

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة مولاي الطاهر، سعيدة
Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم
Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

N° d'Ordre

Régénération d'huile de transformateur avec des adsorbants argileux : Une solution innovante pour une énergie durable

Présenté par :

■ M^{elle} : Ameur El hadja Kheira

Soutenu le : 11/06/2024

Devant le jury composé de :

Présidente

Moulkheir AYAT

MCA Univ MT Saida

Examinatrice

Nadia BOUTALEB

MCA Univ MT Saida

Rapporteur

Mourad ZEBIDA

MCB Univ MT Saida

Année universitaire 2023/2024

Dédicace

A la mémoire de mon père,

Aucune dédicace ne saurait exprimer ma reconnaissance et mon profond amour

Ton absence laisse un vide immense dans ma vie, mais ton souvenir me guide chaque jour. Ce projet est dédié à ta mémoire, en reconnaissance de tout ce que tu m'as appris et de l'inspiration que tu continues à m'apporter. Ta sagesse et ton amour restent gravés en moi, et c'est grâce à toi que j'ai trouvé la force de mener à bien ce travail. "Que la miséricorde de Dieu soit sur toi".

A mon paradis,

A la source de ma joie et mon bonheur, ma moitié maman,

A Mes frères, et surtout ma sœur « **Fatima** » pour son encouragement

Permanent,

A l'amie de mon chemin « **Fatiha** »,

A toute ma Famille,

Et à tous ceux qui me sont chers.

Remerciement

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour m'avoir accordé la force, la sagesse et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce Projet de Fin d'Études.

Je dresse mes plus vifs remerciements à mes parents qui ont sacrifiés leur vie pour notre bien.

Je tiens remercier mon encadrant Monsieur **Mourad ZEBIDA** Maitre de conférences-B- a l'université Dr Tahar Moulay-Saida pour son soutien, ses conseils précieux, et sa disponibilité tout au long de ce projet. Sa rigueur scientifique et ses encouragements constants ont été une source d'inspiration et m'ont permis de surmonter les défis rencontrés.

Je remercie également Dr **Chems eddine GHARDAOUI** Recherche et développement à Maxi Group France pour son aide précieuse dans la réalisation de ce travail, sans lui ce travail n'aurait certainement pas eu lieu.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury Madame **Moulkheir AYAT** (Présidente de jury) Maitre de conférences-A- à l'université Dr Tahar Moulay-Saida et Madame **Nadia BOUTALEB** Maitre de conférences-A- a l'université Dr Tahar Moulay-Saida pour leur temps, leurs conseils et leurs précieuses contributions à l'évaluation de ce travail. Merci pour votre expertise et votre soutien.

Enfin, Je remercie également tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à l'établissement de ce travail,

Avec toute ma reconnaissance,

Ameur El hadja Kheira

Abréviations :

Abréviations	Libellé
CEI	Commission Electronique Internationale
ST	Sépiolite Turque
B-USA	Bauxite-United States of America
B-B	Bauxite-Brésilien
M-A	Maghnite-Algérienne
I-A	Illite-Algérienne
UCCS	Unité de Catalyse et de Chimie du Solide
FT-IR	Infra-rouge à Transformée de Fourier
ASTM	American Society for Testing and Material
FT	Fuller Terre
HMU	Huile Minérale Usée
HMN	Huile Minérale non usée
CEC	Capacité d'Echange Cationique
MEB	Microscopie a Balayage Electronique
NAT	Nombre d'Acidité Totale
TI	Tension Interfaciale
FDD	Facteur Dissipation Diélectrique
NaCl	Chlorure de Sodium
HCl	Acide Chlorhydrique
H ₂ O ₂	L'eau oxygénée

Liste des tableaux

<u>CHAPITRE I : Revue bibliographique</u>		
Partie I : Généralités sur les argiles et phénomène d'adsorption		
N° des tableaux	Titre des tableaux	Les pages
Tableau.I.1	. Catégories des principaux groupes de minéraux argileux ainsi que de leurs spécimens	8
Tableau.I.2	Les applications du kaolin	10
Tableau.I.3	Valeur de la surface spécifique des grandes familles argileuses	18
Tableau.I.4	Comparaison entre des adsorptions physique et chimique	20
<u>Chapitre II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES MODIFIEES</u>		
Tableau. II.5	Compositions chimiques des argiles	38
<u>Chapitre III : Présentation des procédés de régénération des huiles isolantes usagées</u>		
Tableau. III.6	La variation de NAT de la bauxite (USA) en fonction de nombre de cycle régénérer	55
Tableau. III.7	La variation de NAT de la bauxite (Brésil) en fonction de nombre de cycle régénérer	56
Tableau. III.8	La variation de NAT de la magnérite en fonction de nombre de cycle régénérer	58
Tableau. III.9	La variation de NAT de l'illite en fonction de nombre de cycle régénérer	59
Tableau.III.10	La variation de NAT de la sépiolite en fonction de nombre de cycle régénérer	61
Tableau.III.11	Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants	66

Liste des figures

CHAPITRE I : Revue bibliographique		
Partie I : Généralités sur les argiles et phénomène d'adsorption		
N° des figures	Titre des figures	Les pages
Figure I.1	Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllo silicate	5
Figure I.2	Représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate 2 :1	6
Figure I.3	Schéma général de la structure des grands groupes de minéraux argileux	7
Figure I.4	Structure cristallographique de la kaolinite	9
Figure I.5	(a) : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b): Représentation d'une plaquette de kaolinite	11
Figure I.6	a) Modèle structurale d'une smectites, b) composition chimique d'une smectites	12
Figure I.7	Structure de la montmorillonite (Grimm, 1968)	14
Figure I.8	(a) : Modèle structural d'une illite; (b) : Composition chimique d'une illite	15
Figure I.9	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	21
Partie II : Généralistes sur l'isolation sur les huiles de transformateurs		
Figure. II.10	Coupe d'un transformateur de puissance	27
Chapitre II : Préparation et caractérisations des argiles modifiées		
Figure. II.11	Maghnite brute	35
Figure. II.12	L'illite brute	35
Figure. II.13	Lavage de l'illite brute avec l'eau distillée	36
Figure. II.14	Broyage de l'illite traité	37
Figure. II.15	Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)	39
Figure. II.16	Spectre Infra-rouge de l'argile de Bauxite USA	40
Figure. II.17	Spectre Infra-rouge de l'argile de Bauxite Brésil	41
Figure. II.18	Spectre Infra-rouge de l'argile d'Illite	42
Figure. II.19	Spectre Infra-rouge de l'argile de Maghnite	43
Figure. II.20	Spectre Infra-rouge de l'argile de Sépiolite	44
Chapitre III : Présentation des procédés de régénération des huiles isolantes usagées		
Figure.III.21	Mécanisme d'oxydation de l'huile minérale	49
Figure.III.22	Huile minérale usée avant et après la filtration	51

Figure.III.23	Protocole de filtration sous vide	51
Figure.III.24	Solution de mesure d'acidité	52
Figure.III.25	Protocole de dosage d'huile	53
Figure.III.26	Régénération de l'huile usée par la Bauxite (USA)	54
Figure.III.27	La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la bauxite (USA)	55
Figure.III.28	Régénération de l'huile usée par la Bauxite (Brésil)	56
Figure.III.29	La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la bauxite (Brésil)	57
Figure.III.30	Régénération de l'huile usée par la Maghnite	57
Figure.III.31	La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la Maghnite	58
Figure.III.32	Régénération de l'huile usée par l'illite	58
Figure.III.33	La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de 'Illite	59
Figure.III.34	Régénération de l'huile usée par la Sépiolite	60
Figure.III.35	La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la Sépiolite	61
Figure.III.36	Nombre total d'acides (NAT) de l'huile en fonction du nombre de passages à travers les différentes terres de remplissage testées, avec une concentration initiale de TAN de 0,23 et un rapport de traitement FT / UMO = 1/1	62
Figure.III.37	Titreur Coulométrique Karl Fisher pour la mesure de la teneur en eau	63
Figure.III.38	Appareil de mesure de la tension de claquage	64
Figure.III.1	Méthode d'analyse	65

Résumé :

La régénération des huiles de transformateurs est une technique cruciale pour prolonger la durée de vie des transformateurs et assurer leur performance optimale. Au fil du temps, les huiles de transformateurs subissent une dégradation due à l'oxydation, à la contamination par des particules solides, à l'humidité et à d'autres impuretés. Cette

Dégradation affecte les propriétés diélectriques et la capacité de refroidissement des huiles, mettant en péril la sécurité et l'efficacité des transformateurs.

L'utilisation d'adsorbants argileux, est une méthode efficace pour la régénération des huiles de transformateurs. Ces matériaux possèdent des propriétés adsorbantes qui permettent de purifier les huiles en éliminant les contaminants.

La performance d'adsorption développée pour éliminer les polluants de l'huile de transformateur épuisée a été comparée à trois substances d'adsorption commerciales à haute performance : la bauxite activée brésilienne (BB), la bauxite (USA) et sépiolite (ST) avec des argiles locaux telles que; maghnite et l'illite. Les résultats ont montré que la maghnite, l'illite et la bauxite ont les meilleures performances de récupération d'huile et améliore considérablement les caractéristiques de l'huile utilisée telles que sa couleur, son acidité, sa tension interfaciale, son facteur de dissipation d'isolation électrique, et sa teneur en soufre corrosif.

Mots Clés : Les Huiles de transformateurs – Les Argiles – Adsorption-Régénération.

ABSTRACT:

Transformer oil regeneration is a crucial technique to extend the life of transformers and ensure their optimal performance. Over time, transformer oils undergo degradation due to oxidation, contamination by solid particles, moisture and other impurities. This degradation affects the dielectric properties and cooling capacity of oils, jeopardizing the safety and efficiency of transformer.

The use of Clay adsorbents is an effective method for the regeneration of transformer oils. These materials have adsorbing properties that help purify oils by removing contaminants.

The adsorption performance developed to remove pollutants from exhausted transformer oil was compared to three high-performance commercial adsorption substances: Brazilian activated bauxite (BB), bauxite (USA) and sepiolite (ST) with local clays such as; maghnite and illite. The results showed that maghnite, illite and bauxite have the best oil recovery performance and significantly improves the characteristics of the oil used such as its color, acidity, interfacial tension, its electrical insulation dissipation factor, and its corrosive sulphur content.

Key Words: Transformer Oils - Clays – Adsorption- regeneration.

ملخص :

يعد تجديد زيت المحولات تقنية حاسمة لإطالة عمر المحولات وضمان أدائها الأمثل. بمرور الوقت، تخضع زيوت المحولات للتحلل بسبب الأكسدة والتلوث بالجزيئات الصلبة والرطوبة والشوائب الأخرى. يؤثر هذا التحلل على الخصائص العازلة وسعة التبريد للزيوت، مما يعرض سلامة وكفاءة المحولات للخطر.

يعد استخدام الامتزازات الطينية طريقة فعالة لتجديد زيوت المحولات. تتمتع هذه المواد بخصائص امتزاز تساعد في تنقية الزيوت عن طريق إزالة الملوثات.

تمت مقارنة أداء الامتزاز الذي تم تطويره لإزالة الملوثات من زيت المحولات المستنفد بثلاث مواد امتزاز تجارية عالية الأداء: البوكسيت المنشط البرازيلي (BB) والبوكسيت (الولايات المتحدة الأمريكية) والسيبوليت (ST) مع الطين المحلي مثل؛ المغنيت والإليل. أظهرت النتائج أن المغنيت والإليليت والبوكسيت لديهم أفضل أداء لاستعادة الزيت ويحسن بشكل كبير خصائص الزيت المستخدم مثل لونه وحموضته وتوتره البيني وعامل تبديد العزل الكهربائي ومحتوى الكبريت المأكّل.

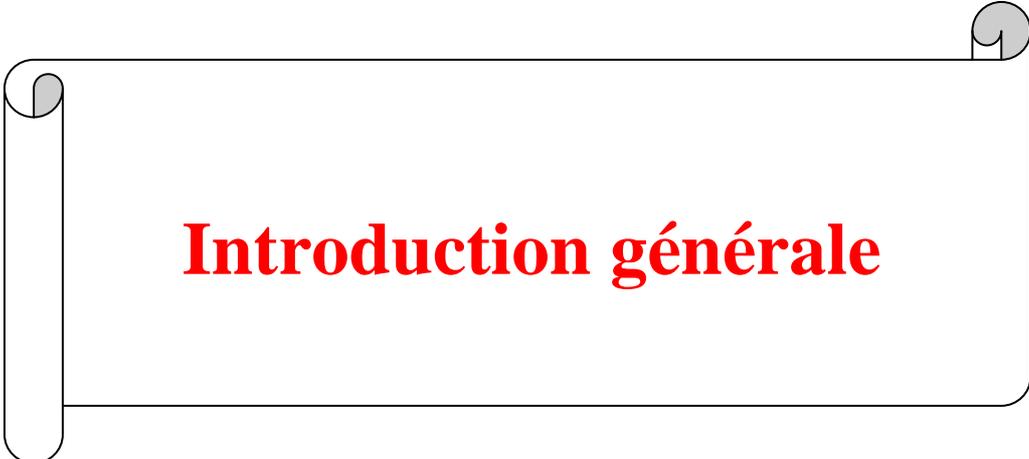
كلمات مفتاحية: زيوت المحولات-الطين-الامتزاز- تجديد.

Dédicace	II
Remerciement	III
Abréviations	IV
Liste des tableaux	V
Liste des figures	VII
Résumé	IX
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Revue bibliographique	
Partie I : Généralités sur les argiles et phénomène d'adsorption	
I. Introduction	5
I.1. Définitions sur les argiles	5
I.2. Structure et classification des minéraux argileux	6
I.2.1. Structure des minéraux argileux	6
I.2.2. Classification des minéraux argileux	7
I.3. Les différentes familles de minéraux argileux	8
A. Kaolins	8
A.1 Structure et composition chimique	9
A.2. Utilisation	9
A.3. Morphologie	10
A.4. Halloysite	11
B. Smectites	11
B.1. La montmorillonite	13
B.2. Les bentonites	13
B.2.1. Origine de la bentonite	13
B.2.2. Structure et composition de la bentonite	14
B.2.3. Utilisations	15
C. Illite	15
I.4. Impuretés dans les argiles	16
I.5. Propriétés physico-chimiques des argiles	16
I.6. Capacité d'échange cationique (CEC)	16
I.7. Degré d'hydratation	16
I.8. Réactivité	17
I.9. Charge des surfaces argileuses	17
I.10. Surface spécifique des argiles	17
I.11. Adsorption	18
I.11.1 Phénomène d'adsorption	18

I.11.1.1. Historique	18
I.11.1.2. Définition	19
I.11.1.3. Types d'adsorption :	19
a. Adsorption physique	19
b. Adsorption chimique(ou chimisorption)	20
I.11.1.4. Description du mécanisme d'adsorption	20
I.11.1.5. Facteurs influençant l'adsorption	21
a. Nature de l'adsorbat	21
b. Nature de l'adsorbant	22
c. Surface spécifique	22
d. PH	22
E. Température	22
f. Cas de mélanges	23
g. Polarité	23
h. Porosité	23
I.12. Conclusion	23
Partie II : GENERALITES SUR L'ISOLATION DANS LES TRANSFORMATEURS.	
II.1. Constitution des transformateurs de puissance	26
II.2. Isolation Liquide de Transformateurs de Puissance	27
II.3. Huiles Minérales Isolantes	27
II.3.1 Huiles Inhibées	28
II.3.2. Rôle des Huiles Minérales	28
II.3.3 Huiles Synthétiques	28
II.3.4. Esters Synthétiques	28
II.3.5. Huiles Silicones	29
II.3.6. Huiles Végétales (Esters Naturels)	29
II.4. Choix d'un Liquide Isolant	29
II.5. Propriétés des huiles	29
II.6.Paramètres influant sur la rigidité diélectrique de l'huile	30
a) Paramètre géométrique	30
b) Température	30
c) Teneur en eau	30
II.7. Conclusion	30
Chapitre II : PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES MODIFIEES	

II.1. Introduction	34
II.2. Matériaux et méthodes	35
II.2.1. Origine	35
II.2.2. Maghnite brute	35
II.2.3. L'illite brute	35
II.3. Préparation et activation des matériaux argileux	36
A.1. Préparation des échantillons d'argile	36
A.2. Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)	36
A.3. Lavage avec HCl	37
A.4. Lavage avec H ₂ O ₂	37
A.5. Saturation avec NaCl	37
II.4. Analyse chimique des argiles	38
II.5. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)	39
II.6. Analyse par Infrarouge	40
II.8. Conclusion	45
Chapitre III : PRESENTATION DES PROCEDES DE REGENERATIONS DES HUILES ISOLANTES USAGEES.	
III.1. Introduction	46
III.2. Origine d'huile minérale	48
III.3. Mécanisme de dégradation d'huile isolante	49
III.4. Processus de régénération	49
III.5. Mesure d'acidité des huiles Minérales Isolantes	50
III.6. Couleur de l'huile de transformateur avant et après le processus de récupération	52
III.6.1. Régénération de l'huile usée par la Bauxite (USA)	54
III.6.2. Régénération de l'huile usée par la Bauxite (Brésil)	54
III.6.3. Régénération de l'huile usée par la Maghnite	56
III.6.4. Régénération de l'huile usée par L'illite	57
III.6.5. Régénération de l'huile usée par la Sépiolite	60
III.7. Coulomètre Karl Fischer	62
III.8. La tension de claquage pour une huile	63
III.9. Méthode de dosage du soufre	64
III.9.1. Etude quantitative	65

III.9.2. Méthode d'analyse : La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES)	64
III.10. Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants	65
III.11. Conclusion :	67
Conclusion Générale	70
Références Bibliographiques	73



Introduction générale

Introduction générale :

La consommation annuelle mondiale d'huiles de transformateur dépasse actuellement 1600 millions de litres. Ces huiles isolantes à base de pétrole sont essentielles au bon fonctionnement des transformateurs de puissance, offrant des indications diagnostiques sur leur état de santé(1)-(2). Cependant, pendant leur utilisation, ces huiles subissent des processus de dégradation oxydative, générant des sous-produits nuisibles qui altèrent la qualité de l'huile et de l'isolation du transformateur(3). Il est donc crucial de remplacer rapidement l'huile usagée par de l'huile fraîche ou régénérer afin de prolonger la durée de vie des transformateurs, ce qui a des répercussions significatives sur le plan environnemental et économique.

La régénération /remise en état de l'huile usée à l'aide d'adsorbants actifs à surface élevée est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour la gestion des déchets et les traitements des polluants pétroliers et la réduction des contaminants des huiles vieilles (4). Des études ont identifié divers adsorbants, tels que le carbone activé(5), pour la récupération des huiles usées. Malgré son efficacité, son utilisation présente des risques qu'il est crucial de prendre en considération. Parmi ces dangers figurent le risque d'ingestion ou d'inhalation de particules fines de charbon, la production de poussières pendant la manipulation, le potentiel des réactions chimiques indésirables, son coût, ainsi que le risque d'explosion ou d'incendie dans certaines conditions. De plus, les impacts environnementaux liés à sa production et à son élimination qui nécessitent une gestion rigoureuse des déchets pour atténuer ces risques.

Parmi les méthodes de régénération, l'utilisation d'argiles activées s'est révélée être une approche prometteuse. Les argiles activées sont des matériaux poreux dotés d'une grande surface spécifique, ce qui les rend efficaces pour adsorber les contaminants présents dans les huiles de transformateurs vieilles. Cette méthode offre l'avantage supplémentaire d'être relativement économique et respectueuse de l'environnement par rapport à d'autres techniques de régénération.

Les procédures de traitement thermique et physique jouent un rôle crucial dans l'efficacité des adsorbants. La modification de la bauxite brute par traitement acide et activation thermique a amélioré son efficacité comme adsorbant pour la récupération des huiles. L'alumine γ , obtenue à partir de la bauxite, est un catalyseur efficace et peu coûteux pour la récupération du pétrole et l'élimination des polluants de l'eau(6).

Dans ce travail, Nous avons développée deux argiles locaux ; l'illite et le maghnite activées a partir de l'illite et maghnite brutes, a travers un procédé thermique a deux étapes processus d'activation suivi d'un traitement acide .L'activation acide dans l'acide chlorhydrique a entraine une surface spécifique élevée et une distribution optimale des pores dans les deux argiles (Illite et Maghnite).

La performance de régénération des adsorbants locaux développées pour éliminer les contaminants de huile de transformateurs usée a été comparée a trois adsorbants commerciaux a haute performances ; Bauxite activée Brésilienne, Bauxite activée (USA) et Sépiolite activée.

Les résultats on montré que le Maghnite, l'illite et la bauxite on les meilleures performances de récupération de huile et améliorer considérablement les caractéristiques de huile utilisée telles que sa couleur, son acidité, sa tension interfaciale, son facteur de dissipation diélectrique, et en soufre corrosif.

Dans ce contexte, notre travail intitulé « La régénération d'une huile de transformateur avec des adsorbants argileux. Une solution innovante pour une énergie durable ». Se répartit en trois grands chapitres :

Chapitre I : Nous avons présenté une synthèse bibliographique sur deux partie :

Partie I : Généralités sur les argiles et leurs propriétés.

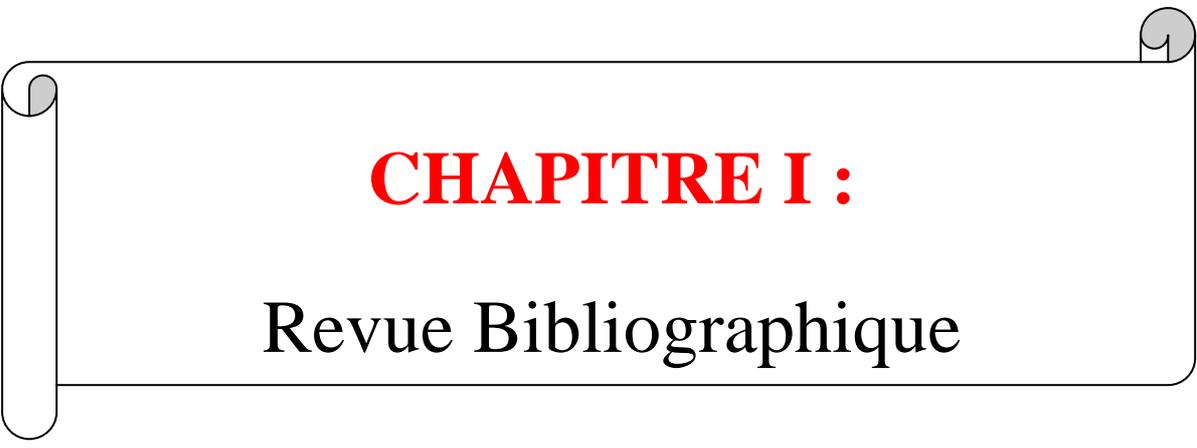
Partie II : Généralités sur l'Isolation dans les Transformateurs.

La partie des techniques expérimentales concerne en deux chapitres :

Chapitre II : Préparation Et Caractérisation Des Argiles Modifiées

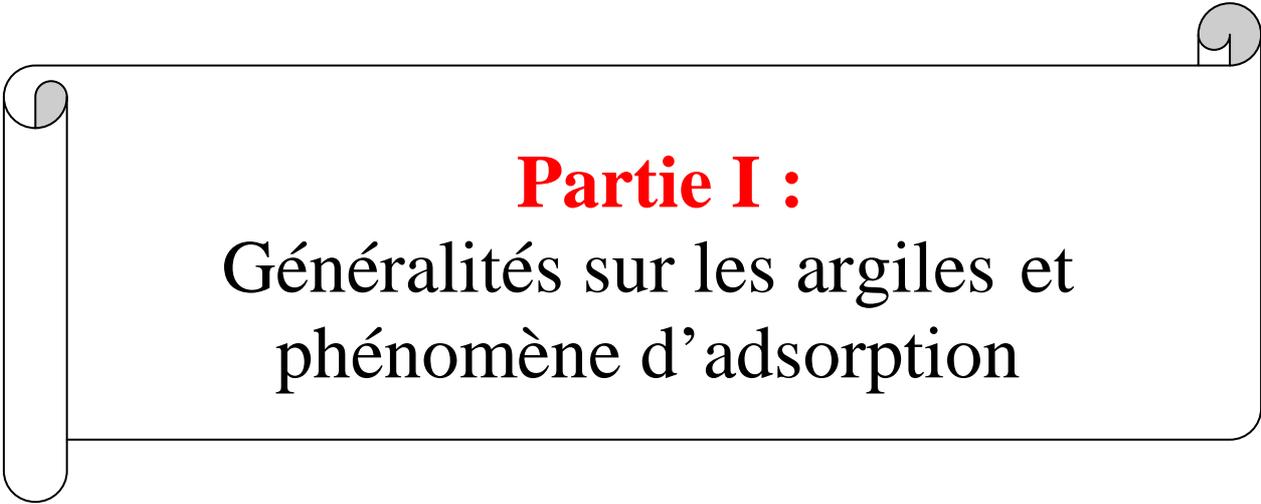
Chapitre III : Présentation Des Procèdes De Régénérations Des Huiles Isolantes Usagées

Enfin, Nous avons conclu cette mémoire avec une conclusion générale.



CHAPITRE I :

Revue Bibliographique

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

Partie I :
Généralités sur les argiles et
phénomène d'adsorption

I. Introduction :

En général, le terme argile se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllo silicates.(7)

I.1. Définitions des argiles :

Les argiles résultent de la décomposition des roches siliceuses, par des processus de dégradation physique et mécanique, puis par des phénomènes d'altération chimique.(8)

Leur origine principale réside dans la transformation chimique de certains minéraux constitutifs des roches parentales.

Les argiles sont des silicates d'alumine hydratés, également connus sous le nom de phyllo silicates. Ce sont des minéraux cristallisés caractérisés par l'agencement en empilement de deux types de feuillets :

Feuillets siliceux (silice SiO_2) : Couche de tétraèdres de silice

Feuillets hydro-alumineux ($\text{Al}(\text{OH})_3$) : Couche d'octaèdres d'alumine hydratée.(9)



Figure I.2. Schéma d'un feuillet élémentaire d'un phyllo silicate(9)

I.2. Structure et classification des minéraux argileux :

I.2.1. structure des minéraux argileux :

Les minéraux argileux font partie de la vaste catégorie des silicates lamellaires, qui se distinguent par la disposition en couches de leurs feuillets, ce qui leur confère le nom de phyllithe (10). Ainsi, la structure des argiles se compose généralement d'une superposition de feuillets séparés par des espaces inter foliaire. Deux types d'arrangements peuvent être identifiés en fonction de la disposition des feuillets (voir Figure I.2). Le cas le plus simple implique une couche formée de deux feuillets, l'un Te et l'autre Oc, connu sous le nom de type 1:1. L'autre configuration implique que les feuillets sont arrangés comme suit : Te-Oc-Te, et ce type est désigné par 2:1.

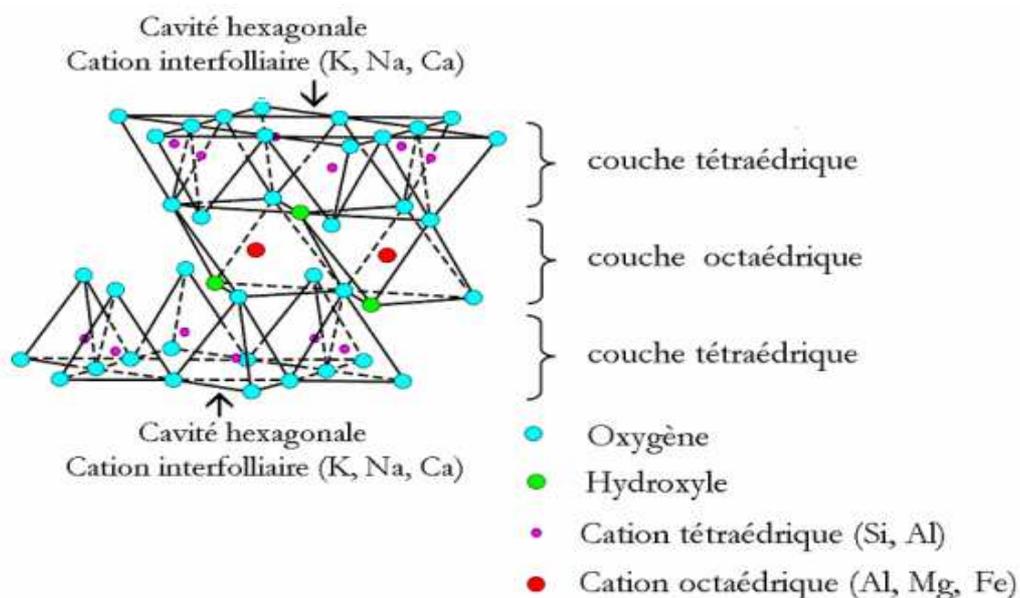


Figure I.3. Représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate 2 : 1 (11)

-La couche tétraédrique se compose de la séquence de tétraèdres formés par les ions Si^{4+} et Al^{3+} .

La couche octaédrique est composée d'une séquence d'octaèdres où les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyles, tandis que les centres sont occupés par des ions Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , et Fe^{2+} . Cette disposition est caractérisée par le fait que lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont remplies par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est appelée di octaédrique. En revanche, lorsque la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents (comme Mg^{2+}), la structure est qualifiée de tri octaédrique. (12)

I.2.2. Classification des minéraux argileux :

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) de 1966 à 1972, et ultérieurement ceux de Pedro en 1994(13), ont conduit à l'élaboration d'une classification reposant sur l'utilisation des critères suivants (voir Figure I.3):

1/La structure et la combinaison des couches.2/Le type de cations octaédriques.3/La charge de la couche interfoliaire.4/La nature des éléments présents dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau).Des critères additionnels peuvent également être pris en compte, tels que :
5/. Le polytypisme (ou mode d'empilement).6/La composition chimique.7/Le type de couches et la nature des empilements dans les familles inter stratifiées régulières ou désordonnées (11).

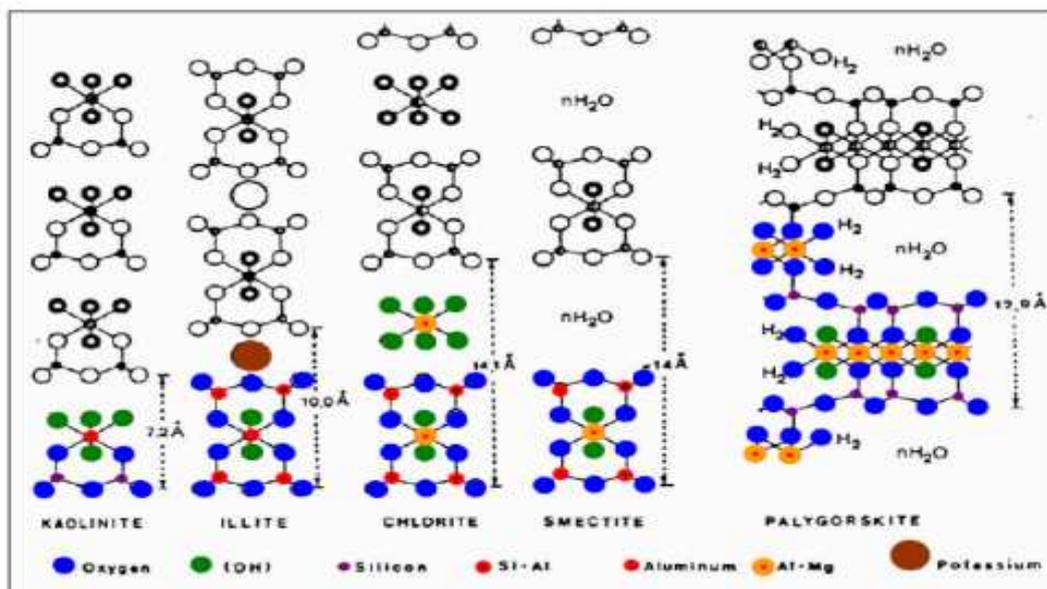


Figure 4.Schéma général de la structure des grands groupes de minéraux argileux(11)

La classification des argiles phylliteuses repose sur l'arrangement et le nombre de couches tétraédriques et octaédriques (14)-(15).

- ❖ Minéraux à 7 Å : Le feuillet se compose d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, caractérisé comme T:O ou de type 1:1.
- ❖ Minéraux à 10 Å : Le feuillet est formé de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, désigné comme T:O:T ou de type 2:1.
- ❖ Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance entre les feuillets T:O:T et les couches octaédriques interfoliaire.
- ❖ Minéraux inter stratifiés : L'épaisseur du feuillet varie.

Tableaux. I. 1. Catégories des principaux groupes de minéraux argileux ainsi que de leurs spécimens.(8)

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations ↑
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

T = couche de tétraèdres, O = couche d'octaèdres

I.3. Les différentes familles de minéraux argileux :

A. Les Kaolins :

Le mot "kaolin", d'origine chinoise, dérive de "Kaoling", qui se traduit littéralement par « haute colline ». Cette substance, utilisée dans la production de porcelaine chinoise, était extraite d'une colline à proximité de King Teching à partir de 210 avant Jésus-Christ (16).

Le kaolin est une formation rocheuse principalement constituée de kaolinite, formée par la décomposition des grains et des feldspaths grâce à l'hydrolyse, soit sous l'influence d'un climat chaud et humide, soit par une action hydrothermale.

La kaolinite est une argile di octaédrique de type TO, avec l'aluminium comme cation octaédrique. Sa formule chimique est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (17)-(18).

A.1 Structure et composition chimique :

Le matériau du kaolin, principalement composé de kaolinite. La kaolinite exhibe une structure de type 1:1, caractérisée par une distance équidistante d'environ 7 Å et une nature di octaédrique, avec un tiers des sites octaédriques laissés vacants (19).

Les trois emplacements de la couche octaédrique sont ainsi occupés par deux cations d'aluminium, tandis que le troisième site demeure vacant. La formule structurale reste relativement constante en raison de l'absence de substitutions tétraédriques et des substitutions octaédriques rares : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets de base de la kaolinite résultent de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium (17)-(20).

La distinction entre les minéraux de type 1:1, tels que la kaolinite, la Dickite et la nacrite, repose sur la disposition des sites vacants. Les faces basales se présentent sous deux formes, soit avec des ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit avec des assemblages compacts d'ions OH (17).

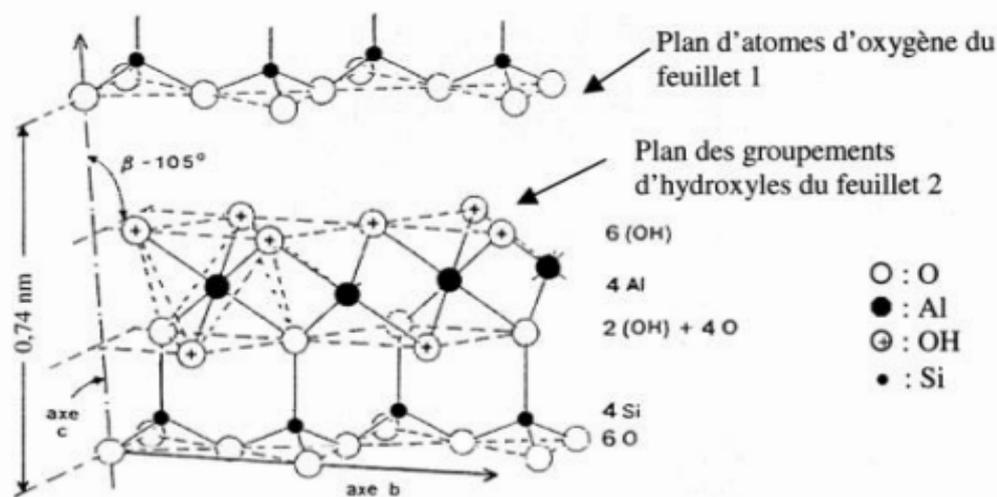


Figure. I. 5. Structure cristallographique de la kaolinite(20)

A.2. Utilisation:

À l'échelle microscopique, le kaolin se compose de cristaux présentant une structure en feuilles. Cette configuration cristalline spécifique est responsable des propriétés du kaolin, telles que la viscosité, qui confèrent à ce minéral une utilité polyvalente (21) :

- En raison de sa plasticité, de sa teinte claire (couleur pale) et de sa résistance, le kaolin est employé dans la production de porcelaine(21).
- La kaolinite trouve une utilisation répandue dans le domaine de la céramique.
- La kaolinite qui a subi un processus de calcination est employée pour la lutte biologique contre le puceron cendré du pommier(22).
- Le Kaolin a la particularité de fondre à des températures élevées, ce qui le rend approprié en tant qu'isolant thermique.
- On peut résumer quelques utilisations du kaolin dans le tableau suivant (Tableau I.2)

Tableau I.2. Les applications du kaolin(23)

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum.
matière première	Catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie des cuirs.

A.3. Morphologie :

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure I.5(a)), souvent allongées et parfois réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020).

(Figure I.5(b)). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre étant compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nm (24).

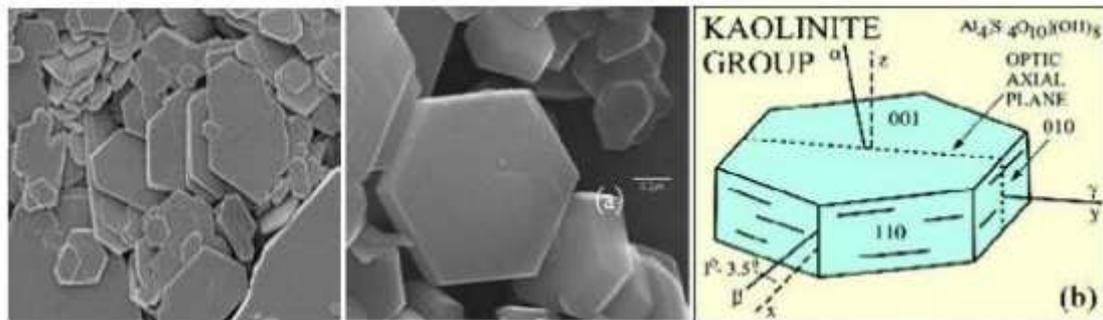


Figure. I. 6. (a) : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (b): Représentation d'une plaquette de kaolinite.

A.4. Halloysite :

Elle se compose de feuillets de kaolinite séparés par des couches d'eau, sa formule chimique étant $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (avec $n=4$). Lorsque la distance du grand espacement réticulaire atteint 10 Å, la structure est appelée halloysite, mais par chauffage, l'eau peut être éliminée, ramenant ainsi la distance à 7 Å, retrouvant ainsi la structure de la kaolinite. La forme déshydratée de cette halloysite est connue sous le nom de métahalloysite. Au microscope électronique, l'halloysite présente souvent une apparence tubulaire, résultant de l'enroulement des feuillets (25)-(26).

B. Smectites :

Ces minéraux se présentent exclusivement sous la forme de particules très petites. Leur structure a été initialement déterminée par Hoffman, Ensella et Wilm en 1933, puis complétée ultérieurement par Marshall et Hendricks quelques années plus tard (8).

Les smectites appartiennent à la famille des phyllo silicates de type 2:1 (T.O.T), caractérisés par la présence de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique. La variation des minéraux smectites dépend de la prédominance des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques, ainsi que de la composition chimique de leurs couches octaédriques. En d'autres termes, cela se traduit par une différence entre les minéraux di octaédrique tels que la beidellite, la montmorillonite et la natronite, et les minéraux tris octaédriques comme la saponite et la stevensite (27).

- Les saponites partagent une structure et une composition similaires avec le talc. On les trouve dans les lacs en contexte évaporitique ou dans les bassins, résultant de l'altération des basaltes océaniques.

- Les smectites di octaédrique sont associées aux pyrophyllites en termes de structure et de composition. Les montmorillonites se divisent en deux membres liés par une solution solide plus ou moins complète, incluant les montmorillonites (substitutions octaédriques) et les beidellites (substitutions tétraédriques). Les nontronites représentent le pôle beisellique riche en fer (25).

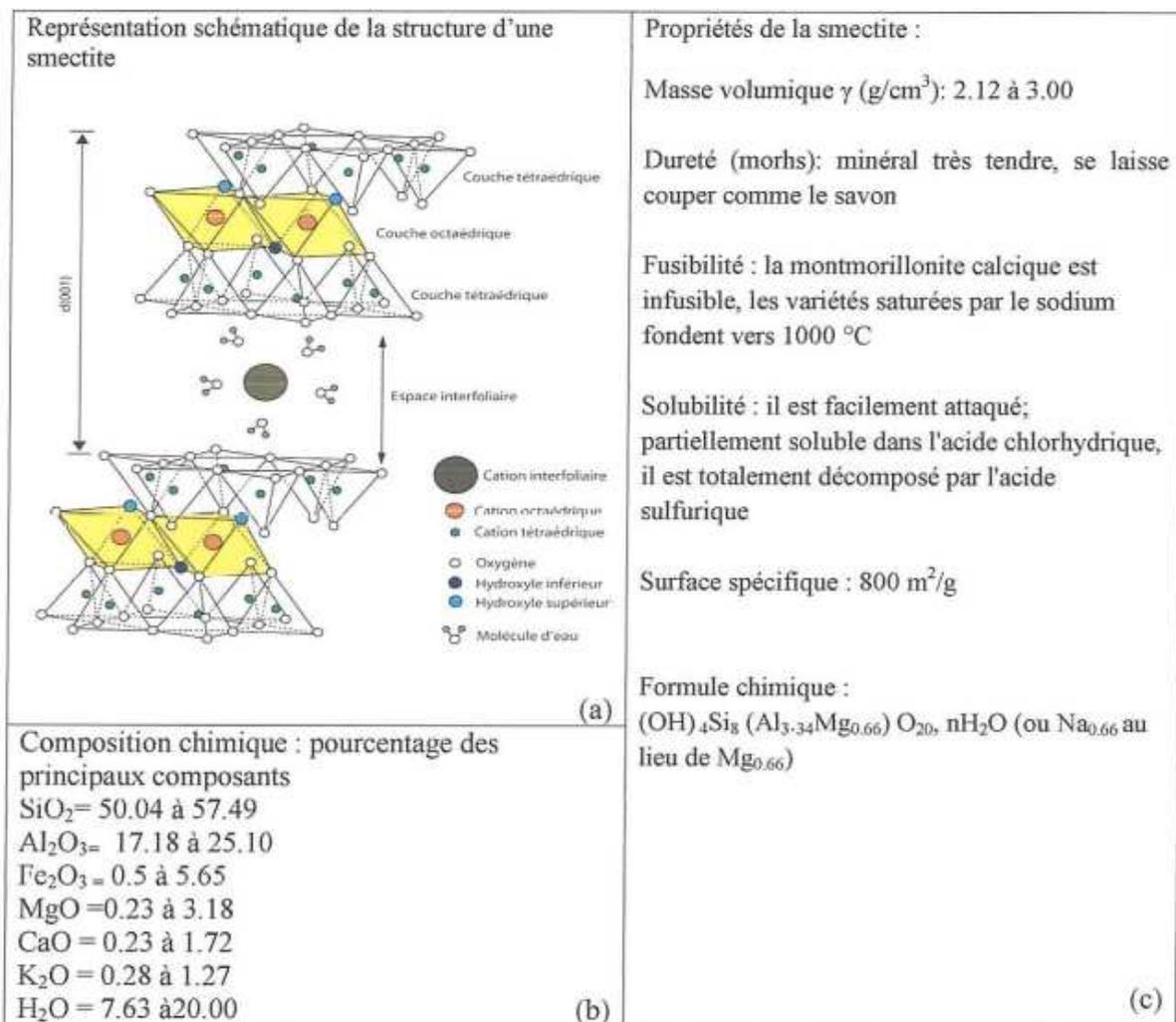


Figure I.7. ;a) Modèle structurale d'une smectite, (28), b) composition chimique d'une smectite, (29).

B.1. La montmorillonite :

Argile de structure (2:1) et de composition $(M (Al_{1,67}Mg_{0,33}OH_2)Si_4O_{10})$ avec «M = Na, K ou Ca », elle se distingue par des phénomènes significatifs d'expansion et de remplacements isomorphes, et elle est largement présente dans les sols [Scrano, 1997]. La montmorillonite est une smectite di octaédrique dans laquelle l'ion Na^+ agit en tant que cation neutralisant la charge résultant des phénomènes de substitution partielle, soit de Al^{3+} dans la feuille octaédrique par Mg^{2+} ou Fe^{2+} , soit de Si^{4+} dans la feuille tétraédrique par Al^{3+} [Scrano, 1997 ; Bois et coll., 2003].

Les caractéristiques distinctives de ce type d'argile sont les suivantes [El M'rabet, 2001] :

- Les liaisons entre les feuillets sont de faible intensité, facilitant ainsi un clivage aisé et spontané dans l'eau, entraînant une dispersion importante.
- En l'absence de clivage, l'eau et ses électrolytes se positionnent entre les feuillets, les éloignant les uns des autres, provoquant ainsi le gonflement des argiles.
- La surface spécifique de la montmorillonite peut atteindre jusqu'à 800 m²/g, ce qui explique sa propension à retenir des cations échangeables
- La surface de la montmorillonite présente une dispersion élevée et une réactivité importante, en particulier à l'égard de l'ion OH (30).

B.2. Les bentonites :**B.2.1. Origine de la bentonite :**

La modification et la conversion hydrothermale des cendres de tufs volcaniques riches en verre conduisent à la création de minéraux argileux, principalement du groupe des smectites. Ces formations rocheuses argileuses sont communément appelées bentonite, en référence au dépôt découvert en 1888 près de Fort Benton dans le Wyoming, aux États-Unis. À l'état naturel, la bentonite se trouve généralement sous forme de mélanges composés principalement de montmorillonite-beidellites ou de montmorillonite-illite, avec la présence d'autres minéraux argileux en quantités limitées (31).

La bentonite utilisée à des fins commerciales renferme une proportion supérieure à 75 % de montmorillonite. Cette argile spécifique a été identifiée pour la première fois en 1847 à proximité de Montmorillon, situé dans le département de la Vienne, en France (32).

La bentonite appartient à la famille des argiles de type montmorillonite. En conséquence, certaines bentonites sont abondantes en sodium, tandis que d'autres présentent une concentration plus élevée en calcium, potassium ou magnésium (33).

Les bentonites, tout comme les argiles, possèdent la capacité d'adsorber des cations et des anions à leur surface, les maintenant dans un état échangeable (34).

Les pays principaux producteurs comprennent les États-Unis, avec environ 4 millions de tonnes par an, ainsi que la Grèce et l'Allemagne. En Algérie, les gisements de bentonite économiquement les plus significatifs se situent dans l'Oranie, à l'ouest du pays. Notamment, la carrière de Maghnia (Hammam Bougrara) présente des réserves estimées à un million de tonnes, tandis que celle de Mostaganem (M'zila) affiche des réserves de deux millions de tonnes (35)-(36).

B.2.2. Structure et composition de la bentonite :

La bentonite est une roche tendre et friable, présentant une texture très onctueuse au toucher, avec des teintes variant entre le blanc, le gris et une légère nuance de bleu. Elle possède la particularité de gonfler considérablement au contact de l'eau, augmentant de 5 à 30 fois son volume initial. Sa composition est principalement constituée d'un minéral argileux appelé montmorillonite, dont la structure est représentée de manière schématique dans la figure 8. La montmorillonite se compose de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Bien que la structure de la montmorillonite demeure partiellement méconnue, diverses hypothèses ont été avancées, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald (8).

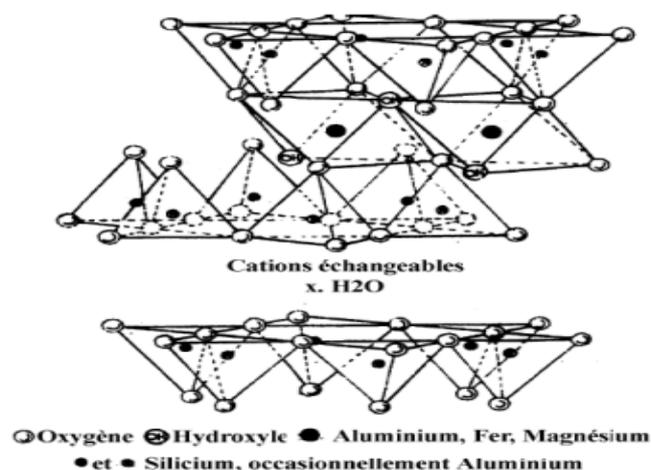


Figure. I. 8. Structure de la montmorillonite (Grimm, 1968) (37)

B.2.3. Utilisations :

La bentonite est utilisée dans beaucoup d'industries, essentiellement :

- Comme dégraissant et décolorant
- Comme additif aux amendements des sols.
- Comme adjuvant pour nourriture animale
- Pour la fabrication des moules de fonderie
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment(38)
- Comme catalyseur et échangeur d'ion
- Pour la fabrication du savon
- Pour l'industrie du papier, de peinture et de textile etc.....(22)

C. Illite :

Cette argile appartient à la famille des phyllo silicates de type (2:1). En effet, l'illite est formée par l'association d'une couche octaédrique (riche en alumine) et de deux couches tétraédriques (siliceuses)(24)(Figure I.8). C'est un matériau qui se situe entre les micas muscovitiques et la montmorillonite, représentant ainsi une transition. L'illite est largement présente dans les sols et agit en tant que précurseur pour des minéraux tels que la vermiculite et les smectites. Elle subit une transformation dans la couche intermédiaire par le biais de la substitution des cations non échangeables par des cations hydratés échangeables (39).

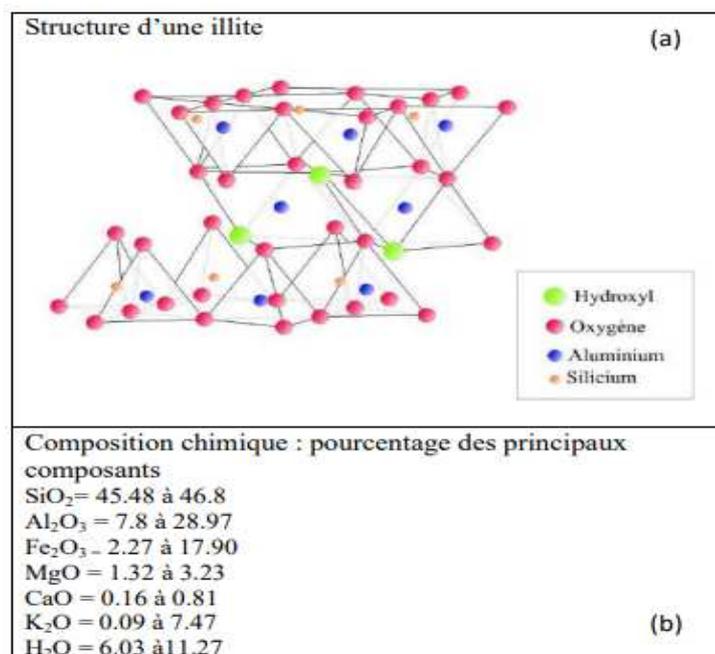


Figure. I. 9. (a) : Modèle structural d'une illite; (b) : Composition chimique d'une illite

I.4. Les impuretés dans les argiles :

Comme tout matériau largement présent dans la nature, l'argile brute est composée d'un constituant minéral tel que la kaolinite, l'illite, etc., ainsi que de certaines impuretés. Parmi ces impuretés présentes dans les argiles(40) :

- ✓ Oxydes et hydroxydes de silicium: (le quartz et la cristobalite).
- ✓ Minéraux ferrifères: l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- ✓ Carbonates: la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$.
- ✓ Oxydes et hydroxydes d'aluminium: La gibbsite $Al(OH)_3$.
- ✓ Matières organiques.(40)-(21)

I.5. Propriétés physicochimiques des argiles :

Les caractéristiques minérales des sols sont examinées en détail en relation avec les phénomènes physico-chimiques observés aux interfaces. Les Propriétés des minéraux, influencées par leur composition chimique et leur structure, jouent un rôle crucial dans ces phénomènes, comme indiqué dans la référence (41). Ces propriétés peuvent être regroupées en trois catégories principales : la capacité d'échange cationique (CEC), les propriétés colloïdales et le gonflement (24).

I.6. Capacité d'échange cationique (CEC) :

Les argiles présentent la capacité de retenir de manière réversible des cations en solution, et la capacité d'échange cationique se rapporte au nombre de charges négatives capables de retenir des cations entre les feuillets. Cette capacité est mesurée en milliéquivalents (meq) pour chaque 100g de produit (42).

I.7. Degré d'hydratation :

L'étendue de l'hydratation varie d'une catégorie d'argile à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure. Cette présence d'eau altère les dimensions de l'espace interfoliaire, entraînant son gonflement et créant ainsi une réserve d'eau aisément échangeable. Certaines argiles, telles que les smectites et les vermiculites, présentent des capacités d'expansion nettement supérieures à celles des autres variétés d'argiles (43).

I.8. Réactivité des argiles :

La réactivité élevée de certains minéraux argileux découle de leur petite taille et des caractéristiques particulières de leur structure. Cela est attribuable à une surface spécifique importante et à une capacité variable d'échanger de nombreux cations et anions, qu'ils soient présents dans le réseau cristallin ou adsorbés à la surface. Les interactions multiples entre l'eau et l'argile varient en fonction des propriétés de l'espèce argileuse en question ainsi que des paramètres du milieu environnant tels que la composition chimique, les concentrations, la température, le pH...etc (44).

I.9. Charge des surfaces argileuses :

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley et Bailey (45)-(46).

La charge de ce feuillet est sujette à des variations et est influencée par la structure du feuillet. Pour la kaolinite, le feuillet demeure toujours neutre, et sa capacité d'échange cationique est très limitée. Les feuillets se lient entre eux par l'interaction des forces de Van der Waals.

Dans le cas des Smectites, la charge négative du feuillet est induite par des substitutions iso morphiques. Ces argiles présentent une capacité d'échange cationique élevée. En ce qui concerne l'illite, les feuillets affichent une charge globale négative, surpassant celle des smectites. La distinction fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) sont faiblement échangeables, ce qui se traduit par une capacité d'échange cationique réduite (47).

I.10. Surface spécifique des argiles :

Il s'agit de la superficie des feuillets et de leurs bordures, exprimée en mètres carrés ou centimètres carrés par gramme d'argile. Mesurer la surface spécifique présente plusieurs défis : (48). Il existent deux types de surfaces mesurées par deux techniques distinctes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote a une faible affinité pour les espaces interfoliaire, mesurant ainsi la surface externe. En revanche, le glycérol ou le bleu de méthylène peut solvate les sites échangeables, mettant ainsi en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide ; c'est la surface totale. La surface interne est calculée en soustrayant la surface externe de la surface totale.

Tableau. I. 3. Valeur de la surface spécifique des grandes familles argileuses(49).

Type d'argile	Surface spécifique		
	Interne	Externe	Totale
Smectites	750	50	800
Vermiculite	750	Inférieur à 1	750
Illite	5	25	30
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15

I.11. Adsorption des argiles :

L'adsorption, un phénomène bien établi, se réfère à la fixation d'une molécule provenant d'une phase liquide ou gazeuse sur la surface, qu'elle soit interne ou externe, d'un matériau solide. L'élément solide responsable de cette interaction est désigné comme adsorbant, tandis que la substance fixée est appelée adsorbat(50). L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des caractéristiques texturales et structurales de ce dernier, en particulier le nombre et la forme des pores, ainsi que la nature des fonctions de surface. La désorption, inversement, représente le processus où les molécules ou atomes adsorbés se détachent du substrat (51). Les adsorbants couramment utilisés comprennent des matériaux d'origine organique (végétale ou animale) ou minérale, et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation visant à accroître leur porosité. Les argiles, en raison de leur structure cristalline en feuillets, se révèlent d'excellents adsorbants naturels, tout comme le charbon actif, qui se distingue par sa remarquable capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz.

L'adsorption d'eau sur les surfaces solides est généralement de nature électrostatique, et ce mécanisme est responsable de la forte rétention d'eau par les sols argileux(52).

I.11.1 Le phénomène d'adsorption :

I.11.1.1. Historique :

Depuis un passé lointain, les solides poreux sont reconnus pour leur aptitude à retenir des quantités variables de gaz condensables. En 1777, FONTANA avait observé que du charbon fraîchement calciné puis refroidi pouvait adsorber plusieurs fois son propre volume

de divers gaz. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « adsorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir (53).

Ainsi, chaque atome ou molécule qui se rapproche d'une surface est soumis à une attraction susceptible de donner lieu à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce processus est désigné sous le terme d'"adsorption" (54).

En raison de la croissance constante du nombre de micropolluants présents dans les eaux brutes, il est probable que l'utilisation croissante des procédés d'adsorption soit nécessaire pour améliorer la qualité des eaux de distribution(55).

I.11.1.2. Définition :

L'adsorption se réfère à la capacité de certains matériaux à fixer des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques, etc.) à leur surface de manière plus ou moins réversible. C'est donc un phénomène qui se produit à l'interface : on considère une molécule de liquide ou de gaz, appelée "adsorbat", attirée par une autre molécule située dans un solide, appelé "adsorbant". Ces deux molécules adoptent une position énergétique optimale à l'interface (56).

L'adsorption représente l'une des méthodes dont dispose le traitement de l'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables qui sont dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle elles se trouvent immergées (56).

I.11.1.3. Types d'adsorption :

La force d'adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans une grande proportion selon les systèmes. Il est cependant possible de séparer l'adsorption en deux types(57) :

- a) L'adsorption physique ou physisorption.
- b) L'adsorption chimique ou chimisorption.

a. L'adsorption physique :

Appelée également physisorption. Dans le cas de l'adsorption physique, les liaisons formées sont de nature similaire aux liaisons présentes dans les liquides, impliquant des forces de Van der Waals. Les énergies associées à ces liaisons sont relativement faibles et ne dépassent généralement pas 5 Kcal.mol. L'adsorption physique se produit généralement à des

températures basses, où la réversibilité peut être aisément réalisée. Ce processus est peu activé et peu spécifique (58).

b. L'adsorption chimique(ou chimisorption) :

Les forces de liaison engagées dans l'adsorption chimique découlent, quant à elles, d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons entre les deux partenaires de la réaction. En résultat, la particule adsorbée adopte un état nettement distinct de celui dans la phase gazeuse. Les énergies impliquées peuvent être significatives (10-150 Kcal. mol⁻¹). De plus, la liaison à la surface d'un solide présente un caractère bien plus permanent, et la réversibilité peut généralement être atteinte uniquement à des températures élevées(24).

Tableau .I.4. Comparaison entre des adsorptions physique et chimique(59)

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

I.11.1.4. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se manifeste de manière générale par la diminution de la concentration en un ou plusieurs éléments dans la phase liquide. Elle découle également de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbât achève son trajet en se fixant sur un site adsorbant, il doit passer par au moins quatre étapes, énumérées comme suit (figure I.9)(60)-(61) :

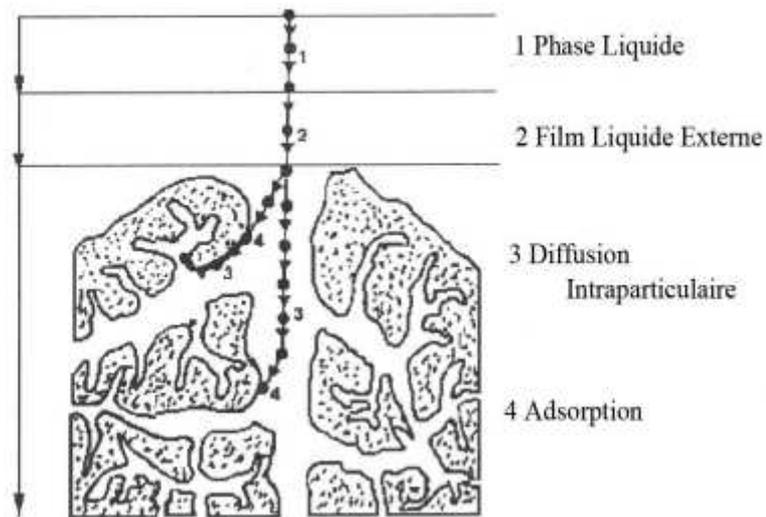


Figure. I. 10. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux(59)-(62)

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes (63):

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (diffusion du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (22).

I.11.1.5. Facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbât est influencé par plusieurs paramètres, notamment(64) :

a. La nature de l'adsorbât :

D'après la règle de LUNDELIUS : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant (57).

b. La nature de l'adsorbant :

Chaque surface solide, y compris la surface réfléchissante des cristaux, exhibe une texture rugueuse à l'échelle microscopique. Ainsi, "tout solide est un adsorbant potentiel", bien que la capacité d'adsorption puisse différer d'un adsorbant à un autre en fonction du même adsorbant.

Les propriétés spécifiques de l'adsorbant jouent un rôle significatif dans le processus d'adsorption, en particulier(57) :

- ❖ Les fonctions de surface acido-basiques, les charges électriques.
- ❖ Le volume des pores et leur distribution.
- ❖ La surface spécifique, variant généralement de 600 à 1500m²/g.

c. La surface spécifique :

La surface spécifique d'un matériau solide est définie comme la mesure de sa surface par unité de masse, exprimée en (m²/g). La capacité d'adsorption est directement proportionnelle à cette surface spécifique (57).

Cette caractéristique de surface dépend de divers éléments, tels que la surface spécifique géométrique, les surfaces des crevasses, des marches, des pores, ainsi que d'autres imperfections de surface. Elle est également influencée par la taille des particules du solide (adsorbant). Chaque fois qu'un solide est fragmenté en particules plus petites, la surface exposée augmente.

d. pH :

Au point isoélectrique, l'adsorption atteint son maximum en raison de la diminution des liaisons avec les molécules d'eau. De manière similaire, une molécule neutre est plus efficacement adsorbée qu'une molécule chargée (57).

Le pH peut avoir un impact significatif sur les propriétés de l'adsorption, et dans la plupart des situations, les performances optimales sont obtenues à des pH plus bas. Cette observation est particulièrement valable pour l'adsorption de substances acides (25).

e. La température :

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de la température du type Arrhenius (57).

f. Cas de mélanges :

Ils peuvent influencer positivement ou négativement le processus d'adsorption. Ils forment la structure de la solution, retenant ou éliminant l'adsorbat. C'est l'un des aspects les moins compris de la théorie de l'adsorption (57).

g. Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel il est le plus polaire (57).

L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) (64).

h. Porosité :

La porosité est associée à la distribution des tailles de pores, ce qui traduit la configuration interne des adsorbants microporeux (22).

I.12. Conclusion :

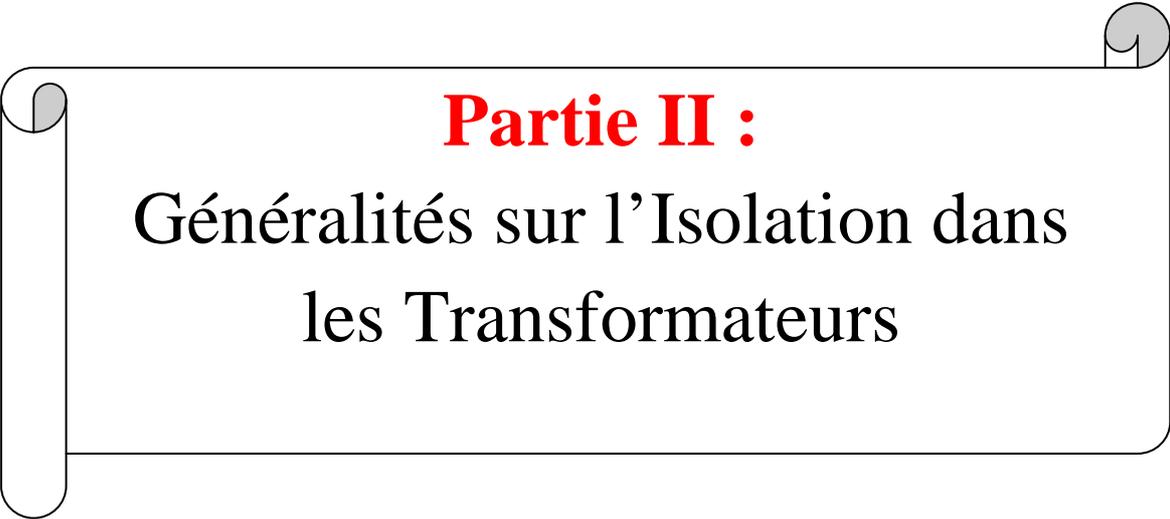
En conclusion, les argiles sont des matériaux naturels abondants et polyvalents qui jouent un rôle crucial dans de nombreux domaines, y compris la régénération des huiles de transformateurs. Leur structure poreuse et leur grande surface spécifique en font des candidats idéaux pour l'adsorption de divers contaminants présents dans les fluides industriels, tels que les huiles usées.

Le phénomène d'adsorption, qui est la capacité d'un matériau à retenir des particules ou des molécules de substance sur sa surface, est fortement influencé par les propriétés physico-chimiques des argiles, telles que leur composition minéralogique, leur structure cristalline et leur surface spécifique. Comprendre ces caractéristiques est essentiel pour optimiser le processus d'adsorption et améliorer l'efficacité de la régénération des huiles de transformateurs.

Les études sur les argiles activées ont montré des résultats prometteurs dans la récupération des huiles usées, offrant une alternative économique et écologique par rapport aux méthodes traditionnelles de régénération. Cependant, des recherches supplémentaires sont

nécessaires pour approfondir notre compréhension des mécanismes d'adsorption impliqués et pour développer des procédés plus efficaces et durables.

En fin de compte, l'utilisation judicieuse des argiles dans la régénération des huiles de transformateurs offre des perspectives d'amélioration significative de la durabilité environnementale et économique de cette pratique, contribuant ainsi à la préservation des ressources naturelles et à la réduction des déchets industriels.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll.

Partie II :
Généralités sur l'Isolation dans
les Transformateurs

II. Introduction :

Les transformateurs de puissance jouent un rôle crucial dans les réseaux électriques. Les transformateurs de puissance sont submergés dans de l'huile pour garantir une isolation électrique efficace en imprégnant l'isolation cellulosique et pour faciliter la dissipation de la chaleur produite par les parties actives (circuit magnétique et bobinage) vers l'extérieur. Les propriétés physico-chimiques satisfaisantes, la compatibilité élevée avec les isolants solides et le coût modéré font de l'huile minérale le fluide diélectrique approprié pour les transformateurs électriques.

Les huiles isolantes sont fréquemment employées dans les transformateurs pour le refroidissement et l'isolation. Diverses formulations d'huiles ont été créées dans le but d'assurer une isolation de qualité, avec une résistance à l'oxydation et aux fluctuations de température. Parmi ces formulations, l'huile minérale demeure la plus répandue.

II.1. Constitution des transformateurs de puissance :

Les transformateurs sont des équipements électriques statiques basés sur l'induction électromagnétique, avec deux ou plusieurs enroulements. Les composantes essentielles des transformateurs sont:

- Le circuit magnétique, chargé de guider le flux magnétique, est stratifié pour minimiser les pertes dues à l'hystérésis et aux courants de Foucault.
- La composante électrique se compose d'enroulements primaires et secondaires, chargés de générer un flux variable au niveau du primaire et d'induire une tension au niveau du secondaire.

La CEI divise les transformateurs de puissance dans l'huile en trois catégories en fonction de la puissance apparente (65).

- Transformateur de distribution : jusqu'à 2 500 kVa en triphasé ou 833 kVa en monophasé.
- Transformateur de moyenne puissance : de 2,5 MVA jusqu'à 100 MVA en triphasé et 33,3 MVA en monophasé.
- Transformateur de grande puissance : en triphasé au-delà de 100 MVA, en monophasé au delà de 33,3 MVA.

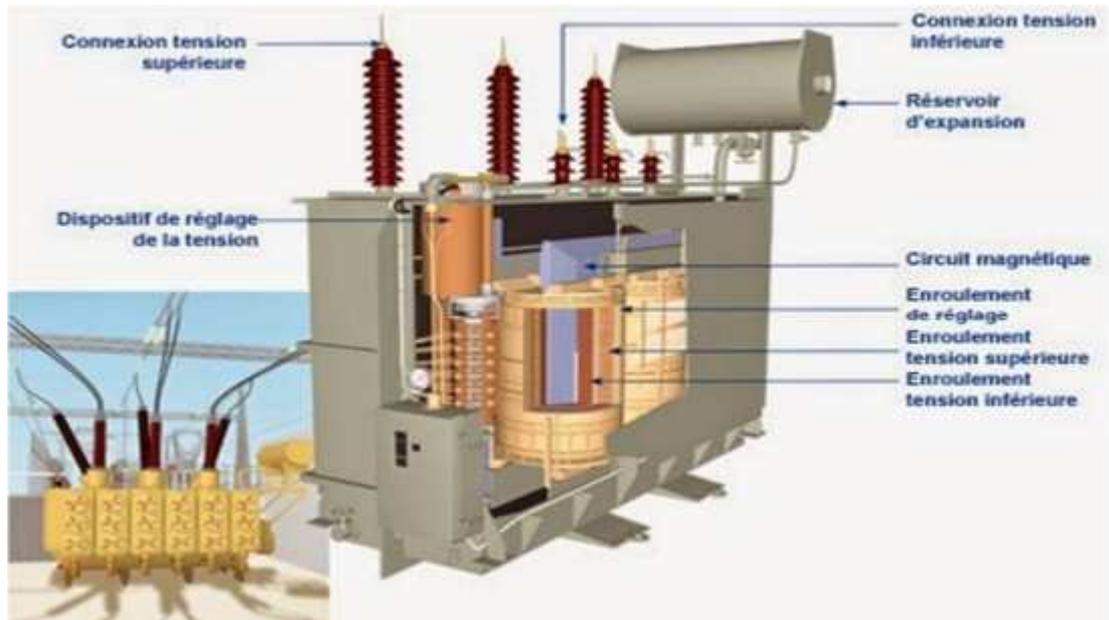


Figure. II. 11. Coupe d'un transformateur de puissance(66)

II.2. Isolation Liquide de Transformateurs de Puissance :

La méthode de remplissage des transformateurs de puissance avec des huiles isolantes a été mise au point il y a plus d'un siècle. Au fil du temps, divers types d'huiles ont été formulés spécifiquement pour être utilisés dans les transformateurs de puissance. L'huile joue trois principales fonctions (67):

- Isoler électriquement
- Assurer l'évacuation de la chaleur produite par les pertes au niveau des enroulements vers dispositifs de refroidissement (radiateurs externes) ;
- Ralentir la dégradation de l'isolation solide.

II.3. Huiles Minérales Isolantes :

Depuis plus d'un siècle, les huiles minérales sont employées dans divers équipements électriques. À l'exception des transformateurs de distribution, qui subissent des contraintes de fonctionnement spécifiques, les transformateurs immergés sont généralement remplis d'huile minérale. Les propriétés essentielles recherchées pour l'huile minérale sont (68):

- Une faible viscosité et un bon point d'écoulement pour assurer sa circulation;
- Un point éclair élevé;

- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis des phénomènes d'oxydation et de décomposition;
- Une rigidité diélectrique élevée.

II.3.1 Huiles Inhibées :

Pour améliorer la stabilité chimique des huiles isolantes, les fabricants intègrent très peu d'additifs. Ce sont principalement des antioxydants et ont une réaction directe avec les oxydants. Leur fonction est de perturber la réaction d'oxydation, ce qui empêche la formation d'acides et de composés polaires, dont certains peuvent dégrader de manière irréversible l'huile minérale (69).

II.3.2. Rôle des Huiles Minérales :

Trois fonctions principales sont remplies par l'huile minérale :

- Assurer l'évacuation de la chaleur, produite par les pertes au niveau des conducteurs, des circuits magnétiques et des isolants, vers les dispositifs de refroidissement.
- isoler, c'est-à-dire ralentir l'oxydation de l'isolation solide.
- isoler électriquement (70).

II.3.3 Huiles Synthétiques :

Si l'huile minérale ne remplit pas les critères requis, on utilise des huiles synthétiques.

Il existe quatre principaux types de liquides :

- Les hydrocarbures aromatiques;
- Les hydrocarbures aliphatiques tels que les polyoléfines;
- Les esters synthétiques ou esters organiques (esters de pentaérythritol, les phtalates);
- Les silicones liquides (71).

II.3.4. Esters Synthétiques :

Les esters sont obtenus par synthèse d'un acide et d'un alcool. Les esters synthétiques peuvent être classés en 5 groupes :

- Les mono esters ;
- Les esters di-carboxyliques (di esters);

- Les esters du glycérol;
- Les polyol-esters;
- Les esters complexes (72).

II.3.5. Huiles Silicones :

Les silicones, aussi appelés polysiloxanes, sont des composés organiques qui se forment à partir d'une chaîne silicium-oxygène (...-Si-O-Si-O-Si-O-...) sur laquelle des groupes se fixent sur les atomes de silicium.

Les huiles silicones employées dans les transformateurs de puissance nécessitent des enchaînements avec un n allant de 40 à 50, pour obtenir une viscosité acceptable avec un point de feu supérieur à 330 °C (73).

II.3.6. Huiles Végétales (Esters Naturels) :

Les huiles végétales sont déjà utilisées dans les transformateurs de distribution et des tentatives sont en cours pour étendre leur utilisation dans les transformateurs de puissance. Les huiles végétales, aussi connues sous le nom d'esters naturels, sont obtenues en ésothérissant un triolcool simple avec trois acides gras. La composition chimique des huiles végétales est celle d'un triester provenant principalement de triglycérides. la formule chimique d'un ester naturel est R-COO-R'.

II.4. Choix d'un Liquide Isolant :

Afin d'assurer la fiabilité de fonctionnement des appareils et la sécurité des opérateurs, le choix d'un liquide pour une application donnée est crucial. Il s'agit toujours d'un compromis entre les performances techniques du liquide et son coût (71).

II.5. Les propriétés des huiles :

Le choix d'une huile isolante est déterminé à partir d'un nombre important de propriétés qu'on regroupe en trois catégories :

- propriétés électriques ;
- propriétés physiques ;
- propriétés chimiques.

II.6. Paramètres influant sur la rigidité diélectrique de l'huile :

La rigidité diélectrique est influencée par plusieurs paramètres :

a) Paramètre géométrique :

La géométrie et la distance entre les électrodes sont d'une grande importance en raison de la rigidité qui varie en fonction de leur forme et de la distance qui les sépare. Plusieurs types d'électrodes ont été réalisés pour l'étude du claquage sous tension alternative à 50 Hz. Il y a une différence de distance entre les électrodes, allant de quelques millimètres à quelques centimètres (74).

b) Température :

En raison de la croissance de la température, la tension de claquage s'améliore.

L'augmentation de la température affecte la solubilité de l'eau.

c) Teneur en eau :

Les propriétés diélectriques de l'huile sont fortement affectées par son humidité. La présence d'un peu d'humidité dans les huiles diminue considérablement la rigidité diélectrique (67).

II.7. Conclusion :

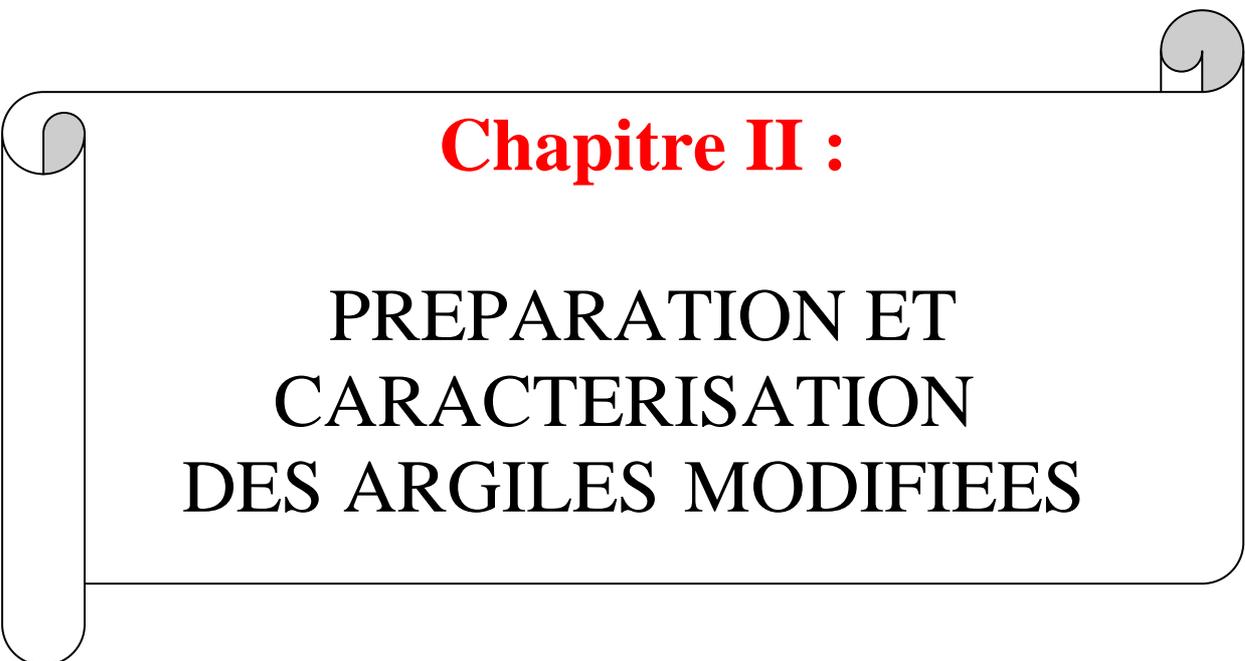
Dans cette partie, un aperçu général a été présenté sur les principales propriétés des huiles et isolants solides utilisés dans les transformateurs de puissance. L'analyse et les observations faites dans cette partie nous ont permis de mettre en évidence que l'utilisation d'une huile isolante dans un transformateur de puissance ne peut être envisagée que si cette dernière remplit certains critères dont les principaux sont : une bonne rigidité diélectrique, une faible permittivité électrique, pour assurer un bon transfert de chaleur, une bonne résistance au feu, une stabilité à l'oxydation et une faible tendance à la charge statique. Le choix d'un liquide pour une application donnée est fait pour garantir la fiabilité du fonctionnement des appareils, ainsi que la sécurité des opérateurs (un choix qui basé sur les performances techniques du liquide et son coût).

Les contraintes électriques, thermiques, chimiques et environnementales auxquelles sont soumis les transformateurs en service peuvent engendrer, sous certaines conditions, la dégradation de leur système d'isolation. Cette dégradation risque de conduire à l'apparition de

différents défauts pouvant être identifiés selon la nature et la concentration des gaz dissous dans l'huile.



Partie expérimentale

A decorative border resembling a scroll, with rounded corners and a vertical strip on the left side. The text is centered within this border.

Chapitre II :

PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES MODIFIEES

II.1. Introduction :

Les huiles de transformateur sont des éléments vitaux pour le bon fonctionnement des équipements électriques, offrant une isolation efficace et des propriétés de refroidissement essentielles. Cependant, au fil du temps et sous l'effet des contraintes thermiques, ces huiles subissent une dégradation oxydative, générant des produits de décomposition qui compromettent leur performance et réduisent la durée de vie des transformateurs. Dans cette optique, la régénération des huiles de transformateurs est devenue une pratique cruciale pour prolonger leur utilisation et minimiser les coûts associés au remplacement fréquent des fluides.

Parmi les méthodes de régénération, l'utilisation d'argiles activées s'est révélée être une approche prometteuse. Les argiles activées sont des matériaux poreux dotés d'une grande surface spécifique, ce qui les rend efficaces pour adsorber les contaminants présents dans les huiles de transformateurs vieilles. Cette méthode offre l'avantage supplémentaire d'être relativement économique et respectueuse de l'environnement par rapport à d'autres techniques de régénération.

Cette étude vise à explorer le potentiel des argiles activées, notamment de l'illite et de la maghnite activées, dans le processus de régénération des huiles de transformateurs usées. Nous examinerons en détail les méthodes de préparation des argiles activées, y compris les étapes de traitement thermique et d'activation acide, ainsi que les paramètres clés qui influent sur leurs performances d'adsorption.

En outre, nous comparerons l'efficacité de nos argiles activées développées avec celle des adsorbants commerciaux couramment utilisés (bauxite « USA », bauxite « Brésil », sépiolite) pour la régénération des huiles de transformateurs (75)-(76). Les résultats de cette recherche contribueront à enrichir notre compréhension des processus de régénération des huiles de transformateurs et à identifier des solutions innovantes et durables pour prolonger la durée de vie des équipements électriques.

II.2. Matériaux et méthodes :

II.2.1. Origine :

Les argiles utilisées dans nos expériences comprennent des argiles commerciales telles que la sépiolite, la bauxite "USA" et la bauxite "Brésil", fournies par la société ArraxMaxi Groupe France, ainsi que deux argiles locales la maghnite et l'illite :

II.2.2. Maghnite brute :

La bentonite est une roche tendre, friable, et très douce au toucher, présentant une teinte blanchâtre, grisâtre ou parfois légèrement bleutée, formée par l'altération de cendres volcaniques au fil du temps. C'est un matériau qui possède la capacité de gonfler considérablement au contact de l'eau, augmentant jusqu'à 5 à 30 fois son volume initial. Principalement composée d'un minéral argileux appelé montmorillonite, la bentonite utilisée dans notre étude est extraite du gisement de Hammam-Bouhrara à Maghnia (Tlemcen). Elle nous a été fournie sous forme de grains finement broyés, avec environ 54% des grains ayant un diamètre inférieur à 2 mm, par la société ENOF, spécialisée dans les bentonites de Maghnia (Tlemcen).



Figure. II.12. Maghnite brute

II.2.3. L'illite brute :

Le gisement est situé au Nord de la ville d'Adrar (Tililane), dans le côté droit de la route nationale N°6 en allant vers Bechar.



Figure. II. 13. L'illite brute

II.3. Préparation et activation des matériaux argileux :

A. Purification de l'argile :

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz ,calcite...), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres.

A.1. Préparation des échantillons d'argile :

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme des blocs, de couleur blanc grisâtre pour la maghnite et rouge brique pour l'illite, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est rendu en grains de diamètre inférieur ou égale à 0.2 mm.

A.2. Lavage avec l'eau distillée (sédimentation) :

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 250g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuver à 104°C pendant 24h. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.



Figure. II. 14. Lavage de l'illite brute avec l'eau distillée

A.3.L'activation avec HCl :

100g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 500ml de HCL 0.1M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugeuse à 3000tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à la disparition des chlorures testés au nitrates d'argents AgNO_3 (0.9M met on 50ml). L'argile est ensuite séchée à $T=100^\circ\text{C}$ pendant 24h, broyée, tamisée et stockée.

A.4. Lavage avec H_2O_2 :

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 1L de H_2O_2 et mis sous agitation magnétique pendant 24 heures. Le mélange est ensuite chauffé à 70°C pendant 30 min, puis filtré par centrifugeuse à 3000tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

A.5. Saturation avec NaCl :

L'argile récupérée après lavage à H_2O_2 est dispersée dans 500ml d'une solution de NaCl (0.5N), mis sous agitation magnétique et portés à 70°C durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugeuse à 3000tr/min. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l' AgNO_3 , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.



Figure. II. 15. Broyage de l'illite traité

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume. Dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores.

II.4. Analyse chimique des argiles :

L'analyse chimique des argiles a été réalisée par fluorescence des rayons X à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à l'aide d'un appareil Bruker S2-Ranger équipé d'un détecteur EDS. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau. II. 5. compositions chimiques des argiles

Absorbant/oxyde %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	LOI
Bauxite (USA)	77,00	9,20	0,23	0,13	0,03	1,20	0,11	12,10	-	-	-
Bauxite (Brésil)	92.5	2.75	-	-	-	0.33		3.99	0.03	0.05	6.32
Maghnite(Algérienne) traité	16,43	62,84	1,18	-	2,15	0,46	-	5,04	3,40	8,50	-
Illite(Algérienne)	18,02	52,06	1,32	8,72	0,34	1,58	-	17,69	-	-	-
Sépiolite(Turquie)	2,33	59,15	-	1,20	0,31	0,18	-	1,29	-	35,35	-

LOI : Los On Ignition (1000°C)=Perte de poids (1000°C).

Les compositions chimiques de la bauxite (USA) et brésilienne, ainsi que celles de la Maghnite, l'illite et de la sépiolite quantifiées sous formes d'oxydes dans les tableau, présentent un taux élevé en silice et alumine dans la première tandis que dans la sépiolite on trouve un taux de magnésite assez élevé (35.35%) par rapport a la Maghnite et ce qui permet de faire la différence de point de vu e minéralogique.

On remarque notamment que l'argile illustré d'illite présente un taux assez élevé en fondants alcalins, précisément en K₂O (8.72%) Ceci indique que cette argile est probablement une illite dont la teneur en oxyde de fer est assez élevée, ce qui explique en partie la coloration rouge de l'argile que nous avons utilisé (17.69%).D'autres part la teneur en CaO de la maghnite est élevée par rapport à l'illite et la sépiolite, cette teneur est égale à 2.15.

II.5. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) :

L'analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisés sur un appareil Hitachi S-2600N Conventionnel a permet de caractériser les propriétés et les structures des argiles telles que la Bauxite, l'Illite, la Maghnite et la Sépiolite :

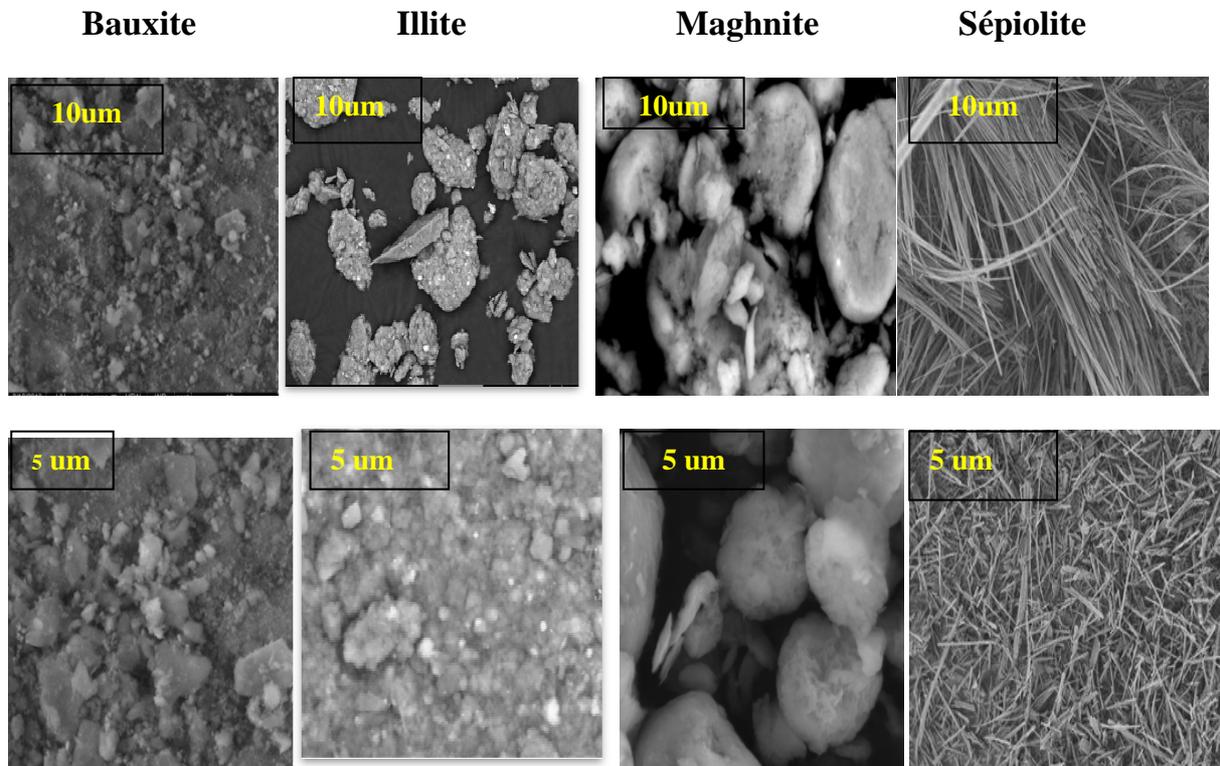


Figure .II. 16. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

L'analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de caractériser les propriétés et les structures des argiles telles que la bauxite, l'illite, la maghnite et la sépiolite. La bauxite, principal minerai d'aluminium, présente des grains irréguliers et une texture rugueuse avec des pores. L'illite se distingue par des particules feuilletées et une structure compacte. La maghnite, une montmorillonite activée, montre des particules en plaquettes avec une porosité variable. La sépiolite, argile fibreuse, exhibe une texture filamenteuse et une forte porosité. Les images MEB, variant selon le grossissement, le contraste et l'énergie des électrons, permettent d'identifier les minéraux, de caractériser les surfaces et de déterminer la pureté des échantillons.

Pour une interprétation plus détaillée et précise, il est essentiel de coupler les images MEB avec d'autres techniques analytiques comme la spectroscopie infrarouge (IR).

II.6. Analyse par Infrarouge :

Les spectres infrarouges (IRTF) ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer Frontier couvrant la plage de longueurs d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

Bandes caractéristiques de la phase argileuse :

Le spectre infrarouge de l'argile de bauxite des USA révèle plusieurs caractéristiques distinctives. Vers 3620-3850 cm^{-1} , les pics sont souvent associés aux groupes hydroxyles. Entre 3400 et 3200 cm^{-1} , les pics qui sont typique des vibrations d'élongation O-H indiquent la présence d'eau de cristallisation ou d'eau adsorbée. Des autres petits pics significatifs vers 1600-2450 cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation de l'eau (H-O-H). Les pics entre 1100 et 1000 cm^{-1} sont typiques des vibrations de la liaison Si-O, présentes dans les silicates d'aluminium. Les pics situés entre 1000 et 900 cm^{-1} peuvent indiquer des phases silicatées. Enfin, les pics vers 540 et 470 cm^{-1} sont des vibrations de déformation des aromatiques ou des halogénures. Caractéristiques des oxydes de fer.

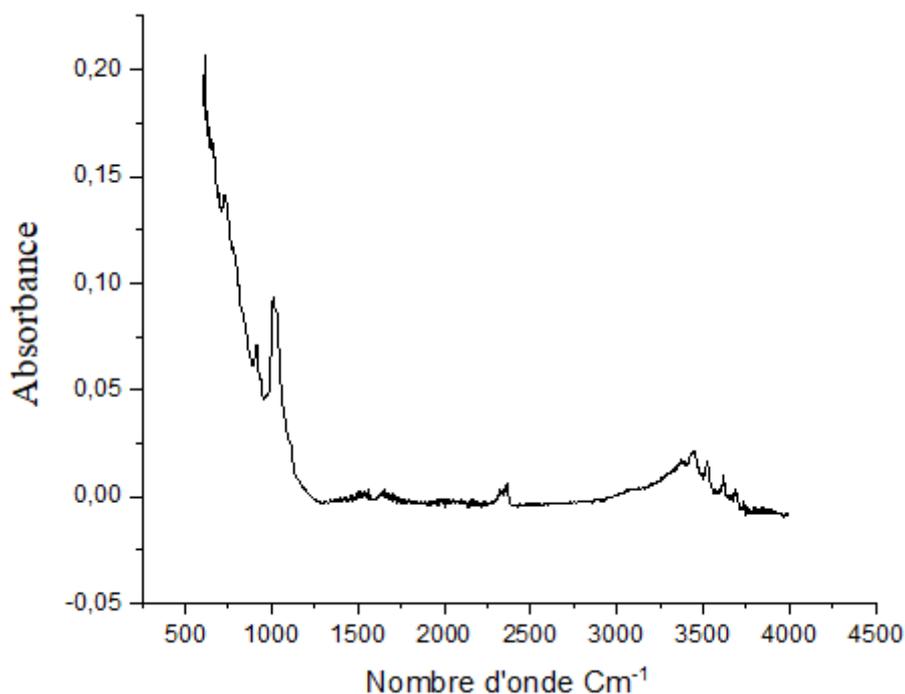


Figure. II. 17. Spectre Infra-rouge de l'argile de Bauxite USA

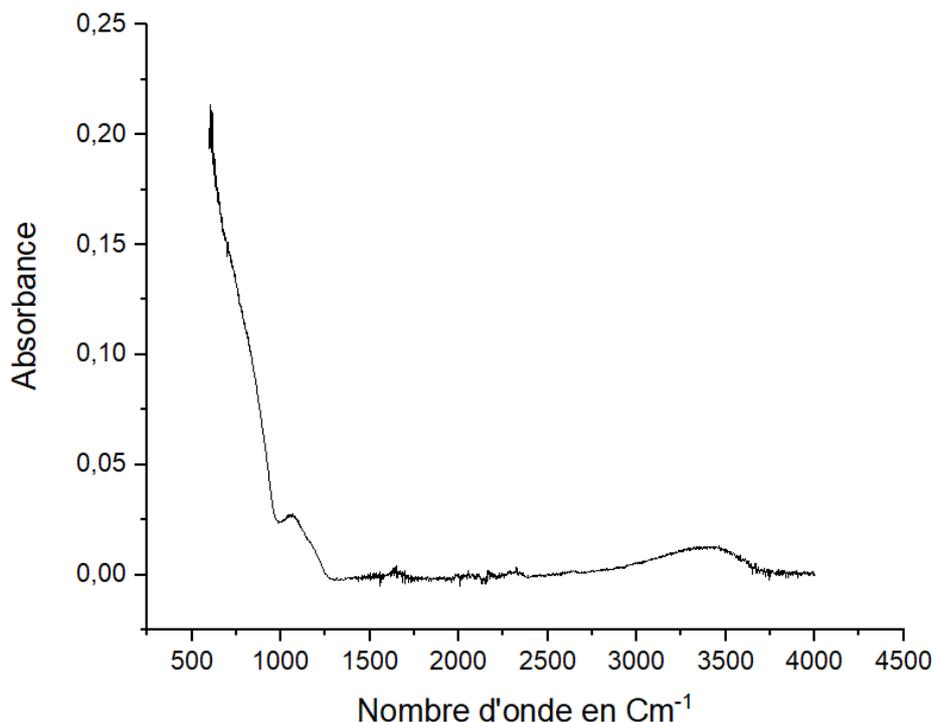


Figure. II. 18. Spectre Infra-rouge de l'argile de Bauxite Brésil

L'image est un spectre infrarouge (IR) montrant l'absorbance en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}).

Région à Haute Absorbance ($500 \text{ cm}^{-1} - 1000 \text{ cm}^{-1}$) : Il y a un pic d'absorbance significatif dans cette région, qui correspond souvent aux vibrations de déformation de certaines liaisons comme C-H, C-O, C-N.

Région Moyenne ($1000 \text{ cm}^{-1} - 2500 \text{ cm}^{-1}$) : L'absorbance chute de manière significative après 1000 cm^{-1} et reste faible jusqu'à environ 2500 cm^{-1} . Cette région pourrait contenir des vibrations d'étirement des liaisons C-C, C-O, et C-N.

Région à Haute Fréquence ($3000 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$) : Il y a une légère augmentation de l'absorbance autour de 3000 cm^{-1} , ce qui peut indiquer des vibrations d'étirement des liaisons C-H, O-H ou N-H, typiques des composés organiques.

$3000 \text{ cm}^{-1} - 3500 \text{ cm}^{-1}$: Les pics dans cette région sont généralement dus aux vibrations d'étirement des liaisons O-H (alcool, phénol) et N-H (amines, amides). Une bande large autour de $3200 \text{ cm}^{-1} - 3600 \text{ cm}^{-1}$ pourrait indiquer la présence de groupes hydroxyle (O-H).

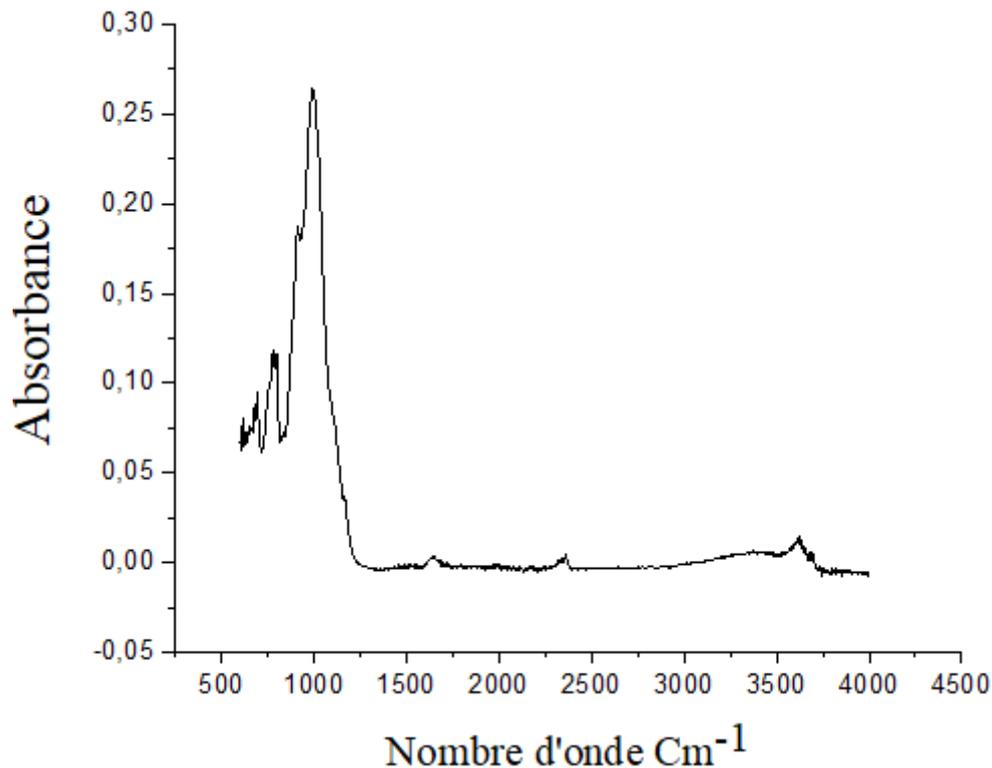


Figure. II. 19. Spectre Infra-rouge de l'argile d'Illite

L'illite est une argile du groupe des phyllo silicate, avec une composition chimique complexe incluant des silicates d'aluminium, de potassium, et parfois de magnésium ou de fer (8). Les pics infrarouges entre 3600 et 3700 cm^{-1} et autour de 3400 cm^{-1} indiquent la présence de groupes hydroxyle (OH) dans sa structure. Des pics à environ 1650-2580 cm^{-1} suggèrent la présence d'eau adsorbée, tandis que les pics entre 900 et 1200 cm^{-1} et vers 800 cm^{-1} confirment la présence de silicates et aluminosilicates. Les pics entre 530 et 600 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O.

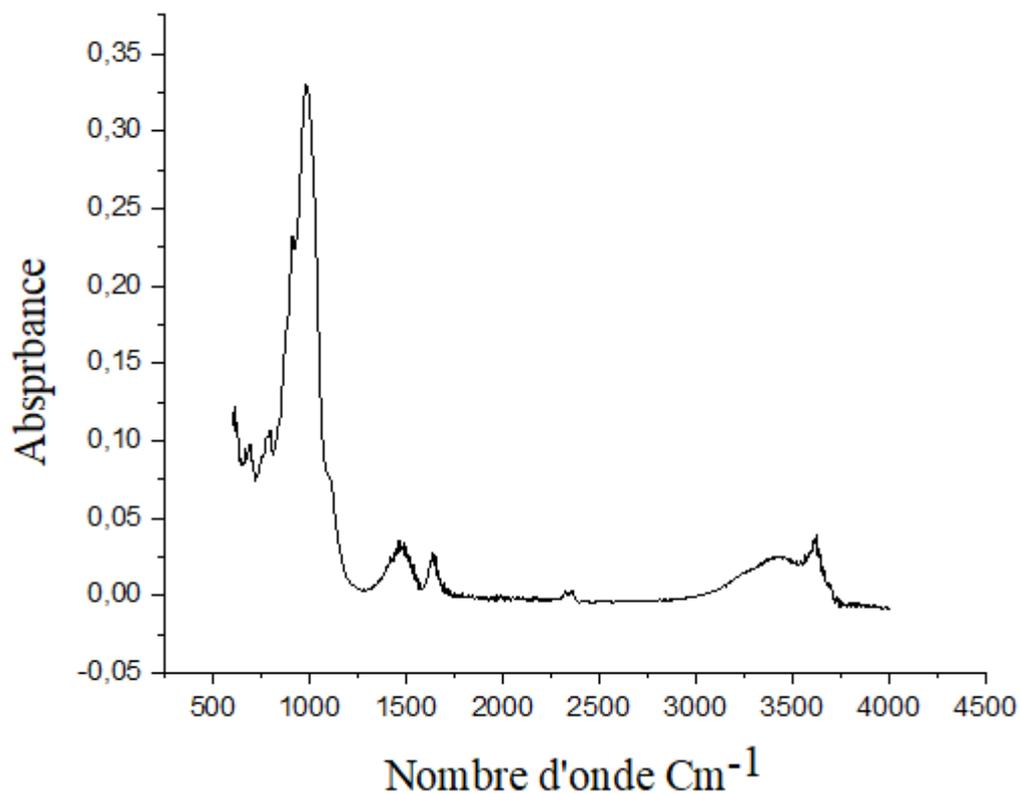


Figure. II. 20. Spectre Infra-rouge de l'argile de Maghnite

Les pics infrarouges entre 3600 et 3700 cm^{-1} sont généralement associées aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles (OH). Une large bande autour de 3400 cm^{-1} peut signaler des liaisons hydrogène liées aux groupes hydroxyles. Le pic vers 1500- 1650 cm^{-1} est typique des vibrations de déformation de l'eau adsorbée. Entre 1000 et 1100 cm^{-1} , sont attribuées aux pics d'allongement Si-O hors du plan et Si-O-Si. Des pics entre 800 et 900 cm^{-1} peut indiquer des vibrations de flexion Si-O-Si ou Al-O-Si. Enfin, les pics entre 500 et 600 cm^{-1} sont souvent associés aux vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O.

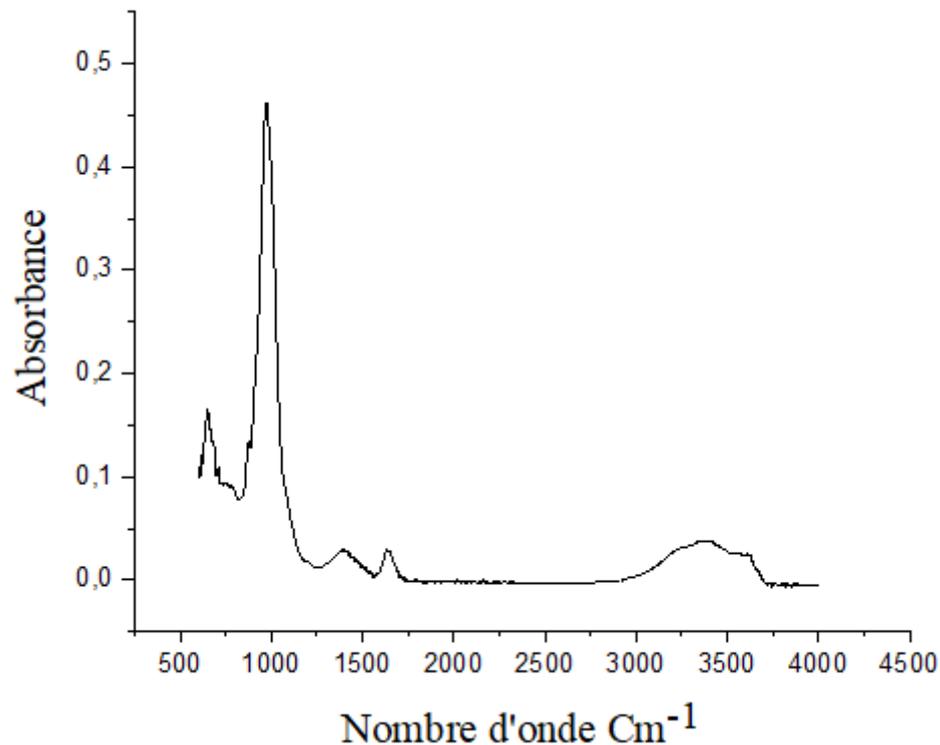


Figure. II.21. Spectre Infra-rouge de l'argile de Sépiolite

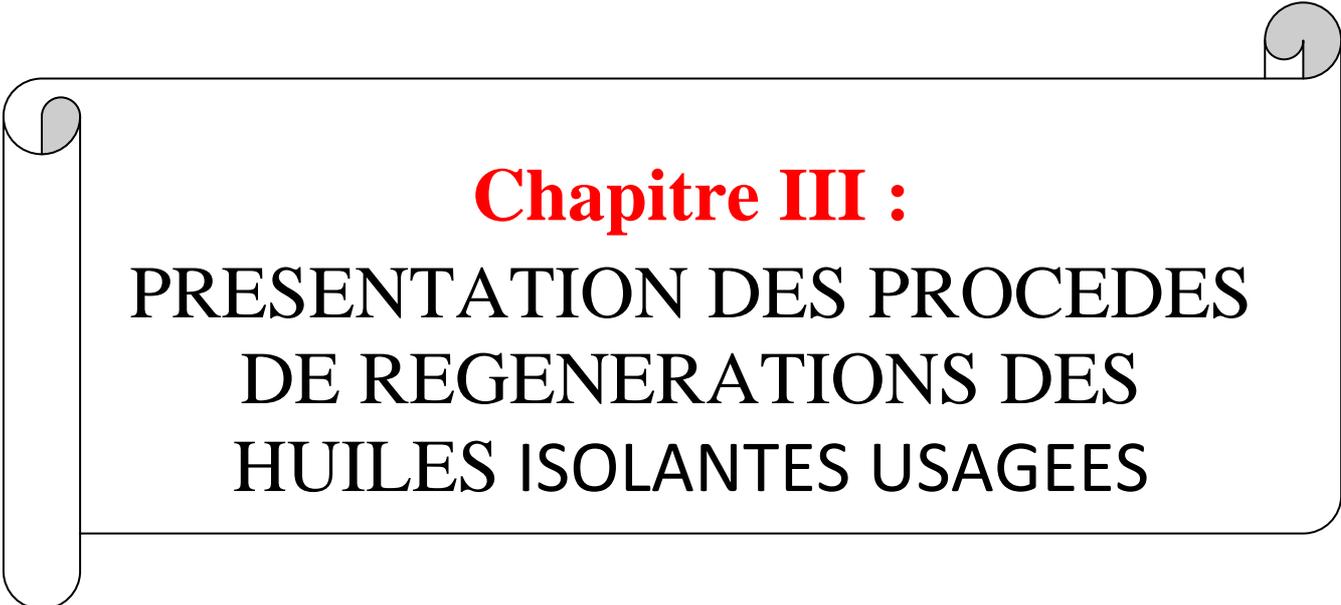
L'interprétation du spectre infrarouge (IR) de la sépiolite, représentée par le graphique de transmission en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}), un pic à 1000 cm^{-1} intense est typique des vibrations de valence Si-O-Si, autour de 800 cm^{-1} un pic est souvent associée aux déformations Si-O et Mg-OH dans les argiles. De 1560 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} deux pics attribués à la vibration de flexion des molécules d'eau intercalées dans la structure de la sépiolite. Bande autour de 3500 - 3750 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles (O-H).

II.8. Conclusion :

En conclusion, la préparation et la caractérisation des argiles modifiées constituent des étapes essentielles pour développer des matériaux aux propriétés améliorées et adaptées à diverses applications industrielles. La modification des argiles, souvent réalisée par des traitements chimiques, thermiques ou mécaniques, vise à améliorer leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques, telles que l'adsorption, la capacité d'échange cationique, la stabilité thermique et la surface spécifique.

Les spectres fluorescences X nous ont permis d'identifier la composition chimique de nos matériaux argileux employés.

Les techniques de caractérisation, incluant la spectroscopie infrarouge (IR), permettent d'évaluer les modifications structurelles et chimiques des argiles. Ces analyses fournissent des informations cruciales sur la composition, la morphologie, et les interactions des argiles modifiées, garantissant ainsi leur adéquation aux applications ciblées, comme l'adsorption des polluants.

A decorative border resembling a scroll, with rounded corners and a slight shadow effect, framing the text.

Chapitre III :
PRESENTATION DES PROCÉDES
DE RÉGÉNÉRATIONS DES
HUILES ISOLANTES USAGÉES

III.1. Introduction :

La régénération des huiles de transformateurs est un processus crucial pour maintenir l'efficacité et prolonger la durée de vie des transformateurs électriques. Les huiles de transformateurs jouent un rôle essentiel en tant qu'isolants et agents de refroidissement. Cependant, au fil du temps, ces huiles se dégradent en raison de divers facteurs tels que l'oxydation, la contamination par des particules solides, l'humidité et les produits de décomposition. La dégradation de l'huile peut entraîner une diminution des performances électriques, une surchauffe et, finalement, des pannes coûteuses et imprévues des transformateurs.

La régénération des huiles de transformateurs vise à restaurer les propriétés initiales de l'huile en éliminant les contaminants et en neutralisant les produits de dégradation. Ce processus comprend généralement des étapes de filtration, de déshydratation et de traitement chimique pour retirer les acides, les boues et les impuretés. En régénérant les huiles plutôt qu'en les remplaçant, on obtient des avantages économiques significatifs, réduit l'impact environnemental lié à la gestion des déchets et améliore la fiabilité et la longévité des transformateurs. Ainsi, la régénération des huiles de transformateurs représente une solution durable et efficace pour la gestion et la maintenance des infrastructures électriques.

III.2. Origine d'huile minérale :

L'huile utilisée dans nos expériences est une huile minérale usagée provenant du processus de raffinage, fournie par la société Ninas, qui commercialise ses huiles en Suède.

III.3. Mécanisme de dégradation d'huile isolante :

La dégradation de l'huile isolante commence dès que le transformateur électrique est mis sous tension. Une série de réactions chimiques se produisent lorsque l'huile est soumise à des contraintes électriques et thermiques, en présence d'oxygène et des composants du noyau de la bobine. À mesure que l'oxydation progresse, des acides et des composés polaires se forment, entraînant également la formation de boues. Ces boues affectent le transfert de chaleur entre le noyau, la bobine, les surfaces du réservoir et les radiateurs. En conséquence, la capacité de transfert de chaleur du système est réduite, et l'augmentation de la température de fonctionnement du transformateur accélère la dégradation de l'huile (77). Cette dégradation oxydative de l'huile isolante, principale cause de la diminution de ses propriétés isolantes, est illustrée à la figure(78).

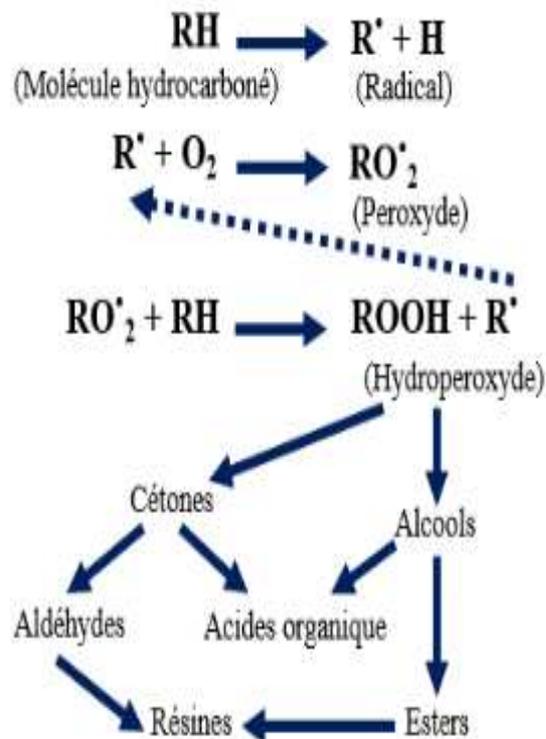


Figure.III. 22.Mécanisme d'oxydation de l'huile minérale.

Le processus de dégradation commence par l'apparition d'un radical libre hydrocarboné ($R \cdot$), marquant le stade d'initiation. Ensuite, lors de l'étape de propagation, ce radical hydrocarboné réagit avec l'oxygène présent pour former un radical proxy ($RO_2 \cdot$). Ce radical proxy peut alors réagir avec d'autres molécules d'hydrocarbures pour produire de l'hydro peroxyde ($ROOH$), tout en générant un radical libre comme sous-produit de cette réaction.

L'étape finale de l'oxydation est la terminaison, où les hydro peroxydes 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 (79)-(80). 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 (80).

III.4. Processus de régénération :

Après activation chimique et thermique de l'argile brute, la régénération/valorisation de l'huile a été effectuée pour éliminer les composants acides et les sous-produits de dégradation pour restaurer les propriétés de l'huile fraîche. Nous avons choisi la filtration gravimétrique travers le milieu adsorbant pour la régénération / récupération.

Avant d'utiliser notre huile, nous effectuons une distillation sous vide à 70°C et 1 mbar pour éliminer les molécules d'eau (H_2O) et les gaz dissous (H_2 et le méthane).

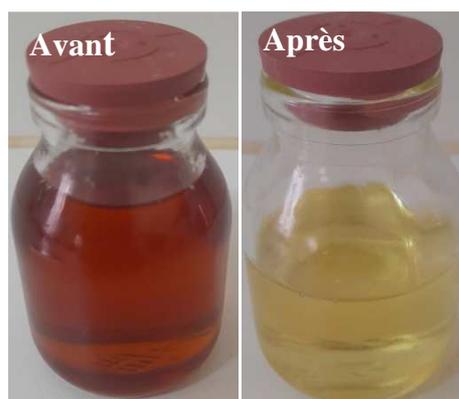


Figure.III. 23.Huile minérale usée avant et après la filtration

Nous mettons $m=100\text{g}$ d'argile dans l'étuve à $T= 100^{\circ}\text{C}$ pendant 2h (améliorant ses propriétés adsorbants, en éliminant l'humidité et en stabilisant sa structure poreuse.). Après cette étape, nous avons mis une filtration sous vide à pression réduite (81). On prend un rapport de 1 :1 (100 g d'argile : 100 ml d'huile à analyser).



Figure. III. 24. Protocole de filtration sous vide

Après le premier passage, on effectue une analyse du nombre d'acidité totale (NAT) et on répète cette procédure jusqu'à l'obtention d'une couleur claire de l'huile qui est un indice de mesure de la qualité de notre l'huile et de notre traitement selon les normes ASTM 0.5-8 standard (82).

III.5. Mesure d'acidité des huiles Minérales Isolantes :

La régénération de notre huile minérale usées par phénomène d'absorptions on utilisant des argiles qu'on a modifiées est basé par le faite d'éliminer les composés polaires, acides et soufrés présents dans ses huiles usées et qui se traduit par la diminution de nombre totale d'acidité (NAT) et par un changement de couleur. La mesure d'acidité est effectuée en deux étapes :

1^{er} étape : Mesure de l'acidité de la solution de mesure d'acidité :

La solution de mesure d'acidité des huiles se présente sous la forme d'une bouteille en verre brun d'un litre.



Figure. III. 25. Solution de mesure d'acidité

1. On Prépare une solution d'hydroxyde de potassium (KOH 0.1N). Cette solution est transvasez dans une burette graduée.
2. On transfère 30 ml de la solution de mesure d'acidité (contenant un indicateur coloré) dans une éprouvette graduée.
3. On verse cette solution dans un bécher, en maintenant une agitation, ajoutez goutte à goutte la solution d'hydroxyde de potassium (0.1N) à l'aide d'une burette. On arrête l'ajout lorsque notre solution (bleu) vire au rouge.
4. Ensuite, en lisant la graduation de la burette, on détermine la quantité de solution d'hydroxyde de potassium (V_0) utilisée, qui nous permet de calculer l'acidité de notre solution.

2eme étapes : mesure de l'acidité de l'échantillon d'huile :

On transfère ensuite ces 30 ml de solution d'indicateur dans un bécher. On ajoute ensuite 6 ml de l'huile à analyser dans le bécher contenant la solution d'indicateur.

1. Tout en agitant le bécher, dosez la solution avec la solution d'hydroxyde de potassium. On arrête le dosage lorsque la solution change de couleur, de bleu à rouge.
2. Ensuite, en lisant la graduation de la burette, on détermine la quantité de solution d'hydroxyde de potassium utilisée, ce qui nous donne la valeur de l'acidité de notre mélange (huile + indicateur), notée V_1 (en ml).

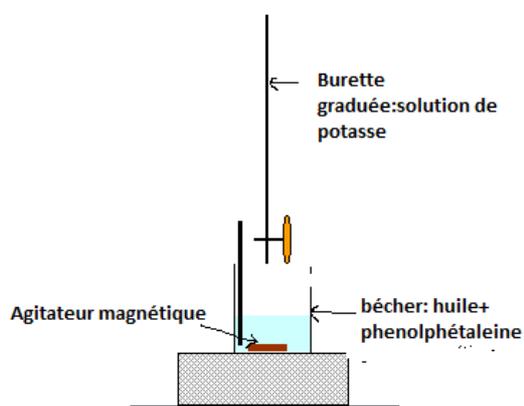


Figure. III. 26. Protocole de dosage d'huile

Mesure de l'acidité d'huile:

Acidité = V_1 (ml) - V_0 (ml) En mg (KOH)/g d'échantillon

$$m = C \cdot V \cdot M$$

ou

m : masse de KOH

C : concentration de KOH

v : volume de KOH

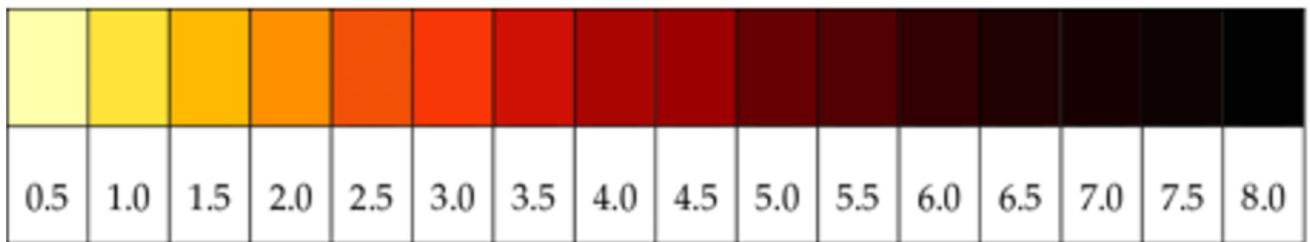
M : masse molaire KOH

NAT = masse de KOH / masse d'huile à analyser.

III.6. Couleur de l'huile de transformateur avant et après le processus de récupération :

L'acidité des huiles est révélée par un changement de couleur, en désigne NAT (nombre d'acidité totale). En fonction de la couleur un code est attribuer selon des normes standard précisent indiquées par ASTM 0.5-8 (ISO 2049 :1996) (82). Ce code couleur est un indice sur la qualité de l'huile.

ASTM scale 0.5-8



III.6.1.régénération de l'huile utilisée par la Bauxite (USA) :

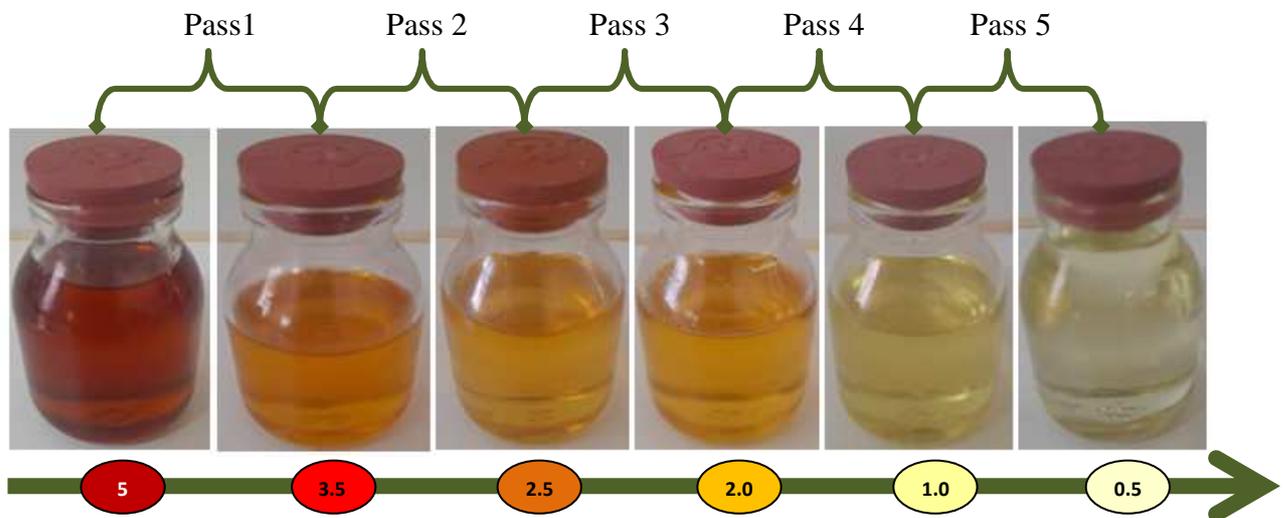


Figure .III.27. Régénération de l'huile utilisée par la Bauxite (USA)

Tableau. III. 6. La variation de NAT de la bauxite (USA) en fonction de nombre de cycle régénérer

Nombre de cycle régénérer	Nombre d'acidité totale (mg KOH/g)
0	0.23
1 ^{er}	0.15
2 ^{eme}	0.10
3 ^{eme}	0.08
4 ^{eme}	0.03
5 ^{éme}	0.010

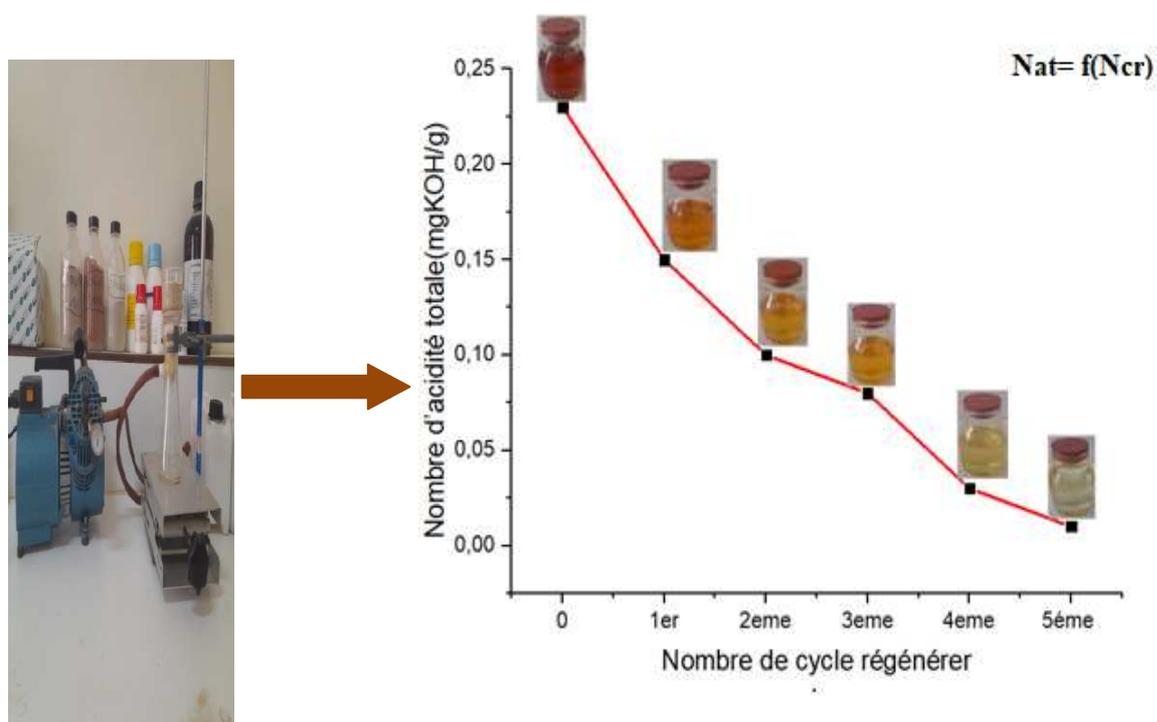


Figure. III. 28. La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la bauxite (USA)

III.6.2.Régénération de l'huile usée par la Bauxite (Brésil):

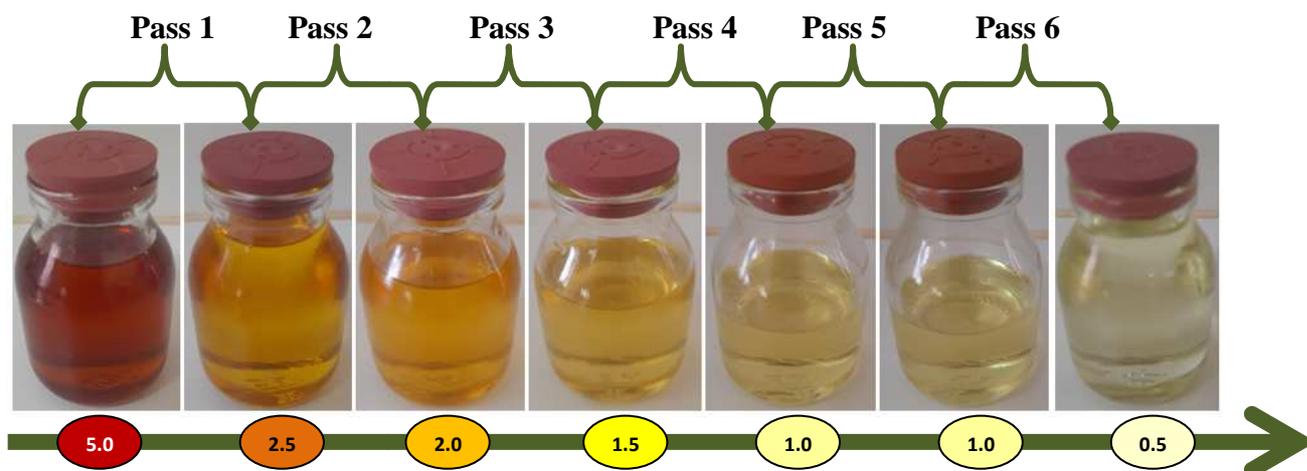


Figure. III. 29. Régénération de l'huile usée par la Bauxite (Brésil)

Tableau. III. 7. La variation de NAT de la bauxite (Brésil) en fonction de nombre de cycle régénérer

Nombre de cycle régénérer	Nombre d'acidité totale (mg KOH/g)
0	0.23
1 ^{er}	0.12
2 ^{eme}	0.08
3 ^{eme}	0.05
4 ^{eme}	0.02
5 ^{eme}	0.015
6 ^{eme}	0.010

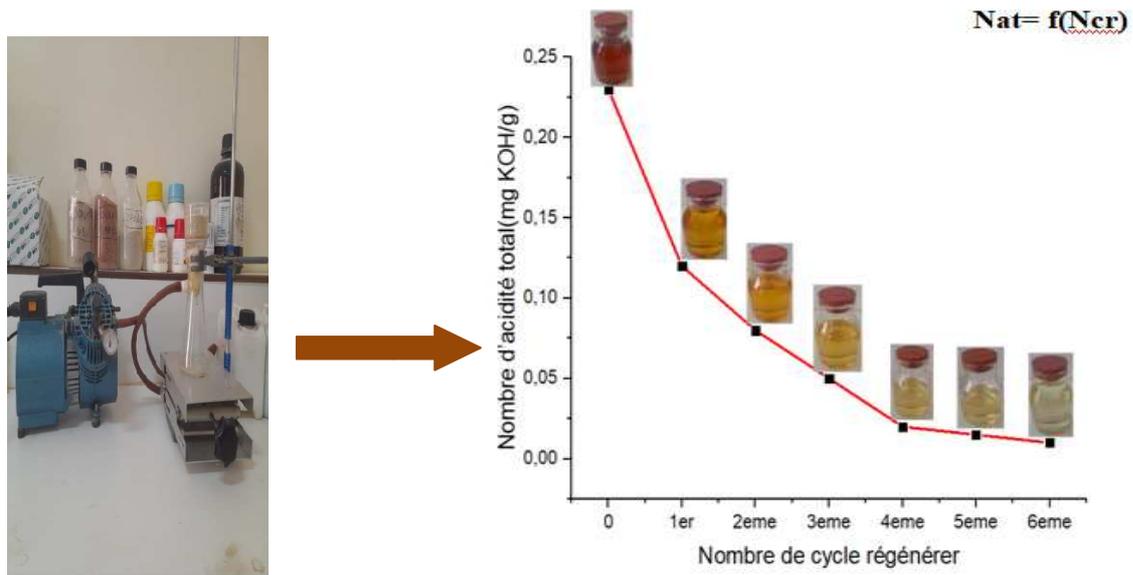


Figure. III.30. La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la bauxite (Brésil)

III.6.3. Régénération de l'huile usée par la Maghnite:

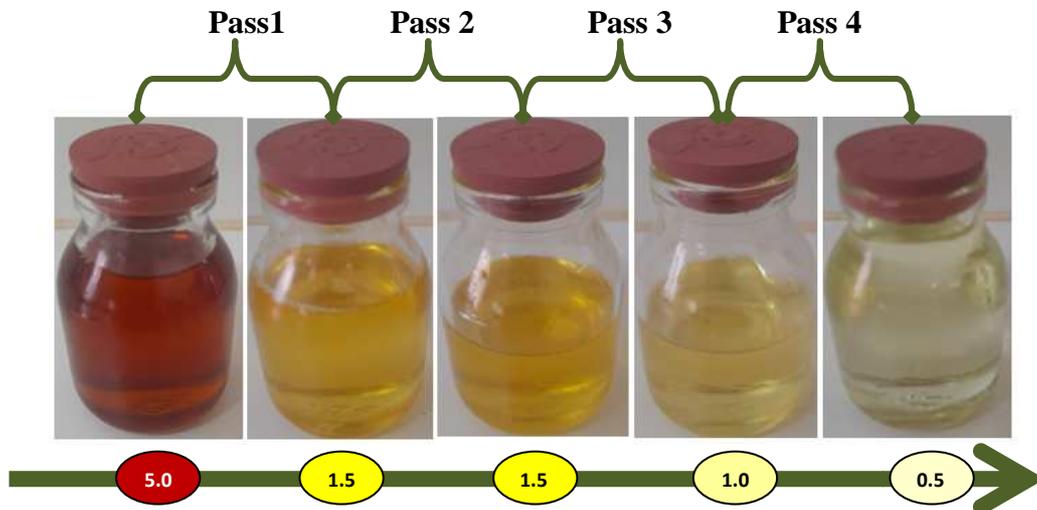


Figure. III. 31. Régénération de l'huile usée par la Maghnite

Tableau. III.8. La variation de NAT de la Maghnite en fonction de nombre de cycle régénérer

Nombre de cycle régénérer	Nombre d'acidité totale (mg KOH/g)
0	0,23
1 ^{er}	0,09
2 ^{eme}	0,07
3 ^{eme}	0,013
4 ^{eme}	0,01

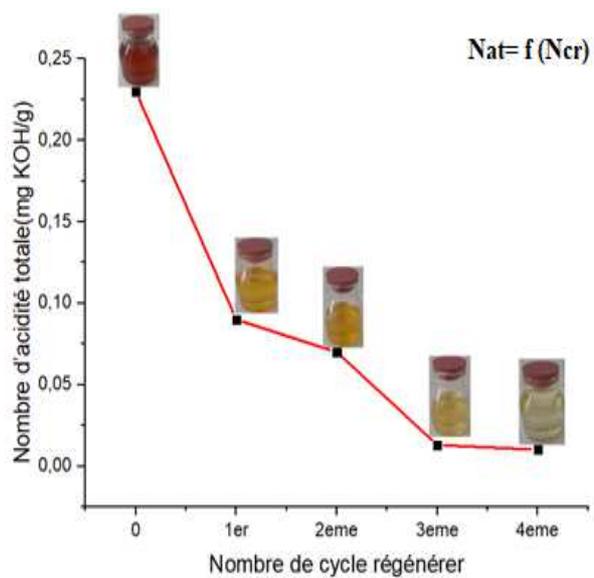


Figure. III. 32. La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la Maghnite

III.6.4. Régénération de l'huile utilisée par L'Illite:

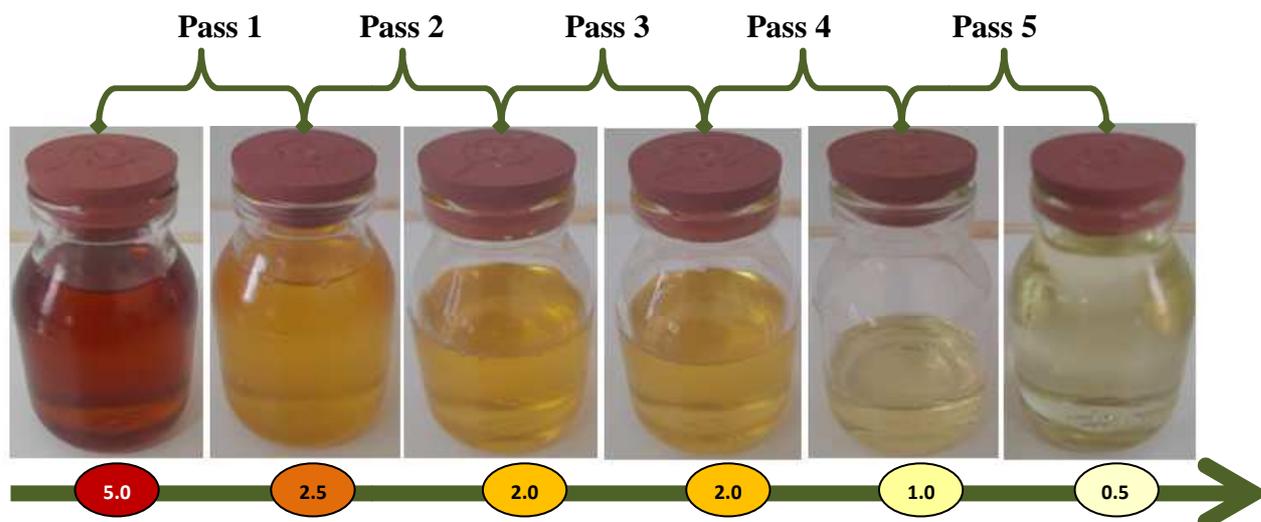


Figure. III. 33. Régénération de l'huile utilisée par l'illite

Tableau. III.9. La variation de NAT de l'illite en fonction de nombre de cycle régénérer

Nombre de cycle régénérer	Nombre d'acidité totale (mg KOH/g)
0	0,23
1 ^{er}	0.10
2 ^{eme}	0,08
3 ^{eme}	0,04
4 ^{eme}	0,013
5 ^{eme}	0.01

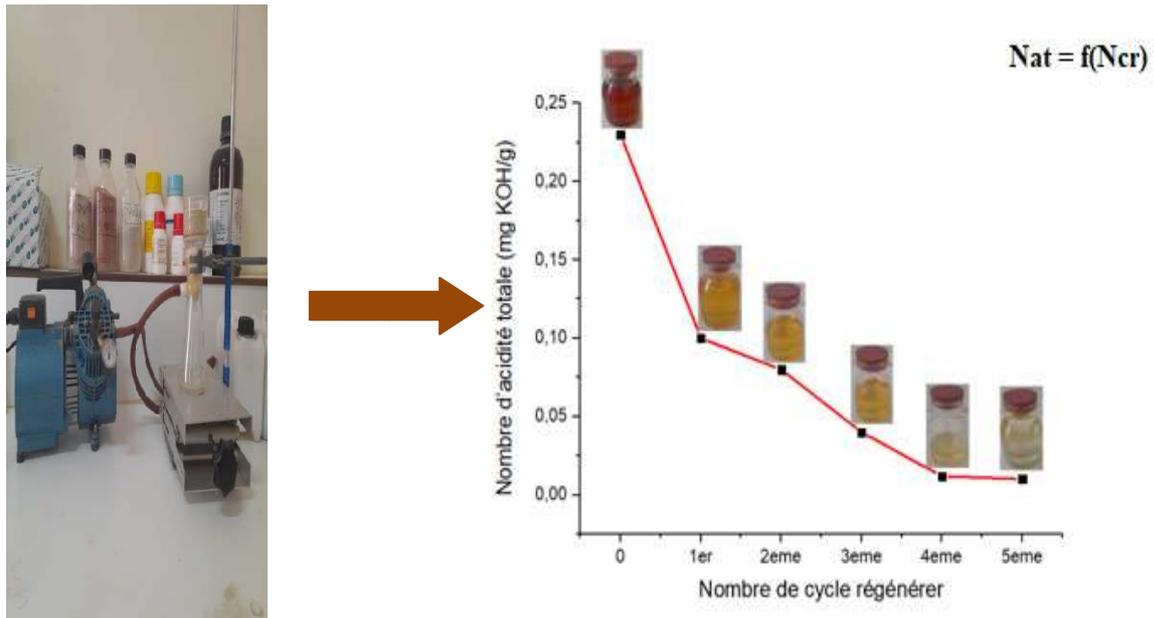


Figure. III. 34. La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de 'Illite

III.6.5. Régénération de l'huile usée par la Sépiolite :

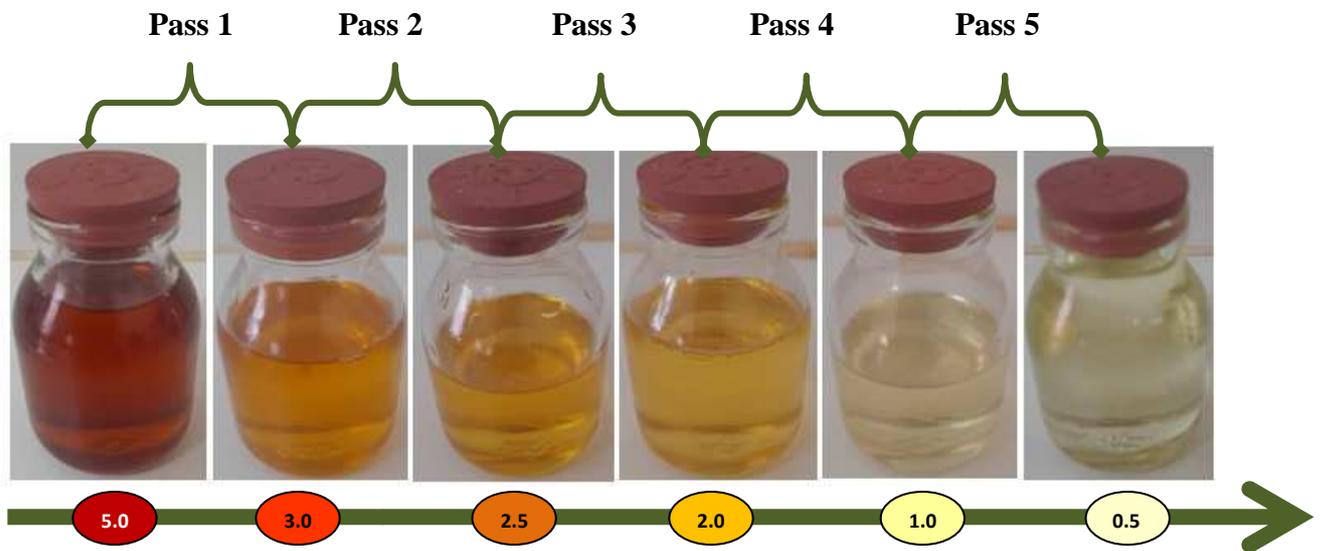


Figure. III. 35. Régénération de l'huile usée par la Sépiolite

Tableau. III. 10. La variation de NAT de la sépiolite en fonction de nombre de cycle régénérer

Nombre de cycle régénérer	Nombre d'acidité totale (mg KOH/g)
0	0,23
1 ^{er}	0.14
2 ^{eme}	0,09
3 ^{eme}	0,08
4 ^{eme}	0.011
5 ^{eme}	0.010

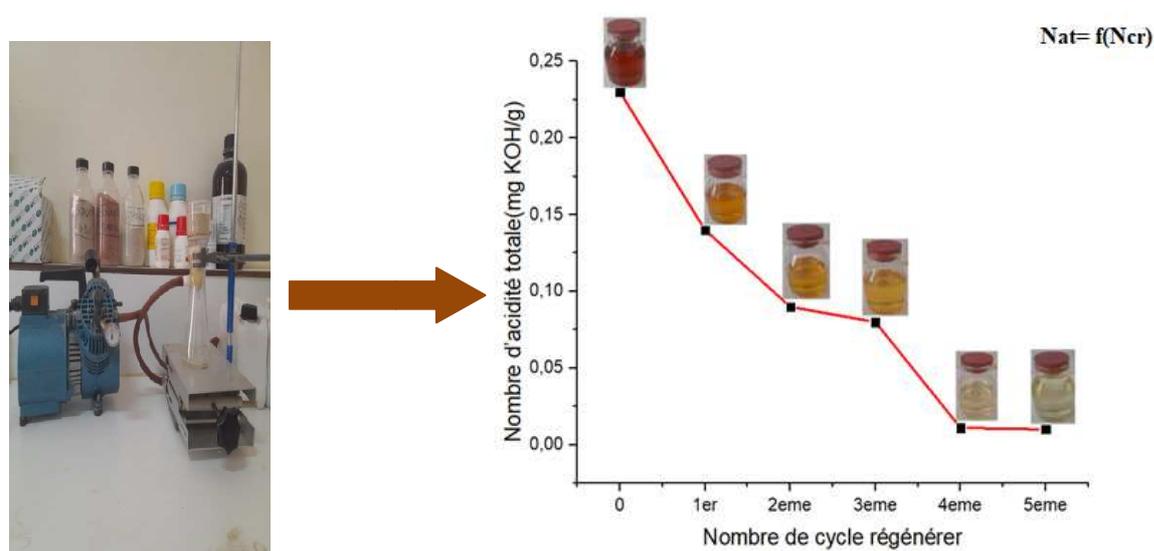


Figure. III. 36. La variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la Sépiolite

Tout d'abord, tous les matériaux utilisés permettent la régénération de l'huile, mais avec des performances variables. Selon la figure III.36, le NAT de la magnétite a permis d'éliminer une plus grande quantité de composés acides présents dans l'huile, ce qui se traduit par un NAT plus bas par rapport à l'illite.

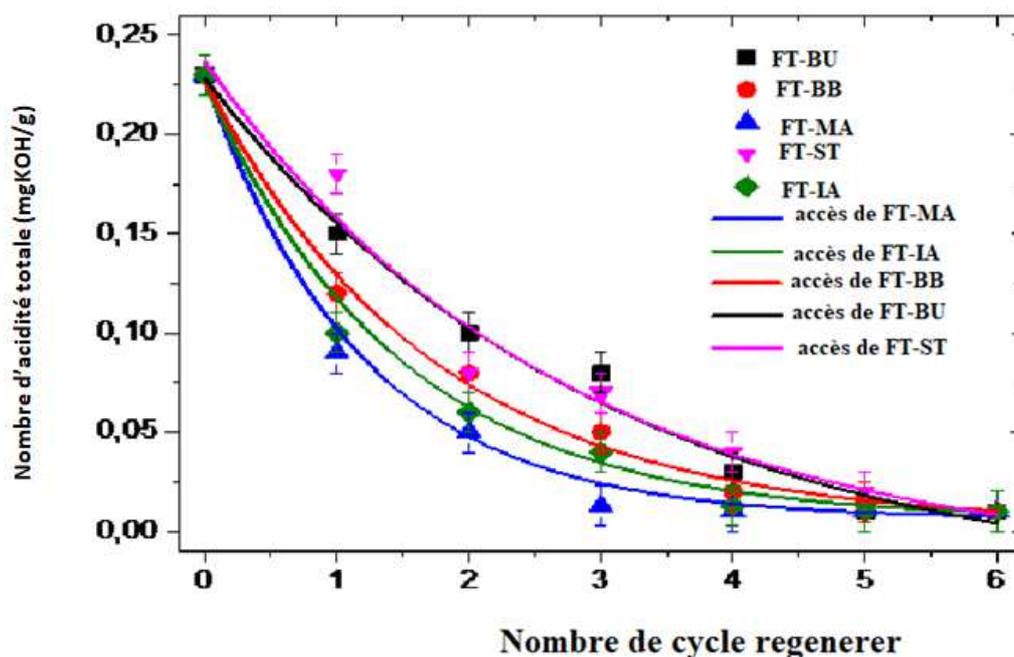


Figure.III. 37. Nombre total d'acides (NAT) de l'huile en fonction du nombre de passages à travers les différentes terres de remplissage testées, avec une concentration initiale de TAN de 0,23 et un rapport de traitement FT / HMU = 1/1

III.7. Coulomètre Karl Fischer :

De nombreuses substances, y compris les produits manufacturés, les solvants et les matières premières, nécessitent d'être testées pour leur teneur en eau. La méthode de Karl Fischer est particulièrement répandue, avec environ 500 000 titrages de ce type effectués chaque jour dans le monde. Cette méthode, considérée comme universelle, repose sur des réactions chimiques couplées à une détection électrochimique. Les instruments utilisés pour ces dosages sont des potentiographes, également appelés titrimétries, équipés de coulomètre dotés d'une cellule à diaphragme.

Le titrage Karl Fischer est un moyen de mesurer la teneur en eau des échantillons. Les instruments modernes, comme l'AKF5000, utilisent le principe coulométrique, où l'eau dans l'échantillon est titrée électro chimiquement jusqu'à un point final prédéfini avec un léger excès d'iode libre. Cette méthode repose sur le fait que 1 mole d'eau réagit avec 1 mole d'iode, ce qui signifie que 1 milligramme d'eau est équivalent à 10,71 coulombs d'électricité. En combinant la technique coulométrique avec le titrage Karl Fischer, les titreurs AKF5000 déterminent la teneur en eau de l'échantillon en mesurant la quantité de courant d'électrolyse

nécessaire pour produire l'iodure requis. Cette méthode est absolue et ne nécessite pas de calibrage des réactifs(83).

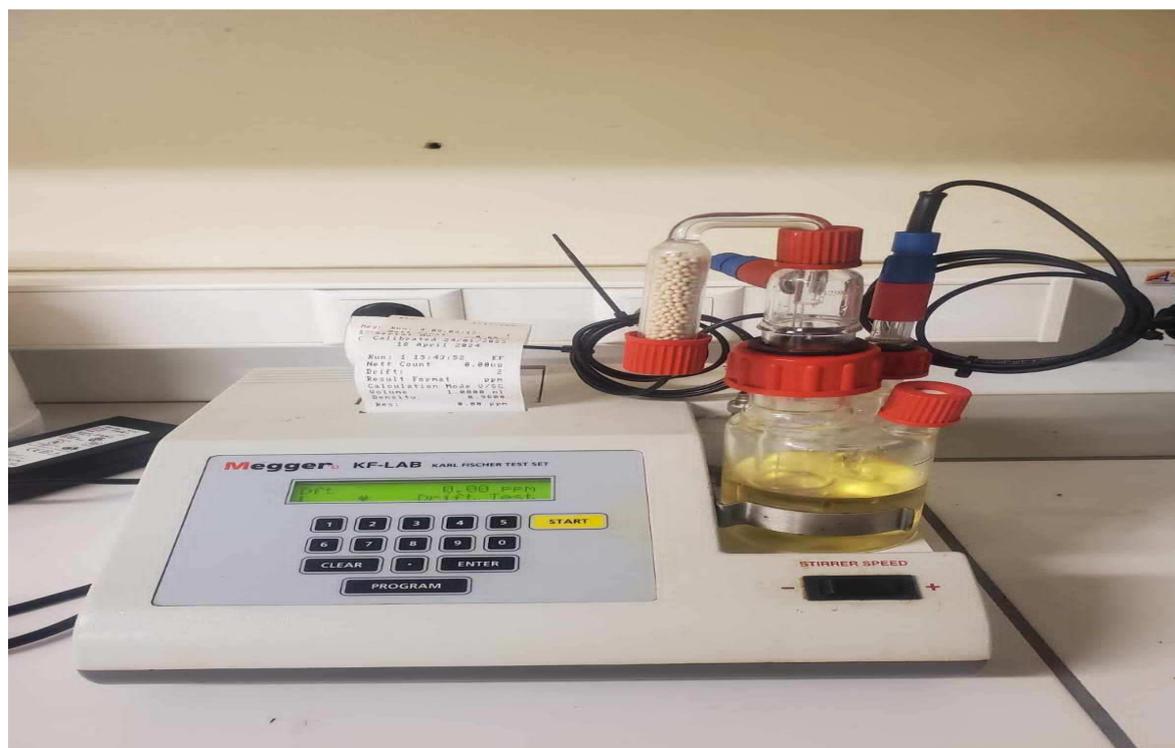


Figure.III. 38. Titreur Coulométrique Karl Fisher pour la mesure de la teneur en eau

III.8. La tension de claquage pour une huile :

La tension de claquage pour une huile, également connue sous le nom de tension de rupture diélectrique, est une mesure de la résistance d'une huile isolante à la formation d'un arc électrique à travers elle sous l'application d'une tension électrique.

En d'autres termes, la tension de claquage d'une huile est la tension maximale qu'elle peut supporter avant qu'un arc électrique ne se forme à travers elle, provoquant une rupture diélectrique et potentiellement des dommages à l'équipement électrique où elle est utilisée.

Cette mesure est importante dans les applications où l'huile est utilisée comme isolant électrique, comme dans les transformateurs électriques. Une tension de claquage élevée indique une meilleure qualité d'isolation de l'huile et donc une plus grande sécurité et fiabilité des équipements électriques.

La tension de claquage dépend de divers facteurs, notamment la composition chimique de l'huile, sa pureté, sa viscosité, sa température, sa pression et d'autres conditions environnementales. Elle est généralement exprimée en kilovolts (kV) ou en volts (V) par unité

d'épaisseur d'échantillon ou par unité de distance entre les électrodes dans le dispositif de test (83).



Figure.III.39. Appareil de mesure de la tension de claquage

III.9. Méthode de dosage du soufre :

III.9.1. Etude quantitative :

Le dosage du soufre est réalisé par ICP/OES après dilution des échantillons dans un solvant adapté (Premisolv).

Une gamme d'étalonnage en soufre est réalisée à partir de standards de soufre en matrice huile (Constant).

Toutes les préparations d'échantillons et de standard sont réalisées de manière à avoir une teneur constante en huile de 10% dans les préparations.

Un standard interne (Yttrium) est ajouté dans toutes les préparations pour palier à d'éventuelles différences de viscosité entre les échantillons et les standards.

Trois longueurs d'onde différentes sont utilisées pour doser le soufre et les analyses ont été réalisées en triplicat.

III.9.2. Méthode d'analyse : La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES) :

Cette méthode repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe.

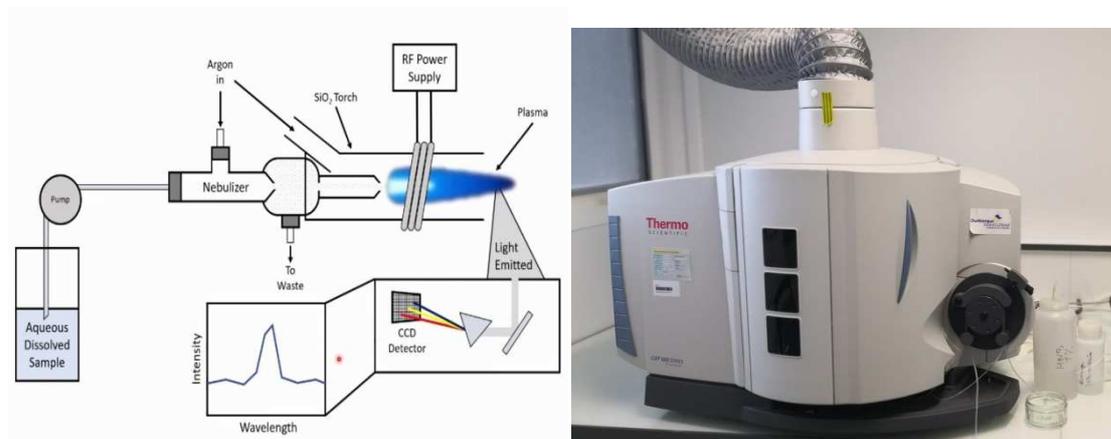


Figure. III. 40. Méthode d'analyse

III.10. Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants:

Caractéristiques de l'huile minérale non utilisée (MO), de l'huile minérale usée (UMO) et de l'huile régénérée en utilisant la terre de Fuller différente (FT), avec un rapport $FT/UMO = 1/1$:

(HMU-FT -BB) : Huile minérale utilisée régénérée avec de la terre de Bauxite brésilienne.

(HMU- FT -BU) : Huile minérale usagée régénérée avec de la terre de Bauxite des États-Unis.

(HMU- FT -ST) : Huile minérale utilisée régénérée avec de la terre de Sépiolite turque.

(HMU- FT -MA) : Huile minérale usagée régénérée avec de la terre Maghnite Algérienne.

(HMU- FT -IA) : Huile minérale usagée régénérée avec de la terre Algérienne Illite.

Tableau. III. 11. Caractéristiques de l’huile non usée, de l’huile usée et de celles après la régénération de l’huile usée avec différents adsorbants

Test	Unités	Method standard	HMN	HMU	HMU-FT-BB	HMU-FT-BU	HMU-FT-ST	HMU-FT-MA	HMU-FT-IA
Teneur en eau	PPM	IEC 60814	0	30	1	1	1	2	1
Tension interfacial (TI)	Dynes/cm	ASTM D971	40	< 12	35	35	35	39	35
Facteur dissipation diélectrique (FDD) à 90 °C	/	IEC 60247	0.002	0.01	0.006	0.005	0.006	0.007	0.005
tension de claquage	kV	IEC 60156	70-100	24	76	76	75	70	78
Compose sufré	PPM	IEC 62697-1	57	344	48	50	48	45	40

Ce tableau présente les résultats de différents tests effectués sur des échantillons d'huile de transformateur, avec différentes méthodes de traitement :

- Teneur en eau (PPM) : Mesure la quantité d'eau présente dans l'huile, exprimée en parties par million (PPM). La méthode standard IEC 60814 indique que pour une huile de transformateur non traitée (HM), la teneur en eau est de 0 PPM, alors que pour l’huile usée la teneur en eau est 30 PPM tandis que pour les différents matériaux de traitement (HMU, HMU-FT-BB, HMU-FT-BU, HMU-FT-ST, HMU-FT-MA, HMU-FT-IA), les valeurs enregistrées sont comprises entre 1 et 2 PPM.
- Tension interraciale (TI) (Dynes/cm) : Mesure la tension interraciale entre l'huile et l'eau, indiquant la capacité de l'huile à résister à l'humidité. Les résultats sont comparés à la norme ASTM D971, avec des valeurs idéales supérieures à 40 Dynes/cm. Les différentes méthodes de traitement présentent des résultats variant de 35 à 39 Dynes/cm.

- Facteur de dissipation diélectrique (FDD) à 90 °C : Mesure la capacité de l'huile à isoler électriquement, avec des valeurs idéales aussi proches que possible de zéro. Les normes IEC 60247 indiquent des valeurs spécifiques pour chaque méthode de traitement, allant de 0.005 à 0.007.
- Tension de claquage (kV) : Indique la tension maximale à laquelle l'huile peut résister avant de se dégrader électriquement. Les méthodes standard IEC 60156 indiquent une plage idéale de 70 à 100 kV. Les résultats des différentes méthodes de traitement varient de 24 à 78 kV.
- Composé sulfuré (PPM) : Mesure la concentration de composés soufrés dans l'huile. Les normes IEC 62697-1 indiquent des valeurs spécifiques pour chaque méthode de traitement, allant de 40 à 50 PPM.

En résumé, ce tableau permet de comparer les performances des différentes méthodes de traitement des huiles de transformateur en fonction de plusieurs paramètres ,tels que la teneur en eau, la tension interrassiale, le facteur de dissipation diélectrique, la tension de claquage et la concentration en composés soufrés. Les résultats montre qu'on a une élimination d'eau on observe une augmentation de la tension interrassiale(TI), que la tension de claquage augmente on observe que le composés soufrés diminuer est une relation de corrélation directe.

III.12. Conclusion :

En conclusion, la régénération des huiles de transformateurs représente une étape essentielle dans la préservation de la fiabilité et de la performance des équipements électriques. Ce processus qu'on nous avons employée a démontré de très bon résultats pour tout les argiles utilisées.

Les résultats obtenus, on montré que l'utilisation des argiles comme adsorbants dans la régénération des huiles a permet d'éliminer les produits d'oxydations responsables du vieillissement de l'huile. Plusieurs techniques on été employés pour calculer et comparer les caractéristiques de l'huiles tels que (teneur d'eau, Composé sulfuré, Tension de claquage...).

Ces résultats on montré que les argiles nettoyant bien l'huile en termes de restaurations de sa couleur et de ses performances.

Les argiles algériennes Maghnite et l'illite testé dans cette études on révélé êtres de bon concourants dans le traitement des huile contaminés.



Conclusion générale

Conclusion générale :

La plus part des transformateurs de puissances a travers le mondes ont remplis avec des liquides isolants, Ces liquides permet d'assurer aussi bien isolation électrique que le transfert de chaleur.

L'huile minérale constitue le liquide le plus communément employé dans les transformateurs de puissance, qui sont dégradant après un certain temps d'utilisation.

La dégradation des matériaux au cours de temps est connue sous le nom vieillissement. Cette dégradation est traduite par une chute des caractéristiques causé par la formation des polluants, tels que les acides, composés polaire et composés soufrés.

L'objectif de notre travail est la restauration des propriétés physico-chimique de ses huiles usées par des moyennes chimiques, par phénomène d'adsorption, notre traitement comprend l'utilisation des argiles comme adsorbants.

Les argiles que nous avons employées sont : la Bauxite activée (USA) (BAU), Bauxite activée Brésilienne (BAB), Sépiolite activée turque (SAT), Maghnite activée Algérienne (MAA) et l'illite activée Algérienne (IAA). La caractérisation et la composition chimique des adsorbants argileux employés a été effectué par les analyses spectroscopie IR et fluorescence des rayons X.

Les propriétés et caractéristiques physico-chimique des huiles minérales contaminer et régénérer a été calculer et comparer. Les résultats on montrer que les meilleures performances ont été obtenues par les argiles : Maghnite, Illite et Bauxite.

La régénération de l'huile contaminée avec nos adsorbants argileux a été prouvée par la restauration de leurs caractéristiques physico-chimiques reconnue selon les normes mondiales standards par le calcul des : teneur en eau, tension interfaciale (TI), Facteur dissipation diélectrique (FDD), tension de claquage, taux des composés soufrés.

La préférence d'adsorption des contaminants avec la Maghnite, l'illite et la Bauxite est favorisée par la présence des sites polaires actifs importants dans leurs compositions chimiques tels que l'alumine et la silice.

Conclusion Générale

Les résultats montrent que la Maghnite adsorbe plus vite que les autres argiles, sa matrice d'adsorption élevée causé par sa structure morphologique due a sa composition chimique et notamment a la présence de la silice en grand quantité.

Point de vue réalisabilité, l'illite et la Bauxite ont les meilleures performances par rapport a la Maghnite et Sépiolite, ces derniers qui possède un effet adsorbant important mais un nombre d'utilisation l'imité a cause de leur structure morphologique différente et a la destruction de leur structure après réactivation.

Notre travail a permet la valorisation des matériaux argileux algériennes (l'illite et la Maghnite) qui peuvent être employées de la même manière que les matériaux reconnues mondialement telles que la bauxite dans les procédés de la régénération des huiles de transformateurs usées.

D'après les résultats présentés dans ce travail, il est clair que la méthode de traitement utilisée permet d'enlever efficacement les contaminants de l'huile lubrifiante usagée, et d'obtenir une huile traitée avec des caractéristiques proches de celle d'une huile neuve.

Notre étude permet l'encourageant, la valorisation et l'exploitation de la richesse locale (l'argile) utilisée dans la liquidation ainsi qu'en préservant l'environnement de la pollution.

Ce travail qui a pour objectif la valorisation des huiles minérales dans l'industrie offre les avantages suivants ;

- Economie de matière (huile) grâce à la réutilisation des huiles usagées et donc réduction du volume de consommation d'huiles neuves.
- L'économiser de l'argent du fait que le cout de la régénération est inférieur au cout du huile neuf.
- Pas besoin de se débarrasser de l'huile usagée.
- Une régénération rapide prolonge la durée de vie de l'équipement rempli d'huile et augmente la fiabilité de son fonctionnement.
- Améliorer le respect de l'environnement en soutenant les principes du « zéro déchet » dans le cadre des déchets huileux.



References Bibliographiques

Bibliographies:

- [1]. **R. Polansky, P. Prosr, R. Vik, D. Moravcova, J. P ihera.** Comparison of the mineral oil lifetime estimates obtained by differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, and dielectric dissipation factor measurements, *Thermochim. [éd.] . Acta* 647 . (2017). p 86–93.
- [2]. **L. Safiddine, A. H. Z. Zafour, I. Fofana, A. Skender, F. Guerbas, A. Boucherit.** Transformer oil reclamation by combining several strategies enhanced by the use of four adsorbents, *IET Gener. s.l. : Transm. Distrib.* 11, 2017. p. 2912–2920.
- [3]. **T.T. Vu, T.V. La, V.T. Pham, M.K. Vu, D.C. Huynh, N.K. Tran,** Highly efficient adsorbent for the transformer oil purification by ZnO/Graphene composite, *Arabian J.* 2020. pp. 7798–7808. .
- [4]. **I. Standard.** Mineral insulating oils in electrical equipment–supervision and maintenance guidance. s.l. : I. Standard,, 2013. p. 60422.
- [5]. **S. Al-Zuhair, H. Noura, A. Fardoun.** Using activated carbon from waste date-pits as an adsorbent for transformer oil regeneration. s.l. : World Congress on Sustainable , 2011.p 69–72. Technologies (WCST), IEEE .
- [6]. **M. Momina. Shahadat, S. Isamil,** Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes. 8 (43) a review, *RSC Adv.* 2018. p 24571–24587.
- [7]. **S. Bailey.W.** Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clays and clay miner.* 1980. p. vol. 28.
- [8]. **L. Amirouche.** Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l’effet des irradiations micro-ondes. Tizi-Ouzou., Mémoire de Magister.
- [9]. **M. ghayaza.** Réactivité argiles-polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockages déchets. [Thèse de Doctorat]. (2012).
- [10]. **S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau.** « Minéralogie des argiles. 1ère édition, 1963.
- [11]. **R. Stevens.** Géologie-surv, 1945. Bull, 950, p. 101 figure.
- [12]. **F. Blandine.** Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nano composites plus respectueux de l’environnement. [thèse de doctorat]. 2011.
- [13]. **A. Talidi.** Etude de l’élimination du chrome et du Bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traité et non traité. [Thèse de Doctorat]. 2006.
- [14]. **F. Reichardi.** Ingestion spontanée d’argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale. [Thèse de Doctorat] (2008).

- [15]. **B. Rotenberg**. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. [Thèse de Doctorat.]. (2007).
- [16]. **N.S. Sorø**. Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, [Thèse de Doctorat]. 2003.
- [17]. **N. Bouzidi**. Influence des impuretés des Kaolin sur les propriétés des produits de cuisson. [Thèse de Doctorat] Bejaia , 2012.
- [18]. **A. Abdessemed**. Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux. [Mémoire Magister.]. Constantine.
- [19]. **F. Gridi Bonnadj**. [Thèse de doctorat]. 2007.
- [20]. **N. M. Trackov ,AK. Nauk**. 1, Ed, (1962). p 212.
- [21]. **Z. Belamri**.Elaboration et caractérisation des matériaux poly cristallins à base de kaolin DD et KT2. [Mentouri-Constantine]. Constantine.
- [22]. **S. ZEN**. Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie ; [THÈSE DE DOCTORAT] Guelma, unv 8Mai 1945,(2015) .
- [23]. **N. Ouis**. [Thèse de doctorat]. 2009.
- [24]. **H. Bourara, H. Zeghache**., Etude de l'adsorption des colorants anioniques de tannerie par des argiles de la région Est d'Algérie. [Mémoire master,]. Guelma.
- [25]. **E. Errais**. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption des colorants anioniques. [Thèse de doctorat,]. (2011).
- [26]. **R. Hallal**. Etude et caractérisation d'un réfractaire à base de KT (Kaolin de Tamazert). [Thèse de Doctorat,]. Constantine, université de Constantine (2006).
- [27]. **L. Bouna**. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organique des milieux aqueux. [Thèse de Doctorat.].
- [28]. **R.E. Grim et -Hill, Mc. Graw**. mineralogy. 1953. p. serie en geology.
- [29]. **HM. Chicouche**. [Memoire de magister]. -Msila, unv Mohamed Boudiaf-Msila.
- [30]. **N. ZERARI**. Synthèse bibliographique des métaux lourds et leur piégeage par adsorption sur des argiles ; [Mémoire de Master,]. -Biskra, Université Mohamed Khider.
- [31]. **J.Mering**. Smectites. Encyclopidy of soil science. (1975).
- [32]. **C.A. Jouenne**. Traité de céramique et matériaux minéraux. II. Edition [éd.] Tome Masson.

- [33]. **R.E.Grim**. Clay Mineralogy,. 2nd Edition. [éd.] McGraw-Hill. (1968).
- [34]. **A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak**. Adsorption thermodynamique of stearic acid onto bentonite. [éd.] J. Hazard. Mater. p 135, 226-231.
- [35]. **O. Bouras**. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation. [Thèse de Doctorat].
- [36]. **N. Bouziane**. Elimination du 2-mecaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. [Mémoire de Magister.]. Boumerdes.
- [37]. **S. Caillère et**. Minéralogie des argiles. 1ère édition, Masson, (1963), p. 217.
- [38]. **R. Andrianarisoa**. L'argile montmorillonitique d'ampasimpotsy. [Trad.] Mad. (1979). 1980 serv. Géol.
- [39]. **L. Scano**. Transformation photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. [Thèse de Doctorat.]. (chimie industrielle).
- [40]. **G.W. Bailey, Brindley, W.D.Johns, R.T. Martin and M. Ross**. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. (1971), Vol. 19. p 129-132.
- [41]. **R. Calvet**. le sol propriétés et fonction, tome 1 constitution et structure, phénomène.
- [42]. **S. Venkat Mohan, K. Mohan, S. Karthikeyan**. Adsorption mechanism of acidazo dye from aqueous solution onto coal/coal based sorbents and activated carbon. S. (ed.) Analytical techniques in Monitoring the Environment. Tirupathi,(2000). IndStudent Offset Printers...
- [43]. **R. Calvet**. Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs. (1), p. 77-133.
- [44]. **F. Reichardi**. Ingestion spontanée d'argiles chez le rat : rôle dans la physiologie intestinale. [Thèse de Doctorat.].
- [45]. **G.W, Brindley**. Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay Minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*,p. 14, 27-34.
- [46].**S.W.Bailey, G.W.Brindley, W.D.Johns, R.T. Martin and M. Ross**. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay and Clay Minerals*, (1971). p. 19, 129-132.
- [47]. **B. Benguella**. Valorisation des argiles Algériennes : Application à l'adsorption des colorants textiles en solution. [Thèse de Doctorat]. Tlemcen. 2009.
- [48]. **K.S. Sing and J.** Adsorption, surface area and porosity. AcademyPress, (1982).
- [49]. **L. BENAICHE**. Valorisation du Kaolin pour la synthèse des Géopolymères: [Etude bibliographique.].
- [50]. **T. Ainane**. [Thèse de doctorat]. 2011.

- [51]. **M. Benameur makhoukhi**. [Thèse de doctorat]. Tlemcen., univ Abou bekr belkaid, 2008.
- [52]. polycopie sur Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes. s.l. : Tatiana maison,.
- [53]. **C. CARDOT**. Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques. [éd.] Edition Ellipses. (*Cours et problèmes*). 1999.
- [54]. ENCARTA,. 2006.
- [55]. **J.P. BEAUDRY**. Traitement des eaux. [éd.] Edition Copyright. 1984.
- [56]. **E.IBAÑEZ**. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux doux et mous". [Thèse de Doctorat.]. Décembre, 2002.
- [57]. **C.E, CHITOUR**. physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide-solide ». [éd.] TOME 2 .O.P.C. ALGER , 2004.
- [58]. **J. Oudar**. «La chimie des surfaces. édition collection SUP presse (1973). p 37,38.
- [59]. **A. Hamouche**. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels;. [Thèse de Doctorat.]. Boumerdes.
- [60] **V. N. Kislenko**. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. Dekker,
- [61]. **.G. A.W. Adamson and A.P.** Physical chemistry of surfaces. Edition John Wiley
- [62]. **N. baraka, A. Nounah, A. Assabbane, Y. Ait Ichou**. Evaluation du pouvoir adsorbant du phosphate naturel dans le traitement des rejets textiles: Comparaison avec le charbon actif. II. *Covaphos*. p 1-4.
- [63]. **N.Barka**. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.
- [64]. **N.Naib**. Etude de la propriété d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. [Mémoire de Magister] Boumerdes.
- [65]. IEC 60076-7 First. edition 2005-1 2 Power transformers 2005. p. Part 7: Loading guide for oil immersed power transformers.
- [66]. **H.James**. Electric Power Transformer Engineering, Third Edition: [éd.] Taylor & Francis.
- [67]. **B. Yousef**. Application de méthodes intelligentes pour le diagnostic de l'huile de transformateur par analyse des gaz dissous ; [Thèse de Doctorat ;]. 2019.
- [68]. **R. Tom**. Mineral Insulating Oil in Transformers. IEEE Electrical Insulation magazine; 1998. Vol. 14, N°3, p 6-16.

- [69]. **S. Jean**. Aide au diagnostic de défauts des transformateurs de puissance. [Thèse de doctorat:] 2011.
- [70]. **G. Emanuel**. Natural and Synthetic Ester Liquids as alternative to mineral oil for power transformers. Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena CEIDP. Quebec, Canada, 2008.
- [71]. **D. Alan**. The use of natural ester fluids in transformer, Proceedings of MATPOST conference, November 15-16, 2007. Paper 0036.
- [72]. **Z. Laid BENGLIA et Mohamed Lamine**. Diagnostic de l’Huile de Transformateurs de Puissance par Analyse de Gaz Dissous Utilisant un Classificateur SVM Multicouche. s.l. : Cole Nationale Polytechnique., 2020.
- [73]. **N. Sylvestre**. DÉVELOPPEMENT DE NOUVELLES METHODES DE DIAGNOSTIC ET DE REGENERATION DES HUILESPOUR TRANSFORMATEURS DE PUISSANCE. 2009.
- [74]. Norme CEI 60156. Liquides isolants – Mesure de la tension de claquage à fréquence industrielle - Méthode d’essai. Août 1995.
- [75]. [http://refhub.elsevier.com/S1383-5866\(21\)01533-1/h0095](http://refhub.elsevier.com/S1383-5866(21)01533-1/h0095). [En ligne] [Citation : 02 05 2024.]
- [76]. [http://refhub.elsevier.com/S1383-5866\(21\)01533](http://refhub.elsevier.com/S1383-5866(21)01533). [En ligne] [Citation : 02 05 2024.]
- [77]. **G. Borscevskis, Gavrilovs and O** ; Insulation Oil Treatment and its’ Necessity in Power Transformers.
- [78]. **J. Reyes-Gavilan and P** ;A review of the mechanisms of action of antioxidants, metal deactivators, and corrosion inhibitors, ". [éd.] NLGI spokesman. 2001. Vol. 64, p 22-33.
- [79]. **R. P .Venkatasubramanian**. Experimental Assessment of Oil Regeneration Technique for Transformer Life Extension. 2015.
- [80]. **P. Hodges**. Hydraulic fluids: Butterworth-Heinemann. 1966.
- [81]. **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. 2018. vol. 34, p 7- 14.
- [82]. ASTM D1500. Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM color scale). Annual Book of Standards . (2012).
- [83]. **F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso, A. Martel**, “ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales”. 7e édition, 2009.

