m ² /g)	Densité (Kg,m ⁻³)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI		
SG	99.7	0.025	0.008	-	0.01	0.05	-	-	650	730
AB	69.61	11.3	2.41	2.13	1.70	2.66	0.19	9.86	163	-

4.3 Évaluation de l'efficacité du processus d'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui décrit les interactions existant entre la surface d'un solide et les molécules en phase gazeuse ou liquide. On distingue deux mécanismes d'adsorption: l'adsorption physique (ou physisorption) et l'adsorption chimique (ou chimisorption). Dans ce contexte, les performances de quatre adsorbants ACH, AB, MO, SG ont été étudiées pour l'adsorption des impuretés résultant des huiles minérales usagées pour

transformateurs sous contraintes thermiques et électriques (et en particulier les acides carboxyliques). Les interactions électroniques et la formation de liaisons chimiques sont enregistrées, un arrangement avec une structure chimique est regroupé dans la Figure 4.4.

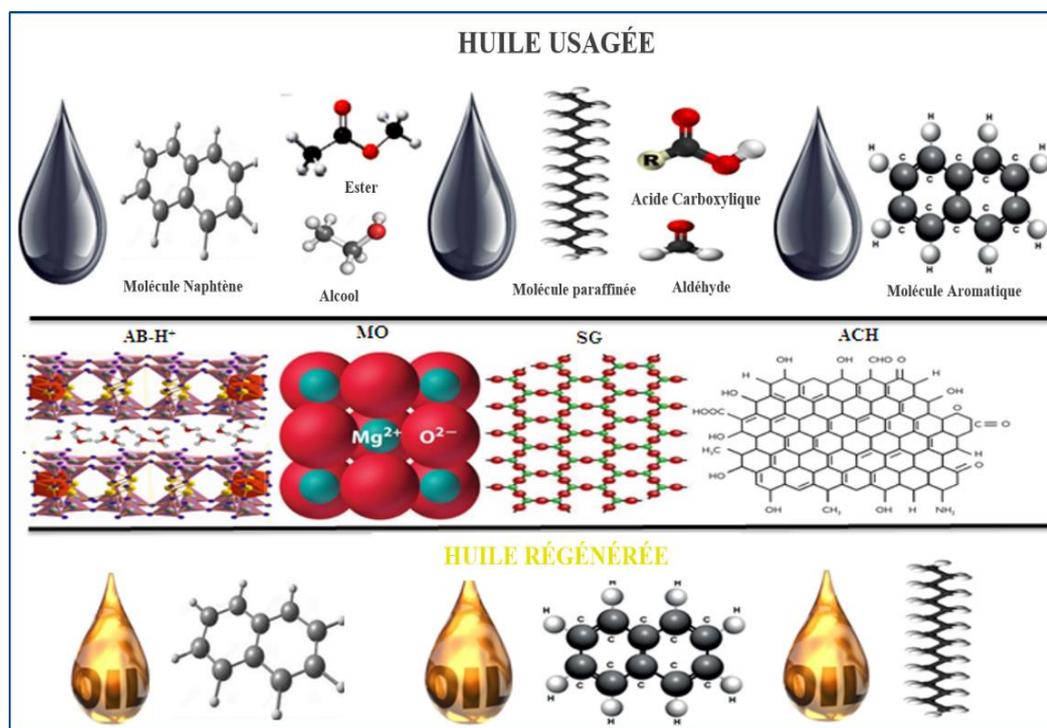


Figure 4. 4: Percolation de l'huiles isolante usagée à travers la colonne d'adsorbants: AB-H+: Bentonite activée, MO: MgO, SG: Gel de silice, ACH: Carbone actif.

L'efficacité d'adsorption dépend de la polarité, superficie des sites actifs, porosité, surface spécifique et granulométrie d'adsorbant lui-même, une étude d'efficacité de différents adsorbants: charbon actif en poudre (ACH), oxyde de magnésium (OM), bentonite activée(BA) et le gel de silice (SG) après traitement de finition.

4.3.1 Mécanismes des interactions chimiques entre l'acide carboxylique sur la surface des adsorbants

L'adsorption des acides carboxyliques ne consistent pas seulement en l'introduction de l'absorbant dans les pores (physisorption), ces pores sont aussi les lieux des réactions chimiques entre les molécules d'absorbant et les groupements fonctionnels de surface de chaque adsorbant ACH, AB, MO, SG (chimisorption).

La surface spécifique de charbons actif est très grande [91] qui explique son grand pouvoir adsorbant. D'après la littérature [92], l'adsorption des acides organiques par ACH augmentent avec la présence des groupements OH (acide) et NH₂ (basique)à la surface ou

nous aurons deux types de réaction également deux types interactions (Figure 4.5 et Figure 4.6).

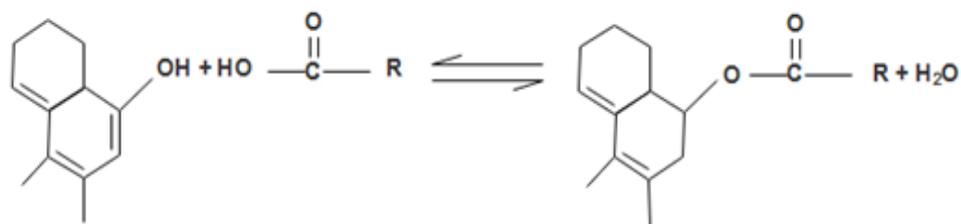


Figure 4. 5: Mécanisme d'adsorption d'acide carboxylique par le groupement acide OH d'adsorbant charbon actif.

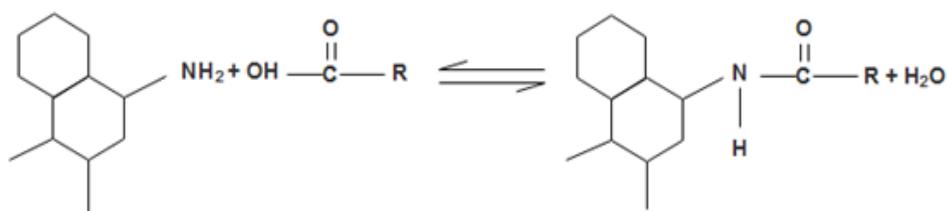


Figure 4. 6: Mécanisme d'adsorption d'acide carboxylique par le groupement basique NH₂ d'adsorbant charbon actif.

La chimisorption d'acide carboxylique sur la surface d'adsorbant gel de silice est une réaction de substitution nucléophile d'un groupe silanol Si(OH) qui conduit à la formation de fragments d'acide carboxylique lié chimiquement avec la libération d'une molécule d'eau (Figure 4.7).

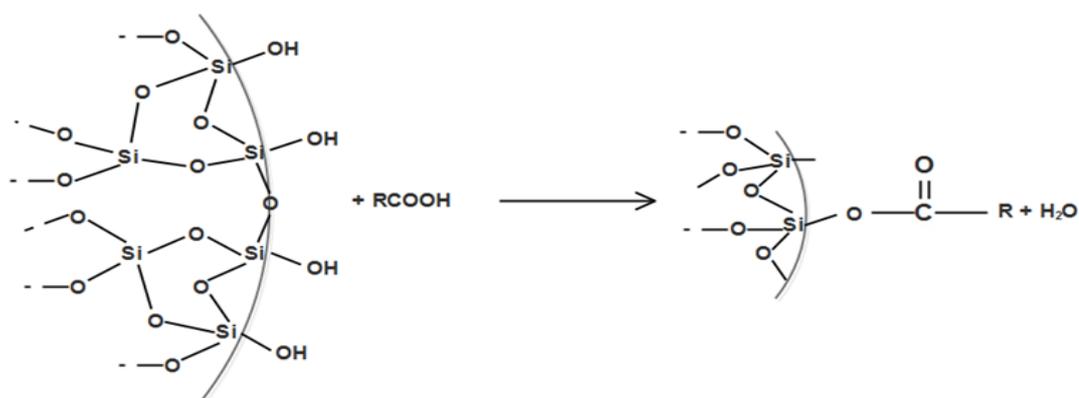


Figure 4. 7: Mécanisme d'adsorption d'acide carboxylique avec groupement OH d'adsorbant gel de silice.

Les oxydes métalliques sont des composés amphotères [93]. Le MgO est connu depuis longtemps par son caractère solide basique et faiblement acide [94]. L'acide carboxylique peut réagir facilement avec les sites de base de surface MgO en s'adsorbant hétérolytiquement pour former les carboxylates (Figure 4.8)[95].



Figure 4. 8: Mécanisme d'adsorption d'acide carboxylique sur surface d'adsorbant MgO.

4.3.2 Pourcentage d'amélioration

Tous les adsorbants ont été évalués pour leur performance dans l'amélioration de la qualité de la régénération de l'huile isolante usagée. ceci a été déterminé en calculant le pourcentage d'amélioration des paramètres: facteur de dissipation ($\tan \delta$), résistivité, ϵ_r , [96], indice de neutralisation (TAN)[97] et couleur[42].

L'évaluation de l'efficacité du processus d'adsorption a été déterminée en calculant le pourcentage d'amélioration par l'équation 4.1 suivante:

POURCENTAGE D'AMELIORATION (%IP) :

$$\%IP = \frac{(\text{Valeur d'huile non traitée} - \text{Valeur d'huile traitée})}{\text{Valeur d'huile non traitée}} \times 100 \quad \text{Équation 4.1}$$

4.3.3 Facteur de dissipation (Tanδ), résistivité, permittivité (ϵ_r)

Le tableau 4.5 montre une comparaison des propriétés électriques d'huile usagée après l'étape de finition par procédé de percolation avec les différents adsorbants par rapport à l'échantillon d'huile isolante usagée déjà décantée, filtrée, centrifugée et déshydratée .

Un facteur de perte diélectrique élevé indique la détérioration ou la contamination du fluide isolant par des produits tels que l'eau, le carbone ou d'autres composés résultant de la dégradation d'huile ou composants de l'équipement transformateur (papier, fer), y compris les savons métalliques formés. Une telle indication est également attribuée à la formation des produits d'oxydation qui, à leur tour, sont encore accélérés par une surchauffe pendant les conditions de service[98].

Tableau 4. 5: Variation Tan δ , la résistivité et ϵ_r après l'étape de percolation d'huile usagée.

Traitement par adsorbant ^A	Après adsorption			Limite Tan δ IEEE [99]
	Tan δ	Résistivité (E+09)	ϵ_r	
ACH (10%)	0.0056 ^B (98.07%) ^C	57.19	2.17	Max 1%
MO (10%)	0.0057 ^B (98.02%) ^C	59.60	2.15	
AB (10%)	0.0295 ^B (89.90%) ^C	3.28	2.15	
SG (10%)	0.0043 ^B (98.53%) ^C	458.06	2.15	
ACH (5%) + SG (5%)	0.0013 ^B (99.47%) ^C	542.13	2.15	
MO (5%) + SG (5%)	0.0335 ^B (86.75%) ^C	1.097	2.14	
AB (3%) + ACH (7%)	0.0068 ^B (97.29%) ^C	796.60	2.14	
SG (7%) + AB (3%)	0.0015 ^B (99.39%) ^C	885.73	2.15	
ACH (3%) +MO (2%) + AB (5%)	0.0084 ^B (96.67%) ^C	50.19	2.11	
MO (4%) +SG (1%) + ACH (5%)	0.0210 ^B (91.69%) ^C	123.70	2.13	
AB (5%) + MO (2.5%) + SG (2.5%)	0.0233 ^B (90.79%) ^C	12.38	2.12	
SG (4%) + AB (5%) + MO (1%)	0.0013 ^B (99.48%) ^C	744.08	2.15	
ACH (1%) + MO (1%) + AB (4%) + SG (4%)	0.0014 ^B (99.41%) ^C	502.52	2.15	
ACH (2%) + MO (1%) + AB (3%) + SG (4%)	0.0019 ^B (99.22%) ^C	510.64	2.15	
ACH (1%) + MO (1%) + AB (2%) + SG (6%)	0.0012^B (99.51%)^C	916.34	2.14	
ACH (0.25%) + MO (0.25%) + AB (1.5%) + SG (8%)	0.0042 ^B (98.31%) ^C	125.11	2.15	

A Adsorbant utilisée.

B Les résultats sont des moyennes \pm écart type de trois mesures individuelles.

C Les valeurs entre parenthèses indiquent le pourcentage d'amélioration par rapport au contrôle.

Une amélioration significative du facteur de dissipation, qui passe de 0,253 pour l'échantillon d'huile oxydée à 0,00122 pour l'échantillon d'huile régénérée, est également observée, avec taux d'amélioration de l'ordre de 99,51%. De plus, une résistivité élevée reflète une faible teneur en ions libres et en particules formant des ions, ce qui indique une faible concentration de contaminants conducteurs [100].

Il est important de noter que la résistivité diélectrique est passée de $0,986.10^9 \Omega m$ (huile oxydée) à $916,34.10^9 \Omega.m$ (huile régénérée), tandis qu'une très faible variation de la permittivité relative (ϵ_r) a été enregistrée en fonction du Tan δ . Cela s'explique par le fait que la permittivité relative est une propriété de la constitution chimique de l'huile [101]. La permittivité relative a diminué de 2,17 pour l'échantillon d'huile oxydée à 2,11 pour l'huile régénérée.

Nous enregistrons une amélioration importante de facteur de dissipation, la résistivité diélectrique, la permittivité relative d'huile régénérée avec les différents d'adsorbants sous forme individuels, binaires, tertiaires et quaternaires conformément aux exigences de la norme IEEE 637-1985 (R2007)[69]. Par ailleurs le meilleur adsorbant se présente avec le mélange d'adsorbants de composition: **ACH (1%) + MO (1%) + AB (2%) + SG (6%)**.

4.3.4 Nombre total d'acidité (TAN)

Le fluide isolant d'huile minérale est principalement un hydrocarbure saturé non polaire. La détérioration de l'échantillon est liée à l'acidité d'huile isolante, par conséquent, la formation des acides carboxyliques est enregistrée pendant la dégradation et le processus d'oxydation. La présence de ces acides dans l'équipement commence par des petites quantités, solubles dans l'huile jusqu'à ce que la saturation de l'huile par les acides soit atteinte.

À la saturation d'huile par les acides carboxyliques, une séparation des matériaux solides se produit pour former un dépôt de boue au fond de l'isolant [70]. Comme le montre le tableau 4.6, une réduction significative du taux d'acidité de l'huile régénérée a été notée; une diminution de l'ordre 0,384 mg KOH / g (huile oxydée) à 0,018 mg KOH / g (huile régénérée).

Tableau 4. 6: Variation TAN après l'étape de percolation d'huile usagée.

Traitement par adsorbant ^A	Après Adsorption TAN (mg KOH /gr)		Limite TAN IEEE [99]
ACH (10%)	0.045 ^B	(88.28%) ^C	Max 0.05
MO (10%)	0.043 ^B	(88.80%) ^C	
AB (10%)	0.070 ^B	(81.77%) ^C	
SG (10%)	0.031 ^B	(91.92%) ^C	
ACH (5%) + SG (5%)	0.024 ^B	(93.75%) ^C	
MO (5%) + SG (5%)	0.083 ^B	(78.38%) ^C	
AB (3%) + ACH (7%)	0.052 ^B	(86.45%) ^C	
SG (7%) + AB (3%)	0.044 ^B	(88.54%) ^C	
ACH (3%) + MO (2%) + AB (5%)	0.079 ^B	(88.28%) ^C	
MO (4%) + SG (1%) + ACH (5%)	0.054 ^B	(85.93%) ^C	
AB (5%) + MO (2.5%) + SG (2.5%)	0.070 ^B	(81.77%) ^C	
SG (4%) + AB (5%) + MO (1%)	0.026 ^B	(93.22%) ^C	
ACH (1%) + MO (1%) + AB (4%) + SG (4%)	0.022 ^B	(94.27%) ^C	
ACH (2%) + MO (1%) + AB (3%) + SG (4%)	0.021 ^B	(94.53%) ^C	
ACH (1%) + MO (1%) + AB (2%) + SG (6%)	0.018^B	(95.31%)^C	
ACH (0.25%) + MO (0.25%) + AB (1.5%) + SG (8%)	0.032 ^B	(91.66%) ^C	

^A Adsorbant utilisée.

^B Les résultats sont des moyennes ± écart type de trois mesures individuelles.

^C Les valeurs entre parenthèses indiquent le pourcentage d'amélioration par rapport au contrôle.

Ces résultats sont confirmés par des mesures spectroscopiques. Cette technique est considérée parmi les outils de choix pour l'identification des composés chimiques. Les spectres infrarouges (IR) des huiles usagées et régénérées avec différents adsorbants et qui sont illustrés à la figure 4.9.

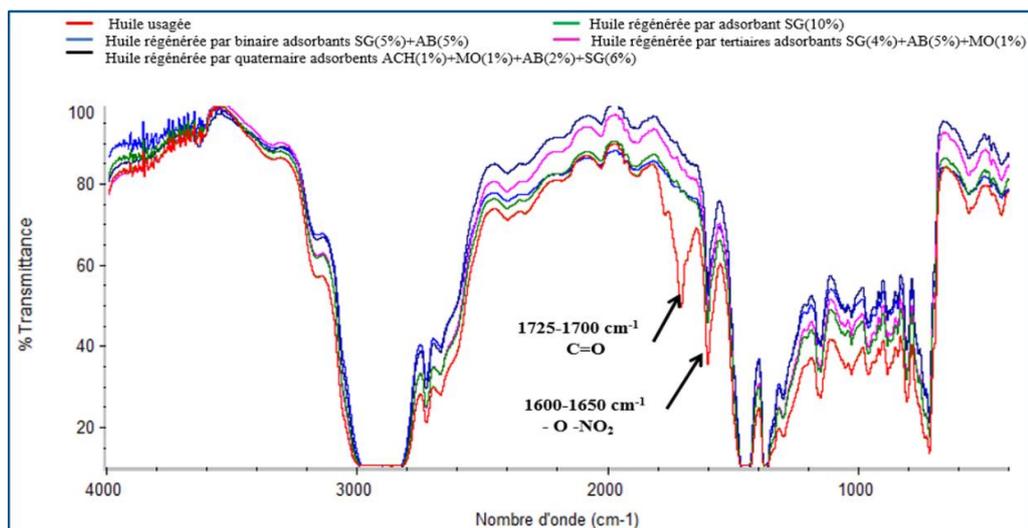


Figure 4. 9 : Spectre infrarouge (FT-IR) d'huile régénérée avec la meilleure composition d'adsorbant sous forme unique, binaire, tertiaire et quaternaire.

L'oxydation thermique résultant des réactions avec les molécules d'oxygène et le liquide isolant entraîne la dégradation des propriétés de l'huile isolante. Ce mécanisme est amplifié en grande partie par l'augmentation de la température. Une augmentation de cette dernière de 10 ° C entraîne un doublement du taux d'oxydation.

Généralement, toutes les huiles vieilles représentent des liaisons caractéristiques situées dans la région spectrale entre 1710 cm⁻¹ et 1730 cm⁻¹. Cela est dû aux vibrations internes, ces vibrations sont à l'origine des pics et des bandes d'absorption attribuées aux groupes C = O des acides carboxyliques, des aldéhydes, des cétones et des esters.

L'oxydation thermique s'accompagne d'une nitration, qui se produit également lorsque les températures augmentent, produisant des composés organiques qui se transforment en oxydes d'azote (NO, NO₂ et N₂O₄). L'effet de la nitration sur la qualité de l'huile est similaire à celui de l'oxydation et augmente également.

La viscosité de l'huile ou conduit à la création des substances et de sédiments insolubles. La nitration produite peut être une caractéristique significative dans la région spectrale comprise entre 1600 cm⁻¹ et 1650 cm⁻¹ [75].

Selon l'analyse infrarouge, la disparition des spectres à 1710 cm⁻¹ est remarquée. On observe également une diminution de l'intensité d'absorption relative à la formation de composés d'oxyde d'azote pour les différents échantillons de l'huile régénérée. Ce résultat confirme la bonne purification de l'huile isolante usagée.

Nous enregistrons une amélioration importante du paramètre d'acidité (TAN) d'huile régénérée après l'étape de finition par adsorption avec les différents d'adsorbants sous forme individuels, binaires, tertiaires et quaternaires ainsi qu'un pourcentage d'amélioration de l'ordre de 95.31% en respectant la seule exigence par la norme IEEE 637-1985 (R2007) [69].

En conclusion le meilleur adsorbant se présente avec le mélange d'adsorbants suivants : **ACH (1%) + MO (1%) + AB (2%) + SG (6%)**.

4.3.5 Couleur

Le paramètre de couleur sert principalement de guide pour déterminer le degré de raffinement de l'huile. L'huile fraîche provenant directement de la raffinerie est essentiellement incolore. La détérioration, le vieillissement et la dégradation de l'huile résultant des conditions de fonctionnement sévères (par exemple, les points chauds locaux, l'arc) affecteront la couleur de l'huile au fil du temps. La couleur de l'huile devient plus sombre [3].

Au cours de cette étude, la couleur est devenue jaune clair après le traitement de régénération, ce qui a permis d'éliminer une partie des sous-produits de l'oxydation. Un taux de rehaussement maximal de 76,81% a été observé pour l'échantillon d'huile régénérée, comme le montre le tableau 4.7.

Les résultats de meilleur adsorbant étaient respectivement deux mélanges:

- **AB (3%) + ACH (7%)**
- **ACH (1%) + MO (1%) + AB (2%) + SG (6%)**

Tableau 4. 7 : Variation de la couleur après l'étape de percolation d'huile usagée.

Traitement par adsorbant ^A	Après Adsorption Couleur		Limite IEEE [99]
ACH (10%)	2.5 ^B	(63.76%) ^C	Max 1.5
MO (10%)	3.3 ^B	(52.17%) ^C	
AB (10%)	3.1 ^B	(55.07%) ^C	
SG (10%)	2.3 ^B	(66.67%) ^C	
ACH (5%) + SG (5%)	1.9 ^B	(72.46%) ^C	
MO (5%) + SG (5%)	1.8 ^B	(73.91%) ^C	
AB (3%) + ACH (7%)	1.6^B	(76.81%)^C	
SG (7%) + AB (3%)	1.7 ^B	(75.36%) ^C	
ACH (3%) +MO (2%) +AB (5%)	2.8 ^B	(63.76%) ^C	
MO (4%) +SG (1%) +ACH (5%)	2.6 ^B	(62.31%) ^C	
AB (5%) + MO (2.5%) +SG (2.5%)	1.9 ^B	(72.46%) ^C	
SG (4%) + AB (5%) + MO (1%)	1.8 ^B	(73.91%) ^C	
ACH (1%) + MO (1%) +AB (4%) + SG (4%)	1.8 ^B	(73.91%) ^C	
ACH (2%) + MO (1%) +AB (3%) + SG (4%)	1.9 ^B	(72.46%) ^C	
ACH (1%) + MO (1%) +AB (2%) + SG (6%)	1.6^B	(76.81%)^C	
ACH (0.25%) + MO (0.25%) +AB (1.5%) +SG (8%)	2.3 ^B	(66.67%) ^C	

A Adsorbant utilisée.

B Les résultats sont des moyennes ± écart type de trois mesures individuelles.

C Les valeurs entre parenthèses indiquent le pourcentage d'amélioration par rapport au contrôle.

4.4 Les applications pratiques et industrielles

Le procédé de régénération proposé dans cette étude a pour objectif d'assurer la régénération des huiles minérales diélectriques usagées pour transformateur en produisant une huile qui peut être réutilisée de base. La qualité de celle-ci est similaire à celle des huiles neuve qui peut être réutilisée. Les conditions optimales sont:

1. Une centrifugeuse avec un débit entre 12000-24000 L/H, pour l'élimine l'eau, les sédiments, particulièrement les métaux.
2. Un déshydrateur, Le module travaille à 80°C et à 0,5 bars de pression. Lors de cette première distillation, on sépare l'eau et les hydrocarbures légers.
3. Plusieurs lits d'adsorbants avec des rapport bien étudier pour la restauration des propriétés chimiques d'huile en éliminant l'ensemble des impuretés dissoutes et constituées des produits de dégradation ionisés (porteurs de charges) et de molécules oxydées.

Une usine avec ce type d'équipements peut être de conception beaucoup plus compacte que les raffineries traditionnelles. Ce procédé est extrêmement respectueux de l'environnement. Les déchets d'adsorbant peuvent faire l'objet d'incinération pour élimination. Toutes les huiles obtenues au cours de ce processus sont aptes aussi bien à la réutilisation dans les

équipements transformateur ainsi qu'à la fabrication des huiles lubrifiantes pour d'autres applications.

4.5 Conclusion

La régénération de l'huile isolante usagée du transformateur, par procédé associant un traitement physique au traitement chimique, a pour objectif d'assurer l'élimination des contaminants polaires solubles et insolubles

Les huiles obtenues après centrifugation et déshydratation ont été soumises à un traitement sorptive comme traitement de finition, pour l'adsorption des contaminants solubles par percolation sous pression. Tous les adsorbants sous forme unique, binaire, tertiaire et quaternaire ont été formulés et évalués avec une composition à 10%, puis emballés dans la colonne.

Le pourcentage de rehaussement le plus élevé a été obtenu avec le mélange quaternaire d'adsorbants composé de 1% de charbon actif (ACH), 6% de gel de silice (SG), 1% d'oxyde de magnésium (MO) et 2% de bentonite activée (AB). De plus, comme souligné précédemment, les paramètres de restauration (couleur, facteur de dissipation, résistivité, permittivité, indice d'acide) étaient conformes aux exigences des normes BS EN 60422 (2013) et IEEE 637™ -1985 (R2007) selon les seuils et limites suivants :

1. Un taux d'amélioration de 99,51% pour le facteur de dissipation.
2. La résistivité a augmenté jusqu'à 916,34109 $\Omega.M$.
3. La réduction du taux d'acidité jusqu'à la valeur de 0,018 mg KOH/ g pour un taux de rehaussement de 95,31%.
4. Une amélioration de la couleur à un taux de 76,81%.
5. La permittivité a diminué jusqu'à 2.11 pour l'échantillon d'huile régénérée.

Cette approche a été confirmée par analyse spectroscopie FTIR, où les différents produits de vieillissement cumulés dans le liquide isolant par oxydation thermique ou la nitration de l'huile isolante ont été éliminés dans l'huile régénérée. La méthode proposée peut être considérée comme une référence pour d'autres travaux à réaliser dans le futur.

CHAPITRE 5

TAUX DE DEGRADATION DES PROPRIETES D'HUILE ISOLANTE NEUVE ET REGENEREES SOUS EFFET D'UN STRESS ELECTRIQUE ET THERMIQUE.

5. TAUX DE DEGRADATION DES PROPRIETES D'HUILE ISOLANTE NEUVE ET REGENEREES SOUS EFFET D'UN STRESS ELECTRIQUE ET THERMIQUE

5.1 Problématique

L'huile minérale isolante pour transformateur en service est souvent stressée, et soumise à diverses contraintes [102]. L'application de la tension de fonctionnement combinée aux contraintes de diverses sources, et la référence aux interactions mutuelles qui révèle un certain nombre d'effets secondaires, et provoquent une détérioration progressive et le vieillissement prématuré de liquide isolant. Bien que les huiles minérales isolantes sont soigneusement raffinées, elles subissent des processus de dégradation même au fonctionnement en régime normal, qui entraînant la génération des produits de désintégration.

La qualité de l'huile se détériore principalement en raison de divers paramètres tel que : un champ électrique, présence d'oxygène, l'eau et sous l'effet de la chaleur [103]. Le mécanisme d'oxydation des huiles de transformateur implique la décomposition homolytique des liaisons hydrocarbonées et accéléré par la présence des catalyseurs dans les composants primaires du transformateur tels que cuivre / alliages de cuivre dans les enroulements en aluminium, fer et avec l'action de la chaleur et l'humidité.

Dans cette optique, des études ont été réalisées afin de mettre en évidence la variation des paramètres des huiles minérales neuves et régénérées lors d'un vieillissement électrique et thermique. Les effets des deux modes de vieillissement ont été comparés afin de définir le mode qui affecte fortement et rapidement la qualité de l'isolation liquide. Tous les résultats obtenus sont résumés et comparés, et le rôle de chaque stress est détecté.

5.2 Vieillesse électrique

Si le liquide isolant est soumis à des décharges partielles dont les effets se traduisent par la formation des radicaux libres, ces composés réagissent rapidement avec l'oxygène. Il s'ensuit une dégradation généralisée ou très localisée. en présence d'humidité, d'impuretés ioniques et sous l'influence de la température, des réactions électrochimiques peuvent conduire à une dégradation des propriétés du matériau [22]. La combinaison entre le nombre de claquages électriques et l'augmentation de la température en présence d'oxygène et de l'humidité dégrade considérablement les caractéristiques de l'huile.

Le processus de décomposition des huiles isolantes sous contrainte électrique commence par la rupture des liaisons de valence dans les molécules d'hydrocarbures instables (figure 5.1). tant que ces chaînes d'hydrocarbures ne sont pas rompues, la décomposition de l'huile est impossible [104].

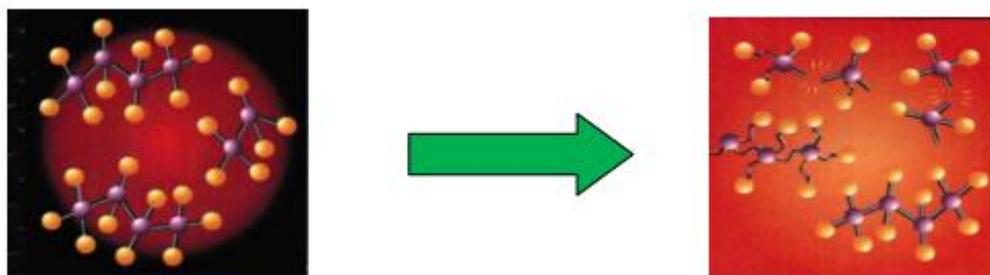


Figure 5. 1: Rupture des liaisons covalentes des molécules d'huiles.

Étant donné qu'un champ électrique élevé est capable de rompre les liaisons chimiques de certains hydrocarbures, la présence d'oxygène dissous dans l'huile isolante devient incompatible avec les exigences de stabilité chimique élevée. Cette stabilité chimique doit pour cela être corrélée à la stabilité physique qui est son aptitude à résister à la décomposition lors des collisions avec des électrons libres possédant des niveaux spécifiques d'énergie.

Le tableau 5.1 montre les énergies nécessaires pour la rupture des liaisons moléculaires des hydrocarbures [30]. Les sources d'énergie capables de casser une liaison covalente composée d'une paire d'électrons sont de trois ordres :

- La puissance du champ électromagnétique qui déclenche l'injection des électrons Libres dans le liquide ;
- L'énergie thermique générée par la partie active du transformateur ;
- L'agressivité de l'oxygène dissous qui constitue la source d'énergie chimique (Accompagné de l'effet catalytique du cuivre) pour le processus de décomposition.

Tableau 5. 1: Énergies requises pour briser les liaisons moléculaires.

Liaisons Hydrocarbures	Énergie de liaison (Kj/mol)	
C-C	Aliphatique saturée	315 – 380
	Aliphatique insaturée	255 – 960
	Aromatique	230 – 480
C-H	Aliphatique saturée	395 – 440
	Aliphatique insaturée	320 – 560
	Cyclique	310 – 485
	Aromatique	270 – 480

5.2.1 Mécanisme de processus de vieillissement d'huile

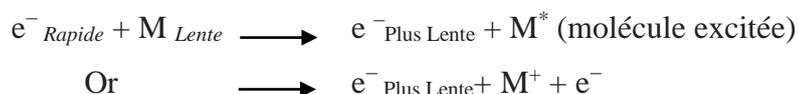
Les électrons libres sont la source primaire d'énergie pour la rupture des liaisons chimiques covalentes vulnérables (approximativement $4 \text{ eV} \approx 386 \text{ kJ mol}^{-1}$). en décrivant le mécanisme par lequel le champ électrique sous haute tension interagit avec le liquide diélectrique, des études antérieures ont montré que les aspérités locales à la surface du métal peuvent injecter des électrons dans le liquide diélectrique lorsque les gradients de potentiel sont suffisamment élevés [105, 106].

Il a été également montré que l'incidence de l'injection d'électrons dans le liquide diélectrique est négligeable pour des gradients de tensions théoriques. Mais durant une tension transitoire brève ou durant des surtensions d'origine atmosphérique, la probabilité de telles injections devient trop élevée. La découverte d'une telle source d'énergie du même ordre de grandeur que celles des liaisons chimiques a révélé qu'en plus de l'énergie chimique de l'oxygène et de l'énergie thermique fournie par le noyau, le champ électrique sous haute tension doit également être considéré comme un facteur important dans le processus de vieillissement. les collisions entre les électrons injectés et les molécules d'hydrocarbures constituant l'huile peuvent être élastiques ou inélastiques [107] :

- Collisions Élastiques



- Collisions Inélastiques

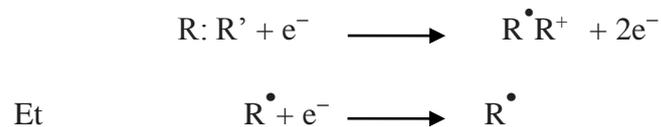


M : représente une molécule.

Ces collisions conduisent à une transition électronique suivie par la rupture des molécules excitées ou la perte de l'énergie absorbée sous la forme d'un quantum de lumière:



Ce phénomène est appelé fluorescence; il donne naissance à une décharge partielle. Un tel bombardement peut déclencher deux autres types de réactions, chacune contribuant à l'augmentation du facteur de dissipation :



Les molécules vulnérables (R-R') se décomposent et génèrent une paire de radicaux libres (R• et R'•) selon la réaction :



5.2.2 Technique expérimentale

Pour cette étude, le vieillissement électrique accéléré en laboratoire a été effectué en procédant à des applications successives et en continue de mille (1000) tensions de claquages sur les deux échantillons d'huile neuve et régénérée. Le test de tension de rupture a été effectué conformément aux descriptives de la norme IEC 60156: 2012 [108]. Cette méthode de test impose qu'une tension assignée constante de 2 kV/s soit appliquée à la cellule de test avec de l'échantillon d'huile jusqu'à que la panne se produit (Figure 5.2).



(A)

(B)

Figure 5. 2: Appareil Megger OTS 100 AF pour application de la tension AC
(A) vue générale d'appareil; (B) réservoir d'huile.

5.2.3 Taux de vieillissement électrique

Dans cette contribution, diverses propriétés physico-chimiques et électriques ont été mesurées pour détecter les changements et déterminer les taux de vieillissement des paramètres[109] : facteur de dissipation ($\tan \delta$), résistivité, indice de neutralisation (TAN) et la teneur en eau dans les deux fluides isolants neuve et régénérée qui correspond aux équations 5.1, 5.2, 5.3 et 5.4.

Les valeurs de référence ont été obtenues avec des échantillons d'huile neuve et régénérée initiale dites «nouvelles», tandis que celles obtenues fin de vieillissement électrique dites « vieilli ».

$$\Delta \frac{\tan \delta_D}{\tan \delta_{neuve}} = \frac{(\tan \delta_{vieilli} - \tan \delta_{neuve})}{\tan \delta_{neuve}} \times 100 \quad \text{Équation 5.1}$$

$$\Delta \frac{\text{Résistivité}_D}{\text{Résistivité}_{neuve}} = \frac{(\text{Résistivité}_{vieilli} - \text{Résistivité}_{neuve})}{\text{Résistivité}_{neuve}} \times 100 \quad \text{Équation 5.2}$$

$$\Delta \frac{TAN_D}{TAN_{neuve}} = \frac{(TAN_{vieilli} - TAN_{neuve})}{TAN_{neuve}} \times 100 \quad \text{Équation 5.3}$$

$$\Delta \frac{\text{Teneur eau}_D}{\text{Teneur en eau}_{neuve}} = \frac{(\text{Teneur en eau}_{vieilli} - \text{Teneur en eau}_{neuve})}{\text{Teneur en eau}_{neuve}} \times 100 \quad \text{Équation 5.4}$$

5.2.4 Résultats et discussions

L'oxydation de l'huile impliquant des radicaux libres dans les réactions en chaîne [110]. Les radicaux libres sont des particules chargées électriquement qui nécessitent des électrons d'autres molécules pour se stabiliser. Ils possèdent un ou plusieurs électrons non appariés qui les rendent chimiquement très actifs pour réagir avec d'autres molécules. Parmi les autres propriétés des radicaux libres, on trouve leur para magnétisme causé par des électrons non appariés, la neutralité électrique, ainsi que leur tendance à se concentrer dans un champ électrique puissant. En raison de leur concentration dans les champs électriques, les radicaux libres forment des collisions qui produisent davantage des composés de désintégration [111].

Le processus d'oxydation des hydrocarbures comporte trois étapes fondamentales: initiation, la propagation et la terminaison. Au stade d'initiation, l'oxygène réagit spontanément pour décomposer une molécule d'hydrogène et former des hydroperoxydes, qui se dissocient à nouveau en radicaux libres. La propagation est la progression rapide des réactions en chaîne ramifiée et la terminaison se produit avec la formation des radicaux intermédiaires stables et de composés non réactifs qui donnent des molécules d'hydrogène aux radicaux libres [112].

La décomposition de l'huile de transformateur due aux contraintes électriques a été expliquée par la théorie de l'ionisation par avalanche d'atomes dissociés par des collisions d'électrons [113]. Au cours des événements de décharge, la cathode introduit des électrons dans l'huile, créant ainsi une condition électrothermique qui produit des températures élevées localisées. Dans cette condition, de petites bulles de gaz sont générées en tant que porteurs de charge qui propagent une ionisation supplémentaire dans l'huile. Ce qui provoque à son tour une génération supplémentaire de gaz de défaut.

5.2.4.1 Propriétés d'huile neuve et régénérée

Les propriétés physiques, chimiques et électriques des deux fluides isolantes neuves et régénérées, ont été mesurées conformément aux normes CEI (International Electrotechnical Commission) et normes ISO (International Organization for Standardization), et ils sont regroupés dans le tableau 5.2.

Tableau 5. 2 : Les propriétés d'huile isolante neuve et régénérée avant application du stress électrique.

Paramètres	Norme	Unité	Huile neuve Huile régénérée	
			Valeur	
Indice de neutralisation (TAN)	IEC 62021	mg KOH/gr	0.009	0.026
Teneur en eau	IEC 60814	p.p.m	19.6	18.6
Facteur de dissipation à @50 Hz, 90 °C	IEC 60247	—	0.0014	0.0027
Permittivité (90 °C), ϵ_r	IEC 60247	—	2.12	2.12
Résistivité (90 °C) x 10 ⁹	IEC 60247	Ω.m	250.13	484.29
Tension de claquage	IEC 60156	Kv	60	58
Viscosité cinématique à 40 °C	ISO 3104	mm ² /s	6.558	6.777
Densité	ISO 3675	g/ml	0.830	0.84
Indice de couleur	ISO 2049	—	< 0.5	1.6

Les deux échantillons d'huile neuve et régénérée ont été soumis au vieillissement électrique, appliqué par une tension alternative générée par des tests de tension de rupture en courant alternatif effectué à l'aide d'un testeur d'huile (la tension de claquage appliqué peut atteindre la Valeur 100 kV).

Détermination du facteur de dissipation diélectrique (Tan δ), la résistivité, la teneur en eau et l'indice de neutralisation (TAN) des fluides diélectriques neuve et régénérée fin des essais de vieillissement électrique (tableau 5.3).

Tableau 5. 3 : Les propriétés d'huile isolante neuve et régénérée après application du stress électrique.

Type d'huile	OXYDATION D'HUILE											
	(Nombre de tension de claquage appliqué IEC 60156)											
	Tan δ			Résistivité (E+09Ωm)			Teneur en eau (ppm)			TAN (mgKOH/gr)		
	0	1000	$\Delta \frac{Tan \delta_D}{Tan \delta_{neuve}}$	0	1000	$\Delta \frac{Résistivité_D}{Résistivité_{neuve}}$	0	1000	$\Delta \frac{Teneur \ en \ eau_D}{Teneur \ en \ eau_{neuve}}$	0	1000	$\Delta \frac{TAN_D}{TAN_{neuve}}$
Huile neuve	0.0014	0.0022	57.14	250.13	45.45	81.77	19.6	12.2	- 38	0.009	0.032	255.55
Huile régénérée	0.0027	0.0044	62.96	484.3	189.78	60.81	18.6	27.5	48	0.026	0.088	238.46

Variation de facteur de dissipation diélectrique ($\tan \delta$)

Le facteur de dissipation diélectrique mesure les pertes diélectriques dans l'huile et il est très sensible à la présence des contaminants polaires solubles, des produits de vieillissement ou des colloïdes dans l'huile [114] comme illustré ci-dessous.

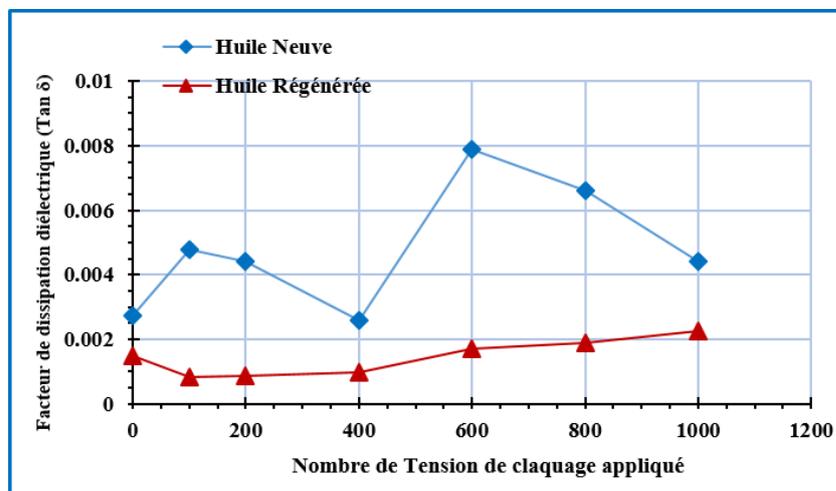


Figure 5. 3 : Variation de $\tan \delta$ en fonction de nombre de claquage.

Lorsque le fluide isolant est soumis à un courant alternatif, les pertes diélectriques provoquent deux effets, le courant résultant est légèrement dévié par rapport au champ ac qui a été appliqué et l'énergie des pertes sera dissipée sous forme de chaleur. la contamination du liquide isolant par l'humidité ou par de nombreux autres contaminants augmentera le facteur de dissipation d'huile [115], et la population des radicaux libres augmentera, les électrons non appariés peut être couplé à un électron libre. et par la suite l'huile sera un milieu porteur de charges qui tend à augmenter le facteur de dissipation du fluide isolant [116].

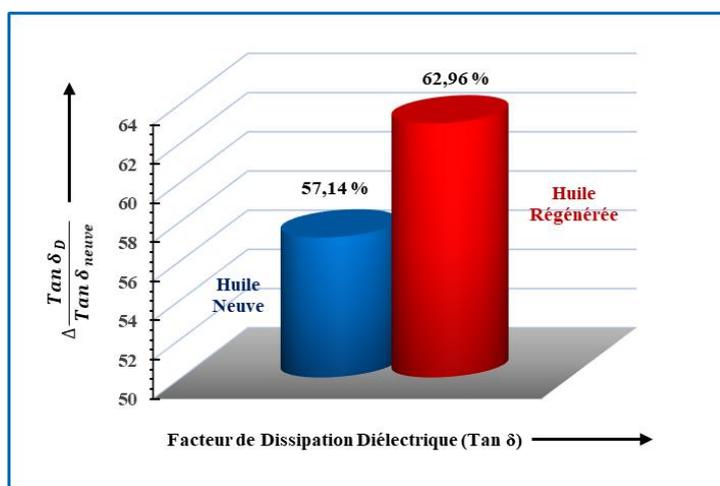


Figure 5. 4 : Taux de dégradation $\tan \delta$ fin du stress électrique.

Sur les courbes de variation facteur de dissipation en fonction de nombre de tension de claquage appliqué (figure 5.3 et figure 5.4) on peut observer que le taux d'augmentation de $\tan \delta$ est significatif pour les deux échantillons d'huiles neuve et régénérée, et qui représente un taux de vieillissement de 50% pour l'huile neuve et 60% pour l'huile régénérée. Nous constatons que le facteur $\tan \delta$ d'huile régénérée vieillit considérablement plus rapidement que le fluide diélectrique neuf sous les mêmes conditions de vieillissement.

Variation de Résistivité

La résistance ou résistance spécifique est la propriété la plus sensible de l'huile; il varie avec la température, l'humidité, les contaminants et les porteurs de charge. Il est souhaitable d'avoir la résistivité d'huile la plus élevée possible. La résistivité du pétrole diminue considérablement en raison de la présence d'humidité, d'acidité, de contaminants solides, etc.

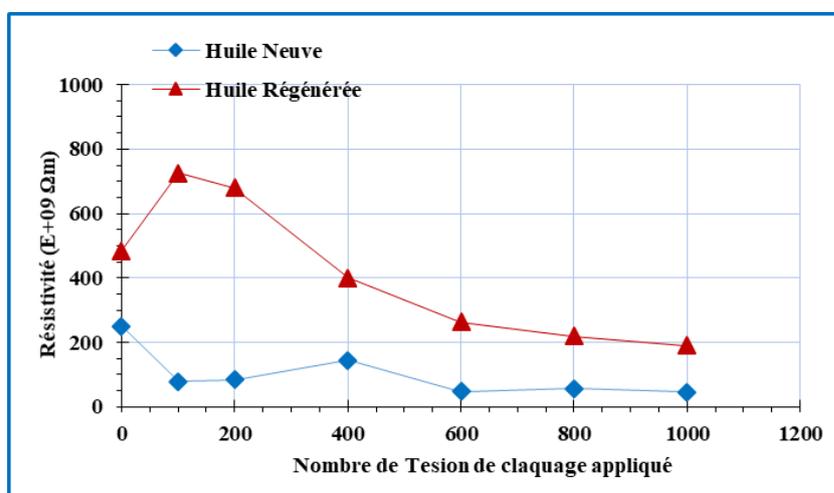


Figure 5. 5 : Variation de la résistivité en fonction de nombre de claquage.

Une résistivité élevée reflète la faible teneur en porteurs de charge libres et en particules formant des ions et indique une faible concentration de contaminants conducteurs[114].

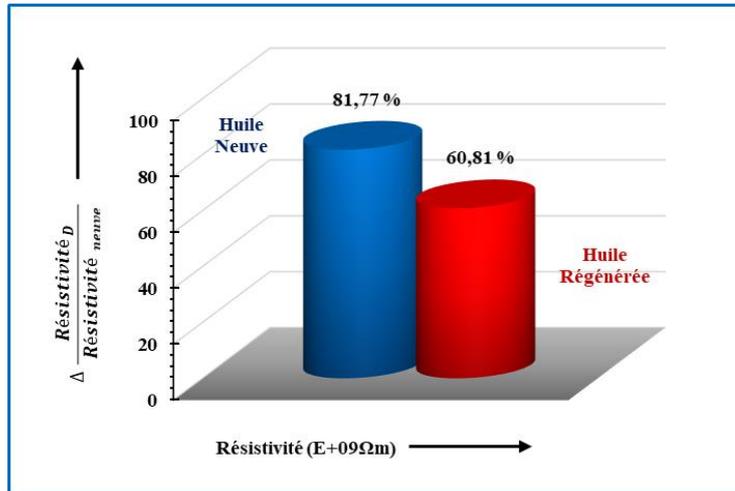


Figure 5. 6 : Taux de dégradation de la résistivité fin du stress électrique.

La variation de la résistivité diélectrique lorsque le fluide isolant est soumis à un claquage électrique est représentée sur les Figures 5.5 et 5.6. On peut observer que la résistivité diélectrique diminue pour les deux échantillons d'huiles neuves et régénérées et représente des taux de vieillissement égaux à 81,77% et 60,81% respectivement.

Variation d'indice de neutralisation (TAN)

Même s'il y a différents types d'usures sur une huile isolante, la force principale de son vieillissement est bien l'oxydation. Pour que cette dernière ait lieu, il est nécessaire que l'huile s'oxyde, l'oxygène et la chaleur peuvent fournir l'énergie d'activation.

Lorsqu'une molécule d'hydrocarbure (molécule d'huile) rencontre la combinaison : chaleur et d'oxygène (provenant d'air), la former d'un peroxyde est possible (Figure 5.7).

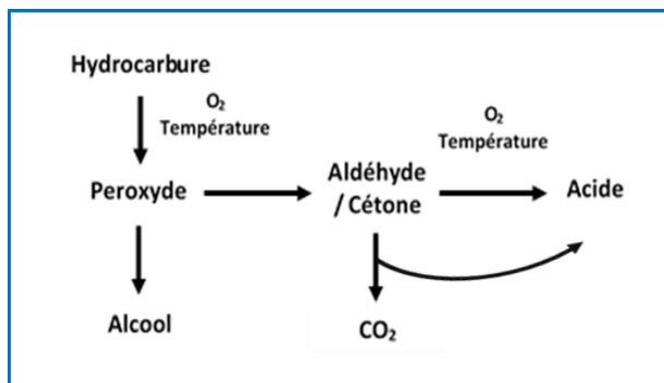


Figure 5. 7 : Principe de l'oxydation d'huile de transformateur

Les peroxydes sont intrinsèquement instables et donc plutôt réactifs. Ils peuvent facilement former des alcools, des aldéhydes ou des cétones. Ce sont des molécules de type polaire qui vont modifier les propriétés du milieu pétrolier. Les aldéhydes et les cétones peuvent réagir

à nouveau avec l'oxygène pour former des acides directement ou être oxydés et perdre du dioxyde de carbone pour former des acides. Le dioxyde de carbone est en fait la forme de carbone la plus oxydée et la fin absolue du processus. Cependant, les aldéhydes et les acides peuvent réagir entre eux pour former des composés complexes [115].

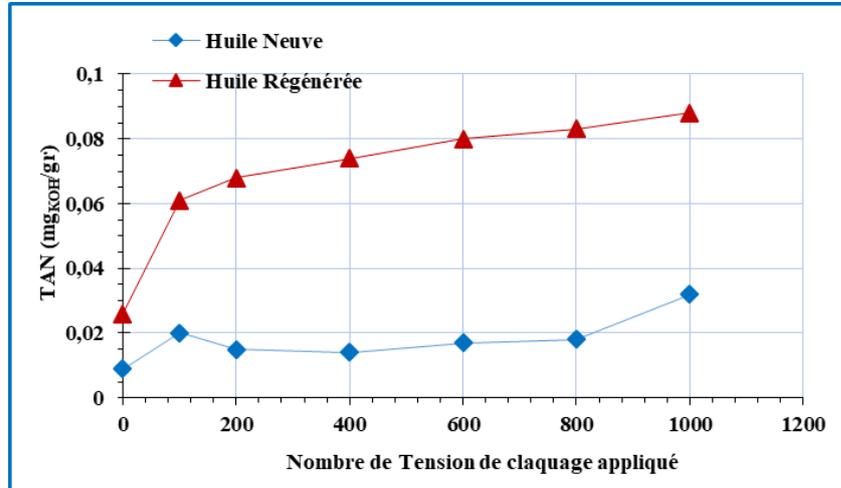


Figure 5. 8 : Variation de TAN en fonction de nombre de claquage.

On peut observer sur les Figures 5.8 5.9 que le taux d'augmentation de TAN est significatif pour les deux échantillons d'huiles neuve et régénérée et qui représente un taux de vieillissement de 256 % pour l'huile neuve contre 238% pour l'huile régénérée qui confirme la formation des acides.

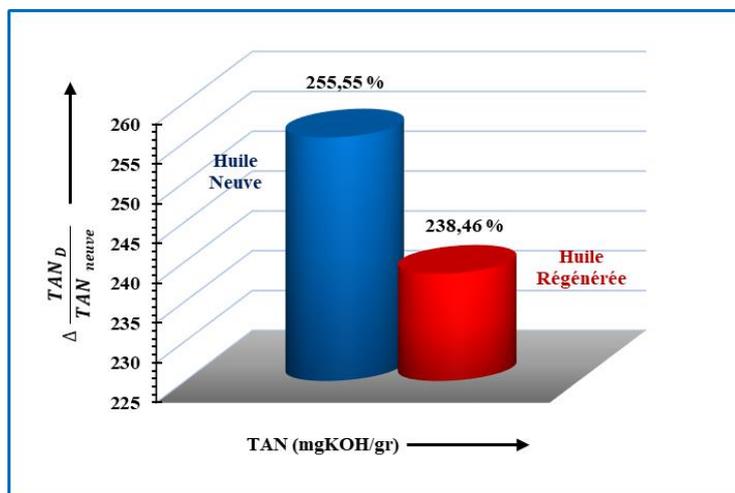


Figure 5. 9 : Taux de dégradation de TAN fin du stress électrique.

De nombreuses études [117-120] ont montré que les produits de désintégration dissous analysés par spectroscopie infrarouge (FTIR) peuvent être utilisés comme paramètres pour indiquer la dégradation de l'huile isolante. Cette sensibilité aux composants moléculaires de l'huile

peut être utilisée pour tracer les sous-produits vieillissants. Les spectres infrarouges (FTIR) pour les huiles neuves et régénérées après vieillissement thermique sont illustrés sur la Figure 5.10.

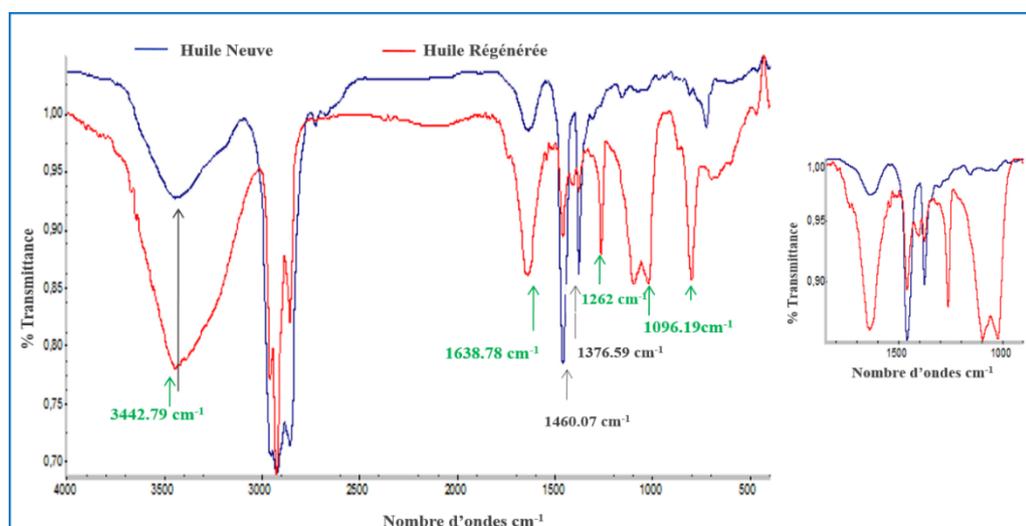


Figure 5. 10 : Spectre infra-rouge (FT-IR) des échantillons d'huile neuve et régénérée après un vieillissement électrique.

Le stress électrique entraîne la dégradation des propriétés d'huile isolante, après avoir déclenché des réactions entre les molécules d'oxygène et le liquide isolant. Ce mécanisme est amplifié en grande partie par l'augmentation de la température.

Une augmentation de la température de 10 ° C entraîne un doublement du taux d'oxydation [120]. Au fur et à mesure que l'huile isolante vieillit, les teneurs en acides et en peroxydes augmentent, formant des liaisons C = O lors de l'oxydation et des liaisons doubles C = C lors de la décomposition thermique [116].

Le tableau 5.4 représente les groupes fonctionnels des échantillons d'huile neuve et régénérée respectivement affichées sur la figure 6.9. Les fortes fréquences d'absorbance sont identifiées dont les longueurs d'onde 2924,34 cm⁻¹ et 2854,5 cm⁻¹ et représentent les vibrations d'étirement C-H. Dans les régions de fréquence entre 2800 et 3100 cm⁻¹ se situent les vibrations d'élongation des liaisons C-H, une bande intensive et élargie pour des liaisons hydroxyles -OH d'un acide à 3442.79 cm⁻¹ [121]. Par contre des empreintes digitales des composés aromatiques sont détectées dans la gamme 1450-1600 cm⁻¹. Ainsi qu'une bande peu intense apparaît aussi vers 800 cm⁻¹ qui confirme la présence négligeable concernant les groupes fonctionnels (C = O (carbonyle), -N (amino) et -OH (hydroxy) dans la composition

de l'huile [117]. et celles d'élongation des liaisons C=O comprises entre 1600 et 1820 cm^{-1} [122] et un groupement nitro C-NO₂ dans la région 1376.59 cm^{-1} . Par ailleurs et pour les bandes entre 1050 et 1300 cm^{-1} , on suppose qu'avec l'avancement de l'oxydation de l'échantillon d'huile régénérée, divers produits d'oxydation sont formés et qui peuvent être de l'ester. L'apparition de trois liaisons caractéristiques de la formation de la fonction ester (C-O) se produit à environ 1021,86 cm^{-1} , 1096,19 et 1262,18 cm^{-1} .

Tableau 5. 4 : Identification des groupes fonctionnels dans la composition d'huile neuve et régénérée après un vieillissement électrique par l'analyse Spectroscopie FT-IR.

Huile Neuve			Huile Régénérée		
Fréquence (cm^{-1})	Absorbance	Groupe fonctionnel	Fréquence (cm^{-1})	Absorbance	Groupe fonctionnel
1376.59	2.03	C-NO ₂	800.09	2.07	C = O, -N et -OH
1460.07	2.06	Aromatique contents	1021.86	2.07	Ester
1640	1.99	- COO ⁻	1096.19	2.07	Ester
3445.89	2.01	- OH	1262.18	2.07	Ester
2854,5	2.08	C-H stretching	1459.40	2.06	Aromatique contents
2924,34	2.16	C-H stretching	1639.67	2.06	- COO ⁻
			2854,5	2.08	C-H stretching
			2924,34	2.16	C-H stretching
			3442.79	2.13	- OH

Variation de la teneur en eau

La teneur en eau généralement provient de l'atmosphère ou la conséquence de la détérioration des matériaux isolants [123]. L'humidité reste dans l'huile à faible volume et peut être mesurée par des méthodes chimiques ou électriques. L'augmentation de la température et du niveau de neutralisation augmentera le niveau de saturation de l'huile. En conséquence, de l'eau libre sera produite, ce qui diminuera la résistance électrique et la résistivité du système d'isolation du transformateur [124]. Les molécules d'eau ayant des moments dipolaires élevés, elles se polariseront dans le champ électrique et augmenteront le facteur de dissipation diélectrique [125].

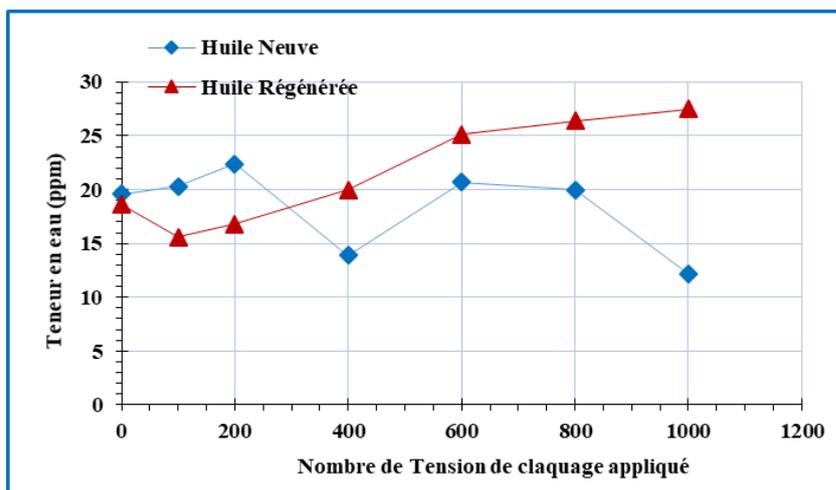


Figure 5. 11 : Variation de la teneur en eau en fonction de nombre de claquage.

Les Figures 5.11 et 5.12 montrent les variations de la teneur en eau pour les huiles neuves et régénérées en fonction du vieillissement électrique. À des fins de comparaison, on peut noter que la teneur en eau a augmenté considérablement pour l'échantillon d'huile régénérée de 48%, contre une diminution appréciable de la teneur en humidité de l'échantillon d'huile neuve qui représente un taux de réduction de 38%.

Ces résultats confirment que l'huile avec une teneur importante en molécules naphthéniques comme c'est le cas de notre huile neuve présentent d'excellentes propriétés et une grande solvabilité pour l'oxydation des produits et l'humidité [36].

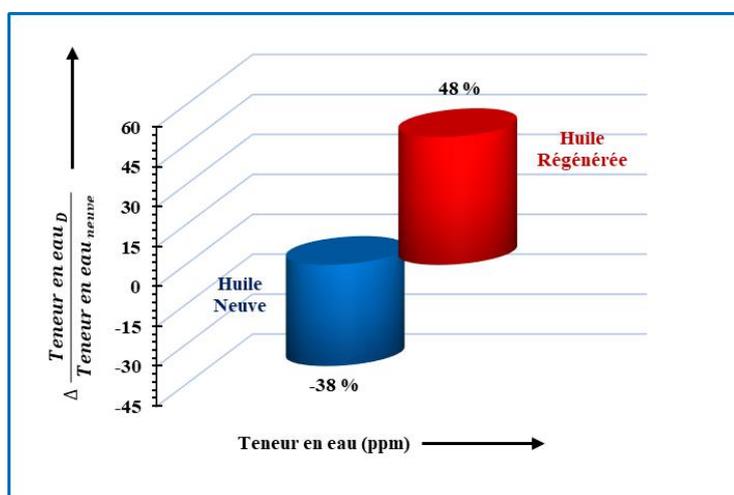


Figure 5. 12 : Taux de dégradation de la teneur en eau fin du stress électrique.

Tableau 5.5 présente un modèle général simplifié des réactions possibles qui surviennent lors de l'oxydation des huiles de transformateur [36]. Les réactions (5), (6) et (7) correspondent à l'étape d'initiation, dans laquelle les peroxydes et les radicaux libres sont produits sous l'influence de la chaleur, des contraintes électriques élevées et des métaux.

À partir de la réactions 8, la propagation et la ramification se produisent, entraînant la production de certains sous-produits stables et solubles tels que les alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les cétones, les esters et l'eau [126]. Les molécules d'hydrocarbures suivent le trajet de la réaction et conduisent à une accumulation des sous-produits jusqu'à ce que l'action de certains inhibiteurs forme des produits de terminaison supprimant une oxydation supplémentaire.

Tableau 5. 5 : Réactions d'oxydation.

RH	→	R· + H·	(1) Formation d'un radical libre
R· + O ₂	→	RO ₂ ·	(2) Formation du radical peroxy
RO ₂ · + RH	→	RO ₂ H + R·	(3) Formation de peroxyde
ROOH	→	RO· + OH·	(4) Décomposition du peroxyde
R· + R·	→	R - R	(5) Génération d'hydrocarbures
RO· + RH	→	ROH + R·	(6) Alcool + Formation Radical
OH· + RH	→	H ₂ O + R·	(7) Eau + formation Radical
2ROH + O ₂	→	2RCHO + H ₂ O	(8) formation d'Aldéhyde
2ROH + O ₂	→	2RCHO + H ₂ O	(9) Formation de Cétone
2RCOH + O ₂	→	2RCOOH	(10) Formation d'acide carboxylique
2RCOOH + ROH	→	2 RCOOR + H ₂ O	(11) Formation d'esters

Les antioxydants sont des composés qui résistent au processus d'oxydation du liquide isolant. Un mécanisme de balayage des électrons en piégeant les radicaux libres ou les électrons libres présents dans la solution peut être envisagé. En purgeant ainsi complètement la réaction en chaîne, la quantité de radicaux libres est réduite au maximum, il peut éviter l'oxydation de l'huile et la formation de peroxydes [70]. Les principaux mécanismes fonctionnels de l'antioxydant sont la récupération des électrons libres, la chélation des métaux et la synergie [127, 128]. Les performances de l'antioxydant dans des conditions de température normales et supérieures varient, mais la diminution de la composition en antioxydants diminue dans une certaine mesure par rapport à sa quantité réelle. Le processus de régénération effectué à l'aide du charbon actif et d'un traitement à l'argile peuvent éliminer les contaminants tels que les boues, les métaux et les acides. Mais cela pourrait probablement diminuer la quantité d'inhibiteur naturelle présente dans l'huile [70]. Les performances de l'antioxydant dans des conditions de température normales ou supérieures varient, ils sont

consommés en service. Les inhibiteurs utilisés dans les huiles de transformateur offrent une stabilité pour un temps limité. La période d'induction après laquelle l'huile s'oxyde à la vitesse normale non inhibée [129]. L'impact de la dégradation des paramètres TAN et du facteur de perte diélectrique ($\tan \delta$) ainsi que la résistivité diélectrique doivent être estimés.

5.2.4.2 Analyses des variations des paramètres TAN, $\tan \delta$ et la résistivité

Des corrélations entre les propriétés de l'huile (TAN, $\tan \delta$ et Résistivité) d'huile neuve et régénérée sont résumés dans la Figure 5.13.

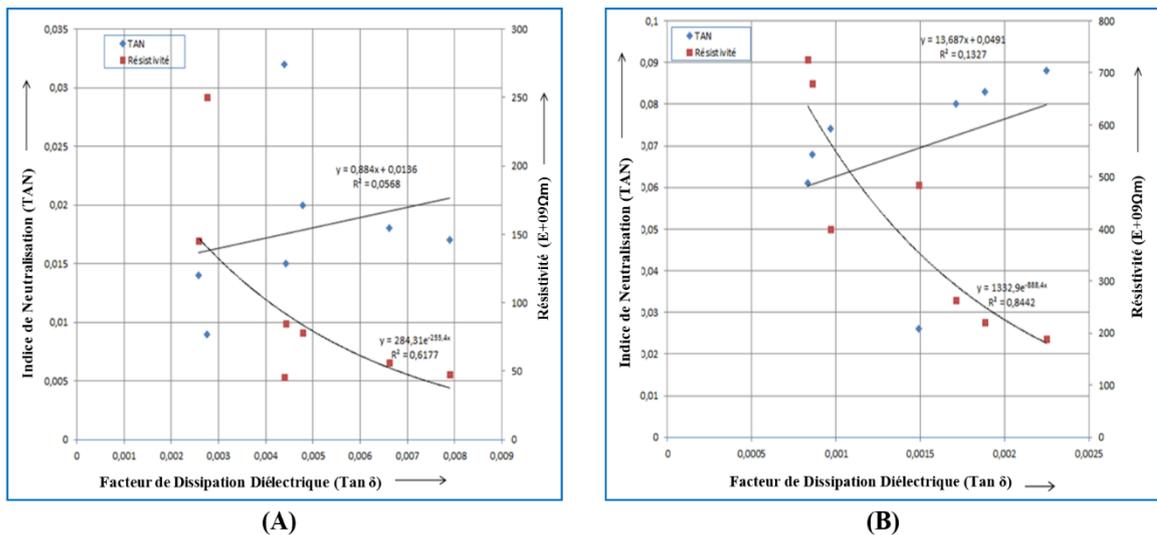


Figure 5. 13 : Corrélations entre $\tan \delta$, TAN et Résistivité d'huile neuve (A) et régénérée (B) fin d'un stress électrique.

La liaison entre le paramètre TAN et le paramètre $\tan \delta$ peut être modélisée par une fonction de type linéaire équation 5.5.

$$\text{TAN} = \mathbf{A} + \mathbf{B} (\tan \delta) \quad \text{Équation 5.5}$$

Ou \mathbf{A} = Valeur initiale d'acidité (mg KOH/g)

\mathbf{B} = Constante (mg KOH/g)

Basé sur l'analyse de la fonction, il a été constaté que l'acidité (TAN) montre un clair incrémental pattern avec le facteur de dissipation ($\tan \delta$) et qui peut être un bon candidat représentatif de vieillissement des fluides diélectriques neuves et régénérées.

L'équation 5.5 a été jugée appropriée pour représenter la relation entre TAN et $\tan \delta$ de liquide diélectrique sous contrainte d'un stress électrique et avec \mathbf{A} représentant la valeur de

l'acidité initiale de chaque échantillon. Le raccord des paramètres a été élaboré conformément aux paramètres d'ajustements qui sont représentés dans le Tableau 5.6.

Tableau 5. 6 : Identification des paramètres d'ajustement de l'équation TAN en fonction de Tan δ .

Paramètre d'adaptation	Huile neuve	Huile régénérée
A	0.0136	0.0491
B	0.884	13.687
R ²	0.0568	0.1327

Et avec l'analyse des tendances, il a été constaté que la variation de paramètre résistivité en fonction de facteur de dissipation (Tan δ) peut être modélisée par une fonction exponentielle (l'équation 5.6) et en peut identifier deux étapes. La première étape représente le stade d'un vieillissement lent contre la deuxième étape qui définit un stade rapide de vieillissement. La première l'étape est contrôlée par la constante B, alors que la deuxième étape est contrôlée par le taux de diminution de la résistivité C.

$$\text{Resistivity} = A \cdot \exp(B \cdot \text{Tan } \delta) \quad \text{Équation 5.6}$$

Ou $A = \text{Constante } (\Omega \cdot m)$

$B = \text{Taux de diminution de la résistivité}$

Le raccord des paramètres a été élaboré conformément aux paramètres d'ajustements qui sont représentés dans le Tableau 5.7.

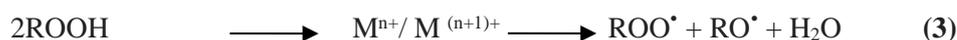
Tableau 5. 7 : Identification des paramètres d'ajustement de l'équation résistivité en fonction de Tan δ .

Paramètre d'adaptation	Huile neuve	Huile régénérée
A	284.31	1332.9
B	-255.4	-888.4
R ²	0.6177	0.8442

5.3 Vieillissement thermique

L'huile isolante en service est polluée par des métaux présents dans les organes à lubrifier (par exemple, le cuivre et le fer). De graves inconvénients résultent de cette pollution. Les ions métalliques sont capables de catalyser l'étape d'initiation, ainsi que la décomposition de l'hydroperoxyde dans l'étape du branchement de chaîne [71], qui se produit à des températures $\sim 150^\circ\text{C}$. Les ions de métaux de transition avec deux états de valence comme le $\text{Fe}^{2+/3+}$, le $\text{Pb}^{2+/4+}$

et le $\text{Cu}^{1+/2+}$. En outre, ils pourraient réagir directement avec les molécules d'huile pour produire les radicaux alkyles et décomposer les hydroperoxydes organiques en radicaux libres par la voie redox suivante [55]. Par conséquent, la décomposition des hydroperoxydes est accélérée à des températures beaucoup plus basses, par de faibles concentrations (0.1-50 ppm) de ces métaux, les réactions (1) et (2), qui peuvent être résumé comme séquence de réaction (3).



L'étape de branchement de la chaîne sous l'influence du catalyseur à une température donnée, se manifeste plus rapidement en comparaison avec celle en l'absence de catalyseur. La conséquence est un taux élevé de formation des hydroperoxydes (et donc l'oxydation) [130]. En détaille le mécanisme d'oxydation d'hydrocarbure en présence de cuivre est représenté dans l'équation (4), (5) et (6).



En conclusion, ce modèle d'oxydation des hydrocarbures passe par un mécanisme de chaîne radicalaire et fortement influencée par la température et par certains ions de métaux de transition. Cela entraîne la formation des boues insolubles ainsi qu'une augmentation continue de la viscosité [130].

5.3.1 Expériences de vieillissement thermique accéléré

Pour étudier la stabilité à l'oxydation des différents types d'huile, le vieillissement a été réalisé conformément à la norme CEI 61125 C. C'est le test de référence pour évaluer une nouvelle huile minérale. Il consiste à faire vieillir l'huile en présence d'un catalyseur de cuivre à 120 ° C pendant 168 heures. Chaque échantillon d'huile a été placé dans un récipient de verre de 1000 ml, maintenu à une température constante et qui sont mis à l'intérieur d'un four pour le processus de vieillissement thermique accéléré, exposés à l'air à l'intérieur du four afin de représenter la respiration libre de transformateur et favorise le processus

d'oxydation. Des échantillons ont été recueillis à des intervalles de temps réguliers et analysés, afin de vérifier le comportement des deux fluides isolants neuve et régénérée.

5.3.2 Comportement d'huile isolant neuve et régénérée après un stress thermique

Dans cette contribution, divers propriétés physico-chimiques et électriques ont été mesurées pour détecter les changements après un stress thermique, déterminer des taux de dégradation des paramètres: Facteur de dissipation ($\tan \delta$), résistivité, indice d'acide total (TAN), teneur en eau et viscosité des deux fluides isolants neuve et régénéré, ce qui correspond aux équations 7-12.

Les valeurs de référence ont été obtenues avec des huiles initiales neuves et régénérées. Les échantillons sont dits "neuve", alors que ceux obtenus à la fin du vieillissement électrique sont dits "vieilli".

$$\Delta \frac{\tan \delta_D}{\tan \delta_{\text{neuve}}} = \frac{(\tan \delta_{\text{vieilli}} - \tan \delta_{\text{neuve}})}{\tan \delta_{\text{neuve}}} \times 100 \quad \text{Équation 5.7}$$

$$\Delta \frac{\text{Résistivité}_D}{\text{Résistivité}_{\text{neuve}}} = \frac{(\text{Résistivité}_{\text{vieilli}} - \text{Résistivité}_{\text{neuve}})}{\text{Résistivité}_{\text{neuve}}} \times 100 \quad \text{Équation 5.8}$$

$$\Delta \frac{\text{TAN}_D}{\text{TAN}_{\text{neuve}}} = \frac{(\text{TAN}_{\text{vieilli}} - \text{TAN}_{\text{neuve}})}{\text{TAN}_{\text{neuve}}} \times 100 \quad \text{Équation 5.9}$$

$$\Delta \frac{\text{Teneur en eau}_D}{\text{Teneur en eau}_{\text{neuve}}} = \frac{(\text{Teneur en eau}_{\text{vieilli}} - \text{Teneur en eau}_{\text{neuve}})}{\text{Teneur en eau}_{\text{neuve}}} \times 100 \quad \text{Équation 5.10}$$

$$\Delta \frac{\text{Indice de Couleur}_D}{\text{Indice de couleur}_{\text{neuve}}} = \frac{(\text{Indice de couleur}_{\text{vieilli}} - \text{Indice de couleur}_{\text{neuve}})}{\text{Indice de couleur}_{\text{neuve}}} \times 100 \quad \text{Équation 5.11}$$

$$\Delta \frac{\text{Viscosité}_D}{\text{Viscosité}_{\text{neuve}}} = \frac{(\text{Viscosité}_{\text{vieilli}} - \text{Viscosité}_{\text{neuve}})}{\text{Viscosité}_{\text{neuve}}} \times 100 \quad \text{Équation 5.12}$$

5.3.2.1 Variation de facteur de dissipation diélectrique ($\tan \delta$) et résistivité

Les Figure 5.14 et Figure 5.15 montrent les résultats du facteur de dissipation ($\tan \delta$) et la résistivité des deux liquides neuf et régénéré sous l'effet d'un vieillissement thermique. Généralement, le facteur de dissipation $\tan \delta$ d'huile augmente progressivement tandis que la résistivité diminue progressivement avec le temps. L'oxygène et le cuivre peuvent

favoriser la dégradation significative du facteur de dissipation $\tan \delta$, qui devient plus évident avec le temps de vieillissement plus lent [131].

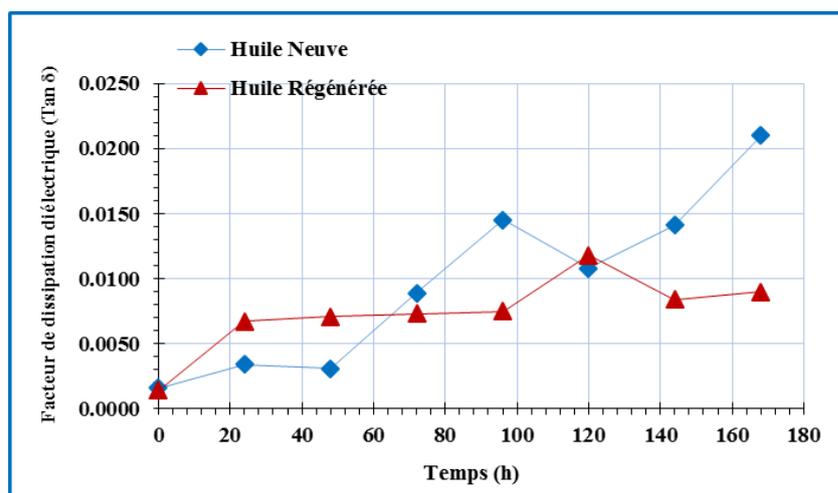


Figure 5. 14: Variation de $\tan \delta$ en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.

En observant la figure 6.15, le niveau de la variation du facteur de dissipation diélectrique d'huile régénérée est plus important que l'huile neuve durant les 168h, cette augmentation est non linéaire [98]. Une telle augmentation est attribuée à la formation des produits d'oxydation, qui est accélérée par une surchauffe au cours du vieillissement. À des températures élevées, la mobilité des composés ioniques augmente, ce qui conduit à des pertes de conduction ionique plus élevées et, par conséquent, une augmentation de facteur de dissipation diélectrique [132].

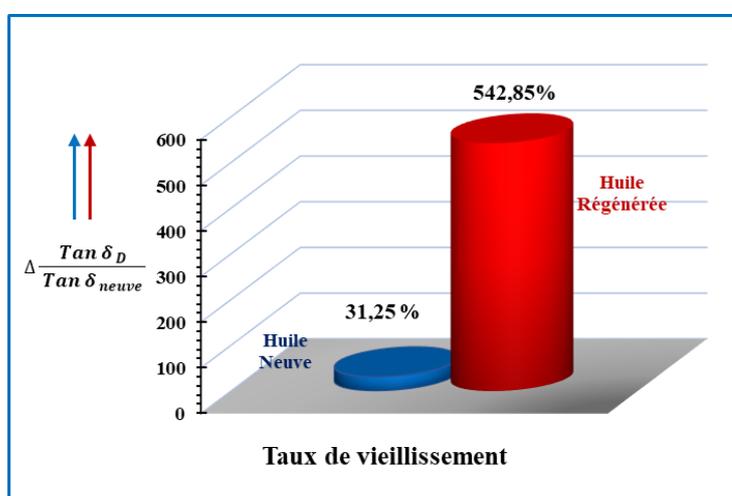


Figure 5. 15 : Taux de dégradation de $\tan \delta$ fin d'un stress thermique.

La variation de la résistivité est démontrée dans la figure 6.16. On peut observer que la résistivité diminue pour les fluides diélectrique neuf et régénéré et qui représente

respectivement les taux de vieillissement de 98.43% et 90.70%. La faible résistivité reflète la forte teneur en ions libres et en particules formant des ions ainsi que la concentration importante de contaminants conducteurs.

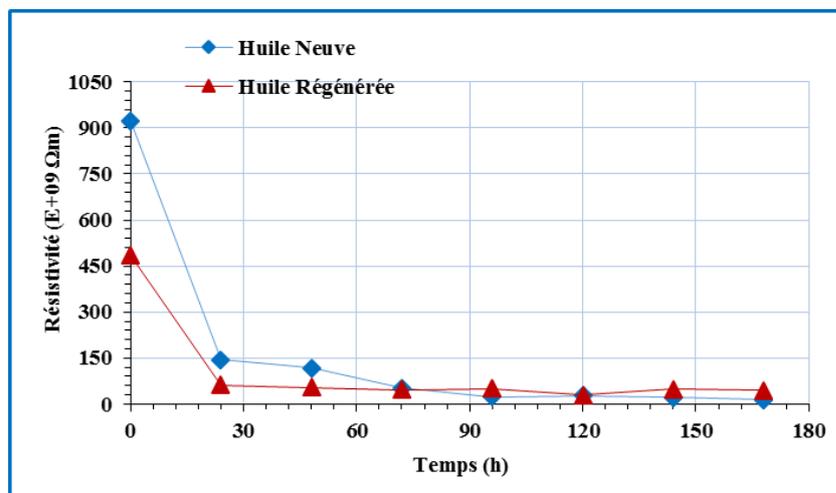


Figure 5. 16 : Variation de la résistivité en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.

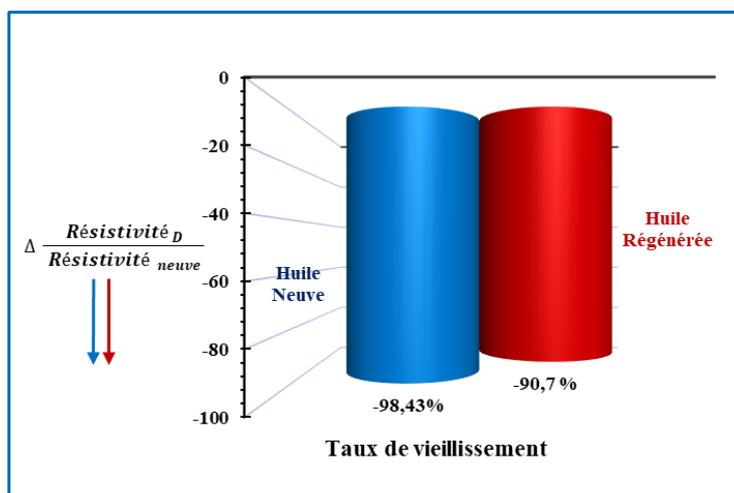


Figure 5. 17 : Taux de vieillissement de Résistivité fin d'un stress thermique.

Afin de vérifier la formation des produits d'oxydation et de déterminer leurs natures, l'analyse par spectrométrie FT-IR est la plus adoptée. Le vieillissement thermique issu des réactions avec les molécules d'oxygène et de cuivre avec le liquide isolant entraîne la dégradation des propriétés de l'huile isolante. Ce mécanisme est largement amplifié par l'augmentation de la température. Comme l'huile isolante vieillit, les teneurs en acide et en peroxyde augmentent, formant des liaisons C=O pendant l'oxydation et C=C, les doubles liaisons lors de la décomposition thermique [120]. Selon les références [116]. Selon les

références [133] les spectres FTIR des deux liquides d'huiles de transformateur neuf et régénéré ont été enregistrés FTIR et illustrés sur la Figure 5.18.

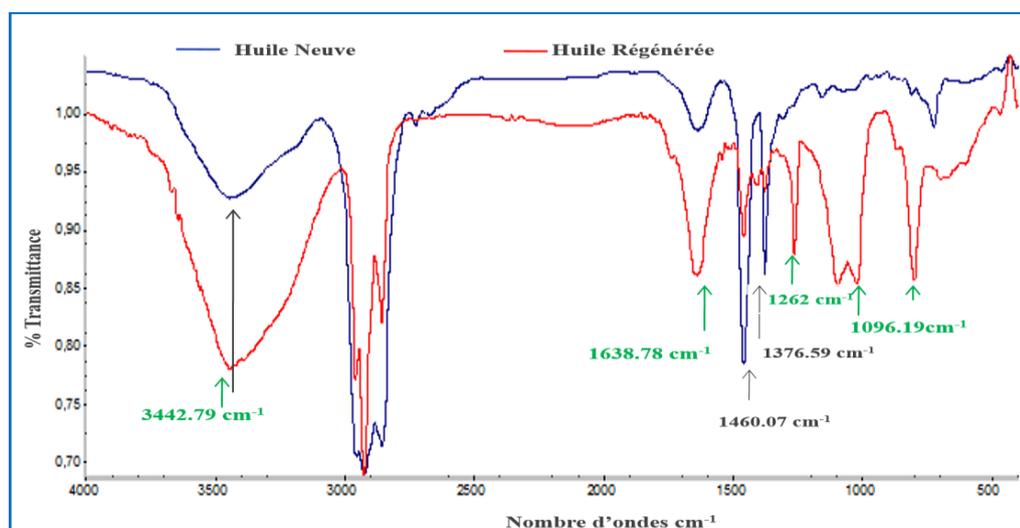


Figure 5. 18: Spectre FT–IR de l’huile neuve et régénérée fin d’un stress thermique.

Le tableau 5.8 regroupe les groupes fonctionnels des échantillons d’huile neuve et régénérée respectivement affichées sur la Figure 6.17. Dans les régions de fréquence entre 2800 et 3100 cm^{-1} se situent les vibrations d’élongation des liaisons C-H, une bande intensive et élargie pour des liaisons hydroxyles -OH d’un acide à 3449.08 cm^{-1} [121]. Par contre des empreintes digitales des composés aromatiques sont détectées dans la gamme 1457.52 cm^{-1} .

Tableau 5. 8: Identification des groupes fonctionnels présent dans la composition l’huile neuve et régénérée fin un stress thermique par l’analyse FT-IR.

Fréquence (cm^{-1})	Type de bande
792.61	C = O, -N et -OH
1083.91	Ester
1258.05	Ester
1375.20	C-NO ₂
1457.52	Composés aromatiques
1641.16	- COO ⁻
2924,34	C-H stretching
2854,5	C-H stretching
3445.89	- OH

Variation de la teneur en eau et TAN

Les Figures 5.19-5.21 représentent les variations de l’acidité et la teneur en eau des échantillons d’huile neuve et régénérée à la fin d’un vieillissement thermique à la température

de 120°C. Il a été constaté que ce type de stress accéléré est provoqué par une augmentation substantielle de la teneur en eau durant les 168 heures pour le fluide d'huile isolante régénérée [134]. Ce comportement confirme que l'huile régénérée présente une plus grande affinité pour l'eau que l'huile neuve. Durant le processus de vieillissement, nous avons enregistré que l'indice d'acide total augmente sensiblement pour les deux fluides neuf et régénéré. Ceci est principalement due à l'oxydation des huiles accélérée et catalysée par la présence d'ion de cuivre [25]. Ce type de stress permet à l'huile isolante de créer diverses molécules polaires entre autres les acides organiques.

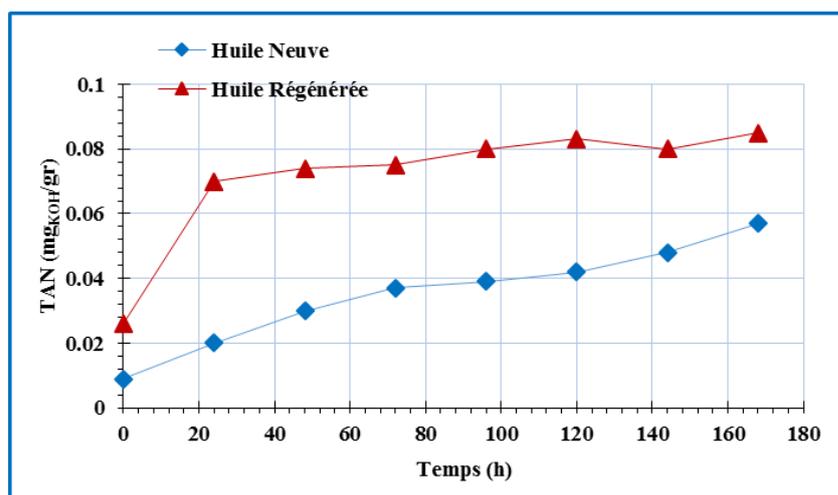


Figure 5. 19: Variation de TAN en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.

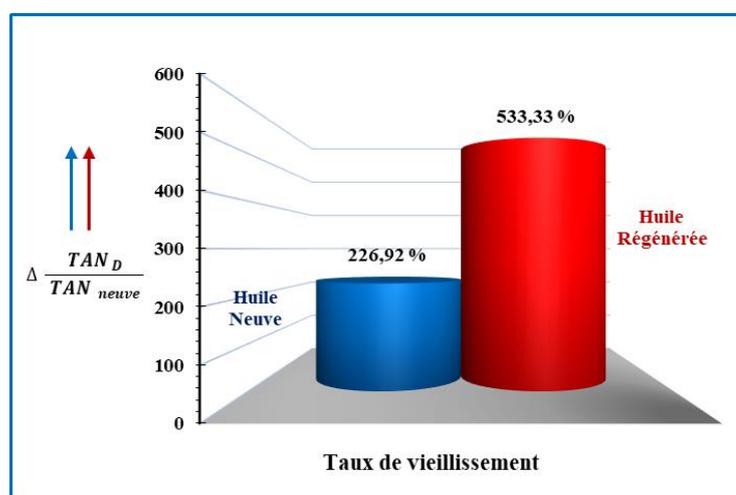


Figure 5. 20: Taux de vieillissement de TAN fin d'un stress thermique.

L'indice d'acide total d'huile régénérée a augmenté beaucoup plus que celle de l'huile minérale neuve. La qualité d'huile change au fur et à mesure que sa composition change. Ceci est le résultat d'un processus chimique complexe qui se produit pendant les contraintes

thermiques exercées sur le fluide de l'isolation [110]. [110]. Les réactions chimiques aléatoires décomposent l'huile en cassant les liaisons d'hydrocarbures, avec la formation conséquente par défaut des molécules colloïdales [135].

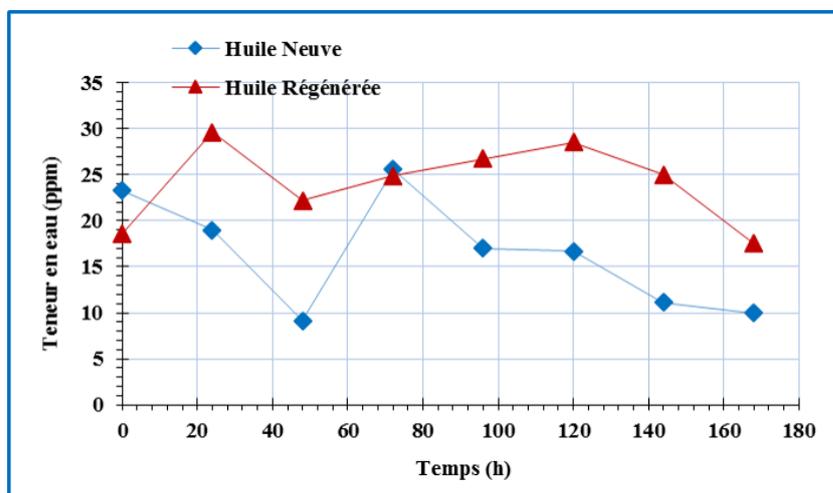


Figure 5. 21 : Variation de la teneur en eau en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.

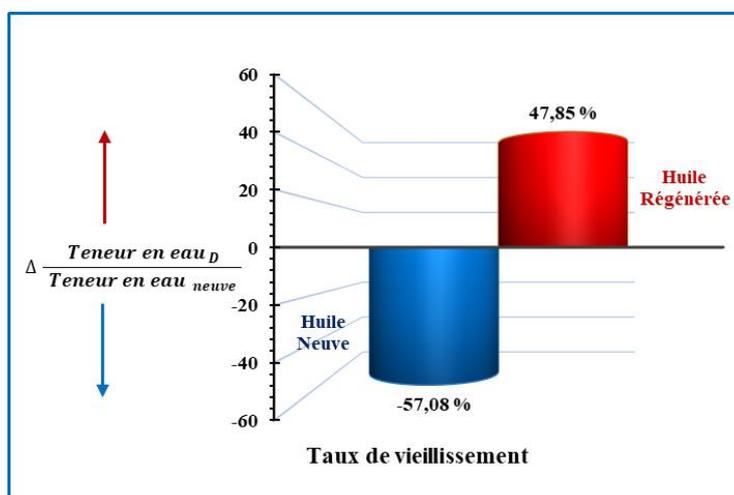


Figure 5. 22 : Taux de vieillissement de la teneur en eau fin d'un stress thermique.

Variation de la Viscosité

La viscosité de l'huile est définie comme la résistance au cisaillement et à l'écoulement. Dans le transformateur la viscosité d'huile est un paramètre important, car elle affecte la convection thermique et la circulation du fluide et par conséquent la performance du transformateur [136]. Une viscosité élevée implique une forte résistance à l'écoulement, tandis qu'une faible viscosité indique une faible résistance à l'écoulement [137]. La viscosité de l'huile du transformateur neuve et régénérée en fonction de la durée de vieillissement

thermique on montrée un niveau de rehaussement considérable sur la figure 5.23. La viscosité a également été affectée par l'effet de la température et qui a été confirmé par l'augmentation de la viscosité des deux liquide isolant neuf et régénéré en fin du stress thermique [138].

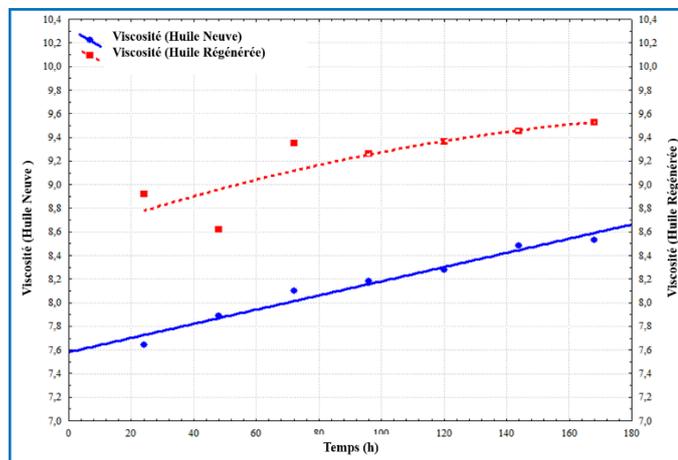


Figure 5. 23 : Variation de la viscosité en fonction de temps et sous effet de la température 120°C.

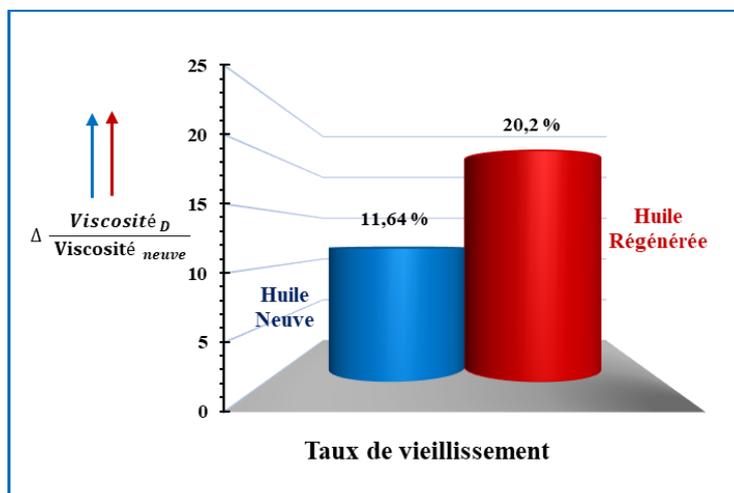


Figure 5. 24: Taux de vieillissement de la viscosité fin d'un stress thermique.

Il convient de noter que les deux liquides deviennent plus visqueux fin de vieillissement thermique donc une forte résistance au flux d'huile conventionnel et donc un refroidissement incorrect du transformateur.

5.3.3 Analyses de variation des paramètres TAN, Tan δ et la résistivité

L'impact de la dégradation des paramètres TAN et facteur de dissipation (Tan δ) ainsi que la résistivité doivent être évalués. Des corrélations entre les propriétés d'huile neuve et régénérée sont résumées respectivement dans la Figure 5.25.

Une approche mathématique pour traiter les données de vieillissement thermique et qui révèle une variation identique pour les deux échantillons huile neuve et régénérée. Le paramètre TAN porte une relation linéaire avec le paramètre $\tan \delta$, tandis qu'une corrélation exponentielle entre le paramètre résistivité est $\tan \delta$.

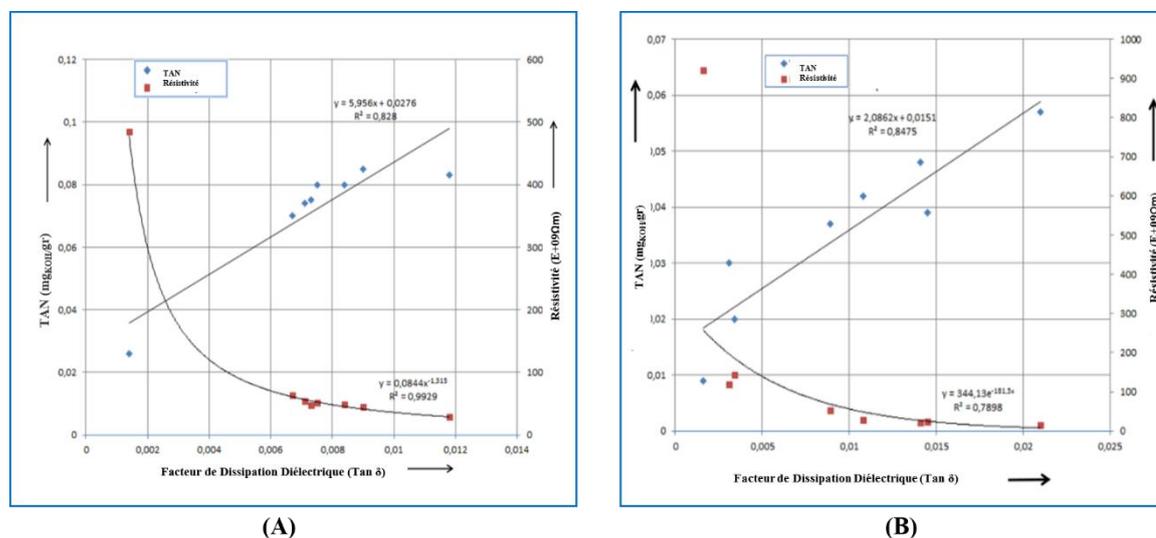


Figure 5. 25 : Corrélation entre $\tan \delta$, TAN et Résistivité d'huile neuve (A) et régénérée (B) après un stress thermique.

La liaison entre le paramètre TAN et le paramètre $\tan \delta$ peut être modélisée par une fonction de type linéaire Équation (13) :

$$\mathbf{TAN = A + B (\tan \delta)} \quad \text{Équation 5.13}$$

Ou $A =$ Valeur initiale de TAN (mg KOH/gr)

$B =$ Constante (mg KOH/gr)

Basé sur l'analyse de la fonction, il a été constaté que l'acidité (TAN) montre un clair incrémental pattern avec le facteur de dissipation ($\tan \delta$) et qui peut être un bon candidat représentatif de vieillissement des fluides diélectriques neuves et régénérées. L'équation 13 a été jugée appropriée pour représenter la relation entre TAN et $\tan \delta$ de diélectrique sous contrainte d'un stress électrique et avec A représentant la valeur de l'acidité initiale de chaque échantillon. Le raccord des paramètres a été élaboré conformément aux paramètres d'ajustements qui sont représentés dans le Tableau 5.9.

Tableau 5. 9: Identification des paramètres d'ajustement de l'équation TAN
en fonction de Tan δ

Paramètre d'adaptation	Huile neuve	Huile régénérée
A	0.0151	0.0276
B	2.0862	5.956
R ²	0.8475	0.828

Et avec l'analyse des tendances, il a été constaté que la variation de paramètre Résistivité en fonction de facteur de dissipation (Tan δ) peut être modélisée par une fonction exponentielle (l'équation 14) et en peut identifier deux étapes. La première étape représente le stade d'un vieillissement lent contre la deuxième étape qui définit un stade rapide de vieillissement. La première l'étape est contrôlée par la constante B, alors que la deuxième étape est contrôlée par le taux de diminution de la résistivité C.

$$\text{Resistivity} = A \cdot \exp(B \cdot \text{Tan } \delta) \quad \text{Équation 5.14}$$

Ou $A = \text{Constant } (\Omega \cdot \text{m})$

$B = \text{Taux de diminution de la résistivité}$

Le raccord des paramètres a été élaboré conformément aux paramètres d'ajustements qui sont représentés dans le Tableau.5.10.

Tableau 5. 10: Identification des paramètres d'ajustement de l'équation
résistivité en fonction de Tan δ .

Paramètre d'adaptation	Huile neuve	Huile régénérée
A	344.13	0.0844
B	-181.3	-1.315
R ²	0.7898	0.9929

5.4 Conclusion

L'objectif de vérification de taux de vieillissement et d'oxydation des principaux propriétés telles que le facteur de dissipation (Tan δ), l'indice de neutralisation (TAN), la résistivité ainsi que la teneur en eau sous effet d'un stress électrique à l'échelle laboratoire et qui peuvent affecter la fiabilité des liquides diélectriques neuf ou régénéré pour transformateur en montrant les similarités et quelques différences distinctives.

1. Un taux de vieillissement significatif du paramètre Tan δ de 50% pour l'huile neuve et 60% pour l'huile régénérée en confirmant le vieillissement et l'oxydation de l'huile.

2. La résistivité diminue pour les fluides diélectrique neuf et régénéré et qui représente respectivement un taux de vieillissement de 81.77% et 60.81%.
3. Une augmentation distinctive du facteur TAN qui représente un taux de vieillissement de 256 % pour l'huile neuve contre 238% pour l'huile régénérée et qui confirme la formation des acides.
4. Un taux d'évolution de la teneur en eau de 48% pour l'huile régénérée contre un taux de réduction de 38% pour l'huile neuve.

La formation importante des sous-produits de vieillissement confirment par spectroscopie infrarouge (FTIR) en fin de stress électrique appliqué sur le liquide isolant régénéré. Il semble que des inhibiteurs et antioxydants rentrent dans la composition chimique d'huile après régénération.

Et pour le vieillissement d'huile neuve et régénérée sous effet d'un stress thermique, l'ensemble des expériences réalisées ont conduit à mettre en évidence la dégradation des propriétés physico-chimiques et diélectriques de l'huile soumise au stress thermique par les conditions : un temps de vieillissement de 168 heures à la température de 120°C.

Nous avons enregistré la dégradation importante et rapide d'huile régénérée par rapport à l'huile neuve qui se résume par les résultats suivants :

1. Une augmentation non linéaire des paramètres $\tan \delta$ et résistivité pour les deux fluides.
2. Une plus grande affinité d'eau pour l'échantillon d'huile régénérée par rapport à l'huile neuve.
3. Un double taux de dégradation de paramètre TAN du liquide régénéré approuvant la décomposition rapide par rapport à l'échantillon d'huile neuve.
4. Un niveau de rehaussement considérable de la viscosité des deux fluides isolants neuf et régénéré.

Les températures élevées accélèrent les phénomènes d'oxydation d'huile isolante avec la présence d'eau en quantité importante sous effet de ce type de stress. Le vieillissement se traduit par une dégradation importante des caractéristiques électriques, ce qui affecte les propriétés d'isolation et de refroidissement de l'huile.

CHAPITRE 6
ELIMINATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES
SOLUBLES DANS LES HUILES ISOLANTES PAR LA
TECHNIQUE MEMBRANAIRE

6. ELIMINATION DES ACIDES CARBOXYLIQUES SOLUBLES DANS LES HUILES ISOLANTES PAR LA TECHNIQUE MEMBRANAIRE

6.1 Problématique

L'huile minérale du transformateur est l'une des plus chères extraits de pétrole brut, produits par son raffinement. Le raffinage est le terme collectif pour les processus impliqués dans le changement du pétrole brut en pétrole avec les propriétés requises pour une application particulière. Seulement environ trois pour cent du pétrole brut est approprié pour production d'huile de transformateur [139]. En raison de l'importance des transformateurs de puissance au réseau d'électricité, la qualité de l'huile est en surveillance en permanence.

L'huile isolante en service est soumise aux différentes contraintes, ce qui peut conduire à sa dégradation, et limite sévèrement ses principales fonctions. La formation des produits de vieillissements est enregistrée en réduisant les propriétés électriques et l'efficacité de refroidissement de cette dernière. Les boues et les acides carboxyliques sont l'un des produits d'oxydation, et qui sont également préjudiciables à l'isolation solide.

Par conséquent, la surveillance et le maintien de la qualité de l'huile sont essentiels pour assurer le fonctionnement fiable de l'huile isolante dans l'équipement électrique. Les acides à haut poids moléculaire ont une affinité plus faible pour la cellulose de papier que les acides de bas poids moléculaire en raison de la nature hydrophobe du groupe alkyle C_nH_{2n+1} [68]. Par ailleurs les acides à bas poids moléculaire (jusqu'à 5 atomes de carbone) sont plus hydrophiles que les acides de haut poids moléculaire, qui ont une plus grande influence sur le taux de dégradation du papier par hydrolyse acide l'un des constituants de la partie active du transformateur. L'acide n'affecte pas le papier tant qu'il reste dissous dans l'huile, c'est son accumulation dans l'huile qui conduit à la formation des dépôts insolubles (boues), qui réduisent la rigidité diélectrique de l'huile. Et il peut également réduire le transfert de chaleur s'il est déposé sur le papier ou à l'intérieur des tuyaux de radiateur en provoquant une dégradation thermique du papier isolation [140].

Et face aux méthodes de traitements conventionnels à base de distillation, l'adsorption et l'échange d'ions, la technique de filtration membranaire peut présenter une alternative intéressante dans le traitement des huiles minérales. Ses avantages résident dans sa capacité à séparer sélectivement des espèces de petite taille électriquement chargées et/ou des espèces moléculaires neutres.

Donc la technologie membranaire se révèle être un candidat potentiel pour zéro décharge de polluants [141]. Car l'approche membranaire nécessite l'utilisation de matériaux simples et non nuisibles et deviennent fréquemment utilisés pour la séparation des mélanges à large spectre dans la pétrochimie industrielle et peuvent concurrencer avec succès les schémas traditionnels [142].

La filtration sur membrane est une technique de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz qui fait intervenir une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression, un gradient de concentration ou un gradient de potentiel électrique. Lorsqu'il s'agit d'une action de séparation conduite sous gradient de pression, la classification des procédés se fait généralement selon la taille des pores des membranes et la taille des composés retenus. La structure d'une membrane peut être homogène ou hétérogène, symétrique ou asymétrique, solide ou liquide, peut porter une charge positive ou négative ou être neutre ou bipolaire. Sauvées ces filtrations membranaires nécessitent un prétraitement en amont, car les membranes peuvent être fragiles et présenter un problème de colmatage [143].

Nous fournissons dans ce chapitre un aperçu sur une méthode de traitement et purification d'huile diélectrique acide couplée à une filtration membranaire. La séparation par membrane a été appliquée pour assurer la valorisation et la dépollution d'huile isolante chargée en acide carboxylique d'un transformateur en exploitation. Nous étudions la rétention des acides par microfiltration qui présentent la particularité d'être des espèces de charges négatives, dont les formes sont interdépendantes à travers le degré de vieillissement d'huile, cette étude examine aussi la sélectivité d'une membrane commerciale de microfiltration, de type cellulose régénérée (RC) pour la sorption des acides carboxyliques.

6.2 Technique expérimentale

Les huiles isolantes dans les équipements électriques transformateur sont en contact avec l'air ainsi que les matériaux utilisés dans la conception de transformateur (fer, cuivre, ...) et qui peuvent facilement être contaminée. L'acidité et l'un des paramètres qui peut être dégradées par la formation des produits d'oxydations acides conjointement avec l'eau et les solides contaminants [144]. Ces acides ont un impact important sur la dégradation des matériaux celluloseux et qui peut être également responsable de la corrosion des pièces métalliques dans l'équipement transformateur.

6.2.1 Procédé de traitement proposé

Ce procédé a pour objectif le traitement et la purification d'huile isolante acidulée pour transformateur. En améliorant essentiellement les propriétés : teneur en gaz, teneur en eau ainsi que l'indice de neutralisation d'huile, dans le même cadre des démarches de maintenance et entretien des transformateurs de puissances et pour but d'assurer le maintien de la même quantité d'huile en exploitation en se référant aux exigences des normes BS EN 60422: 2013 [29] et IEEE Standard 637-1985 (R2007) [30]. Le procédé est décrit dans la figure 6.1. Basé sur la déshydratation et la filtration membranaire pour objectif d'assurer la longévité de l'équipement électrique et de veiller au seuil nécessaire d'indice de neutralisation de liquide isolante.

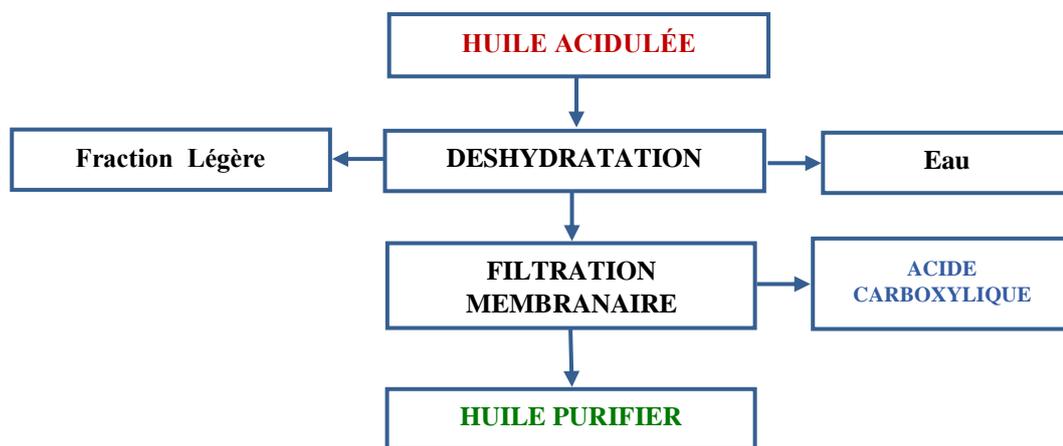


Figure 6. 1 : Procédé de purification d'huile isolante acidulée par la technique membranaire.

6.2.2 Étape de déshydratation d'huile acidulée

C'est un moyen efficace pour réduire à un niveau très bas la teneur en gaz et eau d'huile isolante [74]. L'équipement est équipé en amont par un système à deux étages de filtration avec porosité de 5microns, en absorbant l'eau comme première étape de traitement, par la suite l'huile va s'écouler sur une série de filtre de dispersion de 0.5 microns à l'intérieur d'une chambre à vide en formant ainsi des films minces de sorte qu'une grande surface est exposé à un vide poussée jusqu'à 0.5 mm Hg en continu par l'équipement SES/321 de marque SESCO – USA. Ce traitement permet aussi de retirer les acides les plus volatils, les autres acides, cependant, seront relativement inchangés et l'acidité globale de l'huile ne sera pas beaucoup améliorée, pour indication la consigne de chauffage d'huile est fixer à une température de 75°C. Les résultats des propriétés physico-chimiques et diélectriques d'huile isolantes après déshydratation sont regroupés dans le tableau 6.1.

Tableau 6. 1: Les propriétés d'huile acidulée après déshydratation.

Propriétés	Norme	Unit	Valeur
Indice de neutralisation (TAN)	IEC 62021	mg KOH/gr	0.206
Teneur en eau	IEC 60814	p.p.m	15
Facteur de dissipation à @50 Hz, 90 °C	IEC 60247	—	0.194
Permittivité (90 °C), ϵ_r	IEC 60247	—	2.14
Résistivité (90 °C) x 10 ⁹	IEC 60247	$\Omega.m$	1.45
Tension de claquage	IEC 60156	kV	60
Viscosité cinématique à 40 °C	ISO 3104	mm ² /s	7.64
Densité	ISO 3675	g/ml	0.820
Indice de couleur	ISO 2049	—	3.2

6.2.3 Étape de filtration membranaire d'huile acidulée

La filtration sur une membrane peut être un moyen de séparation très efficace et économique pour les composants qui sont en suspension ou dissous dans le liquide isolant. La membrane constituent une barrière physique au passage des polluants [145]. Ainsi que le rôle de la membranaire offre une sélectivité définie par la taille des pores ouverts de la membrane par rapport à la taille des composés à retenir, ou par des propriétés intrinsèques des composés en liquide isolant par rapport à la nature chimique de la membrane (potentiel de surface, caractères hydrophiles ou hydrophobes, diffusivité des espèces par rapport aux propriétés des membranes séparatives).

Notre choix a été basé sur une membrane hydrophile de type cellulose régénérée (RC) de diamètre 47 mm avec la taille des pores de 0.45 μ m (Model PORAFIL MACHERY-

NAGEL). Les expériences de la microfiltration (MF) ont été réalisées et le diagramme schématique de l'expérience est représenté sur la Figure 6.2. Le mode de filtration est frontal, et le vide représente la force motrice de cette filtration.

L'unité de filtration comprend un récipient supérieur et un récipient récepteur ainsi que la fixation de la membrane sur une plaque-support amovible située entre les deux récipients. L'huile à filtrer est déposée dans le récipient supérieur. L'aspiration d'huile et son passage à travers le filtre membranaire est assurée par une pompe à vide branchée au récipient récepteur avec une pression de vide appliquée de l'ordre de 0.1mbar. Le filtrat est récupéré dans le récipient récepteur et une analyse approfondi sera vérifier sur la qualité d'huile isolante après interaction avec les groupements fonctionnels présent dans la membrane.

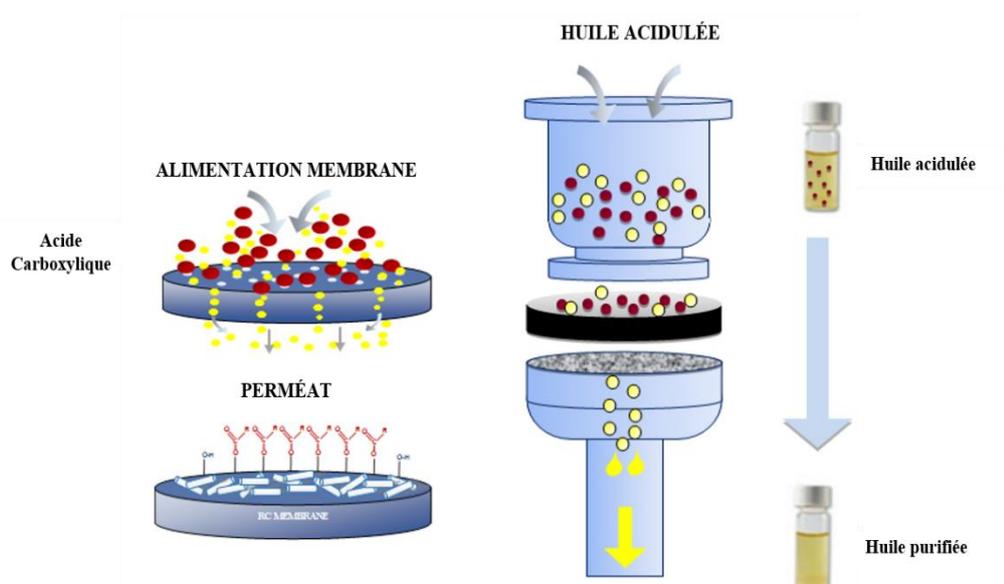


Figure 6. 2 : Schéma représentatif de protocole de séparation par membrane RC.

6.3 Description de mécanisme réactionnel

Les acides carboxyliques ont une affinité pour la cellulose en raison de leur capacité à se lier avec le groupe hydroxyle (OH^-). Ils réagissent chimiquement en faisant la libération d'un proton (H^+) et cations RCOO^- par la théorie acide-base de Brønsted-Lowry [146]. Différents mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer la réticulation des polymères celluloseux (Membrane RC), les deux principales étapes de la réaction des acides carboxyliques avec le cellulose se résume par la fixation d'acide carboxylique avec un groupe hydroxyle cellulosique et son réaction-via une estérification-avec un autre groupe

hydroxyle cellulosique en produisant des réticulations de pontage du fibre de cellulose [147]. Le schéma réactionnel est représenté dans la Figure 6.3.

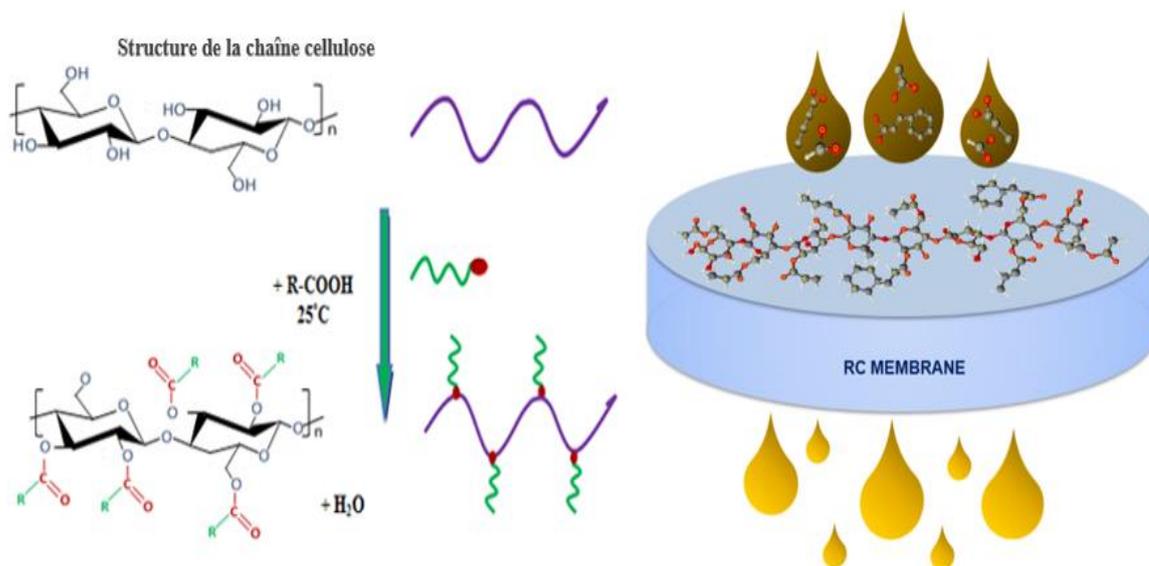


Figure 6. 3 : Mécanisme d'adsorption d'acide carboxylique par la membrane RC.

6.4 Résultats et discussions

Pour la maîtriser de procédé membranaire, la caractérisation de la membrane est primordiale afin de comprendre le mécanisme de transfert mis en jeu. L'objectif principal est de tester les propriétés de rétention de cette membrane en continu. Cette étude vise à définir l'impact des principaux paramètres opératoires sur les performances de la membrane en filtration.

6.4.1 Membrane Flux (J)

Au cours de chaque filtration, le flux de perméat (filtrat) J (l/h.m²) est déterminé à partir du temps Δt nécessaire pour recueillir un volume ΔV donné de filtrat et de la surface membranaire [148](Équation 15):

$$J = \frac{\Delta V}{(S.\Delta t)} \quad \text{Équation 6.1}$$

Lors de la filtration d'huile isolante, l'accumulation des molécules ou macromolécules à la surface de la membrane a réduit le flux de perméation, et cette baisse de productivité est liée à l'adsorption des molécules soluble dans l'huile, et qui présentant une affinité chimique avec le matériau membranaire RC [149].

Ces résultats enregistrés sont en accord avec le phénomène de la sorption ou nous avons notées une rétention maximale (saturation) par les sites actifs de la membrane au voisinage d'un temps de 0.2h pour un flux maximum de 0.46 l/h.m² (Figure 6.4). Un dépôt irréversible apparaît à la surface de la membrane, généralement s'explique par un équilibre entre les forces répulsives particule-particule ou particule-membrane et les forces de traînée du perméat.

Au-dessus d'une valeur donnée de flux, les forces de répulsion sont surmontées par les forces de traînée du perméat, ce qui permet la formation d'un dépôt sur la surface de la membrane qui crée une résistance supplémentaire à l'écoulement du perméat [150].

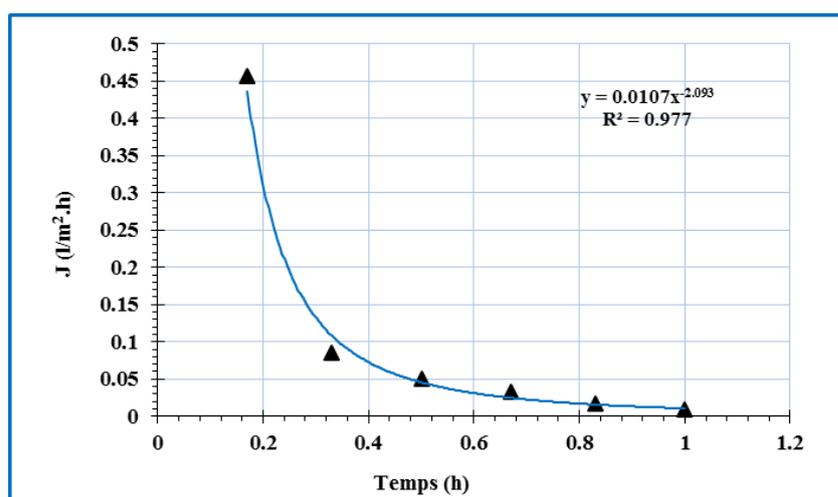


Figure 6. 4 : Variation de flux de perméat en fonction de temps.

6.4.2 Taux de rétention

C'est le rapport de la concentration de l'espèce dans le filtrat (C_F) et sur la concentration de cette espèce dans l'échantillon d'huile en amont (C_0). Ces grandeurs sont adimensionnelles et permettent d'évaluer la sélectivité de la membrane [151] (Équation 6.2).

$$TR(\%) = \frac{C_0 - C_F}{C_0} \times 100 \quad \text{Équation 6.2}$$

La sorption des acides carboxyliques cumulés dans le liquide isolant peut être due aux interactions hydrophiles liées à des affinités spécifiques qui peuvent avoir lieu lorsque le liquide isolant ou la membrane sont chargés. Un taux de rétention de 75% a été enregistré par la membrane RC (Figure 6.5) contre un indice d'acidité dans le filtrat de l'ordre de 0.0335 mg KOH/gr, qui a mis en évidence la possibilité de l'opération d'une sorption intéressantes d'acide par la membrane RC.

Lors des opérations de la microfiltration frontale d'huile isolante acidulée, nous remarquons que le taux de rétention d'acide carboxylique a la tendance d'augmenter jusqu'à un seuil limite, qui se réduit par la suite (Figure 6.6) et un colmatage progressif de la membrane s'installe. Ce colmatage se traduit par une diminution importante de flux de perméation. C'est la résultante de phénomènes d'adsorption, de dépôt de surface et/ou en profondeur et de la formation d'un gâteau de filtration par les éléments retenus, et qui s'exprime par l'encrassement et la saturation de la membrane [152]. Ainsi que la résistance à la filtration peut être liée à la taille effective des pores de la membrane [153].

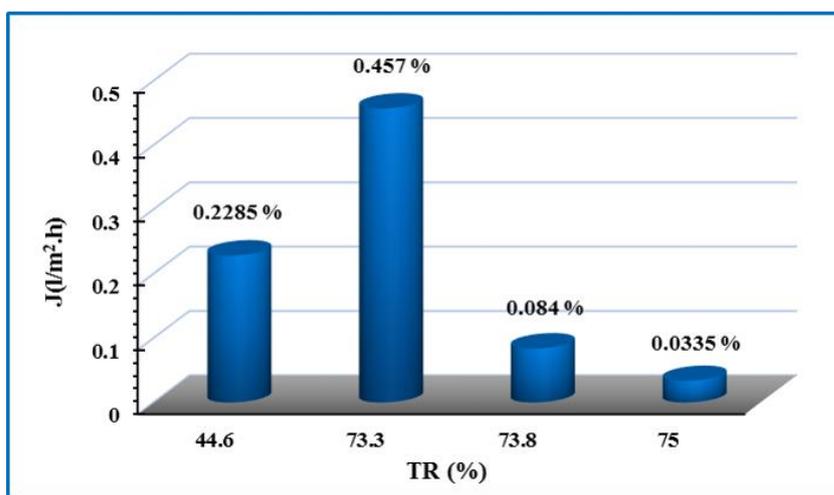


Figure 6. 5 : Variation de flux de perméat en fonction de taux de rétention.

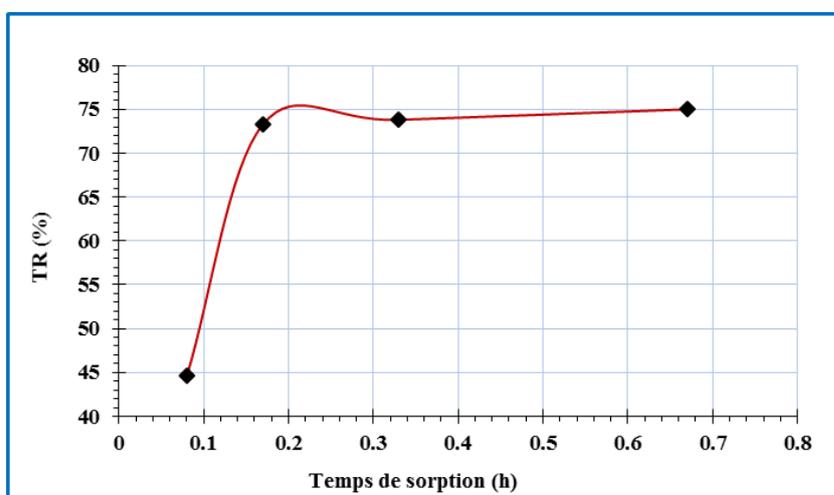


Figure 6. 6 : Variation de taux de rétention en fonction de temps de sorption.

6.4.3 Processus de sorption

Nous avons mesuré la cinétique de la sorption d'acide carboxylique par la membrane RC, afin de déterminer le temps nécessaire pour avoir une sorption totale. Cette étude a été menée en déterminant les quantités fixées en acide carboxylique depuis sa mise en contact avec la membrane. L'indice de neutralisation initiale d'huile isolante est de l'ordre de 0.208 mg KOH/gr, les expériences ont été réalisées à la température ambiante et avec une masse sèche de la membrane RC (Ms) de 120 mg. Des volumes de 73 ml d'huile ont été filtrés et plusieurs prélèvements de filtrat ont été effectués à différents temps. À l'équilibre de sorption, on mesure la masse d'acides retenus par la membrane ainsi que la valeur de l'indice d'acidité d'huile filtré, la variation de TAN et la masse de la membrane en fonction de temps sont représentée dans la Figure 6.7 et Figure 6.8.

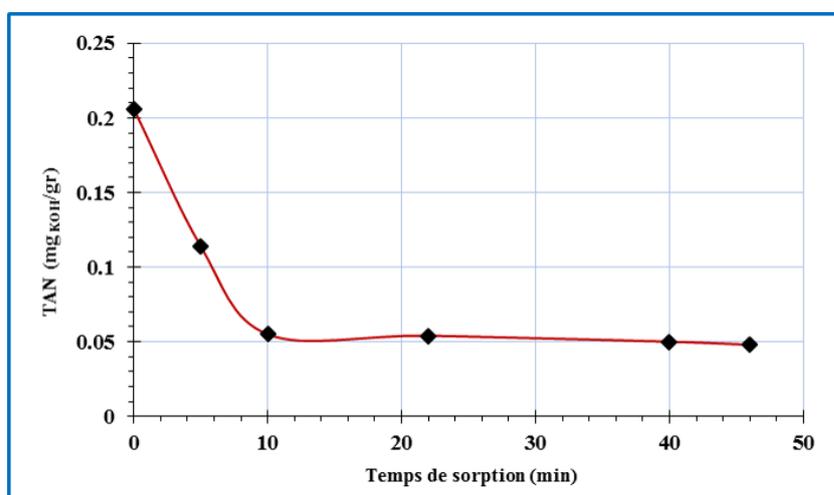


Figure 6. 7 : Variations de TAN de filtrat en fonction de temps de sorption.

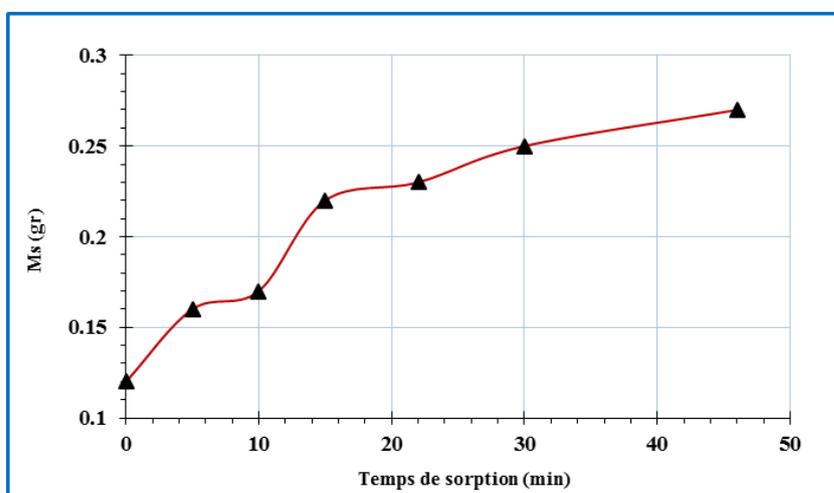


Figure 6. 8 : Variations de Ms de la membrane RC en fonction de temps de sorption.

Selon les résultats obtenus, nous avons enregistrées une diminution appréciable d'indice de neutralisation dans le filtrat, Ainsi qu'une masse significative retenus par la membrane RC en fonction de temps. L'équilibre a été atteint au bout de 40 minutes de contact.

6.4.4 Variation de la masse de la membrane

Dans les conditions de phénomène de sorption, les valeurs de TR sont fortes. Ces résultats dépendent évidemment de la masse de la membrane et de l'indice de neutralisation initiale. L'effet de la masse m_s de la membrane sur la rétention d'acide carboxylique a été étudié et réalisé sur une série de membrane RC sèches (m_s) avec superficie de 69.4 cm^2 et de masses 120 mg, auxquelles nous avons ajouté un volume d'huile isolante avec un indice d'acidité initiale constante. Des mesures des différents masses de la membrane en fonction de taux de rétention ont été évaluées dans les figure 6.9 et figure 6.10. Quand M_s augmente le taux de rétention TR augmente, car le nombre de sites actif de la membrane augmente, alors que le taux d'indice d'acide est fixé est toujours le même. Davantage de molécule d'acide sont donc retirés de mélange initial par interaction avec les groupements fonctionnels des molécules celluloses de la membrane RC.

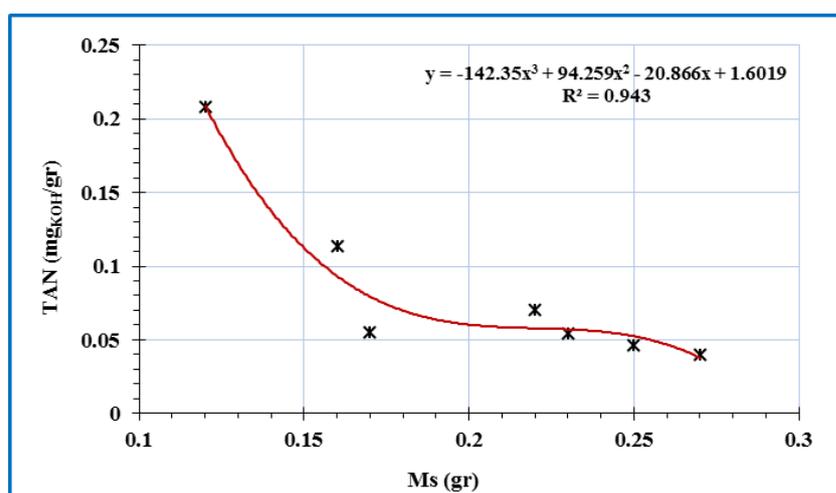


Figure 6. 9 : Variations de TAN en fonction de M_s de la membrane RC.

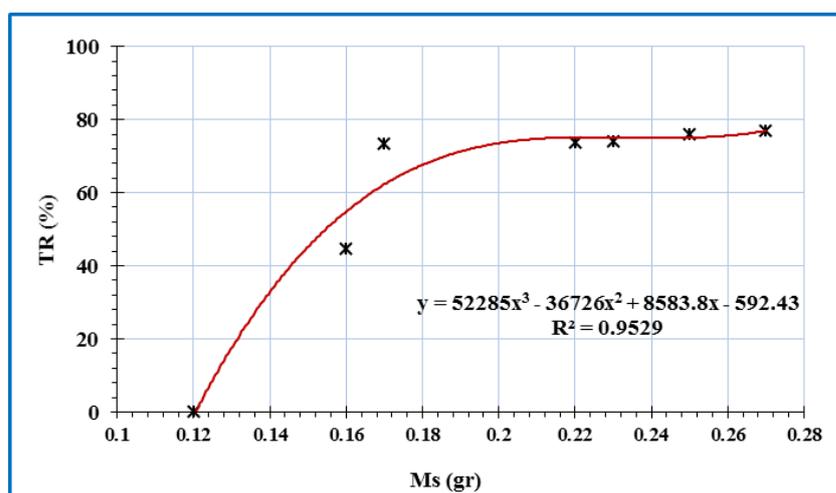


Figure 6. 10 : Variations de TR en fonction de Ms de la membrane RC.

6.5 Effet de nombre de cycle de passage au module membranaire RC

La méthode consiste à faire passer une quantité d'huile minérale acide à travers le compartiment membranaire RC, plusieurs passages (six cycles) et chaque fois avec des membranes neuve, à la température ambiante qui est constante pendant tout le processus de filtration. Pour chaque passage une quantité d'échantillon d'huile filtré sera prélevé pour analyse. Tableau 6.3 traduit la variation de paramètre TAN en fonction de nombre de passage au module membranaire. Et nous avons enregistré une réduction significative de TAN d'huile purifié à un taux de 83.17%.

Tableau 6. 2 : variation d'acidité après filtration membranaire

Nombre de filtration	APRÈS FILTRATION MEMBRANAIRE		Limit IEEE [154]
	TAN (mg _{KOH} /gr)		
1 ^{er} filtration	0.056	(73.08 %)	Max 0.05
2 ^{ème} filtration	0.050	(75.96 %)	
3 ^{ème} filtration	0.045	(78.36 %)	
4 ^{ème} filtration	0.043	(79.32 %)	
5 ^{ème} filtration	0.038	(81.73 %)	
6 ^{ème} filtration	0.033	(83.17%)	

On pense généralement que le processus de changement de la couleur d'huile au cours du vieillissement est associé à l'oxydation et à la formation d'une conjugaison étendue [155]. La couleur est une caractéristique importante de la qualité d'huile. Dans notre cas, la couleur d'huile peut indiquer le degré de purification ou de vieillissement d'huile. La spectroscopie UV / Vis d'huile acide et purifier est représenter sur la Figure 6.11. Les résultats montrent

que les propriétés d'huile traitée deviennent inférieures aux propriétés d'huile acide car la longueur d'onde d'huile purifier est de l'ordre 335 nm contre 382 nm pour l'huile acidulé.

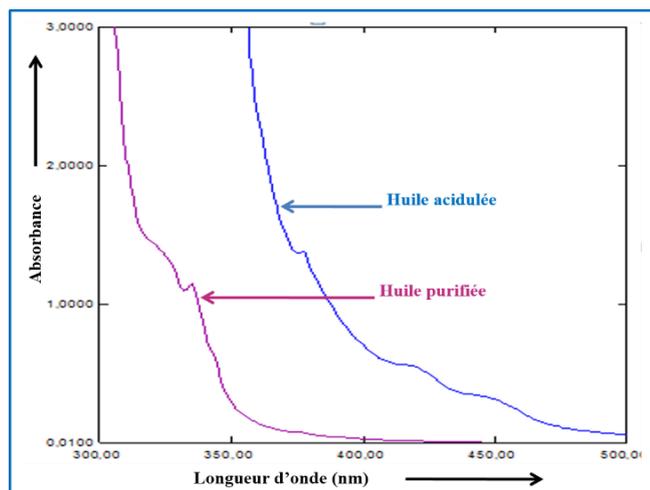


Figure 6. 11 : Courbes d'absorption d'huile acidulée et d'huile purifiée.

Les spectres FT-IR de la membrane cellulose régénérée neuve et après absorption sont représentés dans la Figure 6.12, une forte bande et large absorption asymétrique entre 3200 et 3400 cm^{-1} , qui est due à la vibration d'étirement O-H liée à l'hydrogène identifiant le groupement fonctionnelle présente dans une membrane neuve [156]. Par contre, et concernant les interactions moléculaires entre l'huile minérale acide et les polymères cellulosiques a été montré par une bande d'absorption à 1729.55 cm^{-1} (C=O étirement des vibrations d'un groupe ester) [157] et 1207.95 cm^{-1} (étirement des vibrations du pont C-O-C) et qui confirme la configuration de l'ester [158].

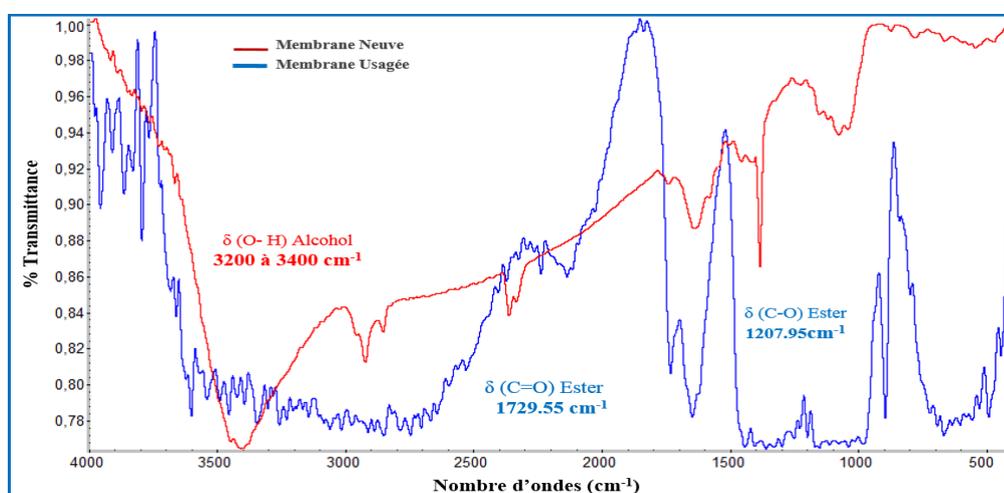


Figure 6. 12 : Spectres FT-IR de la membrane RC neuve et usagée.

Pour confirmer l'élimination des acides carboxyliques dans l'échantillon d'huile purifié un contrôle par l'analyse FT-IR est d'une importance capital. Par conclusion, les spectres infrarouges (FT-IR) d'échantillon d'huile acidulé prélevé d'un transformateur en exploitation et l'échantillon d'huile purifié par la technique membranaire sont représentés sur la Figure 6.13. Les réactions d'oxydation des liquides isolants avec les molécules d'oxygène entraînent la dégradation des propriétés d'huile. En général, toutes les huiles acidulées représentent des liaisons caractéristiques situées dans la région spectrale entre 1700 et 1730 cm^{-1} . Ceci est dû aux vibrations des contraintes attribuées aux groupements C=O qui confirme la présence des groupes d'acides carboxyliques, ainsi que l'oxydation thermique d'huile est accompagnée de nitration, qui se produit également lorsque les températures augmentent en produisant des composés organiques qui se transforment en oxydes d'azote (NO , NO_2 et N_2O_4). L'effet de la nitration sur la qualité d'huile est similaire à celui d'oxydation, qui augmente aussi, la viscosité de l'huile ou à la création des substances et des sédiments insolubles. La fonction de la nitration peut être identifiée dans la région spectrale entre 1600 et 1650 cm^{-1} [75]. Cette vérification, nous à permet de valider la disparition des spectres des fonctions d'acide carboxylique et nitration pour l'échantillon d'huile purifier.

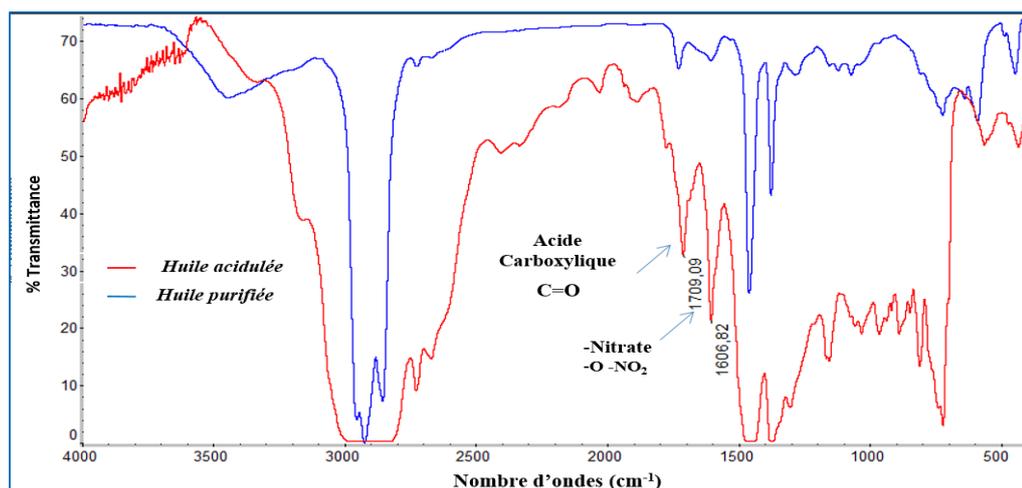


Figure 6. 13: Spectres FT-IR d'huile isolante acidulée et purifier.

6.6 Variation des paramètres ($T \tan \delta$), Résistivité et ϵ_r après filtration membranaire

Comme l'indique le tableau 6.4, Nous avons également enregistré une amélioration modérée du facteur de dissipation et résistivité d'huile qui passe de 0,194 pour l'échantillon d'huile acide à 0,131 pour l'échantillon d'huile purifier, de même pour l'amélioration de la

résistivité de 1.45 E+09 à la valeur de 2.17 E+09 qui représente un pourcentage d'amélioration de 32.47 % de facteur de dissipation. Cette variation reflète une diminution de concentration des contaminants conducteurs [159]. Une variation de la permittivité relative (ϵ_r) a été enregistrée en fonction du $\text{Tan}\delta$, elle peut s'expliquer par le fait que la permittivité relative est une propriété de la constitution chimique de l'huile [101]. La permittivité relative est passée de 2,15 pour l'échantillon de l'huile acide à 2,13 pour l'huile purifier.

Tableau 6. 3: $\text{Tan}\delta$, résistivité and ϵ_r après filtration membranaire.

Nombre de filtration	APRÈS MEMBRANE FILTRATION			Limit IEEE [154]
	$\text{Tan}\delta$	Résistivité(E+09)	ϵ_r	
1 ^{er} filtration	0.145	(25.25 %)	1.85	Max 0.05
2 ^{ème} filtration	0.141	(27.31 %)	1.89	
3 ^{ème} filtration	0.138	(28.86 %)	1.90	
4 ^{ème} filtration	0.135	(30.41 %)	1.93	
5 ^{ème} filtration	0.133	(31.44 %)	2.08	
6 ^{ème} filtration	0.131	(32.47%)	2.17	

6.7 Conclusion

En fonction des objectifs de traitement des huiles isolantes acidulées, et afin d'optimiser de nouvelle technique de purification, et afin d'assurer le maintien de la même quantité d'huile en exploitation en se référant aux exigences des normes BS EN 60422: 2013 et IEEE Standard 637-1985 (R2007). L'emplacement des membranes dans les filières de traitement peut assurer l'élimination des acides carboxyliques et la maîtrise du risque de dégradation des matériaux cellulose, qui peuvent être tout à fait assurées à l'aide de la technologie membranaire en combinaison avec le procédé de déshydratation dans un concept d'un prétraitement. Une élimination de 83.17% de taux d'acide carboxylique présent initialement d'un l'huile de transformateur est bien démontrée à grande échelle.

Cette membrane RC a peut montrer une excellente rétention des acides carboxyliques, Cette étude a étudié la performance de la membrane ainsi que les interactions chimiques via une estérification entre les groupements fonctionnels d'acides carboxyliques et fibre cellulosique.

CONCLUSION GENERALE

Les gestionnaires d'énergie électrique ont une pression grandissante pour répondre aux obligations réglementaires à la fois en termes d'environnement et de fourniture d'énergie économique car le défi est très important. Une option bien connue dans la gestion des actifs par le traitement et la purification des huiles isolantes pour transformateurs qui est l'objectif de notre travail, deux procédés de traitement d'huile usagée sont présentées. La régénération est définie comme la restauration de l'huile vers un état propre à l'utilisation à travers l'élimination des contaminants et des produits de dégradation, comme les matériaux polaires acides et boues qui proviennent des réactions chimiques dans les liquides diélectriques sous effet de plusieurs types de vieillissement.

Un procédé de régénération est étudié et présenté en couplant un traitement physique au traitement chimique, associé aux différents matériaux adsorbants : argile activée, charbon actif, oxyde de magnésium et gel de silice. Ce procédé a permis à l'huile régénérée d'avoir des qualités supérieures et qui répondent aux exigences de performance de l'huile neuve conformément à la norme CEI 60296. Les huiles obtenues après centrifugation et déshydratation ont été soumises à un traitement par sorption comme traitement de finition. Tous les adsorbants sous forme unique, binaire, tertiaire et quaternaire ont été formulés et évalués avec une composition à 10%. Le pourcentage de rehaussement le plus élevé a été obtenu avec le mélange quaternaire d'adsorbants composé de 1% de charbon actif (ACH), 6% de gel de silice (SG), 1% d'oxyde de magnésium (MO) et 2% de bentonite activée (AB).

Des tests de conformité pour l'évaluation des taux de dégradations des propriétés d'huile neuve et régénérée sous effet d'un stress électrique et thermique ont été mis en œuvre :

- La formation importante des sous-produits de vieillissement confirmées par spectroscopie infrarouge (FTIR) en fin d'un stress électrique appliqué sur les deux liquides isolants neuf et régénéré, qui peuvent être de nature acide et groupes fonctionnels (C = O (carbonyle), -n (amino) et -OH (hydroxyle) dans la composition de l'huile vieille.
- Sous effet d'un stress thermique nous avons confirmé la dégradation des propriétés physico-chimiques et diélectriques de l'huile isolante. Et nous avons enregistré la

dégradation importante et rapide d'huile régénérée par rapport à l'huile neuve qui se résume par les résultats suivants :

1. Une augmentation non linéaire des paramètres $\tan \delta$ et résistivité pour les deux fluides.
2. Une plus grande affinité d'eau pour l'échantillon d'huile régénérée par rapport à l'huile neuve.
3. Un double taux de dégradation de paramètre TAN du liquide régénéré approuvant la décomposition rapide par rapport à l'échantillon d'huile neuve.
4. Un niveau de rehaussement considérable de la viscosité des deux fluides isolants neuf et régénéré.

Dans cette étude, Des corrélations entre les propriétés d'huile neuve et régénérée sont étudiées. Des approches mathématiques pour traiter les données de vieillissement électrique et thermique ont été déterminées.

Dans un troisième volet de cette étude de doctorat, nous avons étudié l'effet d'un procédé de purification du liquide isolant acidulé par la technique membranaire, utilisée pour l'élimination des acides carboxyliques dans l'huile acidulée de transformateur.

L'efficacité de la séparation membranaire était caractérisée et les propriétés physiques et chimiques des huiles ont été évaluées. Les méthodes de séparation et d'analyse par spectres d'absorption UV-visible, spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ont été évaluées et identifiées pour illustrer le mécanisme d'élimination des groupements fonctionnels de l'huile isolante usée et purifiée. Les résultats montrent que le procédé à membrane RC confirme la rétention d'un taux de 83% d'acide carboxylique cumulé dans l'huile diélectrique.

En perspective de ce travail, nous envisageons d'étudier l'amélioration de la composition de l'huile régénérée par l'ajout des additifs ou nanoparticules ayant pour but le renforcement de la tenue d'huile régénérée dans l'équipement électrique transformateur soumis aux différents types de vieillissement.

APPENDICE

APPENDICE A

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ASTM	: International Organisme de normalisation.
CEI	: Commission électrotechnique internationale.
Sonelgaz	: Société nationale de l'électricité et du gaz Algérienne.
GRTE spa	: Le gestionnaire du réseau de transport de l'électricité (filiale du groupe Sonelgaz).
MEI spa	: Maintenance des équipements industriels spa (filiale du groupe Sonelgaz).
FT-IR	: Spectroscopie infra rouge.
GC-FID	: Chromatographie en phase gazeuse.
HPLC	: Chromatographie liquide.
MEB	: Microscope électronique à balayage.
EDX	: Énergie Dispersive X-Ray.
ATG	: L'analyse thermogravimétrique.

APPENDICE B**LISTE DES SYMBOLES**

E	: La permittivité absolue de l'huile
E₀	: La permittivité du vide
E_R	: La permittivité relative de l'huile
C_p	: La capacité d'un condensateur rempli d'huile
C₀	: La capacité condensateur sous vide
EC	: La rigidité diélectrique kV/cm.
UC	: La tension de claquage en kV.
e	: La distance entre les deux électrodes en mm.
η	: La viscosité dynamique,
T	: La température (K),
m	: La masse du liquide (kg)
V	: Le volume du liquide (m ³)
η	: La viscosité dynamique
v	: La viscosité cinématique (mm ² /s).
η	: La viscosité dynamique (pa.s).
mv	: La masse volumique (kg/m ³).
ρ_θ	: La masse volumique de l'huile à la température θ (kg/m ³),
ρ₂₀	: La masse volumique de l'huile à 20°C(kg/m ³),
θ	: La température de l'huile (°c),
α_v	: Le coefficient de dilatation volumique (k ⁻¹).
J	: Flux de perméat (filtrat) (l/h.m ²)
Δt	: Temps de filtration
ΔV	: Un volume donné de filtrat et de la surface membranaire
ε_r	: Permittivité
ρ	: Résistivité

$\tan \delta$: Facteur de dissipation
TAN	: Indice de neutralisation
ϵ_r	: Permittivité
ρ	: Résistivité
%IP	: Pourcentage d'amélioration
η_{app}	: Viscosité apparente
$\dot{\gamma}$: La vitesse de cisaillement
ACH	: Charbon actif en poudre
OM	: Oxyde de magnésium
BA	: Bentonite activée
SG	: Gel de silice.
KV	: Kilo volt.
MVA	: Méga voltampère.
p.p.m	: Partie par million.

REFERENCES

REFERENCES

1. "IEC: 'Insulating liquids – determination of the breakdown voltage at power frequency – test method', IEC Standard 60156, 1995' (International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland) ", ed.
2. M. Duval and J.-P. Crine, "Dielectric Behavior and Stabilization of Insulation Oils in EHV Current Transformers," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, pp. 437-441, 1985.
3. M.-L. Coulibaly, C. Perrier, M. Marugan, and A. Beroual, "Aging behavior of cellulosic materials in presence of mineral oil and ester liquids under various conditions," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 20, pp. 1971-1976, 2013.
4. N. Azis, D. Zhou, Z. Wang, D. Jones, B. Wells, and G. Wallwork, "Operational condition assessment of in-service distribution transformers," in *Condition Monitoring and Diagnosis (CMD), 2012 International Conference on*, 2012, pp. 1156-1159.
5. B. Amidou, "Impacts de la qualité du système d'isolation sur la condition et l'efficacité des transformateurs de puissance," Université du Québec à Chicoutimi, 2015.
6. "IEC, "60076-7 Power transformers – Part 7: Loading guide for oil-immersed power transformers ", ed. Switzerland: IEC, 2005, p. 118.."
7. R. Ferguson, A. Lobeiras, and J. Sabou, "Suspended particles in the liquid insulation of aging power transformers," *IEEE Electrical insulation magazine*, vol. 18, pp. 17-23, 2002.
8. O. H. Arroyo Fernandez, "Étude des corrélations entre les propriétés mécaniques des papiers et les traceurs chimiques issus de son vieillissement pour surveiller l'état de l'isolation solide des transformateurs de puissance," Université du Québec à Chicoutimi, 2017.
9. L. Yang, R. Liao, C. Sun, and H. Sun, "Influence of natural ester on thermal aging characteristics of oil–paper in power transformers," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 20, pp. 1223-1236, 2010.

10. J. Sabau and M. Sadar, "Determination of solid suspensions in electrical insulating oils by turbidimetry," in *SAIT/CEA Technology Symposium, Calgary (Alberta)*, 1998, pp. 11-12.
11. I. Fofana and J. Sabau, "Application of petroleum-based oil in power transformer," *Natural gas research progress*, p. 23, 2008.
12. J. Reyes-Gavilan and P. Odorisio, "A review of the mechanisms of action of antioxidants, metal deactivators, and corrosion inhibitors," *NLGI spokesman*, vol. 64, pp. 22-33, 2001.
13. A. Sasaki, T. Tobisu, S. Uchiyama, and M. Kawasaki, "GPC analysis of oil insoluble oxidation products of mineral oil," *Lubrication engineering*, vol. 47, pp. 525-527, 1991.
14. J. Pospíšil, "Aromatic and heterocyclic amines in polymer stabilization," in *Polysoaps/Stabilizers/Nitrogen-15 NMR*, ed: Springer, 1995, pp. 87-189.
15. M. Rasberger, "Oxidative degradation and stabilisation of mineral oil based lubricants," in *Chemistry and technology of lubricants*, ed: Springer, 1997, pp. 98-143.
16. P. Hamblin, U. Kristen, and D. Chasan, "Ashless antioxidants, copper deactivators and corrosion inhibitors: their use in lubricating oils," *Lubrication Science*, vol. 2, pp. 287-318, 1990.
17. C.-I. Chen and S. M. Hsu, "A chemical kinetics model to predict lubricant performance in a diesel engine. Part I: Simulation methodology," *Tribology Letters*, vol. 14, pp. 83-90, 2003.
18. C. P. McShane, "Vegetable-oil-based dielectric coolants," *IEEE Industry Applications Magazine*, vol. 8, pp. 34-41, 2002.
19. S. Smith and B. L. Beaster, "Design and test experience with natural ester fluid for power transformers update," in *Power & Energy Society General Meeting, 2009. PES'09. IEEE*, 2009, pp. 1-3.
20. I. Fofana, H. Borsi, and E. Gockenbach, "Fundamental investigations on some transformer liquids under various outdoor conditions," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 8, pp. 1040-1047, 2001.
21. C. Perkasa, N. Lelekakis, J. Wijaya, and D. Martin, "Investigating bubble formation in vegetable and mineral oil impregnated transformer paper insulation systems," in *Power Engineering Conference (AUPEC), 2012 22nd Australasian Universities*, 2012, pp. 1-5.

22. S.-E. ABDI, "influence du vieillissement thermique sur les propriétés d'huile de transformateur ABDI Sif-eddine 2009," 2012.
23. "R. Fournié, "Les isolants en électrotechnique : Essais, Mécanismes de dégradation, Applications Industrielles", Collection de la Direction des Études et Recherches d'Électricité de France, Eyrolles, Paris, 1990.."
24. M. Ali, C. Eley, A. Emsley, R. Heywood, and X. Xaio, "Measuring and understanding the ageing of kraft insulating paper in power transformers," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 12, pp. 28-34, 1996.
25. R.-J. Liao, C. Tang, L.-J. Yang, Y. Feng, and C.-X. Sun, "Influence of the copper ion on aging rate of oil-paper insulation in a power transformer," *IET electric power applications*, vol. 3, pp. 407-412, 2009.
26. D. Shroff and A. Stannett, "A review of paper aging in power transformers," in *IEE Proceedings C (Generation, Transmission and Distribution)*, 1985, pp. 312-319.
27. X. Zou, N. Gurnagul, T. Uesaka, and J. Bouchard, "Accelerated aging of papers of pure cellulose: mechanism of cellulose degradation and paper embrittlement," *Polymer degradation and stability*, vol. 43, pp. 393-402, 1994.
28. J. Unsworth and F. Mitchell, "Degradation of electrical insulating paper monitored with high performance liquid chromatography," *IEEE transactions on electrical insulation*, vol. 25, pp. 737-746, 1990.
29. "J. Vergne, "Étude du vieillissement physico-chimique du complexe papier-huile dans les transformateurs électriques" Thèse INPT, 1992.."
30. J.-S. N'Cho, "Développement de nouvelles méthodes de diagnostic et de régénération des huiles pour transformateurs de puissance," Ecole Centrale de Lyon, 2011.
31. N. BERGER, "Liquides isolants en électrotechnique: Caractéristiques des produits," *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 3, pp. 2471.1-2472.8, 2002.
32. R. TOBAZEON, "Conduction électrique dans les liquides," *Techniques de l'ingénieur. Génie électrique*, vol. 3, pp. 2430.1-2431.3, 1996.
33. B. P. Kang, "Thermal dependency of viscosity, power factor, and ion content of electrical insulating oils-III Predictions of power factor of oil blends through the concept of ion content," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, pp. 121-128, 1967.

34. A. Beroual, "Electronic and gaseous processes in the prebreakdown phenomena of dielectric liquids," *Journal of Applied Physics*, vol. 73, pp. 4528-4533, 1993.
35. G. DALLEMAGNE, "Fluides hydrauliques. Facteurs d'influence," *Techniques de l'ingénieur. Génie mécanique*, pp. BM6012. 1-BM6012. 18, 1999.
36. A. Nynas Naphthenics, "Transformer oil handbook," *printed in Sweden*, 2004.
37. D. B. Miller, "Tests and Standards to Evaluate the Fire Safety of Electrical Insulating Fluids," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, pp. 378-381, 1978.
38. « Directive 92/69/CEE de la commission du 31 Juillet 1992, portant dix-septième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses », Journal n° L383A,p.235, 29 Décembre 1992.
39. Norme ASTM D 2863; « Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index) », 2000.
40. Norme ASTM D 240; « Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bob calorimeter », 2002.
41. Norme ISO 6295 ; « Produits pétroliers – Huiles minérales - Détermination de la tension interfaciale entre huile et eau – Méthode de l'anneau », Mai 1983.
42. Norme ISO 2049 ; « Produits pétroliers – Détermination de la couleur », Juillet 1996.
43. "IEEE, "C57.104 IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers," ed. USA: IEEE, 2009, p. 39.."
44. J. Vergne, R. Grob, P. I. Guennec, and D. Dhiba, "Le vieillissement du papier dans les transformateurs de puissance," *Revue de l'Electricite et de l'Electronique*, pp. 75-83, 1995.
45. D. Hill, T. Le, M. Darveniza, and T. Saha, "A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer, part 1. Molecular weight study of cellulose insulation paper," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 48, pp. 79-87, 1995.
46. A. Emsley, X. Xiao, R. Heywood, and M. Ali, "Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 2: Formation of furan products in insulating oil," *IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, vol. 147, pp. 110-114, 2000.

47. "Norme CEI 61198 ; « Huiles minérales isolantes - Méthodes pour la détermination du 2-furfural et ses dérivés », Septembre 1993.."
48. F. Jakob, C. Sacramento, and P. Bensalem, "Oil: The Four R= s Retain, Recondition, Reclaim, Replace," *Analytical ChemTech International, Inc*, 2005.
49. A. Willing, "Lubricants based on renewable resources—an environmentally compatible alternative to mineral oil products," *Chemosphere*, vol. 43, pp. 89-98, 2001.
50. M. El-Fadel and R. Khoury, "Strategies for vehicle waste-oil management: a case study," *Resources, conservation and recycling*, vol. 33, pp. 75-91, 2001.
51. G. Gavrilovs and O. Borscevskis, "Insulation Oil Treatment and its' Necessity in Power Transformers."
52. R. P. Venkatasubramanian, "Experimental Assessment of Oil Regeneration Technique for Transformer Life Extension," 2015.
53. P. Hodges, *Hydraulic fluids*: Butterworth-Heinemann, 1996.
54. H. M. Wilhelm, P. O. Fernandes, L. G. Feitosa, G. C. Dos Santos, G. Dal Pont, and A. Balielo, "Determination of the oxidation induction time of mineral insulating oils using a modified EN 14112 method," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 34, pp. 7-14, 2018.
55. Y. Xu, S. Qian, Q. Liu, and Z. Wang, "Oxidation stability assessment of a vegetable transformer oil under thermal aging," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 21, pp. 683-692, 2014.
56. CIGRE WG. D1.30, Oxidation Stability of Insulating Fluids. CIGRE, 2013
57. L. E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, and T. J. Painter, "Aging of oil-impregnated paper in power transformers," *IEEE Transactions on power delivery*, vol. 19, pp. 230-239, 2004.
58. A. Emsley and G. Stevens, "Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers," *IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, vol. 141, pp. 324-334, 1994.
59. R. Liao, S. Liang, C. Sun, L. Yang, and H. Sun, "A comparative study of thermal aging of transformer insulation paper impregnated in natural ester and in mineral oil," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 20, pp. 518-533, 2010.

60. C. Ten, M. Fernando, and Z. Wang, "Dielectric properties measurements of transformer oil, paper and pressboard with the effect of moisture and ageing," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2007. CEIDP 2007. Annual Report-Conference on*, 2007, pp. 727-730.
61. K. Oura, R. Hazelwood, and R. Frey, "Stability of DBPC inhibited oil," *Electrical Engineering*, vol. 72, pp. 988-988, 1953.
62. K. Oura, R. N. Hazelwood, and R. M. Frey, "Stability of DBPC Inhibited Oil in Oil Circuit Recloser Operation [includes discussion]," *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers. Part III: Power Apparatus and Systems*, vol. 72, pp. 297-303, 1953.
63. W. Stoker and C. Thompson, "Inhibited transformer oil," *Proceedings of the IEE-Part II: Power Engineering*, vol. 99, pp. 221-230, 1952.
64. W. Per and B. Pahlavanpour, "Aging oils in aging transformers," *Energize-Transmission and Distribution*, pp. 35-36, 2011.
65. J. Baladincz, L. Szabó, G. Nagy, and J. Hancsók, "Possibilities for processing for used lubricating oils—Part 1," *Development*, p. 3, 2008.
66. L. Lundgaard, W. Hansen, S. Ingebrigtsen, D. Linhjell, and M. Dahlund, "Aging of Kraft paper by acid catalyzed hydrolysis," in *Dielectric Liquids, 2005. ICDL 2005. 2005 IEEE International Conference on*, 2005, pp. 381-384.
67. L. Lundgaard, W. Hansen, and S. Ingebrigtsen, "Ageing of mineral oil impregnated cellulose by acid catalysis," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, pp. 540-546, 2008.
68. S. Ingebrigtsen, M. Dahlund, W. Hansen, D. Linhjell, and L. Lundgaard, "Solubility of carboxylic acids in paper (Kraft)-oil insulation systems," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2004. CEIDP'04. 2004 Annual Report Conference on*, 2004, pp. 253-257.
69. ANSI/IEEE, "IEEE Guide for the Reclamation of Insulating Oil and Criteria for Its Use," in *ANSI/IEEE Std 637-1985*, 1985, pp. 1-125.
70. A. Raymon and R. Karthik, "Reclaiming aged transformer oil with activated bentonite and enhancing reclaimed and fresh transformer oils with antioxidants," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 548-555, 2015.
71. T. Colclough, "Role of additives and transition metals in lubricating oil oxidation," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 26, pp. 1888-1895, 1987.

-
72. P. Krishnamoorthy, S. Vijayakumari, and S. Sankaralingam, "Effect of antioxidants and metal deactivator on the oxidation of transformer oil," *IEEE transactions on electrical insulation*, vol. 27, pp. 271-277, 1992.
 73. R. C. Rabelo Neto, D. O. Lima, T. D. Pinheiro, R. m. F. Almeida, T. N. Castro Dantas, M. S. Dantas, *et al.*, "Thermo-oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils: combined effect of antioxidants and metal passivator," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 43, pp. 7428-7434, 2004.
 74. L. Oumert, A. H.-Z. Zafour, I. Fofana, S. Abdelhak, F. Guerbass, and A. Boucherit, "Transformer Oil Regeneration by Combining Several Strategies Enhanced by the Use of Four Adsorbents," *IET Generation, Transmission & Distribution*, 2017.
 75. P. Prosr, R. Polansky, and V. Mentlik, "Infrared spectroscopy of regenerated mineral insulating oil," *Annals of DAAAM & Proceedings*, pp. 31-32, 2011.
 76. F. Coulon and G. Wu, "Determination of petroleum hydrocarbon compounds from soils and sediments using ultrasonic extraction," in *Hydrocarbon and Lipid Microbiology Protocols*, ed: Springer, 2014, pp. 31-46.
 77. M. Biedermann and K. Grob, "Comprehensive two-dimensional GC after HPLC pre-separation for the characterization of aromatic hydrocarbons of mineral oil origin in contaminated sunflower oil," *Journal of separation science*, vol. 32, pp. 3726-3737, 2009.
 78. Y. Kuroda, J. Akaogi, D. C. Nacionales, S. C. Wasdo, N. J. Szabo, W. H. Reeves, *et al.*, "Distinctive patterns of autoimmune response induced by different types of mineral oil," *Toxicological Sciences*, vol. 78, pp. 222-228, 2004.
 79. J. Cortes, A. Suspes, S. Roa, C. González, and H. Castro, "Total petroleum hydrocarbons by gas chromatography in Colombian waters and soils," *American Journal of Environmental Sciences*, vol. 8, p. 396, 2012.
 80. E. Y. C. Damas, M. O. C. Medina, A. C. N. Clemente, M. Á. D. Díaz, L. G. Bravo, R. M. Ramada, *et al.*, "Validation of an analytical methodology for the quantitative analysis of petroleum hydrocarbons in marine sediment samples," *Química Nova*, vol. 32, pp. 855-860, 2009.
 81. J. Kelly, "Predicting transformer incipient faults by dissolved gas in oil analysis," in *Electrical/Electronics Insulation Conference, 1979 EIC 14th*, 1979, pp. 15-21.
 82. V. Mentlik, R. Polansky, and P. Prosr, "Influence of temperature aging on oxidation stability and activation energy of insulating liquids," in *Electrical Insulation and*

- Dielectric Phenomena, 2008. CEIDP 2008. Annual Report Conference on, 2008, pp. 52-55.*
83. H. Kan, T. Miyamoto, Y. Makino, S. Namba, and T. Hara, "Absorption of CO/sub 2/and CO gases and furfural in insulating oil into paper insulation in oil-immersed transformers," in *Electrical Insulation, 1994., Conference Record of the 1994 IEEE International Symposium on, 1994, pp. 41-44.*
 84. I. L. Hosier, A. S. Vaughan, S. Sutton, and F. J. Davis, "Chemical, physical and electrical properties of aged Dodecylbenzene 2: Thermal ageing of single isomers in air," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 15, 2008.
 85. T. K. Saha, "Review of modern diagnostic techniques for assessing insulation condition in aged transformers," *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, vol. 10, pp. 903-917, 2003.
 86. V. Chauveau, "Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone," Ecole Centrale de Lyon, 2010.
 87. I. Rytöluoto, M. Ritamäki, K. Lahti, S. Pasanen, and J. Pelto, "Dielectric breakdown properties of mechanically recycled SiO 2-BOPP nanocomposites," in *Dielectrics (ICD), 2016 IEEE International Conference on, 2016, pp. 288-292.*
 88. J. G. Hwang, M. Zahn, and L. A. Pettersson, "Mechanisms behind positive streamers and their distinct propagation modes in transformer oil," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 19, 2012.
 89. I. Fofana, A. Bouaicha, M. Farzaneh, J. Sabau, D. Bussieres, and E. B. Robertson, "Decay products in the liquid insulation of power transformers," *IET Electric Power Applications*, vol. 4, pp. 177-184, 2010.
 90. B. S. Institution, "BS EN 60422:2013 Mineral insulating oils in electrical equipment — Supervision and maintenance guidance,no. December.", ed, 2013.
 91. M. Dubinin, G. Plavnik, and E. Zaverina, "Integrated study of the porous structure of active carbons from carbonized sucrose," *Carbon*, vol. 2, pp. 261-268, 1964.
 92. J. K. Mbadcam, H. M. NGomo, J. Avom, and D. D. D. Joh, "ÉTUDE DES SURFACES ET CALCUL THÉORIQUE DES SITES ACTIFS DE CHARBONS ACTIFS PAR ADSORPTION DE L'ACIDE TARTRIQUE," *Déchets Sciences et Techniques*, vol. 36, pp. 38-48, 2004.

93. A. Markovits, J. Ahdjoudj, and C. Minot, "Theoretical Study of the TiO₂ and MgO Surface Acidity and the Adsorption of Acids and Bases," *Molecular Engineering*, vol. 7, pp. 245-261, 1997.
94. X. Peng and M. Barteau, "Spectroscopic characterization of surface species derived from HCOOH, CH₃COOH, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOCH₃, and C₂H₂ on MgO thin film surfaces," *Surface science*, vol. 224, pp. 327-347, 1989.
95. A. Zhang, Q. Ma, K. Wang, X. Liu, P. Shuler, and Y. Tang, "Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide," *Applied Catalysis A: General*, vol. 303, pp. 103-109, 2006.
96. IEC, "'Insulating liquids—measurement of relative permittivity, dielectric dissipation factor (tan) and d.c. resistivity', IEC Standard 60247, 2004'."
97. "ISO: 'Petroleum products – transparent and opaque liquids – determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity', ISO Standard 3104, 1994'."
98. S. Abdi, A. Boubakeur, A. Haddad, and N. Harid, "Influence of artificial thermal aging on transformer oil properties," *Electric Power Components and Systems*, vol. 39, pp. 1701-1711, 2011.
99. ANSI/IEEE.2008., "IEEE Std 637-1985 (R2007) IEEE Guide for the Reclamation of Insulating Oil and Criteria for Its Use.," *ANSI/IEEE Std 637-1985.*, pp. 1-125.
100. J. N'cho, I. Fofana, Y. Hadjadj, and A. Beroual, "Review of Physicochemical-Based Diagnostic Techniques for Assessing Insulation Condition in Aged Transformers," *Energies*, vol. 9, p. 367, 2016.
101. S. Abdi, A. Boubakeur, and A. Haddad, "Influence of thermal ageing on transformer oil properties," in *Dielectric Liquids, 2008. ICDL 2008. IEEE International Conference on*, 2008, pp. 1-4.
102. Y. Hadjadj, I. Fofana, J. Sabau, and E. Briosso, "Assessing insulating oil degradation by means of turbidity and UV/VIS spectrophotometry measurements," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 22, pp. 2653-2660, 2015.
103. M. Wang, A. J. Vandermaar, and K. D. Srivastava, "Review of condition assessment of power transformers in service," *IEEE Electrical insulation magazine*, vol. 18, pp. 12-25, 2002.
104. I. Fofana, A. Bouaicha, M. Farzaneh, C. Volat, and J. Sabau, "On the stability of mineral insulating oils under electrical stress," in *Electrical Insulation Conference, 2009. EIC 2009. IEEE*, 2009, pp. 482-486.

105. P. Wong and E. Forster, "High-speed schlieren studies of electrical breakdown in liquid hydrocarbons," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 55, pp. 1890-1898, 1977.
106. E. Forster, "Progress in the field of electric properties of dielectric liquids," *IEEE transactions on electrical insulation*, vol. 25, pp. 45-53, 1990.
107. I. Fofana, A. Bouaïcha, M. Farzaneh, and J. Sabau, "Ageing behaviour of mineral oil and ester liquids: a comparative study," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2008. CEIDP 2008. Annual Report Conference on*, 2008, pp. 87-90.
108. IEC: 'Insulating liquids – determination of the breakdown voltage at power frequency – test method', IEC Standard 60156, 1995' (International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland).
109. I. Fofana, H. Borsi, E. Gockenbach, and M. Farzaneh, "Aging of transformer insulating materials under selective conditions," *International Transactions on Electrical Energy Systems*, vol. 17, pp. 450-470, 2007.
110. R. Sanghi, "Chemistry behind the life of a transformer," *Resonance*, vol. 8, pp. 17-23, 2003.
111. J. N'cho, I. Fofana, A. Beroual, T. Aka-Ngnui, and J. Sabau, "The gassing tendency of various insulating fluids under electrical discharge," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, 2011.
112. R. A. Lipshteïn and M. I. Shakhnovich, *Transformer oil: Israel Program for Scientific Translations*; [available from the US Department of Commerce, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Va.], 1970.
113. Z. Wang, X. Yi, J. Huang, J. V. Hinshaw, and J. Noakhes, "Fault gas generation in natural-ester fluid under localized thermal faults," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 28, 2012.
114. J. Singh, Y. R. Sood, and P. Verma, "Experimental investigation using accelerated aging factors on dielectric properties of transformer insulating oil," *Electric Power Components and Systems*, vol. 39, pp. 1045-1059, 2011.
115. P. Wiklund and B. Pahlavanpour, "Properties of mineral insulating oils in service," *J. Iranian Association of Electr. Electron. Eng.*, vol. 7, pp. 65-73, 2010.
116. N. Foster, J. Amonette, T. Autrey, and J. Ho, "Detection of trace levels of water in oil by photoacoustic spectroscopy," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, pp. 620-624, 2001.

117. S. Degeratu, P. Rotaru, S. Rizescu, S. Danoiu, N. Bizdoaca, L. Alboteanu, *et al.*, "Condition monitoring of transformer oil using thermal analysis and other techniques," *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 119, pp. 1679-1692, 2015.
118. P. Mitchinson, P. Lewin, I. Hosier, G. Chen, and P. Jarman, "Oil reclamation-just a question of moisture?," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 2006 IEEE Conference on*, 2006, pp. 73-76.
119. Y. Hadjadj, I. Fofana, and J. Jalbert, "Insulating oil decaying assessment by FTIR and UV-Vis spectrophotometry measurements," in *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2013 IEEE Conference on*, 2013, pp. 1310-1313.
120. I. Fofana, A. Bouaïcha, and M. Farzaneh, "Characterization of aging transformer oil–pressboard insulation using some modern diagnostic techniques," *International Transactions on Electrical Energy Systems*, vol. 21, pp. 1110-1127, 2011.
121. A. Georgiev, I. Karamancheva, and L. Topalova, "Determination of oxidation products in transformer oils using FT-IR spectroscopy," *Journal of molecular structure*, vol. 872, pp. 18-23, 2008.
122. I. Fofana, A. Bouaïcha, and M. Farzaneh, "Characterization of aging transformer oil–pressboard insulation using some modern diagnostic techniques," *European Transactions on Electrical Power*, vol. 21, pp. 1110-1127, 2011.
123. A. D. Ashkezari, H. Ma, C. Ekanayake, and T. K. Saha, "Multivariate analysis for correlations among different transformer oil parameters to determine transformer health index," in *Power and Energy Society General Meeting, 2012 IEEE*, 2012, pp. 1-7.
124. X. Zhang and E. Gockenbach, "Asset-management of transformers based on condition monitoring and standard diagnosis," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 24, pp. 26-40, 2008.
125. V. Arakelian, "Effective diagnostics for oil-filled equipment," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 18, pp. 26-38, 2002.
126. Arvidsson Lars, Chemistry in Electrical Apparatuses, and S. Vasteras Petrolunkemi AB.
127. R. S. Valantina and P. Neelamegam, "Antioxidant potential in vegetable oil," *Research Journal of Chemistry and Environment*, vol. 16, pp. 87-94, 2012.
128. P. Wanasundara and F. Shahidi, "Antioxidants: science, technology, and applications," *Bailey's industrial oil and fat products*, 2005.

-
129. I. Fofana, J. N'cho, J. Olivares-Galvan, R. Escarela-Perez, and P. Georgilakis, "Comparative studies of the stabilities to oxidation and electrical discharge between ester fluids and transformer oils," in *North American Power Symposium (NAPS), 2011*, 2011, pp. 1-4.
 130. G. Aguilar, G. Mazzamaro, and M. Rasberger, "Oxidative degradation and stabilisation of mineral oil-based lubricants," in *Chemistry and Technology of Lubricants*, ed: Springer, 2010, pp. 107-152.
 131. S. Ren, Q. Liu, L. Zhong, Q. Yu, Y. Xu, X. Cao, et al., "Electrostatic charging tendency and correlation analysis of mineral insulation oils under thermal aging," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, 2011.
 132. F. Al Mardini, "Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles," Thèse de docteur. Chimie et Microbiologie de l'Eau, Université de Poitier, France, 2008.
 133. J. A. Palmer, X. Wang, R. A. Shoureshi, A. Mander, D. Torgerson, and C. Rich, "Effect of aging on the spectral response of transformer oil," in *Electrical Insulation, 2000. Conference Record of the 2000 IEEE International Symposium on*, 2000, pp. 460-464.
 134. R. Liao, J. Hao, G. Chen, Z. Ma, and L. Yang, "A comparative study of physicochemical, dielectric and thermal properties of pressboard insulation impregnated with natural ester and mineral oil," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 18, 2011.
 135. S. K. Singh, A. K. Agarwal, D. K. Srivastava, and M. Sharma, "Experimental investigation of the effect of exhaust gas recirculation on lubricating oil degradation and wear of a compression ignition engine," *Journal of engineering for gas turbines and power*, vol. 128, pp. 921-927, 2006.
 136. A. Amiri, M. Shanbedi, G. Ahmadi, and S. Rozali, "Transformer oils-based graphene quantum dots nanofluid as a new generation of highly conductive and stable coolant," *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 83, pp. 40-47, 2017.
 137. A. Beheshti, M. Shanbedi, and S. Z. Heris, "Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 118, pp. 1451-1460, 2014.

138. B. Pahlavanpour, M. Eklund, and K. Sundkvist, "Revised IEC standard for maintenance of in-service insulating oil," in *Weidmann Third Annual Technical Conference, Sacramento, USA*, 2004.
139. M. R. Meshkatoddini and S. Abbospour, "Aging study and lifetime estimation of transformer mineral oil," *American journal of engineering and applied sciences*, vol. 1, pp. 384-388, 2008.
140. C. 2007, "CIGRE Task Force D1.01.10, "Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers," CIGRE Brochure No. 323, 2007.."
141. K. Jepsen, L. Hansen, C. Mai, and Z. Yang, "Challenges of membrane filtration for produced water treatment in offshore oil & gas production," in *OCEANS 2016 MTS/IEEE Monterey*, 2016, pp. 1-8.
142. M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi, and A. Kargari, "Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review," *Desalination*, vol. 235, pp. 199-244, 2009.
143. R. W. Baker, "Membrane technology and applications," *John Wiley & Sons, Ltd*, pp. 96-103, 2004.
144. B. Pahlavanpour, M. Eklund, and K. Sundkvist, "Revised IEC standard for maintenance of in-service insulating oil," in *Weidmann Third Annual Technical Conference*, 2004.
145. J. Coca-Prados, G. Gutiérrez, and J. M. Benito, "Treatment of Oily Wastewater by Membrane Hybrid Processes," in *Economic Sustainability and Environmental Protection in Mediterranean Countries through Clean Manufacturing Methods*, J. Coca-Prados and G. Gutiérrez-Cervelló, Eds., ed Dordrecht: Springer Netherlands, 2013, pp. 35-61.
146. N. Lelekakis, J. Wijaya, D. Martin, and D. Susa, "The effect of acid accumulation in power-transformer oil on the aging rate of paper insulation," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 30, pp. 19-26, 2014.
147. V. Coma, I. Sebti, P. Pardon, F. Pichavant, and A. Deschamps, "Film properties from crosslinking of cellulosic derivatives with a polyfunctional carboxylic acid," *Carbohydrate polymers*, vol. 51, pp. 265-271, 2003.
148. S. K. Farahani, F. S. Halek, and S. M. Hosseini, "Physico-chemical characterization, morphology and performance of polyethersulfone based membrane for glycerol removal from biodiesel produced through trans-esterification of waste cooking oils," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, pp. 2097-2102, 2015.

-
149. P. Bacchin, "Principes de base des Technologies à Membranes," in *2ème Ecole d'Eté Franco-Maghrébine «Sciences et Technologies à Membranes»*, 2005.
 150. R. W. Field, D. Wu, J. A. Howell, and B. B. Gupta, "Critical flux concept for microfiltration fouling," *Journal of membrane science*, vol. 100, pp. 259-272, 1995.
 151. D. J. Miller, S. Kasemset, D. R. Paul, and B. D. Freeman, "Comparison of membrane fouling at constant flux and constant transmembrane pressure conditions," *Journal of Membrane Science*, vol. 454, pp. 505-515, 2014.
 152. O. A. Ajao, "Development of Hemicelluloses Biorefineries for Integration Into Kraft Pulp Mills," *École Polytechnique de Montréal*, 2014.
 153. T. Carroll, S. King, S. Gray, B. A. Bolto, and N. Booker, "The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment," *Water Research*, vol. 34, pp. 2861-2868, 2000.
 154. ANSI/IEEE.2008, "IEEE Std 637-1985 (R2007) IEEE guide for the reclamation of insulating oil and criteria for its use', , " *ANSI/IEEE Std 637-1985*, pp. 1-125 1985.
 155. J. Hao, G. Chen, and R. Liao, "Effect of thermally aged oil on space charge dynamics in oil/paper insulation system," 2011.
 156. T. Anirudhan, S. Jalajamony, and P. Suchithra, "Improved performance of a cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 335, pp. 107-113, 2009.
 157. W. Dahou, D. Ghemati, A. Oudia, and D. Aliouche, "Preparation and biological characterization of cellulose graft copolymers," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 48, pp. 187-194, 2010.
 158. A. M. Donia, A. M. Yousif, A. A. Atia, and H. M. Abd El-Latif, "Preparation and characterization of modified cellulose adsorbents with high surface area and high adsorption affinity for Hg (II)," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 35, pp. 380-389, 2014.
 159. I. Gray, "Dissipation Factor, Power Factor, and Relative Permittivity (Dielectric Constant)," ed, 2008.

