

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

**MÉMOIRE
PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAITRISE EN RESSOURCES ET SYSTEMES**

**PAR
JACQUELINE FERLAND
B.Sc. Chimie**

**ÉTUDE DE LA VALEUR D'USAGE
DE BRAIS D'IMPRÉGNATION**

JANVIER 1989



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

*À ma mère
et
À la mémoire
de mon père*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier très sincèrement mon directeur de thèse M. André Charette, D. Sc., pour la proposition de ce projet ainsi que pour le support et les précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien cette recherche.

Un merci très spécial aussi à M. Pierre Couderc de la Compagnie française NORCOLOR (HGD) qui fut l'initiateur de ce travail et qui m'a permis, de par son soutien technique et financier par l'entremise de la Compagnie NORCOLOR, d'effectuer un stage en industrie sur l'apprentissage des brais. Je tiens, en même temps, à remercier M. Lauer (Laboratoire Marienau, France), M. Tahon (SERS, France), M. Jean-Louis St-Romain (NORCOLOR), ainsi que toutes les personnes qui m'ont apporté une aide technique et un support logistique tout au cours de mon stage en France.

Je remercie l'ensemble du Groupe de Recherches en Ingénierie des Procédés et des Systèmes (GRIPS) de l'Université du Québec à Chicoutimi, en particulier Mme Duygu Kocaeli qui agissait comme assistante du projet lors de l'expérimentation ainsi que de l'analyse de certains résultats. Merci également aux techniciens Régis Boucher pour le montage de l'appareillage, André Barette et Alain Marcoux pour l'aide technique, ainsi qu'au professeur M. Michel J. Gagnon pour le prêt de ses appareils et ses judicieux conseils.

Ces recherches ont été rendues possibles financièrement grâce à une Bourse d'étude de deuxième cycle du C.R.N.S.G. Canada, au soutien du GRIPS, ainsi qu'à une subvention de la Compagnie française NORCOLOR.

RÉSUMÉ

Le brai, produit de distillation du goudron, est une substance utilisée pour différentes applications selon ses caractéristiques. Pour un brai donné, ayant un point de ramollissement déterminé ($K_S \approx 70^\circ\text{C}$), on peut, grâce à des traitements thermiques, modifier modérément certaines de ses caractéristiques, i.e., augmenter sa teneur en carbone fixe, sans pour autant altérer de manière notable ses propriétés imprégnantes. Le présent travail vise à étudier le comportement de différents brails ayant subi, ou non, des modifications, et à déterminer la loi de chauffe la mieux adaptée à la pyrolyse de ces échantillons. L'appareillage est constitué d'un système thermogravimétrique à grande échelle de façon à simuler le plus possible l'environnement industriel. Les pertes de poids et les concentrations des matières volatiles dégagées sont enregistrées tout au long de la montée en température.

Les graphiques de comparaison de pertes de poids à différents taux de chauffe, les résultats cinétiques et les résultats des analyses qualitatives et quantitatives des substances condensables et non condensables sont rapportés pour chacun des brails. Ce travail a permis, en particulier, d'étudier le ressuage du brai par la technique dite "à deux creusets", cette technique étant une innovation dans ce domaine. Aussi, on a pu observer l'évolution des substances condensables dans le temps en fonction de la température. Quant aux substances non condensables, on a pu observer une bonne reproductibilité des quantités d'hydrogène d'un échantillon à un autre pour un même brai. Il est possible d'affirmer que le taux de chauffe le mieux adapté à ces analyses est de $3^\circ\text{C}/\text{h}$, ce taux étant du même ordre que celui utilisé en industrie. Pour ce qui est de l'influence de la nature du brai, les résultats obtenus tendent à démontrer que le 553/86 affiche une qualité supérieure par rapport aux autres en terme de quantité de carbone résiduelle dans les électrodes à la fin de la pyrolyse.

TABLE DES MATIERES

DÉDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
RÉSUMÉ.....	iv
TABLE DES MATIERES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES FIGURES.....	x
LISTE DES ANNEXES.....	xvi
NOMENCLATURE.....	xvii
INDICES.....	xviii
CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	1
1.1 Généralités.....	2
1.2 Etude bibliographique.....	6
1.3 Objectifs de l'étude.....	10
CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET MÉTHODES UTILISÉES.....	12
2.1 Description générale du montage expérimental.....	13
2.1.1 Pyrolyse du brai.....	13
2.1.2 Analyse thermogravimétrique.....	17
2.1.3 Caractéristiques des échantillons.....	18
2.1.4 Echantillonnage des matières volatiles.....	20
2.2 Appareils et techniques d'analyse.....	24
2.2.1 Analyse des non condensables (Hydrogène et Méthane).....	24
2.2.2 Analyse des gaz condensables	27
2.3 Méthode expérimentale.....	36

2.3.1 Pyrolyse.....	36
2.3.2 Analyse thermogravimétrique.....	38
2.3.3 Analyse des gaz.....	40
2.3.4 Méthode particulière nécessitée par le ressuage.....	41
2.4 Conditions expérimentales.....	44
CHAPITRE III: QUELQUES ÉLÉMENTS DE CINÉTIQUE.....	48
CHAPITRE IV: PRÉSENTATION ET ANALYSE DES RÉSULTATS.....	52
4.1 Résultats bruts de l'analyse thermogravimétrique.....	53
4.2 Résultats calculés de l'analyse thermogravimétrique....	57
4.3 Modélisation de la cinétique de pyrolyse.....	60
4.3.1 Substances condensables.....	61
4.3.2 Substances non condensables.....	63
4.3.3 Résultats.....	63
4.4 Analyse quantitative des hydrocarbures condensables.....	73
4.4.1 Rappel des calculs et remarques préliminaires....	73
4.4.2 Résultats.....	77
4.4.3 Remarque.....	80
4.5 Analyse quantitative des hydrocarbures non condensables.....	81
4.6 Confirmation par spectrométrie de masse.....	83
CHAPITRE V : DISCUSSION ET CONCLUSION.....	86
5.1 Influence du taux de chauffe.....	87
5.2 Influence de la nature du bri.....	89
5.3 Modélisation cinétique.....	93

5.4 Substances condensables (HPA) et substances non condensables (Hydrogène et Méthane).....	94
5.4.1 Substances condensables.....	94
5.4.2 Substances non condensables.....	94
5.5 Conclusion.....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	97
ANNEXE A.....	100
ANNEXE B.....	115
ANNEXE C.....	122
ANNEXE D.....	148
ANNEXE E.....	175

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Caractéristiques des brais.....	21
Tableau 2.2	Conditions d'analyse en chromatographie gazeuse.....	25
Tableau 2.3	Conditions d'analyse en chromatographie gazeuse colonne capillaire (CGCC).....	30
Tableau 2.4	Hydrocarbures polycycliques aromatiques.....	31
Tableau 2.5	Facteurs de réponse des HPA analysés.....	33
Tableau 2.6	Caractéristiques des mini-électrodes.....	46
Tableau 2.7	Répartition des essais réalisés.....	47
Tableau 4.1	Paramètres cinétiques, pyrolyse globale, substances condensables, sections non isothermes.....	65
Tableau 4.2	Paramètres cinétiques, pyrolyse globale, substances non condensables, sections non isothermes.....	66
Tableau 4.3	Paramètres cinétiques, pyrolyse globale, sections isothermes.....	67
Tableau 4.4	Paramètres cinétiques, chrysène, sections non isothermes....	69
Tableau 4.5	Paramètres cinétiques, chrysène, sections isothermes.....	70
Tableau 4.6	Paramètres cinétiques, composés condensables, brai 553/86, taux de chauffe 3°C/h, sections non isothermes.....	71
Tableau 4.7	Paramètres cinétiques, composés condensables, brai 553/86, taux de chauffe 3°C/h, sections isothermes.....	72
Tableau 4.8	Résultats de la séparation par famille pour les essais complets.....	75
Tableau 4.9	Résultats de la séparation par famille pour les essais spécifiques.....	76

Tableau 4.10	Résultats de l'analyse par spectrométrie de masse.....	85
Tableau 5.1	Comparaison des caractéristiques des brais 553/86, 524/86, 527/86, 610/86 et 528/86.....	90
Tableau 5.2	Valeurs obtenues pour les brais 553/86, 524/86, 527/86, 610/86 et 528/86 sur certaines figures.....	91

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Vue d'ensemble du dispositif expérimental.....	14
Figure 2.2 Détail des circuits de gaz.....	15
Figure 2.3 Chambre de pyrolyse.....	16
Figure 2.4 Schéma du mode opératoire pour la séparation en familles.....	35
Figure 2.5 Schéma du panneau principal de contrôle.....	37
Figure 2.6 Séquences de montée en température.....	39
Figure 2.7 Arrangements creuset/échantillon utilisés et évolutions qualitatives des pertes de masse.....	42
Figure 4.1 Chromatogrammes de l'analyse par spectrométrie de masse (CGMS).....	84
Figure A.1.1 Mesures TG du brai 553/86 à (a)60°C/h (b)12°C/h (c)3°C/h.....	102
Figure A.1.2 Mesures TG du brai 524/86 à 12°C/h.....	103
Figure A.1.3 Mesures TG du brai 524/86 à 3°C/h.....	103
Figure A.1.4 Mesures TG du brai 528/86 à 12°C/h.....	104
Figure A.1.5 Mesures TG du brai 527/86 à 12°C/h.....	104
Figure A.1.6 Mesures TG du brai 610/86 à 12°C/h.....	104
Figure A.2.1 Comparaison des mesures TG du brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.....	106
Figure A.2.2 Comparaison des mesures TG du brai 524/86 à 3 et 12°C/h.....	106
Figure A.2.3 Comparaison des mesures TG des brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.....	107
Figure A.2.4 Comparaison des mesures TG des brais 553/86 et 524/86 à 12°C/h.....	107

Figure A.2.5 Comparaison des mesures TG des cinq brais à 12°C/h.....	108
Figure A.2.6 Comparaison des mesures TG des cinq brais à 12°C/h.....	108
Figure A.3.1 Comparaison des mesures TG (sans creuset) du brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.....	110
Figure A.3.2 Comparaison des mesures TG (sans creuset) du brai 524/86 à 3 et 12°C/h.....	110
Figure A.3.3 Comparaison des mesures TG (sans creuset) des brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.....	111
Figure A.3.4 Comparaison des mesures TG (sans creuset) des cinq brais à 12°C/h.....	111
Figure A.4.1 Comparaison des mesures TG (avec creuset) du brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.....	113
Figure A.4.2 Comparaison des mesures TG (avec creuset) du brai 524/86 à 3 et 12°C/h.....	113
Figure A.4.3 Comparaison des mesures TG (avec creuset) des brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.....	114
Figure A.4.4 Comparaison des mesures TG (avec creuset) des cinq brais à 12°C/h.....	114
Figure B.1.1 Comparaisons des quantités résiduelles de brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.....	117
Figure B.1.2 Comparaisons des quantités résiduelles de brai 524/86 à 3 et 12°C/h.....	117
Figure B.1.3 Comparaisons des quantités résiduelles des brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.....	118
Figure B.1.4 Comparaisons des quantités résiduelles des cinq brais à 12°C/h	118
Figure B.2.1 Influence du taux de chauffe sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, brai 553/86.....	120
Figure B.2.2 Influence du taux de chauffe sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, brai 524/86.....	120

Figure B.2.3 Influence de la nature du brai sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, taux 3°C/h.....	121
Figure B.2.4 Influence de la nature du brai sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, taux 12°C/h.....	121
Figure C.1.1 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 553/86 à 60°C/h.....	125
Figure C.1.2 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 553/86 à 12°C/h.....	126
Figure C.1.3 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 553/86 à 3°C/h.....	127
Figure C.1.4 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 524/86 à 12°C/h.....	128
Figure C.1.5 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 524/86 à 3°C/h.....	129
Figure C.1.6 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 528/86 à 12°C/h.....	130
Figure C.1.7 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 527/86 à 12°C/h.....	131
Figure C.1.8 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 610/86 à 12°C/h.....	132
Figure C.2.1 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 60°C/h.....	134
Figure C.2.2 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 12°C/h.....	135
Figure C.2.3 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 3°C/h.....	136
Figure C.2.4 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 524/86 à 12°C/h.....	137
Figure C.2.5 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 524/86 à 3°C/h.....	138

Figure C.2.6 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 528/86 à 12°C/h.....	139
Figure C.2.7 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 527/86 à 12°C/h.....	140
Figure C.2.8 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 610/86 à 12°C/h.....	141
Figure C.3.1 Résultats de l'analyse cinétique du phénanthrène pour le brai 553/86 à 3°C/h.....	143
Figure C.3.2 Résultats de l'analyse cinétique du fluoranthène pour le brai 553/86 à 3°C/h.....	144
Figure C.3.3 Résultats de l'analyse cinétique du pyrène pour le brai 553/86 à 3°C/h.....	145
Figure C.3.4 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 3°C/h.....	146
Figure C.3.5 Résultats de l'analyse cinétique du perylène pour le brai 553/86 à 3°C/h.....	147
Figure D.1.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 60°C/h (mini-électrode #62).....	151
Figure D.1.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 60°C/h (mini-électrode #54).....	152
Figure D.1.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 60°C/h (brai seul).....	153
Figure D.2.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 12°C/h (mini-électrode #67).....	154
Figure D.2.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 12°C/h (mini-électrode #63).....	155
Figure D.2.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 12°C/h (brai seul).....	156
Figure D.3.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 3°C/h (mini-électrode #102).....	157

Figure D.3.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 3°C/h (mini-électrode #52).....	158
Figure D.3.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 3°C/h (brai seul).....	159
Figure D.4.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 12°C/h (mini-électrode #82).....	160
Figure D.4.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 12°C/h (mini-électrode #88).....	161
Figure D.4.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 12°C/h (brai seul).....	162
Figure D.5.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 3°C/h (mini-électrode #95).....	163
Figure D.5.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 3°C/h (mini-électrode #94).....	164
Figure D.5.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 3°C/h (brai seul).....	165
Figure D.6.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 528/86 à 12°C/h (mini-électrode #34).....	166
Figure D.6.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 528/86 à 12°C/h (mini-électrode #32).....	167
Figure D.6.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 528/86 à 12°C/h (brai seul).....	168
Figure D.7.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 527/86 à 12°C/h (mini-électrode #21).....	169
Figure D.7.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 527/86 à 12°C/h (mini-électrode #22).....	170
Figure D.7.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 527/86 à 12°C/h (brai seul).....	171
Figure D.8.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 610/86 à 12°C/h (mini-électrode #105).....	172

Figure D.8.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 610/86 à 12°C/h (mini-électrode #106).....	173
Figure D.8.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 610/86 à 12°C/h (brai seul).....	174
Figure E.1 Concentration H₂ pour le brai 524/86 à 3°C/h (a) mini-électrodes 95 et 94, (b) brai seul.....	177
Figure E.2 Concentration CH₄ pour le brai 524/86 à 3°C/h (a) mini-électrodes 95 et 94, (b) brai seul.....	178
Figure E.3 Concentration H₂ pour le brai 528/86 à 12°C/h (a) mini-électrodes 32 et 34, (b) brai seul.....	179
Figure E.4 Concentration CH₄ pour le brai 528/86 à 12°C/h (a) mini-électrodes 32 et 34, (b) brai seul.....	180

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A RÉSULTATS BRUTS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE.....	100
A.1 Mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini électrodes avec et sans creuset.....	101
A.2 Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les brais utilisés pour l'imprégnation.....	105
A.3 Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini électrodes sans creuset.....	109
A.4 Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini électrodes avec creuset.....	112
ANNEXE B RÉSULTATS CALCULÉS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE.....	115
B.1 Quantité résiduelle de bâti d'imprégnation présente dans les mini électrodes en cours de pyrolyse.....	116
B.2 Pertes de poids des mini électrodes dues au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul (selon la méthode exposée à la section 2.3.4. D).....	119
ANNEXE C RÉSULTATS DE LA CINÉTIQUE DE PYROLYSE.....	122
C.1 Cinétique globale de pyrolyse (dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul).....	123
C.2 Cinétique de pyrolyse du chrysène pour les cinq brais et les trois taux de chauffe.....	133
C.3 Cinétique de pyrolyse de cinq produits condensables (HPA) pour le bâti 553/86 à 3°C/h.....	142
ANNEXE D RÉSULTATS DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES HYDROCARBURES CONDENSABLES.....	148
ANNEXE E RÉSULTATS DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES HYDROCARBURES NON CONDENSABLES (H₂ et CH₄)	175

NOMENCLATURE

a	Vitesse de chauffe ou masse des matières volatiles s'échappant de l'aggloméré seul	(°C/s) ou (g)
A	Aire sous le pic d'un chromatogramme	--
b	Masse du bâti de ressuage non dégazéifiée	(g)
b'	Masse des matières volatiles s'échappant du bâti de ressuage (éq. 2.11)	(g)
c	Masse des matières volatiles s'échappant du bâti seul (partie Y, page 42)	(g)
C	Concentration d'un composé	(ppm)
d	Masse du bâti dégazéifié recueilli dans le creuset	(g)
D	Masse d'un composé rapportée à la masse totale des composés d'un échantillon	--
E	Énergie d'activation	(J/mol)
FR	Facteur de réponse	--
k	Constante de vitesse de réaction	(s ⁻¹)
k ₀	Facteur pré-exponentiel	(s ⁻¹)
R	Constante universelle des gaz	(J/mol-K)
S	Masse totale des composés d'un échantillon rapportée à la masse totale de l'échantillon sec	--
t	Temps	(s)
T	Température absolue	(K)
W	Masse d'un composé	(µg)
x	Fraction massique d'un constituant	--
X	Masse de matières volatiles dégagées rapportée à la masse totale dégagée	--
Y	Fraction massique du constituant "i"	--

INDICES

- | | | |
|----|---|---|
| ac | Composé volatil provenant de l'essai avec creuset | — |
| b | Composé volatil provenant du bain de ressusage | — |
| i | Constituant des matières volatiles | — |
| is | Standard interne | — |

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 GÉNÉRALITÉS

Le présent travail fait suite à une étude thermogravimétrique que Tremblay et Charette (1988) ont réalisée sur des échantillons d'anodes utilisées dans des cellules électrolytiques pour la fabrication de l'aluminium. Les auteurs avaient alors soumis les échantillons (masse maximale de 220g) à une thermogravimétrie dynamique jusqu'à 1000°C en ne dosant toutefois que les gaz dits non condensables, soit l'hydrogène et le méthane, les hydrocarbures lourds n'étant mesurés que globalement par différence. Une équation cinétique de libération des matières volatiles a été proposée pour chacune des trois substances.

Dans cette étude, un cheminement semblable est suivi mais le travail est entrepris de façon plus ambitieuse puisqu'il s'agit de doser dans le temps autant les matières volatiles libérées par distillation aux basses températures (condensables), que celles qui sont produites par les réactions de polymérisation et/ou de craquage à plus fortes températures (non condensables). Des échantillons de brais d'imprégnation expérimentaux et industriels, sous forme de mini-électrodes (masse d'environ 600g), sont soumis à une analyse thermogravimétrique jusqu'à une température de 600°C, en utilisant trois lois de chauffe (3,12 et 60°C/h). Des données cinétiques sont obtenues pour chacun des brais analysés et aussi pour les produits recueillis comme hydrocarbures lourds condensables.

Le brai est un sous-produit de la distillation destructive du charbon, sous des conditions pyrolytiques, lors du procédé de carbonisation pour l'obtention du coke métallurgique. Ce sous-produit est utilisé principalement pour la

pour la manufacture d'électrodes pour l'industrie de l'aluminium (brai liant) et d'électrodes de graphite pour l'industrie sidérurgique (brai liant et brai d'imprégnation).

Le brai d'imprégnation est utilisé pour augmenter la force mécanique et la résistivité à l'oxydation. De plus, il diminue la perméabilité de la masse poreuse. Les brais utilisés à cette fin ont des caractéristiques spécifiques, soit une valeur basse en insolubles quinoléine (QI) d'environ 2 à 6 % et un point de ramollissement (KS) légèrement inférieur à celui d'un brai liant, d'environ 70 à 80°C (Kremer, 1982).

Les électrodes fabriquées avec du brai d'imprégnation possèdent quelques caractéristiques particulières qui sont décrites comme suit:

- une meilleure densité d'anode
- une perméabilité à l'air inférieure
- une résistivité électrique basse
- un bon coefficient d'expansion thermique
- une grande force de tension et de déformation.

La thermogravimétrie, constitue une technique par laquelle le changement de poids d'un produit, dans un environnement chauffé à un taux contrôlé, est enregistré en fonction du temps ou de la température. Dans le cas présent, la pyrolyse étant effectuée sous atmosphère neutre d'azote, la variation de poids peut être attribuée soit à une distillation de produits condensables (hydrocarbures lourds), soit à une transformation des molécules chauffées donnant lieu à des réactions de polymérisation et/ou de craquage (Johnson, 1979; Ohrbach et al, 1985).

Les composantes essentielles pour une analyse thermogravimétrique sont: la balance, le four, la chambre de réaction et l'enregistreur. Les détails concernant cet appareillage sont donnés au chapitre II. La thermogravimétrie est souvent associée à d'autres techniques pour l'obtention de résultats plus variés. Ici, le système thermogravimétrique est directement relié à un système d'acquisition de données permettant une interprétation des résultats plus accessible, et à un chromatographe à phase gazeuse qui permet une analyse immédiate des gaz non condensables. Le système possède aussi un appareil programmé pour le piégeage des hydrocarbures lourds, ce qui le relie indirectement à un chromatographe gazeux colonne capillaire (CGCC) et à un chromatographe gazeux couplé à un spectromètre de masse (CGMS), lesquels permettent une analyse qualitative et quantitative des produits captés.

Les résultats de la thermogravimétrie enregistrés par le système d'acquisition de données sont ensuite représentés sous forme graphique, appelé thermogramme. Ce dernier peut être présenté de deux façons: un graphique de la perte de poids en fonction de la température ou du temps (TG), ou un graphique du taux de perte de poids en fonction de la température ou du temps donnant une courbe thermogravimétrique dérivée (DTG). Plusieurs facteurs affectent la forme des thermogrammes, et un de ces facteurs, soit la vitesse de chauffe, est utilisé dans cette étude pour déterminer la loi de chauffe la mieux adaptée pour les échantillons analysés.

Plusieurs chercheurs ont été amenés à utiliser la thermogravimétrie comme moyen d'obtention des paramètres cinétiques (Doyle, 1961; Ekstrom and Callaghan, 1987). On détermine, pour cette étude, l'énergie d'activation (E), la constante de vitesse (k) et le facteur pré-exponentiel (k_0) au moyen du second type de thermogramme, soit la courbe dérivée DTG .

1.2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

On retrouve dans la littérature plusieurs références traitant du brai (ou du charbon) et les principaux sujets traités sont la pyrolyse, la décomposition thermique, et la thermogravimétrie du charbon ou ses dérivés, et aussi, l'étude cinétique et la modélisation mathématique des résultats.

Plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'étude de la pyrolyse du charbon et de ses dérivés par thermogravimétrie, seule ou associée à d'autres techniques, constitue le test empirique le plus simple pour indiquer les variations dans la qualité des produits pyrolysés (Elder and Harris, 1984; Blazso et al, 1985; Vanderborgh and Williams, 1985). Ces recherches sont aussi importantes pour la compréhension et l'amélioration des techniques de dégagement des matières volatiles du charbon et ses dérivés (Davies et al, 1986). La détermination des matières volatiles permet ainsi la classification des produits analysés dans des buts scientifiques et industriels (Attwood et al, 1983). D'autre part, le traitement des résultats obtenus par thermogravimétrie en vue de déterminer les paramètres cinétiques a aussi fait l'objet de nombreuses recherches (Wallouch et al, 1972; Merrick, 1983; Tremblay et Charette, 1988).

Des résultats préliminaires (Davies et al, 1986) d'une recherche sur le comportement thermique de sept charbons, ayant subi des vieillissements différents sous des conditions pyrolytiques, démontrent que la température correspondant au taux maximum de perte de poids décroît en fonction de la diminution du temps de vieillissement. Ce phénomène est relié au fait que quand un brai mature, i.e. vieillit, les substances instables de la matrice sont chassées par l'action de la chaleur et de la pression, ce qui entraîne une

structure thermiquement plus stable avec un contenu en matières volatiles plus bas. De ce fait, étant donné que chaque échantillon présente un patron distinct de courbe DTG, les résultats obtenus offrent la possibilité d'utiliser ces courbes pour la prédiction de la qualité de l'échantillon.

L'étude de Blazso et al (1985) avait pour but de réunir des informations sur les différences dans la composition chimique de la matière organique de charbons; ces différences étant reliées à leur histoire géologique. Les résultats montrent que la quantité relative de certains produits pyrolytiques, considérés comme d'une importance clef, permet de caractériser les échantillons, spécialement en rapport avec le vieillissement du charbon.

La décomposition du brai chauffé sous atmosphère inerte peut être présentée en trois étapes physiques distinctes (Buttler, 1974):

- a) perte des composés les plus volatils, le brai étant à l'état liquide,
- b) perte des matières volatiles d'un système dans lequel le brai encore à l'état liquide, contient quelques particules solides,
- c) perte de matières volatiles du système solide.

La quantité de composés volatils qui se dégagent du brai est légèrement plus grande aux taux de chauffe plus lents. Avec une vitesse de chauffe lente une plus grande proportion de matières volatiles s'échappent sans subir de dégradation thermique, tandis qu'à un taux de chauffe plus rapide, on observe la formation de matériel solide plus tôt à travers lequel les composés volatils doivent diffuser.

Politis and Chang (1985) utilisent un appareillage semblable à celui de cette étude qui permet de séparer les gaz condensables et non condensables. Ils déterminent ainsi que l'évolution des gaz est associée à des mécanismes de réactions différents en fonction de la température:

- < 450°C
 - condensables : - réaction de distillation
 - non condensables : - réaction de polymérisation.
- > 500°C
 - non condensables : - diminution du taux causé par
 - la solidification,
 - réactions de polymérisation et de craquage.

Born (1974) caractérise la décomposition du brai liant, pendant le procédé de pyrolyse, en plusieurs étapes:

< 400°C	- ordre de réaction < à 0.5, - distillation des composés volatils,
350-500°C	- ordre de réaction = 1, - procédé de polymérisation et de polycondensation
> 600°C	- ordre de réaction = 0, - réactions de déhydrogénéation et de déméthylation.

Le développement de modèles mathématiques pour faciliter les études du procédé de cokéfaction fait aussi partie des recherches sur la pyrolyse du charbon et de ses dérivés. Les prédictions du modèle de Merrick (1983) reproduisent, pour un taux de chauffe et un type de charbon spécifiques, la tendance principale de l'évolution de la matière volatile.

Les travaux de Wallouch et al (1972) portent sur l'adaptation des techniques thermogravimétriques à l'étude de la décomposition thermique de différents brais. A partir d'équations cinétiques, d'ordre égal à l'unité, Wallouch (1972) détermine que les paramètres E et k_0 (respectivement l'énergie d'activation et le facteur de fréquence) sont une mesure de la stabilité thermique des brais et qu'ils sont reliés au point de ramollissement. En fait, les brais peuvent être considérés comme une combinaison de fractions individuelles et c'est cette combinaison qui permet de déterminer la nature et les propriétés de chaque brai.

Parmi plusieurs techniques vérifiées par Shih et Sohn (1980), le traitement de Friedman (1965) est le plus adéquat pour la détermination des paramètres cinétiques. En effet, il permet de trouver l'ordre de réaction, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Ces auteurs ont utilisé un ordre de réaction unitaire pour les calculs du taux de dégagement.

1.3 OBJECTIFS DE L'ÉTUDE.

Le but principal du projet consiste à déterminer le comportement de divers brais d'imprégnation expérimentaux à:

- l'imprégnation d'électrodes cuites carbonées et
- la pyrolyse durant la cuisson des électrodes imprégnées

et en déduire leur valeur d'usage par rapport à des brais témoins de qualité traditionnelle obtenus en usine ou en laboratoire.

Selon l'entente, la répartition des tâches pour les trois parties impliquées dans le projet est fixée comme suit:

- Laboratoire de recherches HGD: sélection des brais témoins industriels et fabrication des brais expérimentaux. Pour la sélection usine, le laboratoire aura prélevé deux échantillons de point de ramollissement KS 70°C. Pour les brais expérimentaux, l'objectif est d'augmenter la teneur en carbone fixe (pour un goudron donné) à l'aide de traitements thermiques modérés de façon à ne pas modifier de manière notable les propriétés imprégnantes du brai. Dans cette optique, deux échantillons sont fabriqués à partir de deux goudrons différents. Un dernier échantillon expérimental est obtenu par micro-filtration après maturation. En résumé, l'étude porte sur cinq échantillons dont deux échantillons industriels et trois échantillons expérimentaux. Les caractéristiques physiques et chimiques de ces brais sont fournies par le laboratoire HGD.

- Laboratoire de recherches SERS: en charge de l'imprégnation des mini électrodes carbonées obtenues par carottage dans une électrode cuite industrielle. Le laboratoire fournit aussi une étude sur le comportement de chaque brai à l'imprégnation et détermine en particulier la quantité de brai absorbé (taux d'imprégnation).

- Laboratoire de recherches UQAC: analyses thermogravimétriques sur les électrodes imprégnées et mesures des concentrations des matières volatiles libérées, autant les gaz non condensables que les hydrocarbures lourds condensables. Différentes vitesses de chauffe (trois) sont utilisées dans la gamme allant de la température ambiante jusqu'à 600°C. Les buts de ces analyses sont de relier la perte de poids enregistrée à la nature et à la quantité des gaz distillés, d'établir la cinétique de distillation de chacun des produits recueillis, de classer les brais selon les résultats obtenus sachant qu'en première approximation les meilleurs sont ceux qui aboutissent, après carbonisation, à des électrodes denses et peu poreuses, et de déterminer pour chaque lot de brais la loi de chauffe la mieux adaptée à l'objectif précédemment défini.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

ET MÉTHODES UTILISÉES

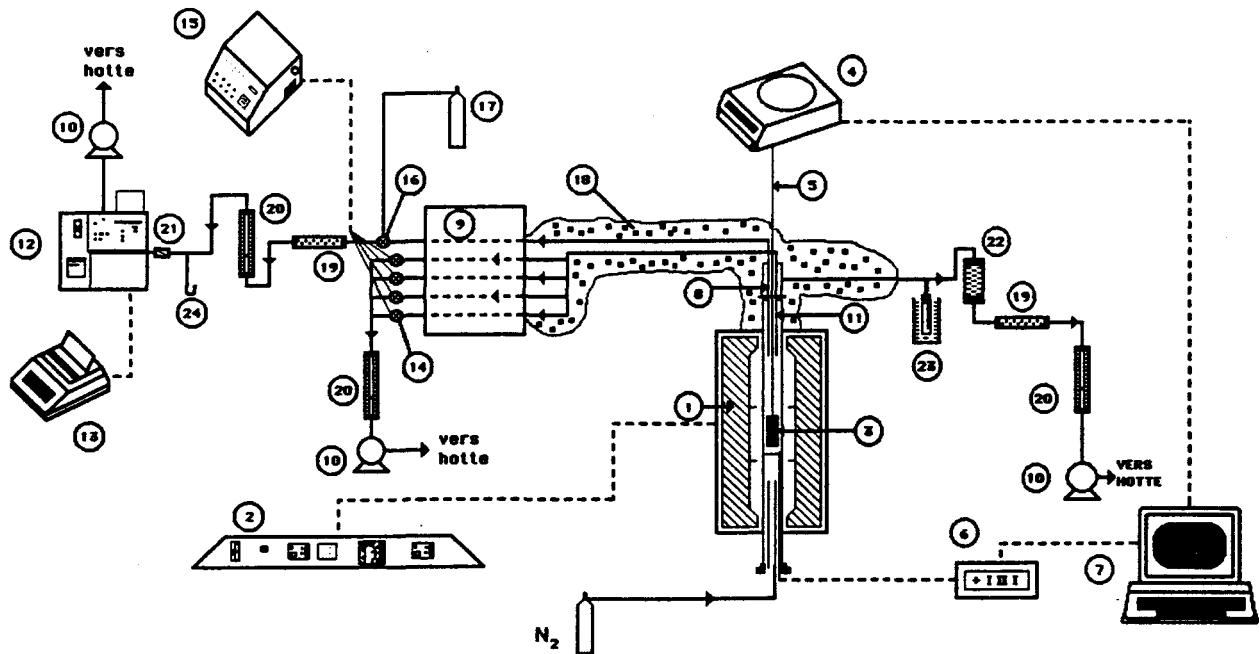
2.1 DESCRIPTION GÉNÉRALE DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL.

Le montage expérimental comporte quatre sections: la pyrolyse du brai, l'analyse thermogravimétrique, l'échantillonnage des matières volatiles et les analyses chromatographiques (cette dernière section sera décrite à la partie 2.2). Le montage est majoritairement automatisé ce qui lui confère une plus grande flexibilité au niveau de la durée des essais et réduit les sources d'erreurs dues aux manipulations. Les figures 2.1 et 2.2 donnent un aperçu général de l'installation et, une description détaillée de la chambre de pyrolyse apparaît à la figure 2.3.

2.1.1 PYROLYSE DU BRAI

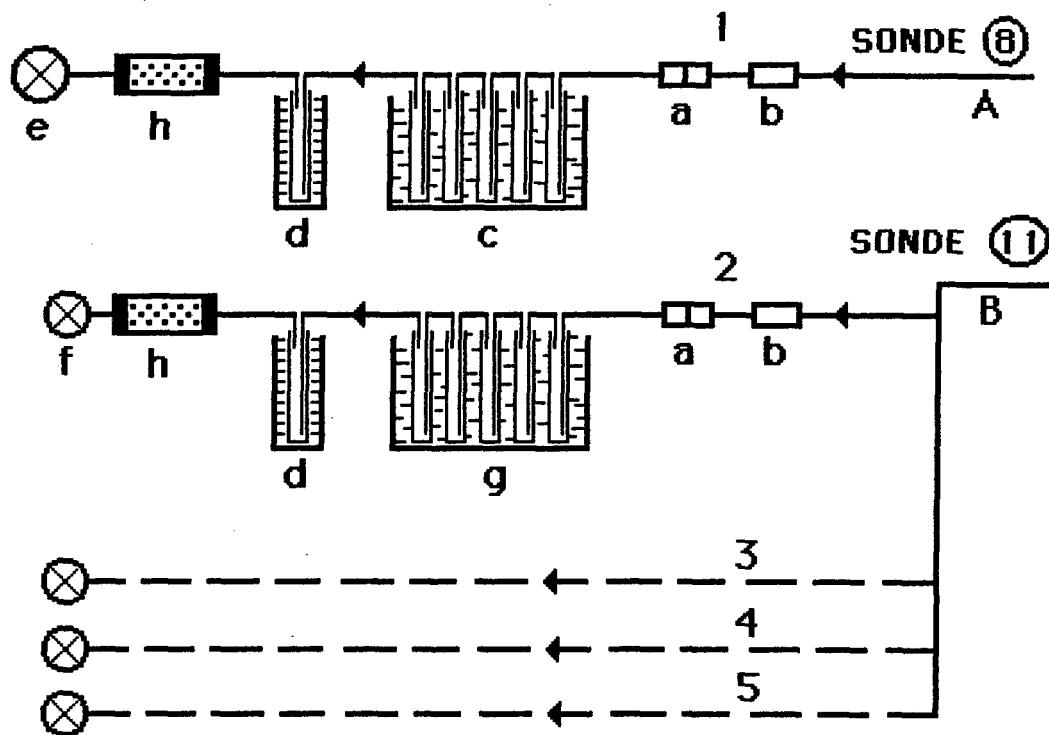
La pyrolyse du brai comprend trois sections d'appareillage, soit le four, le contrôleur de température et la chambre de pyrolyse. La pyrolyse de l'échantillon est effectuée dans un four LINDBERG (1) disposé à la verticale. La section de chauffage est divisée en trois zones indépendantes l'une de l'autre et la température maximale est de 1500°C. Le four est muni d'un contrôleur de température programmable (2) qui permet une progression linéaire de la température. Chaque zone du four est réglée par un contrôleur différent. La zone centrale est contrôlée selon une montée en température programmable tandis que les extrémités du four ont des températures réglées par deux autres contrôleurs possédant un point de consigne qui est fonction du contrôleur de la zone centrale.

Un tube d'alumine recristallisée de 6,4 cm de diamètre et de 130 cm de longueur, inséré au centre du four, constitue les parois de la chambre de pyrolyse. La chambre est divisée en trois sections: le système d'aspiration des gaz, la section de l'emplacement de l'échantillon et l'unité de préchauffage du



- | | |
|--|--|
| 1 - Four | 12- Chromatographe |
| 2 - Contrôleur du régime
de chauffe | 13- Intégrateur |
| 3 - Echantillon d'électrode | 14- Valves à solénoïde |
| 4 - Balance | 15- Module de contrôle programmable
pour valves à solénoïde |
| 5 - Fil de pesée | 16- Valve manuelle à trois voies |
| 6 - Thermomètre digital | 17- Gaz d'étalonnage
(mélange CH ₄ /H ₂) |
| 7 - Micro-ordinateur
(acquisition de données) | 18- Mante chauffante |
| 8 - Sonde d'échantillonnage pour
les gaz non condensables | 19- Filtres de résine |
| 9 - Pièges d'échantillonnage
refroidis (détail à la figure 2.2) | 20- Débitmètres |
| 10- Pompes aspirantes | 21- Filtre de papier |
| 11- Sonde d'échantillonnage pour
les gaz condensables | 22- Filtre de laine de verre |
| | 23- Piège refroidi |
| | 24- Manomètre |

Figure 2.1 Vue d'ensemble du dispositif expérimental.



A - Circuit des gaz non condensables (sonde 8)

B - Circuit des gaz condensables (sonde 11)

1,2,3,4 et 5 - Pièges d'échantillonnage identiques

a - Unions verre/métal

b - Unions métal/métal démontables

c - Cinq éprouvettes en série dans un bain de glace (0°C)
(avec billes de verre)

d - Eprouvettes dans un bain acétone/glace sèche ($\approx -40^{\circ}\text{C}$)

e - Valve manuelle à trois voies

f - Valves à solénoïde

g - Même que "c" mais avec dichlorométhane

h - Filtres de résine

Figure 2.2 Détail des circuits de gaz.

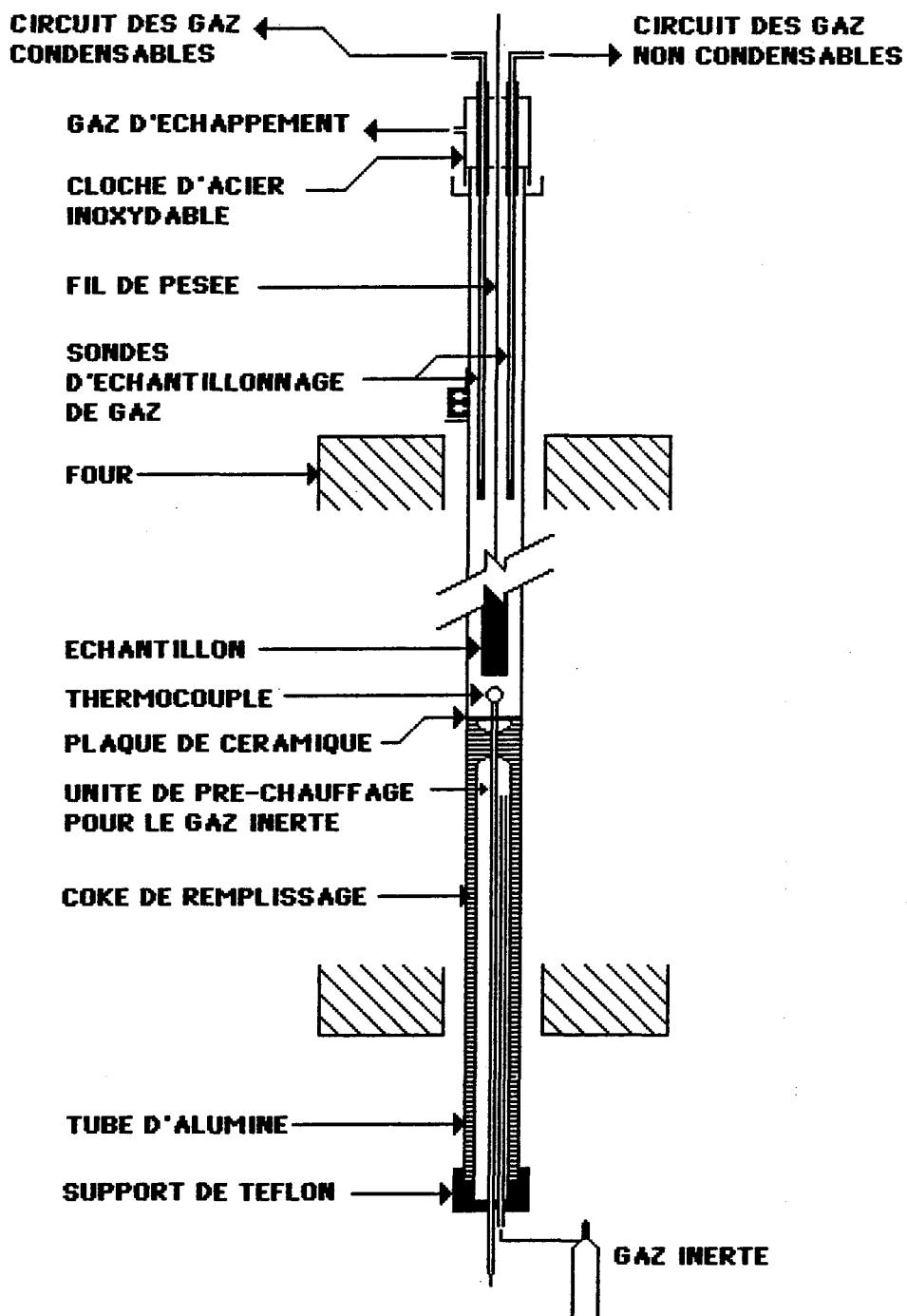


Figure 2.3 Chambre de pyrolyse

gaz inerte, comme illustré à la figure 2.3. Les essais sont réalisés sous atmosphère neutre d'azote. Le courant d'azote (3 L/min TPN) est préchauffé à la base du système par circulation dans un tube de quartz renversé pour être ensuite diffusé par passage à travers un lit de granules de coke calciné vers la section d'essai proprement dite. Les granules servent premièrement de diffuseur pour uniformiser la vitesse des gaz. Le coke permet aussi une réaction avec l'oxygène de l'air: advenant une légère fuite, une atmosphère inerte serait alors conservée dans la zone où est situé l'échantillon.

2.1.2 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE.

L'analyse thermogravimétrique est réalisée au moyen d'une balance METTLER (modèle PM-2000) (4) qui mesure de façon continue le poids de l'échantillon soumis à la pyrolyse. Cette balance est munie d'un crochet placé au-dessous qui permet de suspendre l'objet à peser. De plus, un thermocouple de type chromel-alumel placé à ≈ 1 cm du fond du creuset et relié à un indicateur de température digital de marque OMEGA modèle 650 (6) permet de lire la température à proximité de l'échantillon (3). Durant la pyrolyse, les mesures de poids et de température sont enregistrées à intervalles réguliers par un système d'acquisition de données (7), donnant ainsi la variation du poids en fonction de la température. Le programme pour l'acquisition des données a été conçu sur un micro-ordinateur de marque APPLE II-E. Le programme est conçu en APPLESOFT BASIC compatible avec le système DOS 3.3. Une horloge MOUNTAIN COMPUTER est installée dans le micro-ordinateur et permet d'obtenir la valeur du temps réel à chaque instant. Le micro-ordinateur lit, à intervalles de temps prédéterminés, la perte de masse donnée par la balance et la température du thermocouple chromel-alumel situé sous l'échantillon.

2.1.3 CARACTÉRISTIQUES DES ÉCHANTILLONS.

Chaque mini-électrode mesure 50 mm de diamètre par 160 mm de longueur. La fabrication des électrodes à partir du brai s'effectue selon les étapes suivantes:

- le cru :
 - coke + brai liant + mixage à 160°C,
 - conditionnement à 110°C,
 - moulage.
- > Produit filé.
- la cuisson :
 - chauffage à 800°C pendant 300 h.
- > Produit cuit.
- l'imprégnation :
 - étuvage à 225°C,
 - imprégnation sous une pression d'azote de 10 bars
- > Produit imprégné.

Les électrodes subissent ainsi une cuisson prolongée avant leur imprégnation. Elles sont donc mécaniquement stables et ne nécessitent pas l'utilisation de creusets spéciaux pour les supporter. Un simple goujon d'acier planté au centre de leur extrémité supérieure assure l'ancrage nécessaire au fil de pesée. L'espace libre entre la paroi intérieure du tube d'alumine et la surface de l'échantillon est de 3.5 mm. D'autre part, un essai de pyrolyse sur le brai seul (identique à celui qui a servi à l'imprégnation des mini-électrodes) doit également être effectué. Les brais qui ont été livrés en morceaux sont placés, non broyés, dans une éprouvette de quartz, 50 mm de diamètre et 135 mm de longueur, suspendue à la balance.

Les différents brais analysés sont au nombre de cinq, deux d'entre eux sont des brais témoins usines de point de ramollissement (KS) d'environ 70°C, l'un ayant été obtenu par distillation directe du goudron, l'autre ayant subi un

traitement thermique. Pour les brais expérimentaux, l'objectif est d'augmenter la teneur en carbone fixe (pour un goudron donné) à l'aide de traitements thermiques modérés de façon à ne pas modifier de manière notable les propriétés imprégnantes du brai, en particulier:

- sa viscosité
- son comportement au vieillissement
- son point de ramollissement ($KS \approx 70^\circ C$)

Dans cette optique, deux échantillons ont été fabriqués à partir de deux goudrons différents:

- (a) un goudron peu craqué pauvre en insolubles quinoléine ($IQ \approx 1\%$)
- (b) un goudron moyennement craqué à teneur modérée en insolubles quinoléine ($IQ \approx 3$ à 4%),

ces deux échantillons ayant subi un traitement. Le cinquième échantillon a été fabriqué à partir du goudron (a) pauvre en IQ mais débarrassé de toute particule solide par micro-filtration. Certaines caractéristiques des brais étudiés sont données au tableau 2.1.

L'identification des brais d'imprégnation utilisée dans ce tableau signifie:

Brai 553/86: Brai d'imprégnation pilote issu d'un goudron riche en résines $\approx *$, et obtenu par maturation du brai mou.

Brai 524/86: Brai d'imprégnation pilote issu d'un goudron à basse teneur en résines \approx , et obtenu par maturation du brai mou.

Brai 528/86: Brai d'imprégnation industriel issu de différents goudrons, et obtenu par distillation directe du mélange de goudrons.

Brai 527/86: Brai d'imprégnation industriel issu de différents goudrons, et obtenu par maturation du brai.

Brai 610/86 : Brai d'imprégnation pilote issu d'un goudron à basse teneur en résines \simeq filtré tangentiellement (IQ = 0), et obtenu par maturation du brai mou.

*Résines \simeq : Particules de carbone élémentaire, insolubles dans la quinoléine et résultant de la décomposition thermique des molécules organiques pendant le procédé de cokéfaction. Elles influencent les caractéristiques du brai.

2.1.4 ÉCHANTILLONNAGE DES MATIERES VOLATILES.

Des sondes d'échantillonnage (8) et (11), placées dans la chambre de pyrolyse, aspirent une fraction des matières volatiles. Elles sont destinées respectivement au prélèvement des gaz non condensables (8) et condensables (11). La sonde (8) aspire les gaz sans interruption (débit d'environ 90 ml/min) à travers des conduits chauffés électriquement vers une batterie d'éprouvettes réfrigérées. La surface des canalisations avant les pièges est maintenue à une température suffisante pour minimiser la condensation sans toutefois provoquer le craquage (de 300 à 325°C dans la gamme supérieure du régime de chauffe du four). La batterie comporte un ensemble de cinq éprouvettes en série immergées dans un bain de glace à \approx 0°C, suivi d'une dernière éprouvette baignant dans un mélange acétone/glace sèche à \approx -40°C. Chacune de ces éprouvettes contient des billes de verre pour augmenter l'aire des surfaces froides et favoriser la condensation des hydrocarbures lourds. Les gaz passent ensuite sur un lit de résine (19), dans un rotamètre (20), un manomètre (24) et un filtre de papier (21) avant de pénétrer dans un chromatographe à gaz VARIAN (12) modèle 3400 muni d'un intégrateur/enregistreur (13). Les gaz

TABLEAU 2.1

CARACTÉRISTIQUES DES BRAIS

CARACTÉRISTIQUES	BRAIS				
	553/86	524/86	528/86	527/86	610/86
KS (°C)	71,5	71,0	74,5	70,0	69,0
INSOLUBLES TOLUENE (%)	32,5	29,3	23,3	23,4	25,7
RÉSINES α (IQ) (%)	8,6	3,9	4,2	3,7	2,7
VISCOSITÉ à 220°C (mPa.sec)	67	54	48	48	48
DENSITÉ (g/cm ³)	1,286	1,273	1,281	1,276	1,260
CENDRES à 800°C (%)	0,09	0,13	0,24	0,23	0,03
% DE COKÉFACTION	49,9	46,2	48,1	45,9	44,5
VITESSE DE FILTRATION (g/80min)	23,5	44,0	17,0	24,5	<u>50g</u> 4min
THERMOGRAVIMÉTRIE de 20 à 600°C (% de pertes de masse)	57,6	60,0	64,8	63,6	64,6
VIEILLISSEMENT CEGRAM					
- PERTES (%)	7,3	9,3	5,9	8,4	11,5
- CIA (°C)	108,5	114,0	107,4	108,4	115,5
- VISCOSITÉ à 220°C	81	77	72	70	—

arrivant au chromatographe sont alors exempts de tout hydrocarbure lourd de sorte que l'analyse ne se fait que sur l'hydrogène et le méthane (en négligeant les autres hydrocarbures légers). L'injection est complètement automatisée par un programmeur d'évènements et une valve d'injection pneumatique. L'intervalle de temps entre deux injections successives varie entre 1 et 5 heures selon le taux de chauffe.

Par ailleurs, la sonde (11) prélève les gaz de façon intermittente (débit = 100 ml/min). L'opération de cette sonde est programmée par un module de contrôle (15) qui, à intervalles prédéterminés, actionne la pompe (10) et l'une des valves à solénoïde (14). L'aspiration est assurée pendant une période fixée, qui peut varier entre 30 et 60 minutes selon le taux de chauffe, le temps d'accumuler suffisamment d'hydrocarbures lourds dans les éprouvettes (9). Encore ici toutes les canalisations avant l'échantillonnage sont chauffées par résistance. Le système est prétréglé pour redémarrer après un certain temps en actionnant la valve solénoïde suivante et ainsi de suite jusqu'à ce que les quatre valves aient été utilisées. Les éprouvettes (9) contiennent alors des échantillons de substances condensables qui peuvent être reliés à autant de gammes de températures correspondantes pour l'échantillon d'électrode. On comprendra que le temps d'aspiration doit être suffisamment faible pour maintenir ces gammes les plus étroites possibles tout en recueillant le plus de substances : il faut donc faire un compromis. Les pièges d'échantillonnage #2 à 5 (figure 2.2) sont ensuite démontés, la substance déposée est recueillie au dichlorométhane et le tout est remis en place pour la suite de l'essai. Cette séquence d'opération est reprise durant tout le programme de chauffe. A la sortie des valves à solénoïdes, les gaz passent dans un rotamètre (20) pour être ensuite évacués à la hotte. Les pièges #2 à 5 sont identiques au piège #1, à la différence toutefois qu'on y force les gaz à barboter dans une petite quantité de dichlorométhane (qui remplace les billes de verre). Les billes de verre ont été

utilisées dans le piège #1 de préférence au dichlorométhane, car le barbotage dans un solvant cause des fluctuations lorsque les gaz sont dosés et il s'ensuit que les résultats sont complètement incohérents.

Outre les circuits de prélèvement, le système est doté d'un troisième circuit destiné uniquement à l'évacuation des gaz. Les gaz sont acheminés vers la hotte après être passés successivement dans un piège réfrigéré (23), un filtre de laine de verre (22), un filtre de résine (19) et un rotamètre (20).

2.2 APPAREILS ET TECHNIQUES D'ANALYSE.

2.2.1 ANALYSE DES NON CONDENSABLES (Hydrogène et Méthane)

Chromatographie en phase gazeuse.

Tel qu'indiqué précédemment, ces gaz (hydrogène et méthane) sont analysés à l'aide d'un chromatographe VARIAN 3400 muni d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) et relié à un intégrateur VARIAN 4270. Les conditions d'analyse par chromatographie gazeuse sont décrites au tableau 2.2.

Le principe de détection par conductivité thermique peut être résumé comme suit: le détecteur est composé d'un filament dans lequel circule un courant; ce filament est situé dans une chambre isolée où circule le gaz porteur et le mélange gazeux injecté. Avant l'injection, lorsqu'il n'y a que le gaz porteur qui circule, le voltage est ajusté à environ 0 mV (par un pont potentiométrique), ce voltage correspond à la ligne de base sur l'intégrateur. Après l'injection, lorsqu'un gaz dont la conductivité thermique diffère de celle du gaz porteur pénètre dans la chambre, le potentiomètre enregistre une différence de voltage qui se traduit sur l'intégrateur par un pic dont l'aire est proportionnelle à la concentration du gaz.

Méthode du standard externe

La méthode d'analyse choisie est celle du standard externe qui permet d'analyser des traces de composés dans des échantillons où l'erreur inhérente répétée sur les injections n'est pas critique. La calibration à partir de cette méthode consiste à injecter séparément un mélange d'étalonnage contenant les gaz d'intérêt dans des concentrations connues (99% N₂, 500 ppm H₂, 500 ppm CH₄), ce qui permet de trouver le rapport:

TABLEAU 2.2**CONDITIONS D'ANALYSE EN
CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE**

CHROMATOGRAPHE	VARIAN 3400
DÉTECTEUR	TCD
INJECTEUR	Valve automatique
COLONNE	Tamis moléculaire 13X, 4,5 m.
TEMP. INJECTEUR	60°C
TEMP. COLONNE	70°C
TEMP. DÉTECTEUR	120°C
TEMP. FILAMENT	170°C
VOLUME D'INJECTION	0,5 ml
GAZ PORTEUR	ARGON
DÉBIT DU GAZ PORTEUR	30 ml/min.
ATTÉNUATION	8

$$FR_i = \frac{A'_i}{C'_i} \quad (2.1)$$

$$C'_i$$

où FR_i = Facteur de réponse du composé "i".

A'_i = Aire sous le pic du composé "i" dans le mélange d'étallonnage.

C'_i = Quantité du composé "i" dans le mélange d'étallonnage, exprimée dans les mêmes unités que celles désirées pour l'analyse des échantillons réels.

Après la calibration, lors d'injections subséquentes d'échantillons, le calcul pour l'obtention des quantités " C_i " de chaque composé de l'échantillon s'effectue par la relation suivante:

$$C_i = \frac{A_i}{FR_i} \quad (2.2)$$

$$FR_i$$

où A_i = Aire sous le pic du composé "i" de l'échantillon.

C_i = Quantité du composé "i" dans l'échantillon, exprimée dans les mêmes unités que celles utilisées lors de la calibration.

Injection de l'échantillon.

L'échantillon gazeux est injecté automatiquement à l'aide des trois composantes suivantes: une valve d'injection, une commande pneumatique et une pompe pour aspirer les gaz. La valve d'injection est la méthode la plus précise pour injecter des échantillons gazeux; elle possède deux positions. En premier lieu, l'échantillon circule dans la boucle d'échantillonnage pendant que le gaz porteur circule dans la colonne. Pour l'injection, on active la commande pneumatique au moyen d'air comprimé dont la pression peut varier entre 50 et 80 psig, ceci permettant de changer la valve de position pour que le gaz porteur entraîne l'échantillon vers la colonne chromatographique.

2.2.2 ANALYSE DES GAZ CONDENSABLES.

Comme indiqué précédemment, les matières volatiles sont piégées de façon intermittente dans des éprouvettes contenant du dichlorométhane et placées dans un bain de glace (voir figure 2.2, circuit des gaz condensables, lignes #2 à 5). Les produits piégés dans chacune des séries de six éprouvettes (éprouvettes "c" et "d", figure 2.2) sont recueillis par lavage au dichlorométhane et combinés pour ensuite être évaporés. A l'aide d'un appareil d'évaporation sous vide ROTOVAPOR RE 120, on réduit la solution jusqu'à environ 1ml. On transfère ensuite le produit dans un vial de 5ml et on évapore à sec sous un jet d'azote.

Le produit recueilli contient une multitude de composés. On procède alors à une purification des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) par chromatographie sur colonne d'alumine (oxyde d'aluminium neutre, activé Brockman grade I). La procédure de séparation peut être résumée comme suit:

- Colonne :
 - longueur = 30 cm
 - diamètre interne = 11 mm
 - hauteur du gel = 15 cm

- Alumine :
 - activation à 250°C, 24 h
 - ajout de 5% d'eau, agitation
 - ajout d'hexane.

- Echantillon :
 - dilution dans l'hexane
 - déposé sur la colonne de gel

- Elution :
 - 15 ml d'hexane
 - 10 ml CH_2Cl_2 20% dans l'hexane
 - 10 ml CH_2Cl_2 50% dans l'hexane
 - 10 ml CH_2Cl_2

Les HPA se retrouvent dans la deuxième et la troisième fractions. Ces deux fractions sont évaporées à sec sous un jet d'azote, diluées dans un volume connu de dichlorométhane et combinées. Les produits isolés (HPA) sont maintenant prêts pour les analyses par chromatographie gazeuse.

Chromatographie gazeuse colonne capillaire (CGCC)

Chaque fraction a été analysée qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire. Un chromatographe HEWLETT-PACKARD 5890A muni d'un détecteur à ionisation de flamme et relié à un intégrateur HEWLETT-PACKARD 3390A a été utilisé. Les conditions chromatographiques sont décrites au tableau 2.3.

Analyse qualitative

L'analyse qualitative s'effectue à l'aide de standards purs des composés désirés. Le choix des composés analysés a été basé sur des études antérieures (Martel, 1985). Ainsi, quatorze HPA furent analysés de cette façon. On prépare un mélange des standards purs (HPA) et des standards internes (β,β' -Binaphthyle et M-Tétraphényle) que l'on chromatographie. Les pics sont alors identifiés et on obtient les temps de retention de chacun des composés. L'injection répétée du mélange de substances de référence a démontré que ces temps de retention ne varient pas significativement d'une injection à l'autre. Une analyse confirmationnelle en CGCC couplée à la spectrométrie de masse

(CGCC-MS) a démontré la validité des identifications. Les composés identifiés sont listés au tableau 2.4.

Analyse quantitative

L'analyse quantitative s'effectue par la méthode des standards internes. Ces derniers sont ajoutés aux échantillons avant l'évaporation à sec des produits recueillis dans les éprouvettes. Les HPA identifiés sont quantifiés en comparant leur aire sous les pics chromatographiques avec l'aire des pics des standards internes. Après avoir chromatographié un mélange contenant des quantités connues des standards internes et des composés d'intérêt, les valeurs des facteurs de réponse sont déterminées par l'équation:

$$FR_i = \frac{W_i}{W_{is}} \frac{A'_{is}}{A'_i} \quad (2.3)$$

où FR_i = Facteur de réponse du composé "i"

W_i = Masse du composé "i" dans le mélange d'étalonnage (μg)

A'_i = Aire sous le pic du composé "i"

W_{is} = Masse du standard interne dans le mélange d'étalonnage (μg).

A'_{is} = Aire sous le pic du standard interne.

Les facteurs de réponse "FR_i" ainsi obtenus pour chacun des quatorze composés disponibles sont donnés au tableau 2.5.

Ces facteurs sont ensuite utilisés pour le calcul des masses des composés "i" présents dans les échantillons à analyser. Il suffit d'appliquer la relation suivante:

TABLEAU 2.3**CONDITIONS D'ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE COLONNE CAPILLAIRE (CGCC)**

CHROMATOGRAPHE	HEWLETT-PACKARD 5890A
DÉTECTEUR	FID
COLONNE	DB-5, 30 mètres.
TEMP. INJECTEUR	300°C
TEMP. DÉTECTEUR	300°C
PROGRAMMATION DE TEMPÉRATURE	60°C (0 min) 8°C/min 140°C (0 min) 4°C/min 280°C (20 min)
VOLUME D'INJECTION	0,8-1,2 µl
GAZ PORTEUR	AZOTE
DÉBIT	1 ml/min
ATTÉNUATION	4

TABLEAU 2.4

HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES AROMATIQUES

#	NOM	MASSE MOLAIRE (g/mol)
1	FLUORENE	166
2	PHÉNANTHRENE	178
3	ANTHRACENE	178
4	FLUORANTHENE	202
5	PYRENE	202
6	BENZO [a] ANTHRACENE	228
7	CHRYSENE	228
8	BENZO FLUORANTHENE *	252
9	BENZO [e] PYRENE	252
10	BENZO [a] PYRENE	252
11	PÉRYLENE	252
12	INDÉNO [1,2,3-cd] PYRENE	276
13	DIBENZO [ah] ANTHRACENE	279
14	BENZO [ghi] PÉRYLENE	276
SI1	B,B'-BINAPHTHYLE (standard)	254
SI2	M-TÉTRAPHÉNYLE (standard)	306

*Ce pic inclus le Benzo [k] Fluoranthène, le Benzo [b] Fluoranthène et le Benzo [j] Fluoranthène.

$$W_i = W_{is} \left[\frac{(RF_i)(A_i)}{(A_{is})} \right] \quad (2.4)$$

où W_i = Masse du composé "i" (μg)

W_{is} = Masse du standard interne ajouté à l'échantillon d'analyse (μg)

A_i = Aire sous le pic du composé "i" dans l'échantillon d'analyse

A_{is} = Aire sous le pic du standard interne dans l'échantillon analysé.

A partir de cette valeur de " W_i ", on peut déterminer le pourcentage de chaque composé par rapport à la masse totale des produits recueillis. Le calcul du pourcentage s'effectue en deux étapes:

1- Calcul (par l'équation 2.4) des valeurs de " W_i " pour chacun des composés identifiés (les composés identifiés comptent pour environ 60 à 70% de tous les HPA décelés dans les échantillons).

Calcul (par extension) des " W_i " pour le reste des composés décelés mais non identifiés en appliquant un facteur de réponse moyen.

Il est alors possible d'évaluer pour chaque composé:

$$D_i = \frac{W_i(\text{HPA})}{W_{\text{tot}}(\text{HPA})} \quad (2.5)$$

où $W_{\text{tot}}(\text{HPA})$ = Masse totale des HPA dans l'échantillon.

2- Pour les produits originaux (non traités sur alumine), séparation des constituants par familles (asphaltènes, composés saturés, aromatiques légers, aromatiques lourds et composés polaires).

Une telle séparation permet de calculer:

TABLEAU 2.5

FACTEURS DE RÉPONSE DES HPA ANALYSÉS

NOM	FACTEUR DE RÉPONSE
* PAR RAPPORT AU <u>β,β'-BINAPHTHYLE</u>	
FLUORENE	1,010
PHÉNANTHRENE	0,885
ANTHRACENE	0,599
FLUORANTHENE	0,685
PYRENE	0,775
BENZO [a] ANTHRACENE	0,719
CHRYSENE	0,935
BENZO FLUORANTHENE	0,792
BENZO [e] PYRENE	0,667
* PAR RAPPORT AU <u>M-TÉTRAPHÉNYLE</u>	
BENZO [a] PYRENE	0,869
PÉRYLENE	1,010
INDÉNO [1,2,3-cd] PYRENE	0,943
DIBENZO [ah] ANTHRACENE	0,735
BENZO [ghi] PÉRYLENE	0,935
FACTEUR DE RÉPONSE MOYEN	0,870

$$S_i = \frac{W_{\text{tot}}(\text{HPA})}{PT} \quad (2.6)$$

où PT = Masse totale de l'échantillon sec.

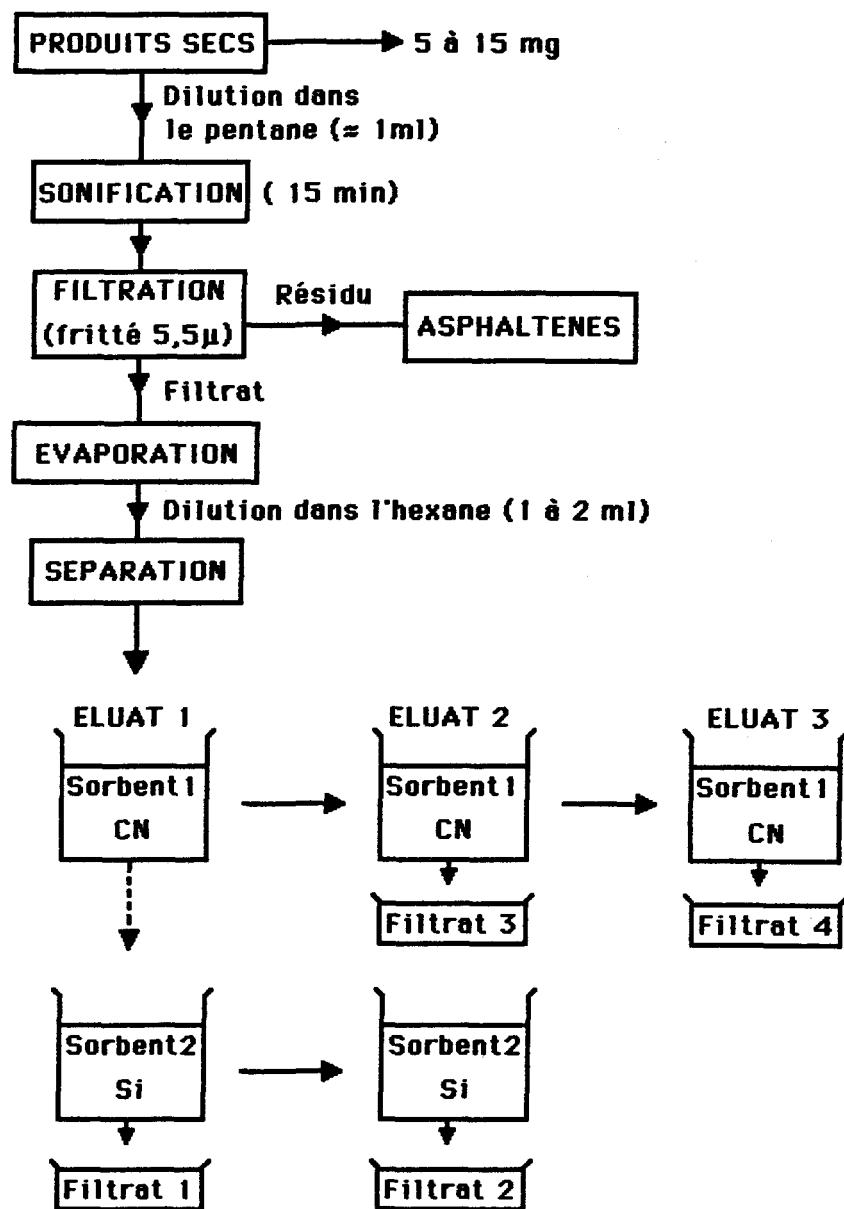
De là, on peut trouver la valeur du pourcentage de chaque composé par rapport à la mase totale en appliquant l'équation suivante:

$$\% = 100 D_i S_i \quad (2.7)$$

La séparation par famille est réalisée au moyen d'un mode opératoire de type BOND ELUT illustré à la figure 2.4.

Analyse au spectromètre de masse.

L'identification confirmationnelle par spectre de masse a été obtenue par un arrangement combiné: Chromatographie gazeux colonne capillaire HP 5790/Spectromètre de masse VG 12-250. Les conditions du chromatographe sont les mêmes que celles utilisées lors des analyses qualitatives et quantitatives.



Sorbent #1 Support cyano (CN)
 Sorbent #2 Gel de silice (Si)

Eluat #1 Hexane
 Eluat #2 Hexane/Benzène (75/25)
 Eluat #3 Méthanol/Benzène (50/50)

Filtrat #1 Composés saturés
 Filtrat #2 Aromatiques légers
 Filtrat #3 Aromatiques lourds
 Filtrat #4 Composés Polaires

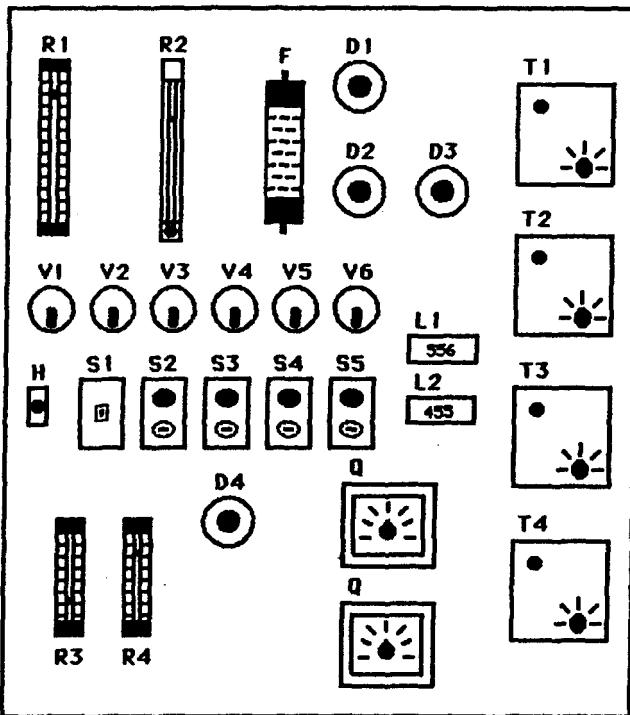
Figure 2.4 Schéma du mode opératoire de la séparation en familles

2.3 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

La phase expérimentale comprend deux sortes d'analyses: l'analyse thermogravimétrique et l'analyse des matières volatiles. Pour ces deux types d'analyses, on doit soumettre les échantillons, mini-électrodes d'une masse approximative de 600 g, à la pyrolyse. La méthode expérimentale est décrite ci-dessous:

2.3.1 PYROLYSE

- 1) Pesage de l'échantillon.
- 2) Suspension de l'échantillon au crochet placé sous la balance par un fil chromel Jauge 24. La longueur du fil est choisie de manière à ce que le fond du creuset soit à ≈ 1 cm du thermocouple situé au milieu de la section de la chambre de pyrolyse. La balance est tarée à zéro.
- 3) Ouverture de l'entrée du gaz inerte (N_2) dans la chambre de pyrolyse (valve V5 ou V6 sur la figure 2.5). Le débit est ajusté à $3000 \text{ cm}^3/\text{min}$ (valve D3) correspondant à 19 sur l'échelle du rotamètre R2.
- 4) Démarrage de la pompe qui aspire les gaz d'échappement (interrupteur S2 et valves V1 et V2). Ajustement du débit d'aspiration à $1100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (90% de l'échelle du rotamètre R1, valve D2).
- 5) Chauffage des circuits de gaz à l'aide des régulateurs T1 à T4.
- 6) Ouverture de la valve D1 pour que l'eau de refroidissement circule dans le sérpentin situé au bas de la chambre de pyrolyse.
- 7) Programmation du cycle de cuisson sur le contrôleur du four (zone #2).



- | | |
|---|---|
| D Valve de régulation | R1 Débit d'aspiration des gaz d'échappement |
| R Rotamètre | R2 Débit du gaz interne |
| S Interrupteur | R3 Débit des gaz pour l'échantillonnage des substances condensables |
| V Valve à deux positions | R4 Débit des gaz pour l'injection des substances non condensables |
| T Régulateur de température | S1 Redémarrage automatique du chauffage |
| D1 Entrée d'eau au refroidisseur | S2 Pompe #1 pour l'évacuation |
| D2 Débit de la pompe d'évacuation | S3 Pompe pour l'injection |
| D3 Débit du gaz interne dans la chambre de pyrolyse | S4 Lecteur digital L1 |
| D4 Entrée du gaz porteur au chromatographie | S5 Lecteur digital L2 |
| F Filtre de laine de verre | V1 Entrée de la pompe #1 |
| H Voyant lumineux pour le redémarrage automatique du four | V2 Sortie de la pompe #1 |
| L1 Lecteur digital pour la température du procédé | V3 Entrée de la pompe #2 |
| L2 Lecteur digital pour les températures de contrôle | V4 Sortie de la pompe #2 |
| Q Sélecteurs de thermocouples | V5 Cylindre #1 de gaz inerte |
| | V6 Cylindre #2 de gaz inerte |
| | T1, T2, T3, T4 Régulateurs de température des circuits de gaz |

Figure 2.5 Schéma du panneau principal de contrôle

Cycle de cuisson.

Les échantillons sont chauffés selon une procédure qui reproduit la pratique en usine. Le cycle de cuisson est divisé en six séquences:

- montée linéaire en température jusqu'à 220°C,
- plateau d'une durée de 15 heures,
- chauffage linéaire jusqu'à 350°C,
- plateau de 15 heures,
- chauffage linéaire jusqu'à 600°C,
- plateau de 15 heures.

Les taux de chauffe, au cours des étapes de montée en température, sont variés d'un essai à l'autre, i.e., 3, 12 et 60°C/h. La figure 2.6 illustre le cheminement suivi pour chacun des taux de chauffe. Les croix sur les lignes réfèrent à l'échantillonnage intermittent réalisé avec la sonde #11 (circuit des gaz condensables). Ce schéma d'échantillonnage n'est donné qu'à titre indicatif et peut varier légèrement d'un essai à l'autre.

2.3.2 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE.

Pour cette analyse, la perte de poids des mini électrodes, la progression en température et l'heure exacte sont enregistrées à intervalles prédéterminés (variant de 10 minutes à une heure selon le taux de chauffe) durant toute la durée de la pyrolyse.

- 1) Mise sous tension du convertisseur du signal analogique en signal ASC II du thermomètre digital.
- 2) Vérifier si la balance et le convertisseur sont reliés au système d'acquisition de données.

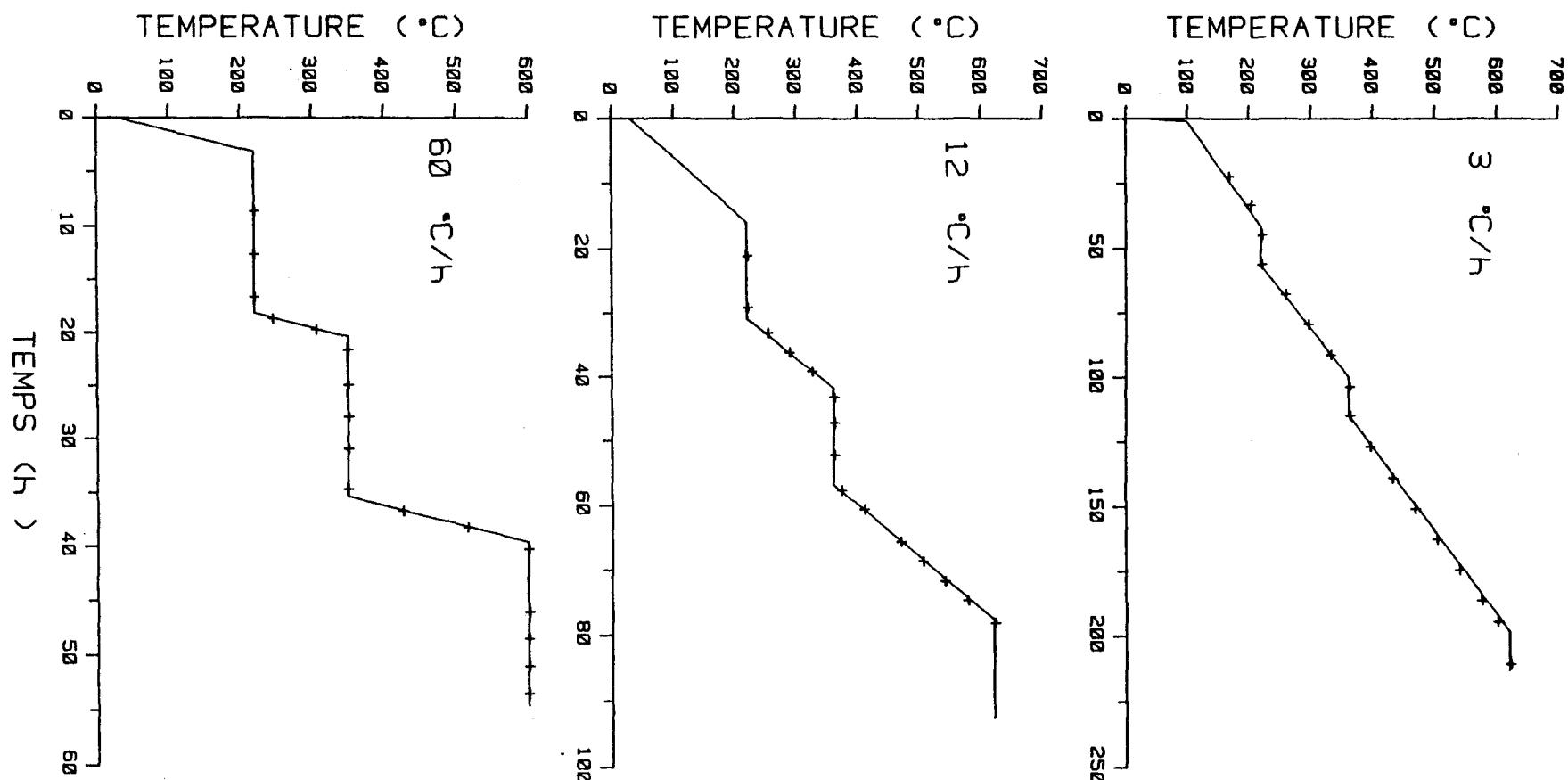


Figure 2.6 Séquences de montée en température

- 3) Activation du système d'acquisition de données en prenant soin d'indiquer les différents paramètres relatifs à l'expérience.
(Introduire une disquette initialisée à l'intérieur du lecteur.)

2.3.3 ANALYSE DES GAZ.

Non Condensables.

- 1) Préparation des pièges pour la condensation des hydrocarbures lourds.
- 2) Faire circuler le gaz porteur (Ar) dans la colonne chromatographique par la valve D4; ajustement du débit à 30 ml/min.
- 3) Programmation du chromatographe.
- 4) Programmation de l'intégrateur.
- 5) Ajustement de la ligne de base à ≈ 0.0 mV.
- 6) Programmation du cycle d'ouverture et de fermeture de la valve pour l'injection automatique.
- 7) Programmation du nombre d'injections désirées à l'aide de la section "SEQUENCE TABLE" du chromatographe.
- 8) Mise sous tension de la pompe d'injection par l'interrupteur S3. (Débit des gaz à analyser à 3.5 de l'échelle du rotamètre R4).

Condensables.

- 1) Préparation des éprouvettes pour l'échantillonnage.
- 2) Programmation du module de contrôle pour les valves à solénoïde.
- 3) Récupération des produits après l'échantillonnage.

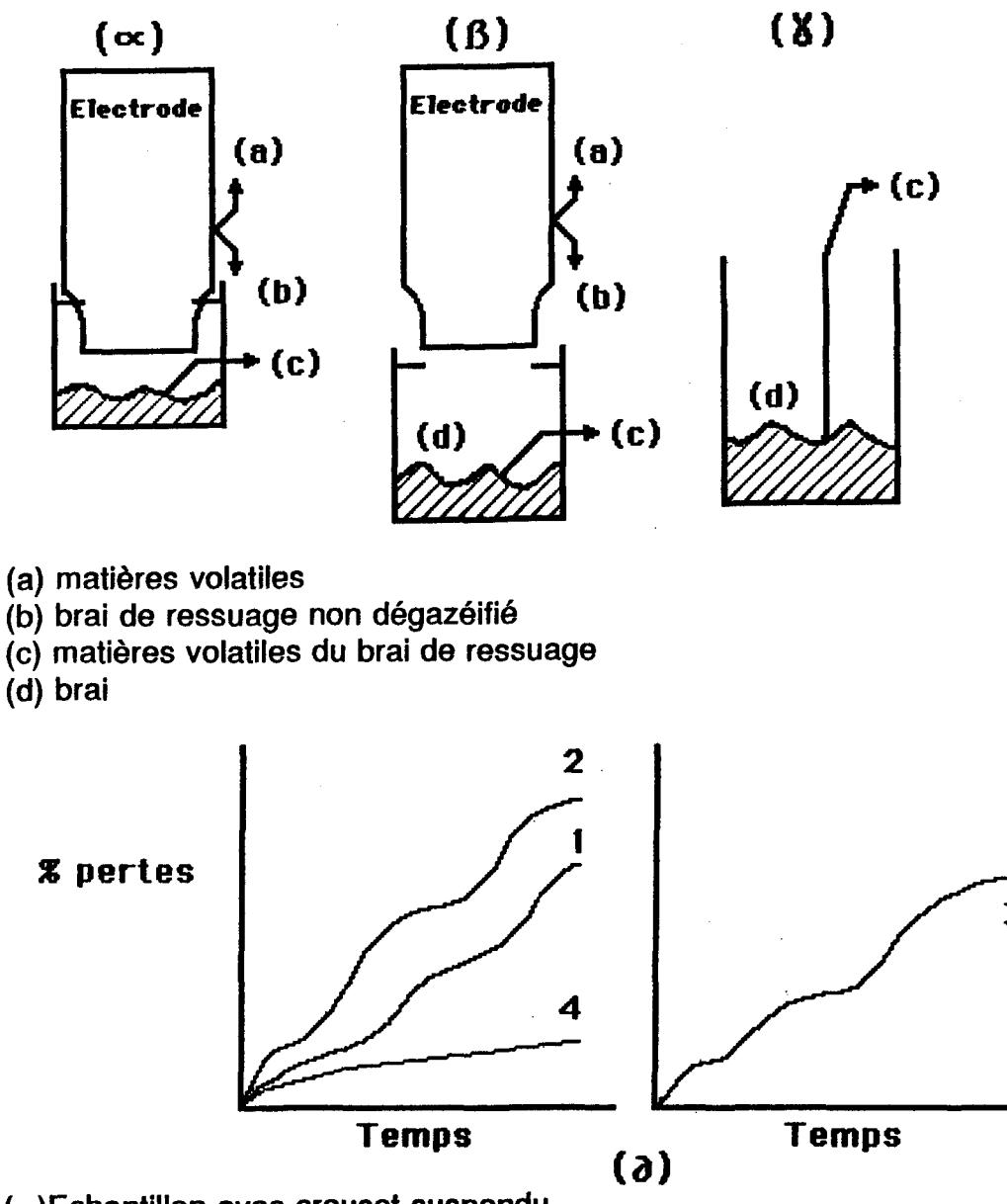
Les temps de sortie des chromatogrammes (pour l'hydrogène et le méthane) sont déclésés par l'horloge de l'intégrateur et le temps d'ouverture des valves à solénoïde est programmé, de sorte qu'il est plus facile de relier les pertes de poids obtenues aux analyses des prélèvements par les sondes 8 (chromatographe VARIAN) et 11 (chromatographe HEWLETT-PACKARD).

2.3.4 MÉTHODE PARTICULIÈRE NÉCESSITÉE PAR LE RESSUAGE.

Le phénomène dit de "ressuage" (brai liquide qui coule le long de l'échantillon aggloméré, débutant vers 120°C) nous a amené à concevoir une technique qui sera appellée ici "technique à deux creusets". Il s'agit dans un premier temps de suspendre à l'échantillon un creuset de quartz destiné à recueillir en continu le brai "ressué". Dans un deuxième temps, l'essai est repris en déposant le creuset au fond du four (non solidaire de l'échantillon). En tenant compte des différences de poids obtenues et des volatilités relatives du brai lié et du brai libre (obtenues par un essai séparé), la quantité de brai ressué peut être évaluée précisément en fonction du temps. La technique permet aussi de distinguer entre les matières volatiles qui s'échappent du brai ressué et celles qui s'échappent de l'échantillon lui-même. Il convient aussi de souligner que cette méthode triple le nombre d'essais à réaliser.

La figure 2.7 illustre schématiquement les arrangements creuset/échantillon utilisés. L'extrémité inférieure de l'échantillon est usinée de façon à faciliter la récupération du brai par écoulement dans le creuset. La procédure est décrite ci-dessous:

- A) Calcul du pourcentage de perte de masse de chaque échantillon sur la base du brai disponible dans l'échantillon (tableau 2.6). Les courbes obtenues sont montrées qualitativement à la figure 2.7 (d). La perte de



(α) Echantillon avec creuset suspendu
 (β) Echantillon sans creuset (déposé au fond du four)
 (γ) Brai seul

(a) Evolutions théoriques des pertes de masse
 Courbe #1 cas (α) Courbe #2 cas (β) Courbe #3 cas (γ)
 Courbe #4 courbe obtenue par différence entre les courbes #2 et #1.

Figure 2.7 Arrangements creuset/échantillon utilisés et
 évolutions qualitatives des pertes de masse.

masse est plus grande lorsque le creuset n'est pas suspendu à l'électrode puisque, dans ce cas, le brai qui coule le long de l'échantillon est inclus dans la perte de masse en plus des matières volatiles libérées. Ceci est représenté par la courbe #2 de la figure 2.7 (d). Lorsque le creuset est suspendu à l'échantillon, les seules pertes enregistrées sont dues aux matières volatiles qui s'échappent de l'échantillon et du brai récupéré dans le creuset (courbe #1). La courbe #3 représente les matières volatiles perdues à partir d'un échantillon de brai seul.

- B) Détermination de la différence entre les courbes #2 et #1. Le résultat représente la partie non volatile du brai de ressusage (courbe #4). L'équation suivante peut être écrite:

$$2 - 1 = (a + b) - (a + c) = (b - c) \quad (2.8)$$

où "a", "b" et "c" représentent respectivement le poids des matières volatiles s'échappant de l'aggloméré seul, le poids du brai de ressusage non dégazéifié et le poids des matières volatiles s'échappant du brai de ressusage.

$$\text{or } b = (d + c) \quad (2.9)$$

où "d" est le poids de brai dégazéifié recueilli dans le creuset, ce qui conduit à:

$$2 - 1 = d \quad (2.10)$$

A noter que cette différence entre les courbes #2 et #1 est cumulative en ce sens que la différence ne donne pas le ressusage instantané mais plutôt la totalité du ressusage qui s'est produit jusqu'à la température où

l'on note la différence. Le ressuage instantané sera plutôt donné par la variation de la différence en question par rapport à la température ou au temps.

- C) En utilisant les courbes #3 et #4, la quantité b' de matières volatiles perdues par le brai de ressuage peut être trouvée:

$$b' = d \times \frac{c}{100 - c} \quad (2.11)$$

où "c" est ici un pourcentage basé sur la masse de brai utilisée pour l'essai λ (figure 2.7).

- D) En soustrayant de la courbe #1 le résultat trouvé en "C", la quantité de matières volatiles qui s'échappent de l'échantillon lui-même est alors obtenue.

- E) La quantité de brai restant dans l'échantillon (et qui est une mesure de la qualité de l'échantillon) est obtenue comme suit:

$$\% \text{ de brai dans l'échantillon} = 100 - \% \text{ de perte de masse totale} \\ (\text{courbe } \#2).$$

2.4 CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Les mini-électrodes pyrolysées ont les dimensions suivantes:

- longueur: 16,0 cm
- diamètre: 5,0 cm
- masse: $\approx 590,0$ g

et les caractéristiques de ces échantillons sont énumérées au tableau 2.6.

L'étude porte sur cinq brais et trois taux de chauffe. Un total de 24 essais ont donc été réalisés, puisque trois essais par taux de chauffe par brazier doivent être effectués, ceci étant rendu nécessaire par le phénomène de ressuage qui se produit en cours de pyrolyse comme expliqué à la section 2.3.4. Les manipulations ont été reparties tel qu'indiqué au tableau 2.7.

TABLEAU 2.6

CARACTÉRISTIQUES DES MINI-ÉLECTRODES

IDENTIFICATION DU BRAI	IDENTIFICATION DE L'ÉCHANTILLON	DENSITÉ AVANT IMPRÉGNATION (g/cm ³)	POIDS DU BRAI (g)	TAUX * (%)
553/86	52	1,6612	60,8	11,62
	54	1,6629	61,4	11,72
	62	1,6535	65,3	12,53
	63	1,6575	64,7	12,39
	67	1,6539	62,5	11,99
	102	1,6488	63,5	12,24
524/86	82	1,6671	63,6	12,12
	88	1,6587	64,6	12,38
	94	1,6523	61,4	11,81
	95	1,6544	63,3	12,12
528/86	32	1,6564	63,2	12,14
	34	1,6647	60,9	11,62
527/86	21	1,6534	66,4	12,75
	22	1,6550	66,1	12,68
610/86	105	1,6587	64,7	12,4
	106	1,6488	67,3	12,96

* Taux d'imprégnation calculé comme suit :

$$\text{Taux} = \frac{\text{Poids de l'échantillon imprégné} - \text{Poids de l'échantillon cuit}}{\text{Poids de l'échantillon cuit}}$$

TABLEAU 2.7

RÉPARTITION DES ESSAIS RÉALISÉS

IDENTIFICATION DU BRAI	TAUX DE CHAUFFE (°C/h)	IDENTIFICATION DE LA MINI-ÉLECTRODE	NOMBRE D'ESSAIS	DURÉE TOTALE DES ESSAIS (semaines)
		<u>AC*</u>	<u>SC*</u>	
553/86	60	62	54	9
	12	67	63	
	3	102	52	
524/86	12	82	88	6
	3	95	94	
528/86	12	34	32	3
527/86	12	21	22	3
610/86	12	105	106	3

* AC : Avec creuset
SC : Sans creuset

CHAPITRE III

QUELQUES ÉLÉMENTS DE CINÉTIQUE CHIMIQUE

La pyrolyse du brai est un procédé complexe. Cependant la pyrolyse irréversible d'un solide peut être simplement représentée par l'équation stoechiométrique de la forme:



où S : solide original

R : résidu ou solide final

V : matières volatiles dégagées (gaz et goudron)

Un modèle cinétique est utilisé. Pour un ordre de réaction unitaire, le degré d'avancement de la réaction peut être exprimé selon:

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X) \quad (3.2)$$

où X : masse de matières volatiles dégagées rapportée à la masse totale dégagée

t : temps (s)

k : constante de vitesse de réaction (s^{-1})

L'hypothèse d'une réaction de premier ordre est fondée sur des travaux antérieurs de nature similaire (Tremblay et Charette, 1988; Wallouch et al., 1972)

Pour les sections non isothermes, la dépendance de "k" vis-à-vis de la température peut être exprimée par l'équation d'Arrhénius:

$$k = k_0 \exp(-E/RT) \quad (3.3)$$

où k_0 : facteur pré-exponentiel (s^{-1})

E : énergie d'activation apparente (J/mol)

T : température absolue (K)

R : constante universelle des gaz (8.31432 J/mol-K)

Par ailleurs, par la multiplication en chaîne, il ressort que:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dX}{dT} \cdot a \quad (3.4)$$

où a : vitesse de chauffe (°C/s)

En substituant les équations (3.3) et (3.4) dans l'équation (3.2), la relation suivante est obtenue:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{k_0}{a} [\exp(-E/RT)] (1-X) \quad (3.5)$$

En réarrangeant et en prenant le logarithme naturel des deux côtés, il s'ensuit:

$$\ln \left[\frac{dX}{dT} \frac{1}{(1-X)} \right] = - \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T} \right] + \ln \left[\frac{k_0}{a} \right] \quad (3.6)$$

Cette équation montre que si $\ln \left[\frac{dX}{dT} \frac{1}{(1-X)} \right]$ est porté en graphique en fonction de $1/T$, l'énergie d'activation peut être trouvée par la pente et le facteur pré-exponentiel par l'ordonnée à l'origine.

Pour les sections isothermes (paliers), l'équation (3.2) peut être appliquée directement. En effet, lorsque dX/dt est tracé en fonction de $(1-X)$, la pente est égale à la constante de vitesse de réaction.

La détermination des paramètres cinétiques k , k_0 et E (application des techniques exposées ci-dessus) peut être réalisée en considérant les matières volatiles libérées à la fois de l'échantillon aggloméré et du bâti qui ressue.

Toutefois, puisque les mécanismes de dégagement sont différents, il est préférable de calculer ces paramètres en soustrayant de l'analyse les matières libérées du bain de ressage selon la technique présentée à la section 2.3.4.

La méthode d'analyse appliquée à cette théorie cinétique se divise en deux sections:

1. L'analyse de la cinétique globale de pyrolyse en fixant, de façon plus ou moins arbitraire, une borne de température délimitant le dégagement des matières condensables d'un côté et non condensables de l'autre (la borne de température a été fixée à 500°C).
2. Le calcul de la fonction dX/dt pour chaque constituant. De façon schématique, on peut écrire:

$$(dX/dt)_i = (dX/dt) x_i \quad (3.7)$$

où " x_i " est la fraction massique du constituant "i" dans l'ensemble des produits recueillis (substances condensables et non condensables). Le calcul de cette fraction est fonction de la façon dont les substances condensables sont distinguées des non condensables. Au début de la pyrolyse, où il ne se dégage que des matières condensables, $x_i = D_i S_i$ (réf: éq.2.7). Par contre, lorsque la température atteint des valeurs élevées ($>500^\circ\text{C}$), les gaz dégagés peuvent être un mélange à la fois de produits condensables et non condensables. Toutefois, on ne tient compte que des non condensables étant donné la faible quantité des produits condensables dans cette gamme de température et les difficultés qui seraient rencontrées si l'on tenait compte de toutes les substances.

CHAPITRE IV

PRÉSENTATION ET ANALYSE DES RÉSULTATS

L'ensemble des résultats est divisé en plusieurs sections. Ils comprennent: les résultats bruts et les résultats calculés de l'analyse thermogravimétrique, la modélisation de la cinétique de pyrolyse, les résultats de l'analyse quantitative des hydrocarbures condensables et des hydrocarbures non condensables, et la confirmation par spectrométrie de masse de l'analyse des constituants condensables. Les résultats de chacune de ces sections sont présentés et analysés.

4.1 RÉSULTATS BRUTS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Ces résultats sont présentés à l'annexe "A" et sont regroupés tel qu'indiqué ci-dessous (les résultats sont pour la plupart présentés en fonction de la température mais certains le sont en fonction du temps):

ANNEXE A.1 Mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes avec et sans creuset.

ANNEXE A.2 Comparaison des mesures TG effectuées sur les échantillons des divers brais (morceaux) utilisés pour l'imprégnation.

ANNEXE A.3 Comparaison des mesures TG effectuées sur les mini-électrodes sans creuset.

ANNEXE A.4 Comparaison des mesures TG effectuées sur les mini-électrodes avec creuset.

En analysant les figures A.1.1 à A.1.6, il est à noter que, tel que prévu, la perte de poids est plus grande lorsque le creuset n'est pas relié à l'échantillon, ce qui montre bien qu'une certaine quantité de brai coule le long de l'échantillon

vers le creuset au cours des essais. La différence entre les courbes est directement proportionnelle à la quantité de brai qui a ainsi coulé (ressuage). Plus précisément et tel qu'expliqué à la section 2.3.4 partie B, cette différence doit être interprétée comme étant le ressuage amputé de la masse de substances volatiles libérées du brai qui coule ("d" selon la nomenclature introduite à la section 2.3.4). C'est en d'autres termes, la masse de brai de ressuage dégazéifiée et présente dans le creuset. Il est toutefois possible de remonter au brai de ressuage véritable en ajoutant à "d" le résultat du calcul proposé à la partie C de la même section.

En ne raisonnant que sur cette différence "d", il apparaît que le brai de ressuage dégazéifié décroît avec la diminution des taux de chauffe. Pour le brai 553/86 (figure A.1.1), à la fin de la pyrolyse, il constitue 17% du brai initial (29% de la perte de poids totale) à 60°C/h, comparativement à 14% du brai initial (24% de la perte de poids totale) à 12°C/h et 8% du brai initial (15% de la perte de poids totale) à 3°C/h. Des résultats semblables sont obtenus pour le brai 524/86 (figures A.1.2 et A.1.3), i.e., 15% du brai initial à 12°C/h et 10% du brai initial à 3°C/h. Pour les brais 528/86, 527/86 et 610/86, les valeurs respectives obtenues à 12°C/h sont, 18%, 15%, et 14% du brai initial (figures A.1.4, A.1.5 et A.1.6).

Par ailleurs, la quantité de brai de ressuage semble être très importante dans la première phase de la pyrolyse (jusqu'à environ 220°C). Ce phénomène est toutefois plus marqué pour les brais 524/86 et 528/86 qui présentent une montée initiale rapide pour l'essai sans creuset et un seuil de montée très bas ($\approx 125^\circ\text{C}$). Les brais 527/86, 610/86 et 553/86 présentent une montée initiale moins rapide et un seuil de montée plus élevé ($\approx 145^\circ\text{C}$). Rappelons que la quantité instantanée de ressuage est donnée par la variation de la différence entre les courbes avec et sans creuset alors que la différence seule représente la quantité cumulée (voir 2.3.4 partie B).

Il peut également être affirmé que la quantité de matières volatiles présente après le palier de 15 heures à 600°C est négligeable, comme en fait preuve la très faible pente dans cette région.

Les figures A.2.1 à A.2.6 représentent les résultats obtenus avec le brai seul. Ces résultats sont présentés en comparant différents taux de chauffe pour un même brai (A.2.1 et A.2.2) et, aussi, en comparant plusieurs brais à un même taux de chauffe (A.2.3 à A.2.6). Les résultats montrent que les pertes de poids croissent avec une diminution du taux de chauffe et ce autant pour le brai 553/86 (figure A.2.1) que pour le brai 524/86 (figure A.2.2). Ceci rejoint d'ailleurs les observations d'une étude antérieure sur des échantillons d'anodes (Tremblay et Charette, 1988) où les auteurs avaient constaté que l'augmentation du taux de chauffage produit un retard dans le dégagement des matières volatiles. La quantité de matières volatiles dégagées à une certaine température semble dépendre du temps passé à cette température. Pour les comparaisons des différents brais à un même taux de chauffage, on peut noter d'abord qu'à 3°C/h le brai 524/86 perd plus de matières volatiles que le brai 553/86 (figure A.2.3) et cette tendance est maintenue à 12°C/h (figure A.2.4). Les courbes des cinq brais analysés à 12°C/h (figures A.2.5 et A.2.6, respectivement en fonction de la température et en fonction du temps) suivent une tendance décroissante de perte de matières volatiles selon l'ordre suivant: 610/86, 524/86, 527/86, 553/86 et 528/86.

Les figures A.3.1 à A.3.4 sont des recoupages de la série A.1 et traitent du cas où le creuset n'est pas relié à la mini-électrode. Les résultats sont présentés de la même façon qu'à la série A.2. La figure A.3.1 montre que dans le cas du brai 553/86, les pertes de poids les plus faibles se produisent à 3°C/h, alors qu'elles sont du même ordre à 12 et 60°C/h. Le même profil est observé pour le brai 524/86 (figure A.3.2). Ceci laisse supposer que le brai perdu par ressusage

est nettement plus faible à 3°C/h qu'il ne l'est aux autres taux de chauffe, ce qui confirme d'ailleurs les résultats de la figure A.1.1 (c). Il faut admettre toutefois que l'interprétation de cette série, prise isolément, est relativement difficile dû à la présence de deux phénomènes simultanés: la perte de poids par le dégagement des matières volatiles et par le départ du bâti de ressusage. La figure A.3.4 qui représente les cinq brais à 12°C/h montre que les brais présentent des montées initiales et des seuils de montée différents, comme expliqué précédemment, les brais 528/86 et 553/86 étant les deux extrêmes. Toutefois à la fin de la pyrolyse, il n'y a presque plus de différence entre les brais en termes de pertes de poids, laissant ainsi supposer que les électrodes qui ont moins ressusage au début (e.g. 553/86) ont quand même perdu une bonne partie de ce bâti par distillation aux températures intermédiaires (jusqu'à 300°C puisque les courbes deviennent très rapprochées les unes des autres à cette température).

Les courbes des figures A.4.1 à A.4.4 sont aussi des recoupages de la série A.1 et traitent du cas où le creuset est relié à la mini-électrode. En principe, ces courbes devraient mieux se prêter à l'analyse puisque la perte de poids n'est due qu'au dégagement des matières volatiles. Certaines cohérences peuvent en effet être notées: l'accroissement des pertes avec une diminution du taux de chauffe aux figures A.4.1 et A.4.2 (sauf à la fin de la pyrolyse entre 450 et 600°C), les pertes les plus faibles du bâti 528/86 (figure A.4.4) tel que noté précédemment à la figure A.2.5. Toutefois, l'analyse ne prend toute sa signification que lorsque les courbes sont combinées (série B.2). Les discussions en rapport à ces combinaisons se trouvent à la section 4.2.

Les résultats qui viennent d'être présentés ne sont qu'une représentation brute des analyses thermogravimétriques mises sous forme graphique. Aussi ne peut-on en tirer qu'une quantité limitée de renseignements sur la valeur d'usage des brais impliqués. Une analyse calculée s'impose.

4.2 RÉSULTATS CALCULÉS DE L'ANALYSE TG

Ces résultats sont présentés à l'annexe B et sont regroupés ainsi:

ANNEXE B.1 Quantités résiduelles de brai d'imprégnation présentes dans les échantillons en cours de pyrolyse.

ANNEXE B.2 Pertes de poids des mini-électrodes dues au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul (selon la méthode exposée à la section 2.3.4, partie "D").

On peut constater aux figures B.1.1 et B.1.2 que le pourcentage de brai résiduel à la fin de la pyrolyse est plus élevé lorsque la pyrolyse a été effectuée à 3°C/h et ce autant pour le brai 553/86 que pour le 524/86 (ces résultats sont obtenus en appliquant la relation posée à la section 2.3.4, partie "E"). Il peut ainsi être conclu qu'un taux de chauffe de 3°C/h conduit à une meilleure qualité d'électrodes, ce qui va dans le même sens que les observations en usine. Par ailleurs, au niveau de l'influence de la nature des brais, la figure B.1.3 montre qu'à 3°C/h le brai 553/86 est légèrement supérieur au brai 524/86 tandis qu'à 12°C/h, la différence de qualité n'est pas décelable (figure B.1.4) entre ces mêmes brais alors que le 528/86 présente une qualité légèrement moindre. Il est intéressant de remarquer que la plupart des courbes s'éloignent les unes des autres dans les premières phases de la pyrolyse pour ensuite se superposer ou presque à la fin, phénomène imputable principalement au ressuage.

Tel que précisé à la section 2.3.4, il est possible de discriminer entre les matières volatiles qui s'échappent du brai de ressuage et celles qui s'échappent de l'aggloméré seul. Les figures de la série B.2 présentent les résultats obtenus

en ne considérant que les matières volatiles qui s'échappent de l'aggloméré seul. A souligner ici qu'une telle analyse a l'avantage de restreindre le problème à un seul mécanisme de perte de poids (les pertes de poids attribuables au brai de ressuage et aux matières volatiles qui s'en échappent sont soustraites de l'analyse), ce qui doit en principe conduire à des comportements cohérents. La figure B.2.1 révèle un comportement très régulier pour le brai 553/86 aux trois taux de chauffe avec les plus grandes pertes observées à 3°C/h ce qui rejoint les remarques précédentes. A noter que la perte de poids maximale à 3°C/h est de 39% à comparer à 53% pour la perte maximale totale (figure A.3.1). Le même comportement régulier peut être observé pour le brai 524/86 à la figure B.2.2. Il faut souligner que, même si les pertes totales illustrées à la série A.3 augmentent avec une augmentation du taux de chauffe, il reste que les pertes dues aux matières volatiles qui s'échappent de l'aggloméré seul diminuent avec une augmentation du taux de chauffe. Ce phénomène est explicable principalement par des pertes par ressuage plus élevées aux forts taux de chauffe. Quant aux figures B.2.3 et B.2.4, un plus fort dégagement est observé pour le brai 553/86 par rapport au 524/86 (dont le dégagement est le plus faible) et aux autres brais à 12°C/h.

Nous nous attarderons ici sur un comportement, en apparence inconsistant, des brais 553/86 et 610/86. La figure B.1.4 montre que la quantité résiduelle de brai dans l'électrode à la fin de la pyrolyse est la même, que l'imprégnation ait été faite avec le brai 553/86 ou le 610/86 (à 12°C/h); pourtant, bien que le ressuage semble être le même (différence entre les courbes des figures A.3.4 et A.4.4 prise à la fin de la pyrolyse), la perte due au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul (figure B.2.4) est différente. L'explication vient du fait que la différence entre les courbes des figures A.3.4 et A.4.4 ne doit pas être interprétée comme étant le ressuage véritable, mais plutôt le ressuage amputé de la masse de matières volatiles libérées du brai qui coule.

Il n'y a donc pas incompatibilité à ce que le pourcentage de carbone résiduel soit le même d'une électrode à l'autre alors que la quantité des matières volatiles libérées d'un des agglomérés est inférieure (le 610/86); la raison est tout simplement que le brai 610/86, pris isolément, perd plus de matières volatiles (tel que confirmé à la figure A.2.5). Le même phénomène est observé pour le brai 524/86, mais un comportement inverse se produit pour le brai 528/86, i.e. que ce brai perd moins de matières volatiles que le 553/86. Le brai 527/86, quant à lui, adopte un comportement semblable au 553/86.

4.3 MODÉLISATION DE LA CINÉTIQUE DE PYROLYSE.

La modélisation a été effectuée sur les résultats de la série B.2, i.e., pour les matières volatiles de l'aggloméré seul. Pour cette partie, il a été choisi de:

- 1) Considérer l'ordre de réaction "n" égal à l'unité, tel que précisé plus tôt au chapitre 3.
- 2) Supposer un modèle de dégagement simple en deux étapes: matières condensables jusqu'à 500°C, matières non condensables entre 500 et 600°C. L'hydrogène et le méthane se dégagent à partir d'environ 300°C mais leur importance n'est considérée réellement qu'à partir de 500°C. Une approche plus grossière aurait pu être appliquée, i.e., ne pas distinguer entre les gaz condensables et non condensables, mais puisque les mécanismes de dégagement sont différents dans les deux cas, l'adoption d'un modèle en deux parties est préférable.
- 3) Discriminer entre les constituants de la partie des non condensables, i.e., appliquer la méthode #2 du chapitre #3 (schématiquement représentée par l'équation 3.7, mais détaillée davantage ci-dessous). Le traitement des données s'effectue selon la séquence suivante:

A la section 2.3.4 partie D, nous avons montré que la quantité de matières volatiles qui s'échappent de l'aggloméré seul est obtenue en soustrayant de la courbe 1 (Figure 2.7, correspondant au cas avec creuset) le résultat de l'équation (2.11) donnant le dégagement gazeux à partir du bain de ressage. Ce résultat est repris ici sous la forme suivante, et c'est sur la base de cette équation que seront calculées les conversions:

$$a = W_{ac} - b' \quad (4.1)$$

où a: masse des matières volatiles s'échappant de l'aggloméré seul rapportée à la masse totale de brai imprégné (voir l'équation 2.8).

Wac: masse totale perdue par l'échantillon lors de l'expérience avec creuset ($W = a+c$ d'après la nomenclature de la section 2.3.4).

b': masse des matières volatiles perdues par le brai de ressuage, résultat de l'application de l'équation 2.11.

4.3.1 Substances condensables.

Analyse globale

La première partie des courbes thermogravimétriques donnant la valeur de "a" est utilisée (jusqu'à 500°C) et normalisée selon l'ordonnée entre 0 et 100%. Ce résultat est identifié sur les figures comme étant la "conversion" (variable "X" exprimée en pourcentage). Il s'agit ensuite de calculer la dérivée de la courbe ainsi obtenue, par rapport à la température ou au temps, donnant ainsi la vitesse de dégagement des substances condensables sur une base normalisée. La dérivée par rapport au temps a l'avantage d'être continue sur toute la gamme des températures, y compris les paliers (où par contre dX/dt est infini). Tel qu'expliqué précédemment, il suffit ensuite de tracer $\ln \{dX/dt \times [1/(1-X)]\}$ en fonction de $[1/T]$ pour les régions de montée linéaire en température, ce qui permet de trouver le facteur pré-exponentiel "k₀" et l'énergie d'activation "E". Sur les paliers, un graphique de (dX/dt) en fonction de $(1-X)$ fournit la valeur de la constante de vitesse de réaction "k".

Analyse individuelle

L'équation 4.1 peut être écrite sous forme différentielle:

$$\frac{da}{dt} = \frac{dW_{ac}}{dt} - \frac{db'}{dt} \quad (4.1a)$$

$$\text{ou bien: } \frac{da}{dT} = \frac{dW_{ac}}{dT} - \frac{db'}{dT} \quad (4.1b)$$

Cette équation donne la vitesse instantanée de dégagement de l'ensemble des substances considérées (ici les substances condensables). Elle peut être appliquée à une substance condensable individuelle "i":

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{dW_{ac}}{dt} D_{ac_i} S_i - \frac{db'}{dt} D_{b_i} S_i \quad (4.2)$$

où D_{ac_i} et D_{b_i} = Perte du constituant "i" (pour les essais avec creuset et Perte totale des HPA avec brai seul respectivement)

$$S_i = \frac{\text{Perte totale des HPA}}{\text{Perte totale des hydrocarbures}}$$

Ces trois dernières valeurs (D_{ac_i} , D_{b_i} et S_i) sont calculées à partir de la séparation par famille (que nous expliquons à la section 4.4).

Le traitement des données s'effectue selon les étapes suivantes:

- I - Calculer (dW_{ac}/dt) et (db'/dt) jusqu'à 500°C.
 - II - Interpoler les résultats de la séparation par famille pour trouver les valeurs de D_{ac_i} et D_{b_i} aux temps auxquels (dW_{ac}/dt) et (db'/dt) sont calculés.
 - III- Calculer (da_i / dt) par l'équation 4.2.
 - IV- Intégrer (da_i / dt) pour obtenir a_i .
 - V - Normaliser " a_i " et (da_i / dt) en divisant par $a_i|_{T=500^\circ\text{C}}$.
- Cette étape produit les conversions X_i .

VI-Calculer les paramètres cinétiques en appliquant la même méthode que celle décrite sous "l'analyse globale".

4.3.2 Substances non condensables.

Une procédure similaire est reprise ici autant pour l'analyse globale que pour l'analyse individuelle, à la différence que $X = 0$ à 500°C et $X = 1$ à 600°C . Dans l'analyse individuelle, l'équation 4.2 doit être adaptée aux concentrations fournies par le chromatographe à gaz. Elle devient:

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{dW_{ac}}{dt} Y_{ac_i} - \frac{db'}{dt} Y_{b_i} \quad (4.3)$$

où " Y_{ac_i} " et " Y_{b_i} " sont les fractions massiques du constituant "i" (masse d'hydrogène ou de méthane sur la somme des deux masses) calculées à partir des résultats produits par le chromatographe respectivement pour l'essai avec creuset et l'essai sur le bain seul. Toutefois devant les concentrations très faibles de méthane en particulier, il nous a été impossible d'appliquer cette équation. Nous nous en sommes tenus à la cinétique globale.

4.3.3 Résultats.

Les résultats de cette section sont divisés en trois parties:

- 1) Cinétique globale de la pyrolyse pour les condensables et les non condensables (dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul).
- 2) Cinétique de pyrolyse du chrysène pour les cinq brais et les trois taux de chauffe (substances condensables).
- 3) Cinétique de pyrolyse de cinq produits (HPA) pour le bain 553/86 à un taux de chauffe de 3°C/h .

1) Les résultats pour les valeurs de "k", "k₀" et "E" sont donnés aux tableaux 4.1, 4.2 et 4.3. Les valeurs trouvées sont du même ordre que celles de l'étude antérieure réalisée par Tremblay et Charette (1988) sur des échantillons d'anodes.

Pour les substances condensables, on remarque que, à un taux de chauffe donné, les valeurs de "k₀" et "E" augmentent avec le niveau de température dans les sections de montée linéaire. La même tendance est observée pour les valeurs de la constante de vitesse de réaction "k" dans les sections isothermes. Pour ces mêmes substances, une augmentation de "k₀" et "E" en fonction du taux de chauffe à une température donnée peut également être notée. Ce comportement n'est toutefois pas observé pour ce qui est des matières non condensables. Il faut souligner cependant la difficulté d'analyse de ces dernières, puisqu'entre 500 et 600°C la variation de poids est très faible. Aussi, les résultats ne montrent pas de différences marquées pour les paramètres cinétiques d'un brai à l'autre.

Les principaux résultats cinétiques de cette partie sont regroupés à la section C.1 de l'annexe C. Les figures sont présentées par groupe de trois pour toutes les conditions expérimentales: comparaison des résultats expérimentaux de la conversion et ceux du modèle cinétique avec comme abscisse la température (a) et le temps (b), suivie de la dérivée dX/dt tracée en fonction du temps (c), cette dérivée étant utilisée pour trouver les valeurs de "k", "k₀" et "E".

Deux conclusions se dégagent de cette analyse:

- Les résultats expérimentaux et ceux du modèle concordent raisonnablement.
- L'allure de la dérivée dX/dt témoigne d'un ordre de réaction unitaire (Flynn et Wall, 1966).

TABLEAU 4.1

**PARAMETRES CINÉTIQUES, PYROLYSE GLOBALE
SUBSTANCES CONDENSABLES, SECTIONS NON ISOTHERMES**

BRAI	TAUX DE CHAUFFE MOYEN (°C/h)	TEMPÉRATURE (°C)	FACTEUR PRÉ-EXPONENTIEL k_0 (s ⁻¹)	ÉNERGIE D'ACTIVATION E (kJ/mol)
553/86	3,08	100-220	$6,90 \times 10^{-3}$	30,49
	3,20	220-360	$1,69 \times 10^{-2}$	38,06
	3,08	360-500	4,35	69,63
	12,18	100-220	$7,73 \times 10^{-2}$	36,48
	12,98	220-360	2,55	56,66
	12,36	360-500	$4,74 \times 10^{-3}$	118,14
	63,63	100-220	$1,66 \times 10^{-1}$	35,31
	65,73	220-360	$1,28 \times 10^{-2}$	69,78
	62,87	360-500	$5,63 \times 10^{10}$	190,69
524/86	3,05	100-220	$3,47 \times 10^{-4}$	18,48
	3,19	220-360	$1,64 \times 10^{-1}$	48,32
	3,08	360-500	$1,31 \times 10^{-1}$	49,99
	11,98	100-220	$1,90 \times 10^{-2}$	30,11
	12,91	220-360	4,68	59,10
	12,19	360-500	$3,75 \times 10^{-3}$	115,91
	12,19	100-220	$1,04 \times 10^{-2}$	29,49
	12,74	220-360	3,88	59,85
	12,36	360-500	$5,40 \times 10^{-3}$	119,49
527/86	12,17	100-220	$4,12 \times 10^{-1}$	43,13
	12,83	220-360	2,68	56,97
	12,31	360-500	$2,79 \times 10^{-4}$	115,46
610/86	12,17	100-220	$1,21 \times 10^{-2}$	29,37
	12,91	220-360	2,96	56,70
	12,34	360-500	$1,34 \times 10^{-5}$	124,13

TABLEAU 4.2

**PARAMETRES CINÉTIQUES, PYROLYSE GLOBALE
SUBSTANCES NON CONDENSABLES, SECTIONS NON
ISOTHERMES**

BRAI	TAUX DE CHAUFFE MOYEN (°C/h)	TEMPÉRATURE (°C)	FACTEUR PRÉ-EXPONENTIEL $k_0(s^{-1})$	ÉNERGIE D'ACTIVATION E (kJ/mol)
553/86	3,08	500-620	9,00	96,63
	12,36	500-620	$7,33 \times 10^{-3}$	43,47
	62,87	500-620	1,34	71,68
524/86	3,06	500-620	8,30	95,25
	12,19	500-620	$1,50 \times 10^{-2}$	92,45
528/86	12,30	500-620	$4,73 \times 10^{-2}$	52,25
527/86	12,31	500-620	2,77	80,91
610/86	12,34	500-620	$3,07 \times 10^{-1}$	65,70

TABLEAU 4.3

PARAMETRES CINÉTIQUES, PYROLYSE GLOBALE
SECTIONS ISOTHERMES

BRAI	MATIERES VOLATILES	TAUX DE CHAUFFE (°C/h)	TEMPÉRATURE (°C)	CONSTANTE DE VITESSE DE RÉACTION k (s ⁻¹)
553/86	condensables	3	220	$1,72 \times 10^{-6}$
			360	$7,84 \times 10^{-6}$
	non condensables		620	$4,43 \times 10^{-5}$
	condensables	12	220	$3,11 \times 10^{-6}$
			360	$1,10 \times 10^{-5}$
	non condensables		620	$4,09 \times 10^{-5}$
	condensables	60	220	$3,97 \times 10^{-6}$
			360	$1,50 \times 10^{-5}$
	non condensables		600	$1,20 \times 10^{-4}$
524/86	condensables	3	220	$1,29 \times 10^{-6}$
			360	$8,65 \times 10^{-6}$
	non condensables		620	$3,46 \times 10^{-5}$
	condensables	12	220	$2,71 \times 10^{-6}$
			360	$1,33 \times 10^{-5}$
	non condensables		620	$5,41 \times 10^{-5}$
528/86	condensables	12	220	$2,55 \times 10^{-6}$
			360	$1,71 \times 10^{-5}$
	non condensables		620	$5,46 \times 10^{-5}$
527/86	condensables	12	220	$3,51 \times 10^{-6}$
			360	$1,54 \times 10^{-5}$
	non condensables		620	$5,44 \times 10^{-5}$
610/86	condensables	12	220	$3,06 \times 10^{-6}$
			360	$1,48 \times 10^{-5}$
	non condensables		600	$4,71 \times 10^{-5}$

2) Les valeurs des paramètres cinétiques obtenues pour le chrysène se trouvent aux tableaux 4.4 et 4.5. Ces valeurs, ainsi que celles de la section suivante, ont été obtenues grâce aux résultats de l'analyse quantitative des hydrocarbures condensables qui se trouvent à la section 4.4 de ce chapitre. Les résultats trouvés sont du même ordre que pour la pyrolyse globale, toutefois, ils ne présentent pas la même tendance régulière en fonction de la température dans les sections de montée linéaire et en fonction du taux de chauffe. Pour les sections isothermes, on remarque que les valeurs de la constante de vitesse de réaction augmentent avec le niveau de température et, aussi, avec l'augmentation du taux de chauffe, suivant ainsi le même patron que lors de la pyrolyse globale. De ce fait, on pourrait supposer une meilleure stabilité thermique pour les paliers de température constante que pour les sections où il y a une montée linéaire en température.

A la section C.2 de l'annexe C se trouvent les figures correspondant aux résultats cinétiques de l'analyse du chrysène, présentées de la même façon qu'à la section C.1. Une bonne concordance est aussi observée entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle.

3) Les valeurs de "k", "k₀" et "E" obtenues pour les cinq composés condensables (phénanthrène, fluoranthrène, pyrène, chrysène et pérylène) analysés sont présentées aux tableaux 4.6 et 4.7. Ces valeurs suivent la même tendance que celle de la section précédente pour le chrysène. Si les produits sont comparés entre eux, on peut noter que les résultats, à un même intervalle de température, correspondent bien sauf pour le phénanthrène et le pérylène qui montrent des valeurs légèrement plus élevées.

La section C.3 de l'annexe C représente les figures correspondant aux résultats cinétiques de ces produits.

TABLEAU 4.4

PARAMETRES CINÉTIQUES, CHRYSENE
SECTIONS NON ISOTHERMES

BRAI	TAUX DE CHAUFFE		TEMPÉRATURE (°C)	FACTEUR PRÉ-EXPONENTIEL k_0 (s ⁻¹)	ÉNERGIE D'ACTIVATION E (kJ/mol)
	MOYEN	(°C/h)			
553/86	3,08		100-220	$8,55 \times 10^{-2}$	45,58
	3,20		220-360	$8,96 \times 10^{-3}$	37,06
	3,08		360-500	$7,38 \times 10^{-1}$	86,76
	12,18		100-220	$6,11 \times 10^{-1}$	46,79
	12,98		220-360	$4,51 \times 10^{-2}$	36,32
	12,36		360-500	$1,05 \times 10^{-7}$	148,84
	63,63		100-220	$3,00 \times 10^{-1}$	43,76
	65,73		220-360	$9,48 \times 10^{-1}$	71,02
	62,87		360-500	$3,19 \times 10^{-8}$	158,62
524/86	3,05		100-220	$3,18 \times 10^{-1}$	68,46
	3,19		220-360	$3,57 \times 10^{-2}$	42,83
	3,06		360-500	$8,96 \times 10^{-2}$	101,83
	11,98		100-220	$1,82 \times 10^{-1}$	40,05
	12,91		220-360	1,23	53,01
	12,19		360-500	$6,46 \times 10^{-4}$	117,91
528/86	12,19		100-220	$1,94 \times 10^{-1}$	38,62
	12,74		220-360	$1,41 \times 10^{-1}$	66,13
	12,36		360-500	$1,07 \times 10^{-3}$	95,16
527/86	12,17		100-220	$3,80 \times 10^{-1}$	45,26
	12,83		220-360	$1,21 \times 10^{-1}$	41,47
	12,31		360-500	$1,04 \times 10^{-6}$	133,63
610/86	12,17		100-220	$2,69 \times 10^{-1}$	44,00
	12,91		220-360	1,78	54,30
	12,34		360-500	$7,42 \times 10^{-3}$	107,29

TABLEAU 4.5

PARAMETRES CINÉTIQUES, CHRYSENE
SECTIONS ISOTHERMES

BRAI	TAUX DE CHAUFFE (°C/h)	TEMPÉRATURE (°C)	CONSTANTE DE VITESSE DE RÉACTION k (s ⁻¹)
553/86	3	220	$7,45 \times 10^{-7}$
		360	$5,63 \times 10^{-6}$
	12	220	$2,04 \times 10^{-6}$
		360	$9,82 \times 10^{-6}$
	60	220	$2,57 \times 10^{-6}$
		350	$1,42 \times 10^{-5}$
524/86	3	220	$9,16 \times 10^{-7}$
		360	$5,09 \times 10^{-6}$
	12	220	$2,15 \times 10^{-6}$
		360	$9,84 \times 10^{-6}$
528/86	12	220	$3,60 \times 10^{-6}$
		360	$2,02 \times 10^{-5}$
527/86	12	220	$2,16 \times 10^{-6}$
		360	$7,68 \times 10^{-6}$
610/86	12	220	$1,63 \times 10^{-6}$
		360	$2,59 \times 10^{-5}$

TABLEAU 4.6

PARAMETRES CINÉTIQUES, COMPOSÉS CONDENSABLES (5)

BRAI 553/86 , TAUX DE CHAUFFE 3°C/h

SECTIONS NON ISOTHERMES

COMPOSÉS	TEMPÉRATURE (°C)	FACTEUR PRÉ-EXPONENTIEL k_0 (s ⁻¹)	ÉNERGIE D'ACTIVATION E (kJ/mol)
PHÉNANTHRENE	100-220	2,27	50,77
	220-360	$8,43 \times 10^{-1}$	54,04
	360-500	8,99	72,30
FLUORANTHENE	100-220	$1,55 \times 10^{-1}$	46,40
	220-360	$4,87 \times 10^{-3}$	31,77
	360-500	$2,58 \times 10^{-1}$	78,91
PYRENE	100-220	$1,58 \times 10^{-1}$	46,83
	220-360	$1,93 \times 10^{-3}$	28,17
	360-500	$1,70 \times 10^{-1}$	76,80
CHRYSENE	100-220	$8,55 \times 10^{-2}$	45,58
	220-360	$8,96 \times 10^{-3}$	37,06
	360-500	$7,38 \times 10^{-1}$	86,76
PÉRYLENE	100-220	2,11	51,12
	220-360	$2,32 \times 10^{-1}$	73,55
	360-500	$1,92 \times 10^{-5}$	134,80

TABLEAU 4.7

PARAMETRES CINÉTIQUES, COMPOSÉS CONDENSABLES (5)

BRAI 553/86, TAUX DE CHAUFFE 3°C/h

SECTIONS ISOTHERMES

COMPOSÉS	TEMPÉRATURE (°C)	CONSTANTE DE VITESSE DE RÉACTION k (s ⁻¹)
PHÉNANTHRENE	220	$4,82 \times 10^{-6}$
	360	$1,57 \times 10^{-5}$
FLUORANTHENE	220	$1,19 \times 10^{-6}$
	360	$7,78 \times 10^{-6}$
PYRENE	220	$1,03 \times 10^{-6}$
	360	$6,90 \times 10^{-6}$
CHRYSENE	220	$7,45 \times 10^{-7}$
	360	$5,63 \times 10^{-6}$
PÉRYLENE	220	$3,70 \times 10^{-6}$
	360	$4,25 \times 10^{-5}$

4.4 ANALYSE QUANTITATIVE DES HYDROCARBURES CONDENSABLES.

4.4.1 RAPPEL DES CALCULS ET REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

L'analyse quantitative des hydrocarbures polycycliques aromatiques condensables s'effectue en deux étapes, tel qu'expliqué au chapitre II.

- 1) Calcul des poids "W_i" pour chacun des composés identifiés et pour le total des non identifiés, et évaluation des valeurs de "D_i" avec l'équation suivante:

$$D_i = \frac{W_i (\text{HPA})}{W_{\text{tot}} (\text{HPA})} \quad (2.5)$$

où "D_i" représente le poids de chaque composé "i" par rapport au poids total des hydrocarbures condensables (HPA) décelés.

- 2) Calcul du poids total des composés aromatiques (HPA) rapporté à la masse totale de l'échantillon sec. L'équation suivante est utilisée:

$$S_i = \frac{W_{\text{tot}} (\text{HPA})}{PT} \quad (2.6)$$

Dans l'équation 2.5, "W_i" est obtenu par la méthode du standard interne (éq.2.4); pour les pics décelés mais non identifiés, un facteur de réponse moyen est appliqué. "W_{tot}" est obtenu en additionnant chacun des "W_i" d'un même échantillon.

Pour l'équation 2.6, "PT" représente la masse totale de l'échantillon sec et "W_{tot}" est obtenu par la méthode de séparation par famille décrite à la figure 2.4. Les résultats de ces séparations se trouvent aux tableaux 4.8 et 4.9.

Il faut souligner ici qu'il a été impossible de procéder à la séparation par famille sur tous les échantillons recueillis à des températures données tout au long de la pyrolyse dû à la trop faible quantité de certains de ces échantillons. Toutefois, une solution de rechange a été appliquée de telle sorte que les analyses ont été effectuées sur les échantillons ayant une quantité suffisante de produits (essais spécifiques) et sur les échantillons recueillis tout au long de la pyrolyse sans faire distinction des températures (essais complets). Suite à ces analyses une valeur moyenne est utilisée pour les calculs.

Le tableau 4.8 présente les résultats de la séparation par famille des substances condensables libérées lors de la pyrolyse et, collectées pendant toute la durée de l'essai. Le tableau 4.9 présente aussi les résultats obtenus pour la séparation des substances condensables libérées, mais celles-ci ont été recueillies à un intervalle de température spécifique. La dispersion des résultats obtenus pour les composés aromatiques ne permet pas de déceler une tendance bien définie. Ceci nous a conduit à choisir une valeur moyenne de 70% ($S_i = 0.70$) uniforme pour toutes les séparations, ce qui est partiellement corroboré par le fait que cette moyenne est la même pour les essais spécifiques et les essais complets.

Par la suite, lorsque le résultat de l'équation 2.5 est déterminé, la valeur du pourcentage de chaque composé par rapport à la masse totale de l'échantillon peut être trouvée en appliquant l'équation suivante:

$$\% = 100 D_i S_i \quad (2.7)$$

TABLEAU 4.8

**RÉSULTATS DE LA SÉPARATION PAR FAMILLES
POUR LES ESSAIS COMPLETS**

#	POURCENTAGE (%) EN MASSE			% DE RÉCUPÉRATION	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE (°C)
	ASPHALTENES	COMPOSÉS* AROMATIQUES	COMPOSÉS POLAIRES		
95	5,2	84,4	4,9	94,5	220-600
32	8,9	74,6	9,3	92,8	220-600
528/86	8,5	61,4	4,3	74,2	220-600
21	11,0	71,4	10,8	93,2	220-600
527/86	14,5	78,7	5,2	98,4	220-600
105	5,5	53,4	10,1	69,0	220-600
106	4,9	71,6	9,2	85,7	220-600
610/86	5,9	57,8	4,0	67,7	220-600
\bar{x}	8,1	69,2	7,2	84,4	220-600
σ_n	3,2	10,0	2,7	11,6	220-600

* Les valeurs des pourcentages des composés aromatiques comprennent aussi les valeurs des composés saturés. Ces derniers sont en faible quantité et des composés aromatiques légers se retrouvent dans la fraction des saturés lors de la séparation. On regroupe donc les deux fractions.

TABLEAU 4.9

**RÉSULTATS DE LA SÉPARATION PAR FAMILLES
POUR LES ESSAIS SPÉCIFIQUES**

#	ASPHALTENES	POURCENTAGE (%) EN MASSE			% DE RÉCUPÉRATION	INTERVALLE DE TEMPÉRATURE (°C)
		COMPOSÉS* AROMATIQUES	COMPOSÉS POLAIRES			
528/86-12 j**	26,6	59,3	10,3	96,2	447-459	
528/86-12 i	31,3	56,4	8,7	96,4	411-423	
21 f	20,8	85,1	8,7	114,6	350	
22 e	20,9	81,8	6,7	109,0	330-342	
105 i	20,9	78,3	12,8	112,0	350	
106 h	12,9	86,8	18,1	117,8	350	
610/86-12 i	26,2	57,5	14,2	97,9	350	
610/86-12 j	12,6	60,3	15,3	88,2	366-378	
\bar{x}	21,5	70,7	11,9	104,0	---	
σ_n	6,1	12,6	3,6	10,0	---	

* Même remarque qu'au tableau 4.8 au sujet des composés aromatiques et saturés.

** Les indices (e,f,h,i,j,) correspondent à l'identification lors de l'échantillonnage aux différents intervalles de température.

4.4.2 RÉSULTATS

Les résultats de l'analyse quantitative des HPA sont représentés graphiquement à l'annexe D. La note explicative au début de cette annexe permet de comprendre l'agencement des figures.

Il faut admettre cependant, en examinant les courbes obtenues, qu'il est très difficile d'interpréter convenablement tous les résultats. La plupart des courbes sont en dents de scie, cette forme étant sans doute attribuable à l'alternance des paliers et des montées en température ainsi qu'à la grande sensibilité du dégagement aux conditions expérimentales. Néanmoins, certaines tendances générales peuvent être décelées:

- Les composés légers (graphiques 1) décroissent au cours de la pyrolyse et certains sont inexistant, ou presque, à 600°C.
- Les composés moyens (graphiques 2) prennent de l'importance à mesure que la pyrolyse évolue.
- Les composés lourds (graphiques 3) sont en proportion trop faible pour conclure quoique ce soit de façon précise, même si dans certains cas (figures D.1.1, D.2.1, D.4.1, D.6.3, D.8.1 et D.8.3) leur quantité augmente clairement aux températures élevées.
- La reproductibilité des résultats est assez bonne de façon générale. Les essais avec et sans creuset réalisés sous les mêmes conditions expérimentales devraient en principe donner des résultats identiques. Sans obtenir une reproductibilité parfaite, on peut néanmoins constater que les courbes respectent une trame commune. En effet, les courbes de la série D.4

(graphiques 1, mini-électrodes 82 et 88) montrent de façon générale une décroissance des concentrations dans l'ordre suivant: fluoranthène, pyrène, phénanthrène (ce dernier étant prépondérant en début de pyrolyse et coupant les autres courbes plus ou moins en diagonale), et de très faibles quantités de fluorène et d'anthracène. La même tendance est notée pour le brai seul (D.4.3). Le même phénomène est observé à la série D.8 (graphique 1, mini-électrodes 105 et 106). En effet une décroissance des concentrations est observée dans le même ordre, toujours avec le phénanthrène qui vient couper les autres courbes. La reproductibilité est encore meilleure à la série D.5 (graphiques 1, mini-électrodes 95 et 94). Quant aux composés moyens (graphiques 2), des tendances communes sont également constatées, le chrysène présentant notamment les concentrations les plus fortes. A noter également que, compte tenu des fluctuations rapides des concentrations, le temps de prélèvement des échantillons de gaz peut avoir une influence sur les résultats et nuire à la reproductibilité.

- Le Benzo [a] Pyrène, produit considéré comme un indicateur du potentiel cancérogène et toxique (Zedeck, 1980), représente des quantités très faibles (< 5%).
- La nature du brai ne semble pas avoir une influence marquée sur l'ordre de dégagement et les quantités libérées pour un taux de chauffe de 3°C/h. En effet, aucune différence significative n'est notée entre les graphiques 1 des figures D.3.1 et D.5.1 (mini-électrodes imprégnées des brais 553/86 et 524/86 respectivement). Les graphiques 2 des mêmes figures montrent également des évolutions similaires, si ce n'est de la quantité plus faible de Benzo [a] Anthracène pour le brai 524/86 (la figure D.5.2 correspondante montre toutefois une quantité plus forte de ce composé).

- Pour ce qui est des essais à 12°C/h, une plus grande différence est observée entre certains brais. Le même profil est noté sur les graphiques 1 des figures D.2.1, D.4.1 et D.8.1, mais une disposition plus aléatoire est observée pour les figures D.6.1 et D.7.1. Toutefois, la tendance devient plus régulière pour tous les brais dans l'intervalle de température de 350°C à 600°C (après le palier de 15 heures). Pour les graphiques 2 de ces mêmes figures, les évolutions sont beaucoup plus variées, même si la température de 350°C est atteinte. Les comparaisons entre les brais ne sont donc pas vraiment concluantes.
- Une comparaison entre les résultats obtenus pour le brai seul et les agglomérés imprégnés avec ce brai (graphiques 1, composés légers) révèle que, dans le cas du brai seul, la concentration de phénanthrène décroît rapidement et que les concentrations de fluoranthène et de pyrène sont moins élevées entre 350 et 600°C qu'elles ne le sont pour l'aggloméré. Voir les figures D.4.1 et D.4.3, D.5.1 et D.5.3, D.8.1 et D.8.3, graphiques 1.
- L'influence du taux de chauffe se perçoit comme une variation en dents de scie moins importante à 3°C/h. La différence s'observe surtout sur les graphiques 1 et 2 des figures D.1.1, D.2.1 et D.3.1, où l'on remarque que sur la figure D.3.1 (taux de 3°C/h) les courbes sont beaucoup plus régulières. Cette même tendance est aussi observée sur les graphiques 1 et 2 des figures D.4.1 et D.5.1. Ce phénomène est explicable par le fait que, à un taux de chauffe bas, l'échantillonnage d'une part s'effectue à des intervalles de temps plus espacés et la différence de température entre le début et la fin de l'échantillonnage d'autre part est inférieure à celle d'un taux plus élevé, conduisant ainsi à une plus grande régularité de la nature des échantillons

4.4.3 REMARQUE

Il convient de rappeler ici que les figures de la série D ne permettent pas à elles seules de déterminer la vitesse de dégagement d'un composé donné (exprimé en kg/s). Conformément à l'équation (4.2), il faut multiplier les concentrations données à la série D par la vitesse de dégagement totale donnée par la thermogravimétrie. Une forte concentration pourrait par exemple être associée à une faible vitesse globale de dégagement et conduire ainsi à un faible dégagement du composé analysé.

4.5 ANALYSE QUANTITATIVE DES HYDROCARBURES NON CONDENSABLES.

Deux sondes d'échantillonnage, l'une pour les substances condensables et l'autre pour les non condensables, ont dû être utilisées (voir figures 2.1 et 2.2), car avec une sonde unique les gaz devaient barboter dans le dichlorométhane avant d'atteindre le chromatographe VARIAN, ce qui donnait des résultats incohérents. L'addition d'une sonde permet à celle-ci d'acheminer les gaz sans contrainte (des billes de verre ont été substituées au dichlorométhane) vers le chromatographe, éliminant ainsi les problèmes d'instabilité. Cependant, il s'est aussi produit des bris d'appareillage qui ont empêché l'obtention des résultats de l'analyse des hydrocarbures non condensables sur tous les échantillons de brais. Les seuls résultats obtenus sont ceux du brai 524/86 pyrolysé à un taux de chauffe de 3°C/h et du brai 528/86 pyrolysé à 12°C/h.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes et sont regroupés à l'annexe E. La figure E.1a montre d'excellents résultats pour l'hydrogène libéré des mini-électrodes 94 et 95 (taux = 3°C/h). En effet, les courbes avec et sans creuset sont à toute fin pratique superposées l'une à l'autre. Il faut préciser ici que les faibles concentrations notées sont dues à la grande dilution dans l'azote. La figure E.3a, qui présente les résultats des mini-électrodes 32 et 34 (taux = 12 °C/h), montre une tendance semblable à celle de la figure E.1a où une bonne reproductibilité est aussi observée. Cette tendance à la reproductibilité des résultats n'est toutefois pas maintenue de façon aussi parfaite pour le méthane, comme le démontre les figures E.2a et E.4a. A noter toutefois que les quantités sont très faibles dans ce cas, ce qui pourrait expliquer les fluctuations observées dans les concentrations. Les figures E.1b et E.3b pour le brai seul montrent un comportement en hydrogène (allure des courbes)

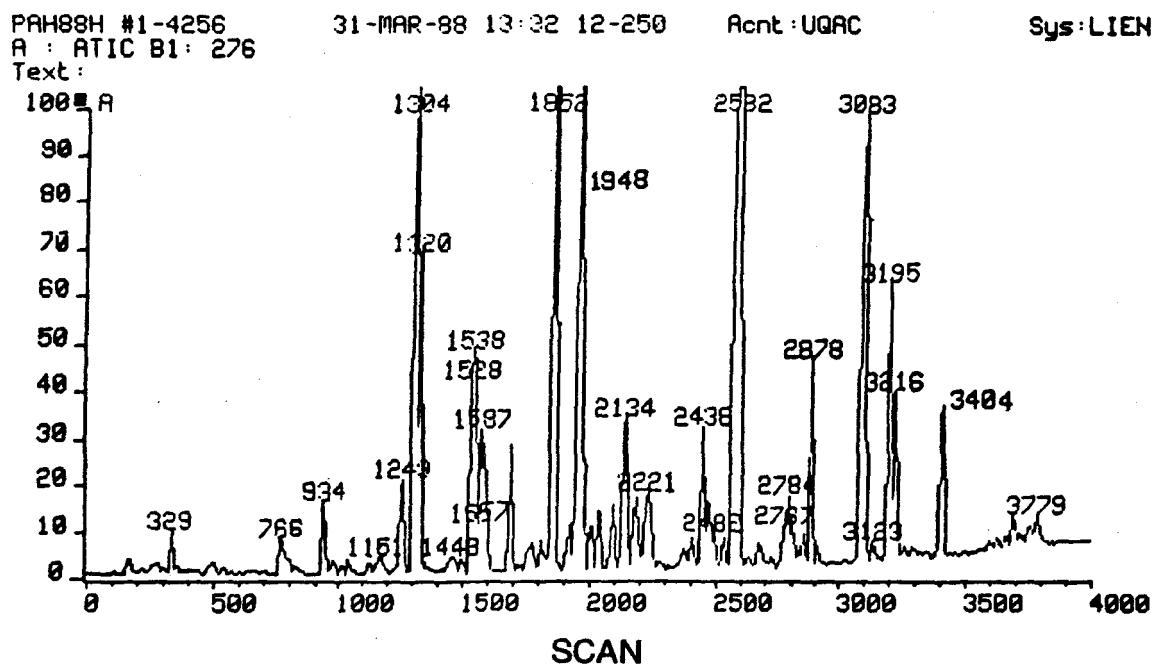
assez voisin de ceux observés aux figures E.1a et E.3a (ces dernières représentant les résultats sur les mini-électrodes imprégnées avec ces brais). Les valeurs absolues sont toutefois environ la moitié de celles observées avec les agglomérés, ce qui laisse entrevoir que les réactions menant au dégagement des matières volatiles (polymérisation dans la gamme inférieure de température et craquage dans la gamme supérieure) sont favorisées par la diffusion à travers la masse solide. Par ailleurs, le dégagement en méthane (figures E.2b et E.4b) est plus difficile à rapprocher des résultats antérieurs étant donné les grandes fluctuations.

4.6 CONFIRMATION PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE.

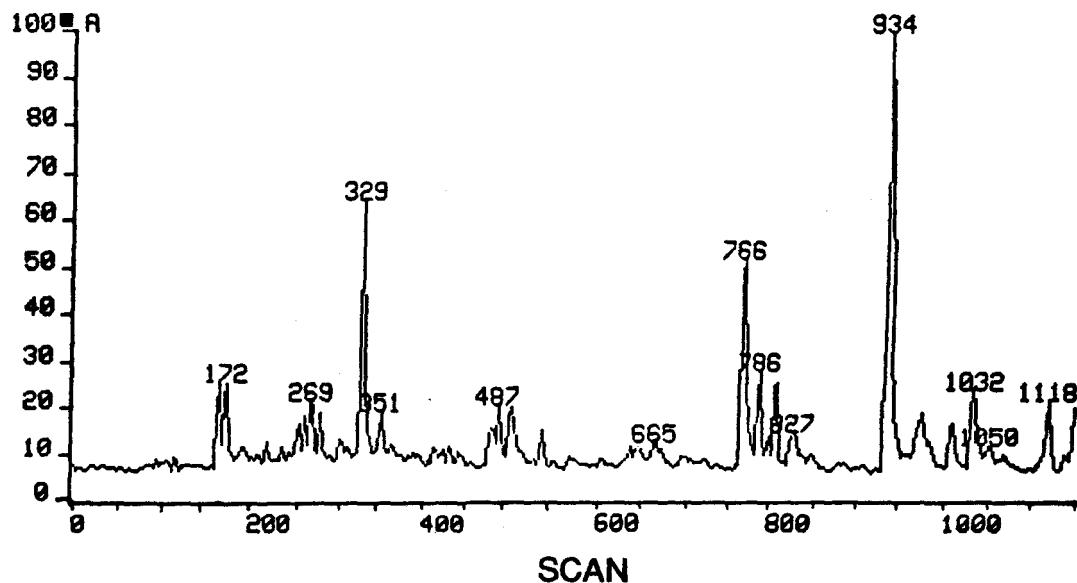
L'analyse préliminaire par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CGSM) est utilisée pour confirmer l'analyse quantitative des constituants condensables effectuée par chromatographie gazeuse colonne capillaire (GCC) par la méthode des standards.

La figure 4.1a représente le chromatogramme obtenu de l'analyse de l'échantillon prélevé lors de la pyrolyse de la mini-électrode 88 (brai 524/86, 12°C/h) à 350°C. Seulement un échantillon a subi ces analyses car les échantillons présentent des chromatogrammes semblables (GCC) et ce ne serait que répétition de procéder à la spectrométrie de plusieurs essais. Les analyses par spectrométrie de masse donnent les résultats présentés au tableau 4.10.

Les produits possédant un même poids moléculaire et une structure similaire se retrouvent sous le même numéro de "scan" et ne sont pas différenciés par la banque de données. Certains produits dont les concentrations sont faibles n'apparaissent pas sur le chromatogramme original. On peut cependant les faire ressortir en augmentant les pics d'une certaine partie du chromatogramme comme illustré à la figure 4.1b (où la première partie a été agrandie). Une analyse plus approfondie par spectrométrie de masse permettrait d'identifier les produits non identifiés par simple chromatographie gazeuse. Cependant cette analyse serait longue et ardue, et ces produits ne représentent pas une importance majeure dans cette étude.



a) Spectre complet



b) Spectre partiel agrandi

Figure 4.1 Chromatogrammes de l'analyse par spectrométrie de masse (CGSM)

TABLEAU 4.10**RÉSULTATS DE L'ANALYSE PAR
SPECTROMÉTRIE DE MASSE**

#SCAN	PRODUITS
934	FLUORENE
1304-1320	PHÉNANTHRENE-ANTHRACENE
1852-1948	FLUORANTHENE-PYRENE
2582	BENZO [a] ANTHRACENE-CHRYSENE
2878	β,β' BINAPHTHYLE
3083	BENZO FLUORANTHENE
3185-3216	BENZO [e] et BENZO [a] PYRENE
3404	M-TÉTRAPHENYLE

CHAPITRE V

DISCUSSION ET CONCLUSION

Le chapitre précédent expose les résultats de façon individuelle, i.e., chaque section fournit des renseignements sur les résultats obtenus à chaque étape de l'expérimentation, et des discussions sommaires sont présentées. Il apparaît donc opportun de compléter par une discussion qui englobe de façon générale tous les résultats.

5.1 INFLUENCE DU TAUX DE CHAUFFE

La discussion est basée ici sur l'influence du taux de chauffe sur les différentes pertes de poids, soit les pertes obtenues par le ressuage du brai ou par le dégagement des matières volatiles. L'influence du taux de chauffe sur les paramètres cinétiques sera discutée dans une section ultérieure (5.3).

Le rythme de progression de la température lors de la pyrolyse provoque des phénomènes différents de pertes de poids selon qu'il est faible (3°C/h), moyen (12°C/h) ou élevé (60°C/h). La discussion se rapporte principalement au taux de chauffe de 3°C/h, lequel est comparé aux deux autres taux. Deux phénomènes principaux se produisent lors de la pyrolyse d'une mini-électrode: le ressuage du brai imprégné et le dégagement des matières volatiles. A 3°C/h, la quantité de brai perdu par ressuage est nettement plus faible qu'aux autres taux (figures A.1.1 à A.3.1). Cependant, le phénomène inverse se produit pour le dégagement des matières volatiles, (que ce soit les pertes obtenues du brai seul ou de l'aggloméré seul) qui est supérieur à un faible taux (figures A.2.1 et B.2.1). Selon Buttler (1975), avec une vitesse de chauffe lente, une plus grande proportion de matières volatiles s'échappent sans subir de dégradation thermique, tandis qu'à un taux de chauffe plus rapide, il se forme un matériel solide à travers lequel les composés volatils doivent diffuser.

Toutefois, pour évaluer la qualité d'une mini-électrode (les brais les meilleurs étant ceux qui aboutissent, après carbonisation, à des électrodes denses et peu poreuses), on doit tenir compte des pertes totales (ressuage et matières volatiles) et analyser le pourcentage de carbone restant dans l'échantillon. Les résultats peuvent être observés aux figures B.1.1 et B.1.2 où sont présentées les quantités résiduelles des brais 553/86 et 524/86 à différents taux de chauffe. Pour le brai 553/86, les pourcentages de brai résiduel à la fin de la pyrolyse sont de 51% à 3°C/h, 42% à 12°C/h et 40% à 60°C/h, et pour le brai 524/86, ils sont de 44% à 3°C/h et 39% à 12°C/h.

Ainsi, on peut supposer qu'à 3°C/h, une meilleure qualité d'électrode est obtenue et cette supposition va dans le même sens que les observations en usine qui montrent que plus le taux est bas, plus la qualité des électrodes est supérieure.

Cependant, étant donné que les phénomènes de ressuage et de dégagement des matières volatiles se produisent dans des zones de températures différentes, une loi de chauffe adaptée, i.e. lente au départ et plus rapide ensuite, limiterait ces deux phénomènes.

5.2 INFLUENCE DE LA NATURE DU BRAI

Etant donné que les essais à 3°C/h sont de très longue durée (\approx 10 jours par essai), un taux de chauffe de 12°C/h (dont la durée est d'environ 4 jours) a été utilisé pour étudier l'influence de la nature du brai (cinq brais étudiés). Il est toutefois difficile, d'après les résultats obtenus, d'identifier le meilleur brai, car la différence entre l'électrode la plus dense et la moins dense n'est que d'environ 3% (figure B.1.4). Par ailleurs, les essais effectués à 3°C/h pour les brais 553/86 et 524/86 montrent que le 553/86 affiche une qualité légèrement supérieure au 524/86.

On peut aussi tenter d'établir un lien entre les caractéristiques principales des brais et les phénomènes de pertes de poids lors de leur pyrolyse. Si on reprend certaines données du tableau 2.1 que l'on reporte au tableau 5.1, on remarque que les brais 553/86 et 610/86 affichent, majoritairement, les valeurs minima et maxima et que le brai 528/86 joue un rôle intermédiaire, ses valeurs étant rapprochées de l'un ou l'autre des deux extrêmes et en étant parfois un lui-même.

D'un autre côté, le tableau 5.2 permet de visualiser plus facilement les valeurs correspondantes des brais décrits au tableau 5.1 sur certaines figures des annexes A et B.

TABLEAU 5.1

COMPARAISON DES CARACTÉRISTIQUES DES BRAIS

553/86, 524/86, 527/86, 610/86 ET 528/86.

CARACTÉRISTIQUES	<u>BRAIS</u>					MOYENNE POUR LES 5 BRAIS
	553/86	610/86	528/86	524/86	527/86	
INSOLUBLES TOLUENE	<u>32,5</u>	25,7	<u>23,3</u>	29,3	23,4	26,84
RÉSINES α (IQ)	<u>8,6</u>	<u>2,7</u>	4,2	3,9	3,7	4,62
VISCOSITÉ à 220°C	<u>67</u>	<u>48</u>	<u>48</u>	54	48	53
DENSITÉ	<u>1,286</u>	<u>1,260</u>	1,281	1,273	1,276	1,275
CENDRES à 800°C	0,09	<u>0,03</u>	<u>0,24</u>	0,13	0,23	0,14
% DE COKÉFACTION	<u>49,9</u>	<u>44,5</u>	48,1	46,2	45,9	46,9
THERMOGRAVIMÉTRIE						
de 20 à 600°C	<u>57,6</u>	<u>64,6</u>	<u>64,8</u>	60,0	63,6	62,1

TABLEAU 5.2

**VALEURS* OBTENUES POUR LES BRAIS 553/86, 524/86
527/86, 610/86 ET 528/86 SUR CERTAINES FIGURES.**

FIGURES	IDENTIFICATION DE L'ABSCISSE	<u>BRAIS</u>				
		553/86	610/86	528/86	527/86	524/86
A.1.1 à A.1.6	Perte du brai par ressuage (%)	<u>14</u>	<u>14</u>	<u>18</u>	16	15
A.2.5	% de pertes de poids (brai seul)	43	<u>50</u>	<u>41</u>	44	46
A.3.4	% de pertes de poids (sans creuset)	<u>60</u>	61	<u>63</u>	60	60
A.4.4	% de pertes de poids (avec creuset)	47	<u>48</u>	<u>45</u>	47	47
B.1.4	% de brai residuel	<u>39</u>	38	<u>36</u>	38	39
B.2.4	% de pertes de poids (aggloméré seul)	<u>35</u>	<u>33</u>	<u>33</u>	33	33

* Ces valeurs sont approximatives.

On remarque que sur toutes les figures mentionnées au tableau 5.2, ce sont l'un ou l'autre des brais suivants: 553/86, 610/86 et 528/86, qui présentent les valeurs minima et maxima. Ces comparaisons laissent supposer que certaines caractéristiques des brais peuvent influencer, d'une façon plus ou moins directe, les phénomènes de pertes de poids, mais on ne peut pas vraiment établir de relations précises. On retrouve toutefois certaines incohérences dans les valeurs des analyses thermogravimétriques donnant les pertes de poids se rapportant au brai seul (tableau 5.1: thermogravimétrie de 20 à 600°C, et tableau 5.2: figure A.2.5). Ces incohérences sont dues au fait que les essais ont été effectués dans des conditions complètement différentes, car les analyses thermogravimétriques sont très sensibles aux conditions expérimentales.

Malgré toutes les données disponibles, il est toutefois difficile d'évaluer précisément la valeur d'usage des 5 brais d'imprégnation analysés. On peut cependant suggérer qu'une expérimentation effectuée à 3°C/h pour tous les brais serait plus appropriée pour répondre à cet objectif.

5.3 MODÉLISATION CINÉTIQUE

Les valeurs des paramètres cinétiques pour la pyrolyse globale augmentent avec l'augmentation de la température et du taux de chauffe, sauf pour les analyses des substances non condensables. Ceci rejoint d'ailleurs les résultats de travaux antérieurs (Tremblay et Charette, 1988) sur des échantillons d'anodes. La nature du brai ne semble pas influencer de façon notable les valeurs des paramètres cinétiques puisqu'une certaine constance dans ces valeurs à un même taux et une même température peut être observée.

Dans le cas des valeurs des paramètres cinétiques d'un composé spécifique, le chrysène, les résultats sont quelque peu différents. On observe dans certains cas que la valeur correspondant à un intervalle de température de 220 à 600°C, est inférieure à celle de l'intervalle de 100 à 220°C. Ceci peut être expliqué par le fait que les quantités de ces composés sont très faibles et qu'il est difficile d'obtenir des valeurs réelles. Pour les autres composés analysés (tableau 4.6), les résultats concordent avec ceux du chrysène.

5.4 SUBSTANCES CONDENSABLES (HPA) ET SUBSTANCES NON CONDENSABLES (HYDROGÈNE ET MÉTHANE)

5.4.1 SUBSTANCES CONDENSABLES

Les résultats se rapportant à l'analyse quantitative des hydrocarbures polycycliques aromatiques ne permettent pas vraiment de distinguer un brai de l'autre. Les valeurs obtenues permettent toutefois de constater la reproductibilité des résultats lorsque les deux essais sur un même brai à un même taux de chauffe (avec creuset et sans creuset) sont effectués. Les résultats ont permis aussi de cerner les températures auxquelles les substances possédant différents poids moléculaires se dégagent. On observe ainsi que les HPA légers se dégagent en majorité aux basses températures et diminuent avec l'augmentation de la température tandis que les HPA moyens et lourds suivent le cheminement inverse.

5.4.2 SUBSTANCES NON CONDENSABLES

Les quelques données obtenues pour les brais 524/86 à 3°C/h et 528/86 à 12°C/h témoignent d'une bonne reproductibilité pour l'hydrogène tandis que les quantités très faibles du méthane ne permettent pas de conclure quoi que ce soit.

5.5 CONCLUSION

L'objectif premier de cette étude était de déterminer la valeur d'usage de différents brais d'imprégnation, expérimentaux ou industriels. L'étude a été menée sur cinq brais et les échantillons consistaient en des mini-électrodes d'environ 600g. En plus d'étudier le comportement de ces cinq brais lors d'une pyrolyse, la détermination du taux de chauffe le mieux adapté fait aussi partie des objectifs. Une analyse spécifique, qualitative et quantitative, des produits de distillation [substances condensables (HPA) et non condensables (hydrogène et méthane)] a aussi été effectuée permettant entre autres d'évaluer la reproductibilité des essais.

Les résultats obtenus démontrent, en général, que le taux de chauffe idéal pour la pyrolyse de mini-électrodes dans le but de répondre aux objectifs du projet est de 3°C/h. A cette vitesse, le ressuage est diminué, entraînant par le fait même une augmentation de la quantité de bâti résiduel dans l'électrode, donnant ainsi une électrode de meilleure qualité. Aussi, il serait intéressant de tenter de trouver une loi de chauffe adaptée qui diminuerait le ressuage en étant lente au départ et qui permettrait également une diminution du dégagement des matières volatiles en augmentant pendant le procédé de pyrolyse. Ces deux phénomènes étant diminués au maximum, l'électrode ainsi formée serait de qualité supérieure.

L'objectif de déterminer l'influence de la nature du bâti est cependant plus difficile à atteindre. Les essais effectués à 3°C/h montrent une qualité légèrement supérieure pour le bâti 553/86 par rapport au bâti 524/86. Aussi, si on observe les figures B.1.3 et B.1.4, on remarque que sur la figure B.1.4 le bâti 553/86 est au même niveau que le bâti 524/86 mais au-dessus des autres brais et, étant donné qu'à la figure B.1.3 il se situe au-dessus du 524/86, ceci pourrait

laisser supposer que le 553/86 constitue le brai de meilleure qualité. Cependant, pour en avoir une certitude et aussi pour évaluer les autres brais, il serait préférable d'effectuer tous les essais à 3°C/h.

De plus, il semblait intéressant de relier la perte de poids enregistrée à la nature et à la quantité des gaz distillés. A cet égard, l'analyse des substances condensables et non condensables a montré qu'au début de la pyrolyse (220 à 350°C) les hydrocarbures légers (PM=166 à 202 g/mol) sont libérés préférentiellement et leur quantité diminue avec l'augmentation de la température, tandis que les produits plus lourds (PM=228 à 306 g/mol) suivent un cheminement inverse. Par ailleurs, les quantités d'hydrogène et de méthane sont très faibles de 300 à 500°C et leur quantité augmente vers 550°C. Politis et Chang (1985) et Born (1974) ont déterminé que l'évolution des gaz est associée à des mécanismes de réactions différents en fonction de la température. Leurs essais ont porté sur des échantillons d'anodes. A des températures inférieures à 400°C, on observe la distillation des composés volatils, donnant ainsi des hydrocarbures légers. De 350 à 500°C, les réactions de polymérisation et de polycondensation prennent place, de là un mélange d'hydrocarbures moyens et lourds provenant de la distillation et d'une certaine quantité d'hydrogène et de méthane. Aux températures supérieures à 600°C, les réactions de déhydrogénération et de déméthylation provoquent la libération en masse d'hydrogène et de méthane.

BIBLIOGRAPHIE

ATWOOD, D.H., R.M. BORSARU, AND T.N. KING, "Measurement of volatile matter in Victorian brown coal", *Fuel*, 62, 89-93 (1983).

BLAZSO, M., T. Szekely, F.Till, G.Varhegyi, E. Jakab and Szabo, "Pyrolysis-gas chromatographic- mass spectrometric and thermogravimetric- mass spectrometric investigation of brown coals", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 255-269 (1985).

BORN, M., "Pyrolysis and behavior in the baking of industrial carbons", *Fuel*, 53, 198-203 (1974).

BUTTLER, F.G., "Studies on the thermal decomposition of electrode pitch", *Thermal Analysis*, 3, 567-576 (1974).

DAVIES, C., A.I. PORTER, and G.J. REES, "Pyrolysis of South Wales coals 1. Preliminary thermogravimetric studies", *Fuel*, 65, 752-756 (1986).

DOYLE, C.D., "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol V, 15, 285-292 (1961).

EKSTROM, A., and G. CALLAGHAN, "The pyrolysis kinetics of some Australian oil shales", *Fuel*, 66, 331-337 (1987).

ELDER, J.P., and M.B. HARRIS, "Thermogravimetry and differential scanning calorimetry of Kentucky bituminous coals", *Fuel*, 63, 262-267 (1984).

FLYNN, J.H., and L.A. WALL, "General treatment of the thermogravimetry of polymers", *Journal of research*, Vol.70A, No.6, pp.487-523, 1966.

- FRIEDMAN, H.L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic", *Journal of Polymer Science; Part C*, 6, 183-195 (1965).
- JOHNSON, J.L., "Kinetics of coal gasification", John Wiley & Sons, New-York (1979).
- KREMER, H.A., "Recent developments in electrode pitch and coal tar technology", *Chemistry and Industry*, p. 702-713 (1982).
- MARTEL, L., "Analyse spatio-temporelle des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) dans les sédiments du Fjord du Saguenay, Québec", Thèse de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, 1985.
- MERRICK, D., "Mathematical models of the thermal decomposition of coal 1. The evolution of volatile matter", *Fuel*, 62, 534-539 (1983).
- OHRBACH, K.H., A. KETTRUP, and G. RADHOFF, "Investigations of the volatile matter released from coal employing simultaneous thermogravimetry-differential thermal analysis-mass spectrometry", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 195-199 (1985).
- POLITIS, T.G., and C.F. CHANG, "Pitch Carbonization", 17th Biennal Conference on Carbon, extended abstracts, Lexington, KY, U.S.A., p. 8-9 (1985).
- SHIH, S.-M., and H.Y. SOHN, "Nonisothermal Determination of the Intrinsic Kinetics of Oil Generation from Oil Shale", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 19, 420-426 (1980).

TREMBLAY, F., et A. CHARETTE, "Cinétique de dégagement des matières volatiles lors de la pyrolyse d'électrodes de carbone industrielles", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 86-96 (1988).

VANDERBORGH, N.E., and J.M. WILLIAMS, Jr, "Volatilization processes during heating of coals and model polymers", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 271-290 (1985).

WALLOUCH, R.W., H.N. MURTY, and E.A. HEINTZ, "Pyrolysis of coal tar pitch binders", *Carbon*, 10, 729-735 (1972).

ZEDECK, M., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, A review", *J. Environ. Pathol. Toxicol.*, 3, 537-567 (1980).

ANNEXE A

RÉSULTATS BRUTS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

ANNEXE A.1 Mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes avec et sans creuset.

IDENTIFICATION DES FIGURES

Figure A.1.1 Mesures thermogravimétriques effectuées sur les mini-électrodes imprégnées avec le brai 553/86; taux de chauffe:
(a) 60°C/h (b) 12°C/h (c) 3°C/h

Figure A.1.2 Mesures thermogravimétriques effectuées sur les mini-électrodes imprégnées avec le brai 524/86; taux de chauffe 12°C/h; résultats exprimés en fonction: (a) de la température (b) du temps.

Figure A.1.3 Mesures thermogravimétriques effectuées sur les mini-électrodes imprégnées avec le brai 524/86; taux de chauffe 3°C/h; résultats exprimés en fonction: (a) de la température (b) du temps.

Figure A.1.4 Mesures thermogravimétriques effectuées sur les mini-électrodes imprégnées avec le brai 528/86; taux de chauffe 12°C/h; résultats exprimés en fonction: (a) de la température (b) du temps.

Figure A.1.5 Mesures thermogravimétriques effectuées sur les mini-électrodes imprégnées avec le brai 527/86; taux de chauffe 12°C/h; résultats exprimés en fonction: (a) de la température (b) du temps.

Figure A.1.6 Mesures thermogravimétriques effectuées sur les mini-électrodes imprégnées avec le brai 610/86; taux de chauffe 12°C/h; résultats exprimés en fonction: (a) de la température (b) du temps.

* Le % de perte de poids est basé sur la quantité initiale de brai .

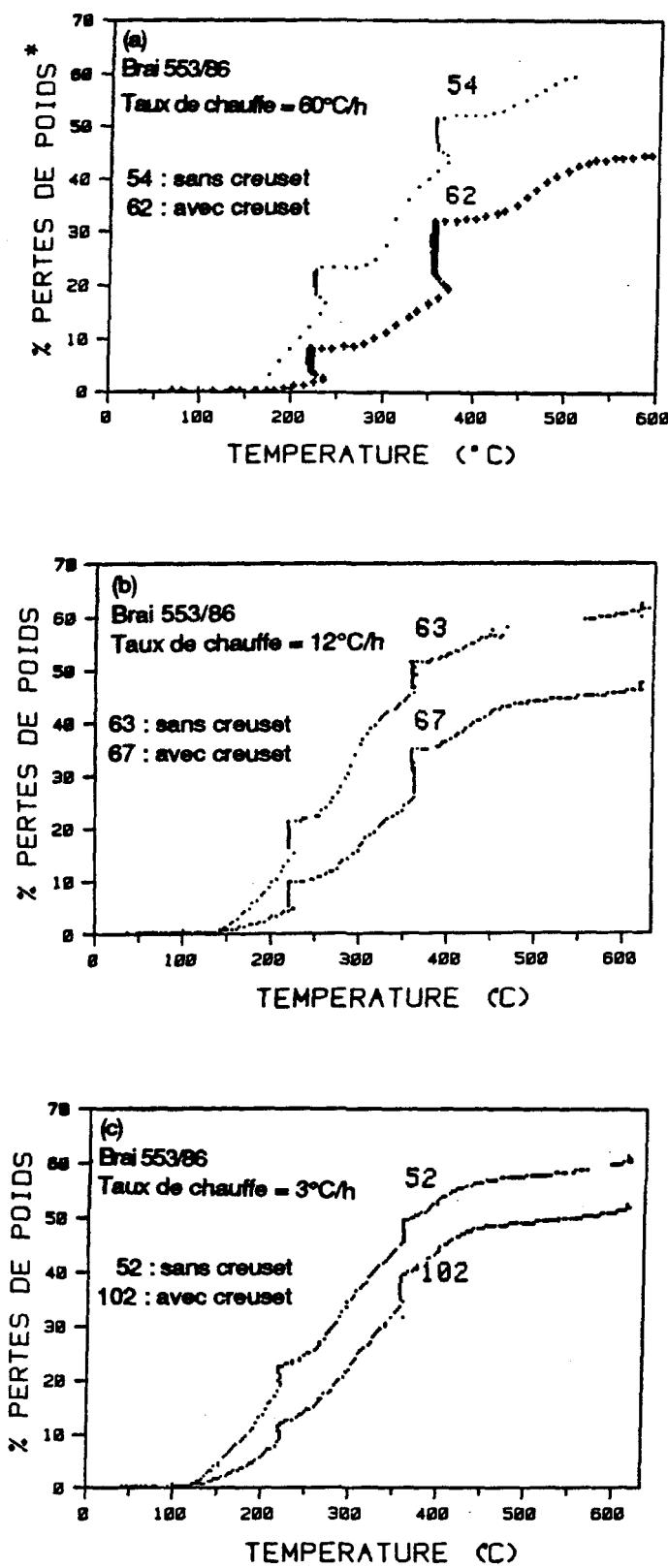


Figure A.1.1 Mesures TG du brai 553/86 à (a) 60°C/h, (b) 12°C/h, (c) 3°C/h.

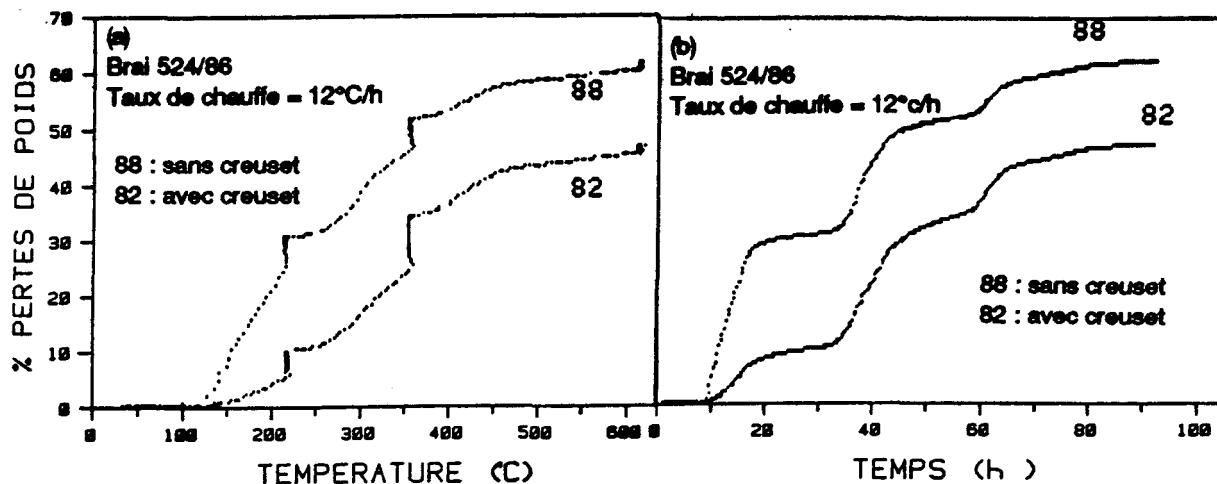


Figure A.1.2 Mesures TG du brai 524/86 à 12°C/h.

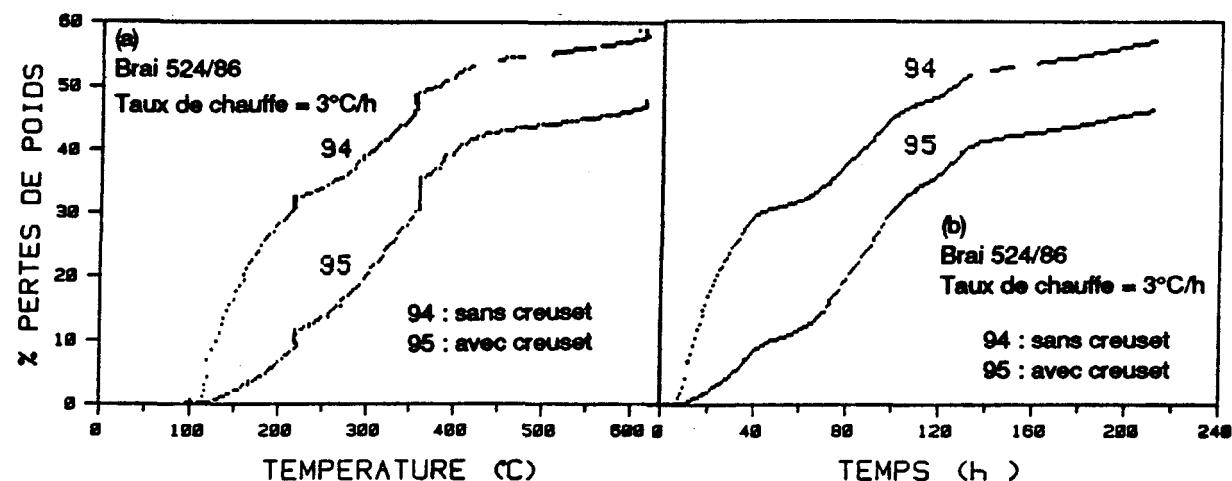


Figure A.1.3 Mesures TG du brai 524/86 à 3°C/h.

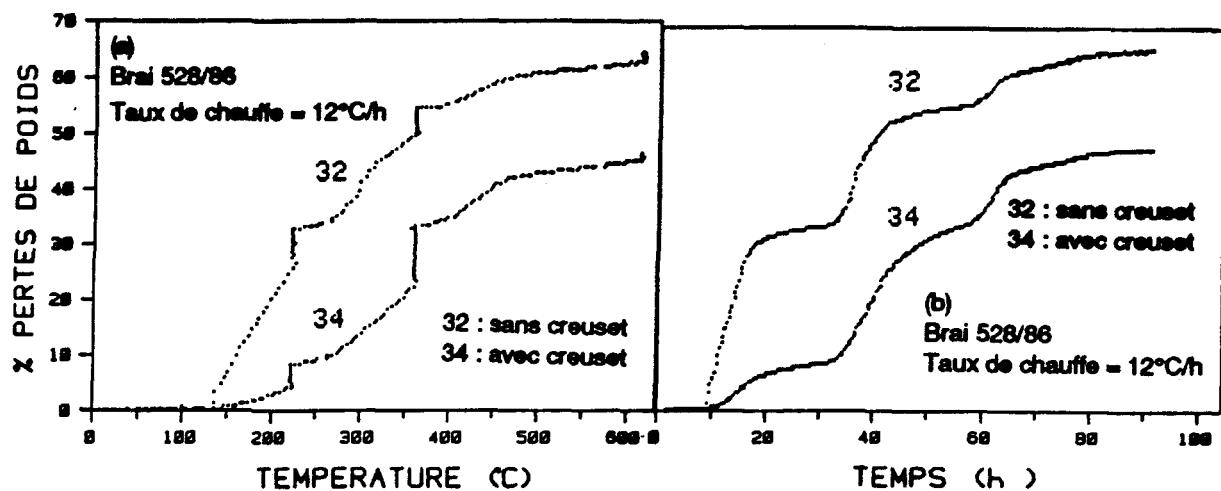


Figure A.1.4 Mesures TG du brai 528/86 à 12°C/h.

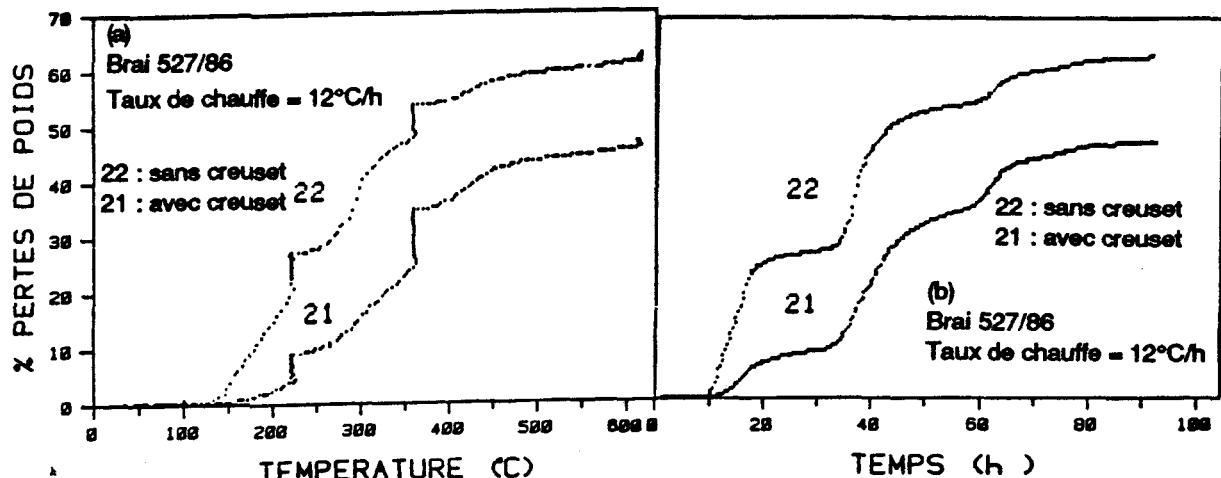


Figure A.1.5 Mesures TG du brai 527/86 à 12°C/h.

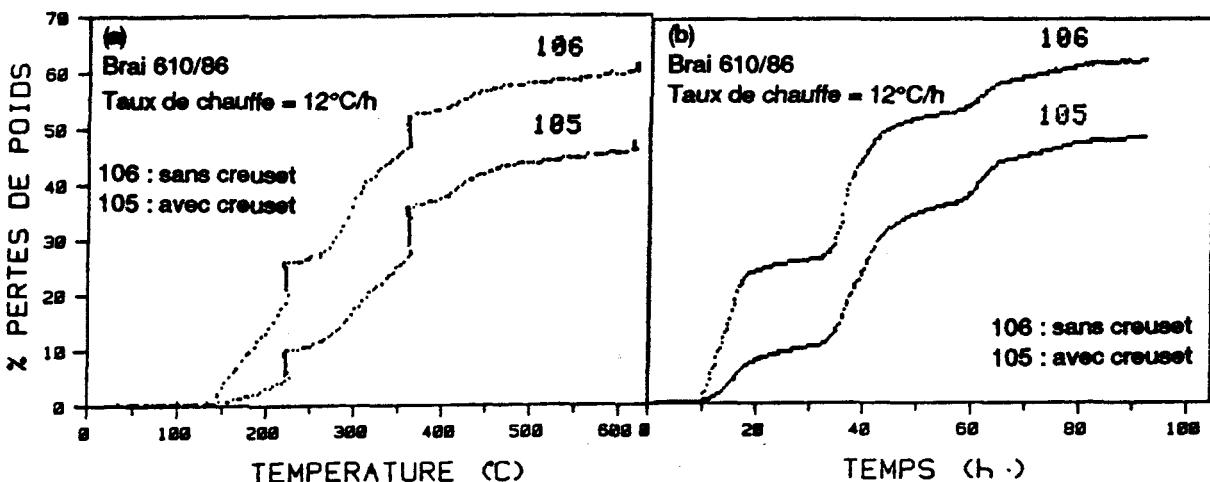


Figure A.1.6 Mesures TG du brai 610/86 à 12°C/h.

ANNEXE A.2 Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les brais utilisés pour l'imprégnation.

IDENTIFICATION DES FIGURES

Figure A.2.1 Comparaison des mesures thermogravimétriques effectuées sur le brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.

Figure A.2.2 Comparaison des mesures thermogravimétriques effectuées sur le brai 524/86 à 3 et 12°C/h.

Figure A.2.3 Comparaison des mesures thermogravimétriques effectuées sur les brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.

Figure A.2.4 Comparaison des mesures thermogravimétriques effectuées sur les brais 553/86 et 524/86 à 12°C/h.

Figure A.2.5 Comparaison des mesures thermogravimétriques effectuées sur les cinq brais à 12 °C/h; résultats exprimés en fonction de la température.

Figure A.2.6 Comparaison des mesures thermogravimétriques effectuées sur les cinq brais à 12°C/h; résultats exprimés en fonction du temps.

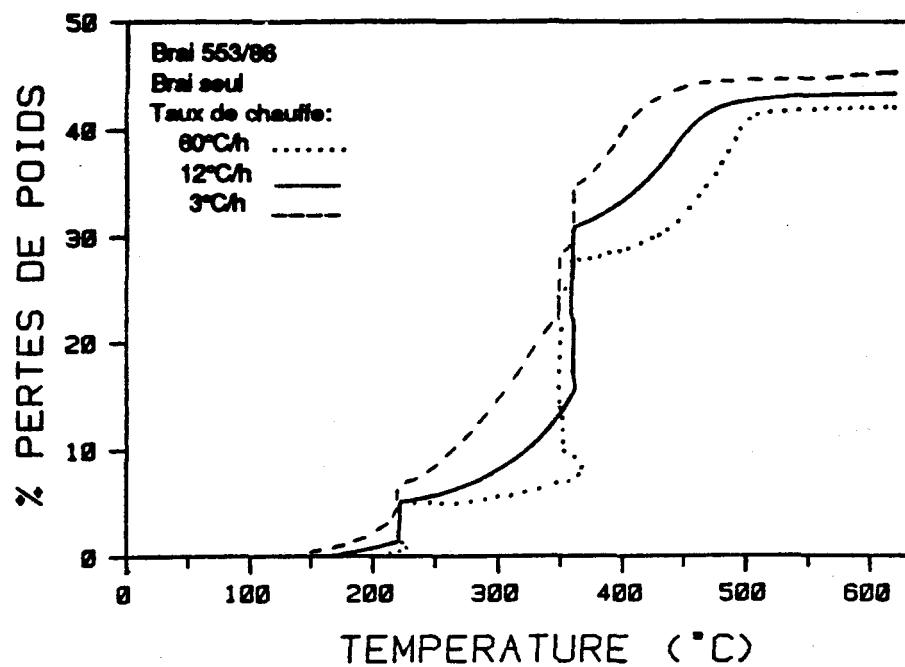


Figure A.2.1 Comparaison des mesures TG du brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.

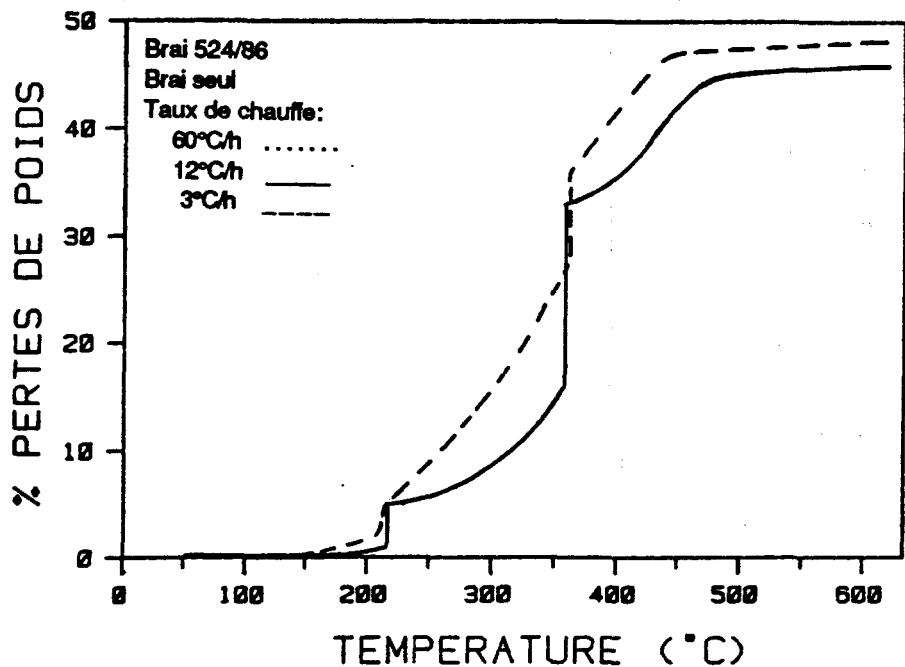


Figure A.2.2 Comparaison des mesures TG du brai 524/86 à 3 et 12°C/h.

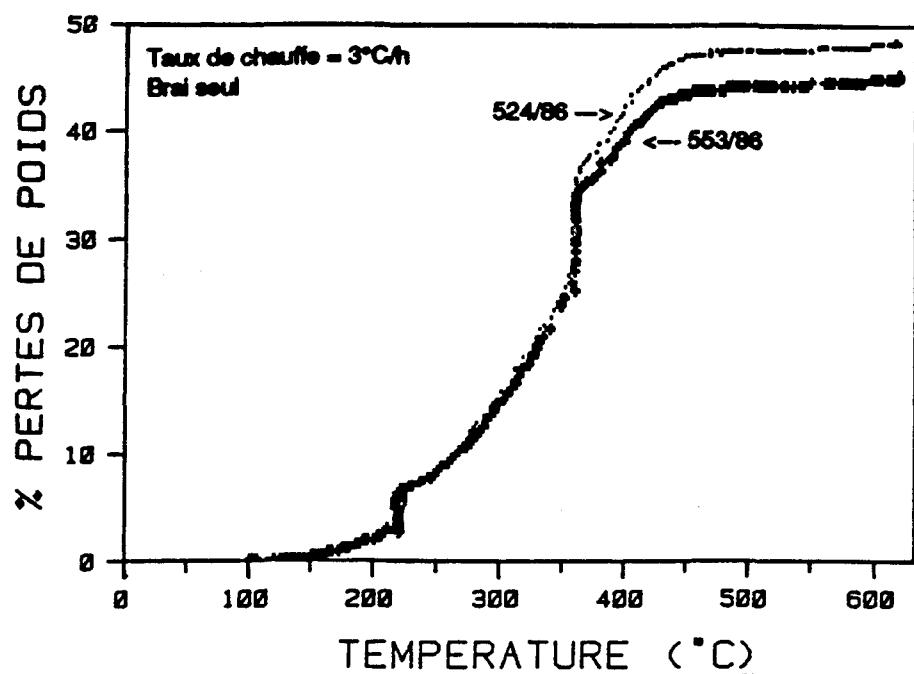


Figure A.2.3 Comparaison des mesures TG des brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.

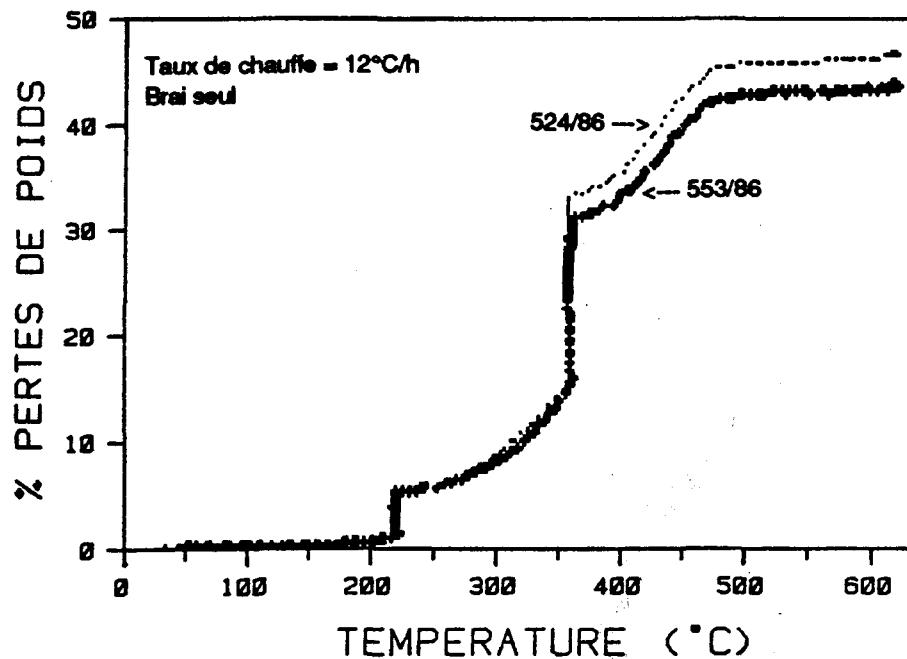


Figure A.2.4 Comparaison des mesures TG des brais 553/86 et 524/86 à 12 °C/h.

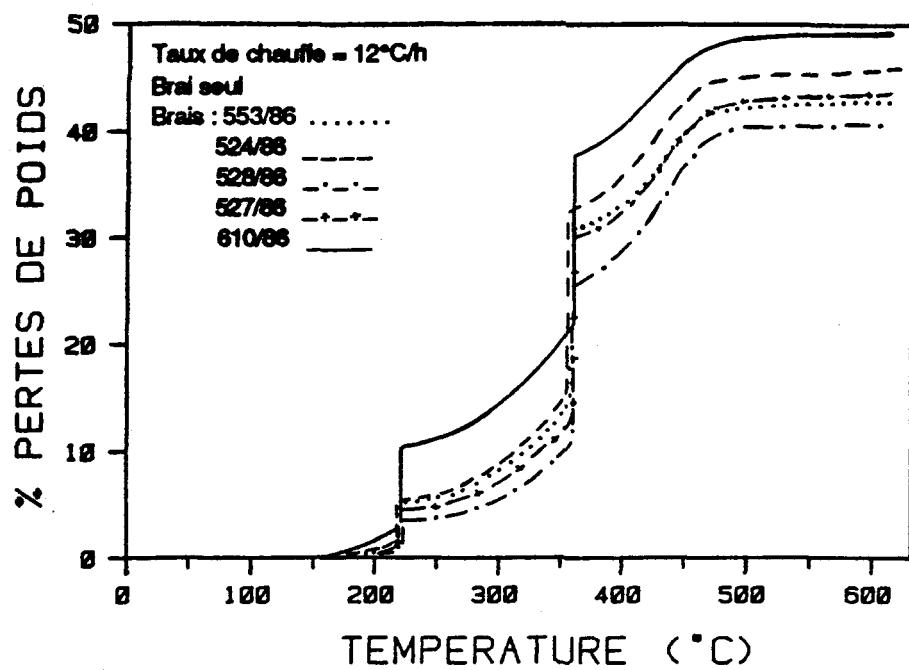


Figure A.2.5 Comparaison des mesures TG des cinq brais à 12°C/h.

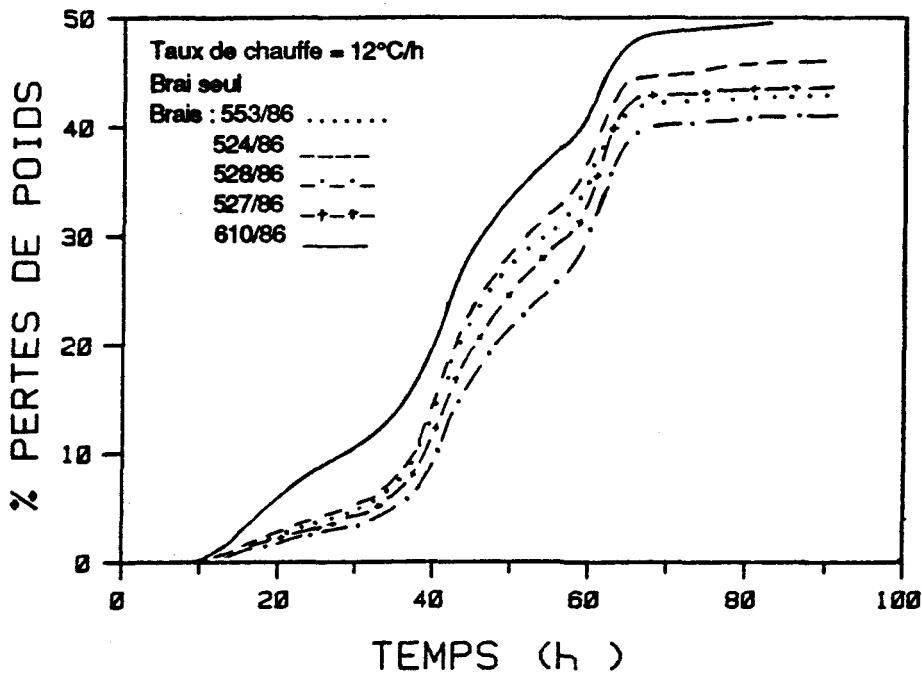


Figure A.2.6 Comparaison des mesures TG des cinq brais à 12°C/h.

ANNEXE A.3 Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes sans creuset.

IDENTIFICATION DES FIGURES.

- Figure A.3.1** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (sans creuset) imprégnées avec le brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.
- Figure A.3.2** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (sans creuset) imprégnées avec le brai 524/86 à 3 et 12 °C/h.
- Figure A.3.3** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (sans creuset) imprégnées avec les brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.
- Figure A.3.4** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (sans creuset) imprégnées avec les cinq brais à 12°C/h.

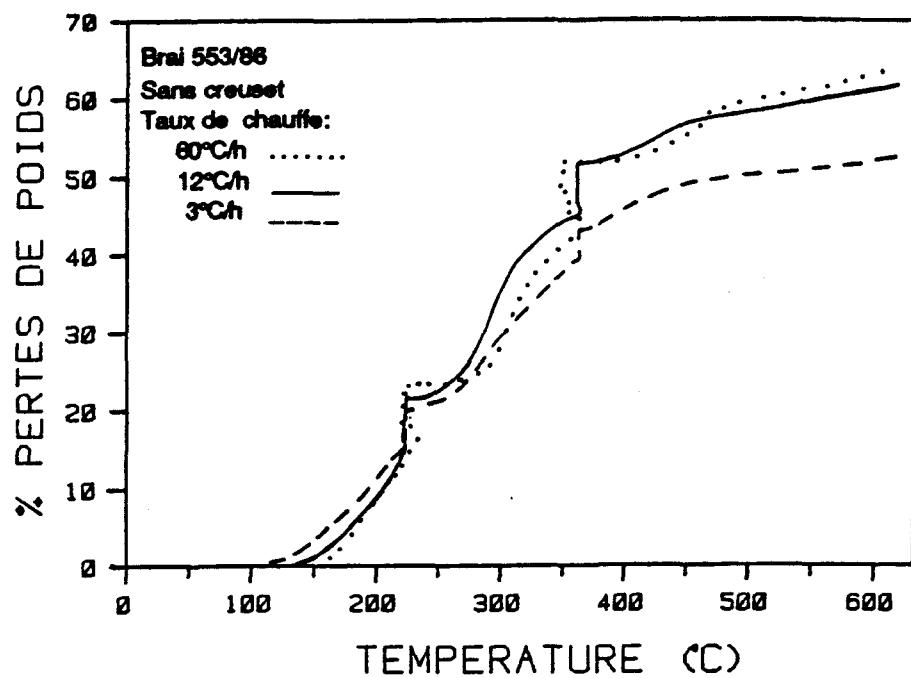


Figure A.3.1 Comparaison des mesures TG (sans creuset) du brâi 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.

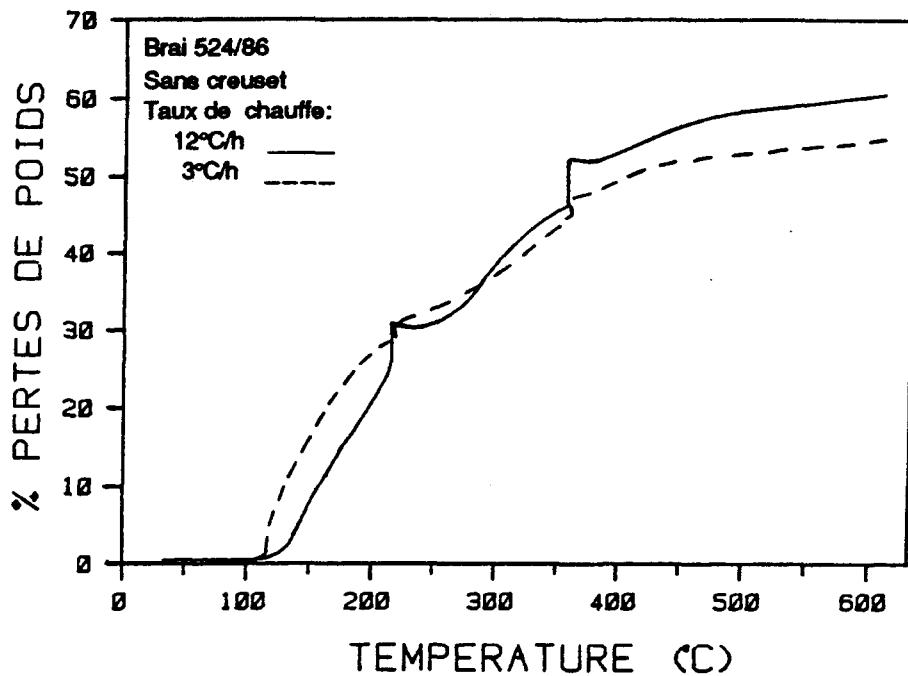


Figure A.3.2 Comparaison des mesures TG (sans creuset) du brâi 524/86 à 3, 12°C/h.

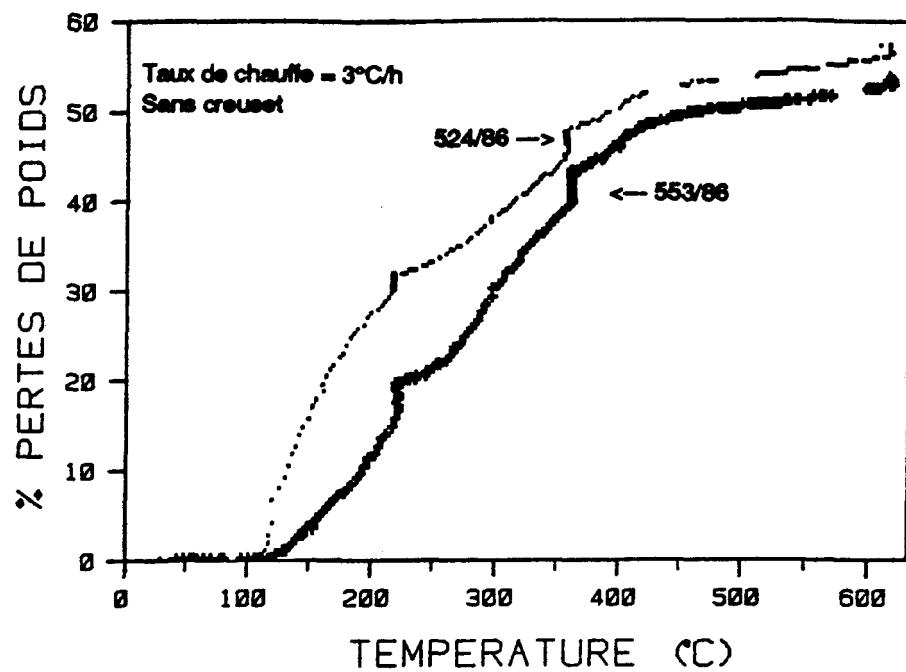


Figure A.3.3 Comparaison des mesures TG (sans creuset)
des brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.

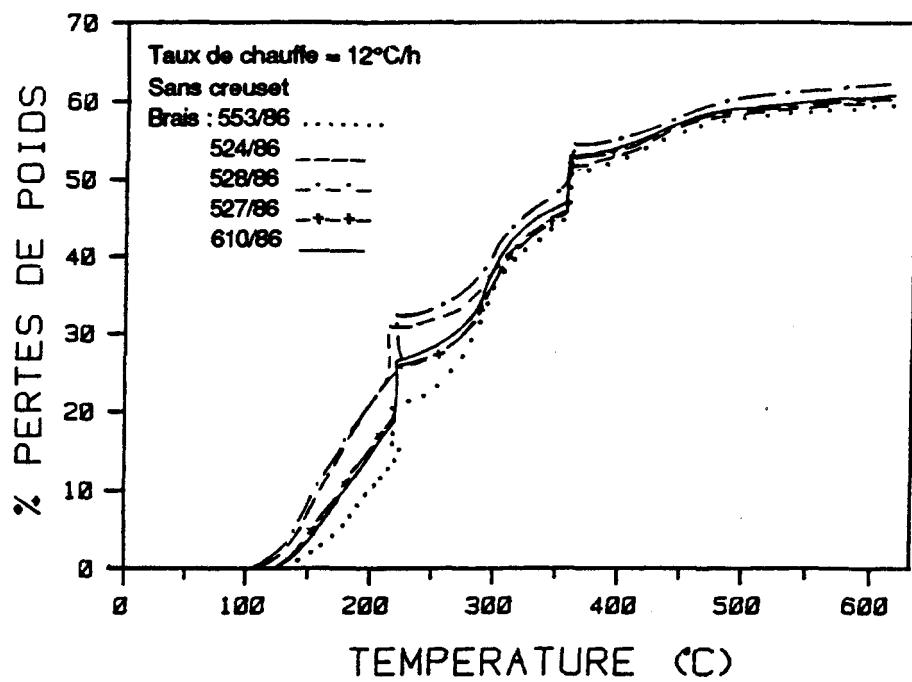


Figure A.3.4 Comparaison des mesures TG (sans creuset)
des cinq brais à 12°C/h.

ANNEXE A.4 Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes avec creuset.

IDENTIFICATION DES FIGURES

- Figure A.4.1** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (avec creuset) imprégnées avec le brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.
- Figure A.4.2** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (avec creuset) imprégnées avec le brai 524/86 à 3 et 12°C/h.
- Figure A.4.3** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (avec creuset) imprégnées avec les brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.
- Figure A.4.3** Comparaison des mesures thermogravimétriques (TG) effectuées sur les mini-électrodes (avec creuset) imprégnées avec les cinq brais à 12°C/h.

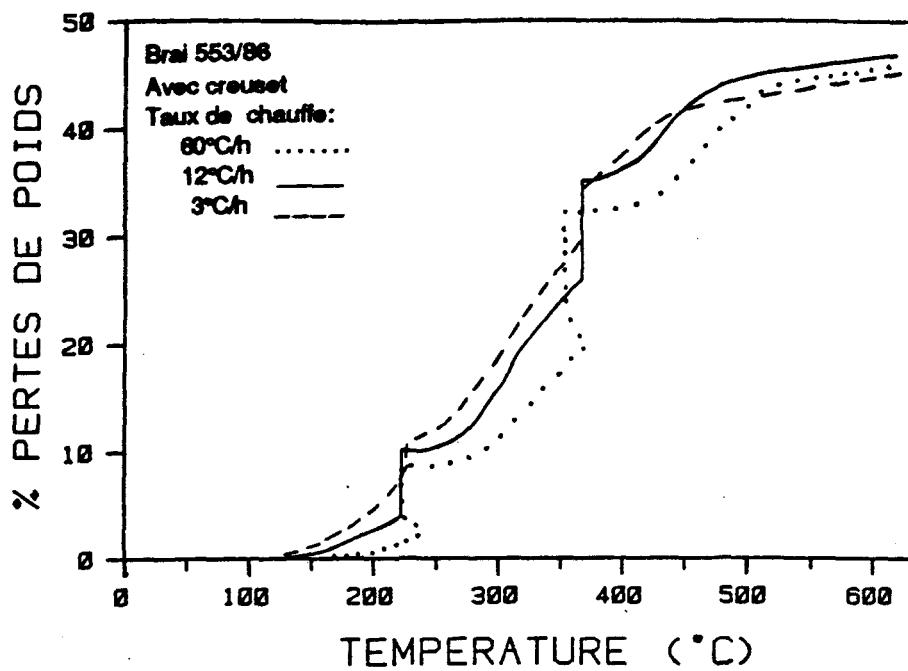


Figure A.4.1 Comparaison des mesures TG (avec creuset)
du brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.

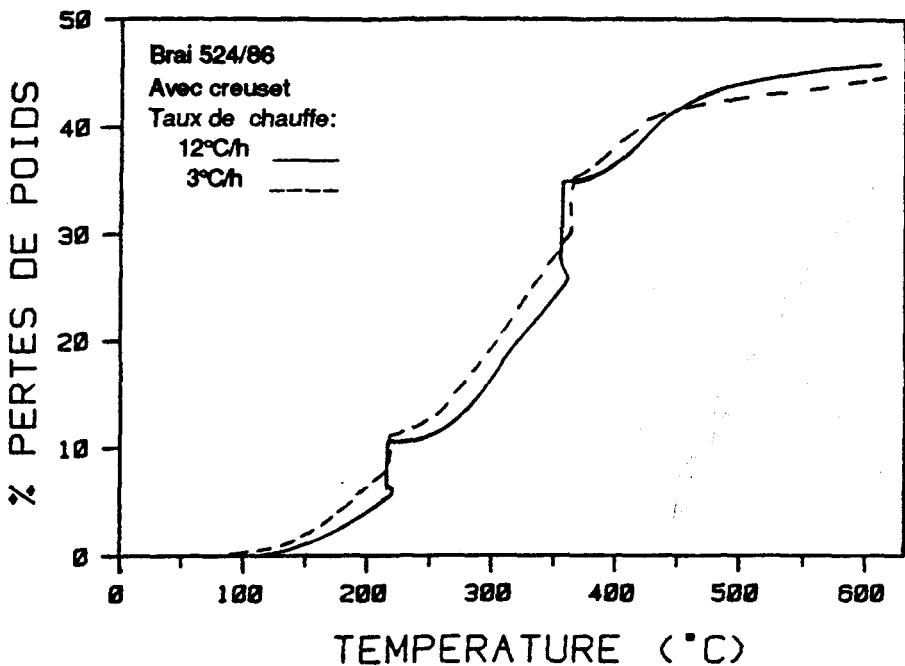


Figure A.4.2 Comparaison des mesures TG (avec creuset)
du brai 524/86 à 3 et 12°C/h.

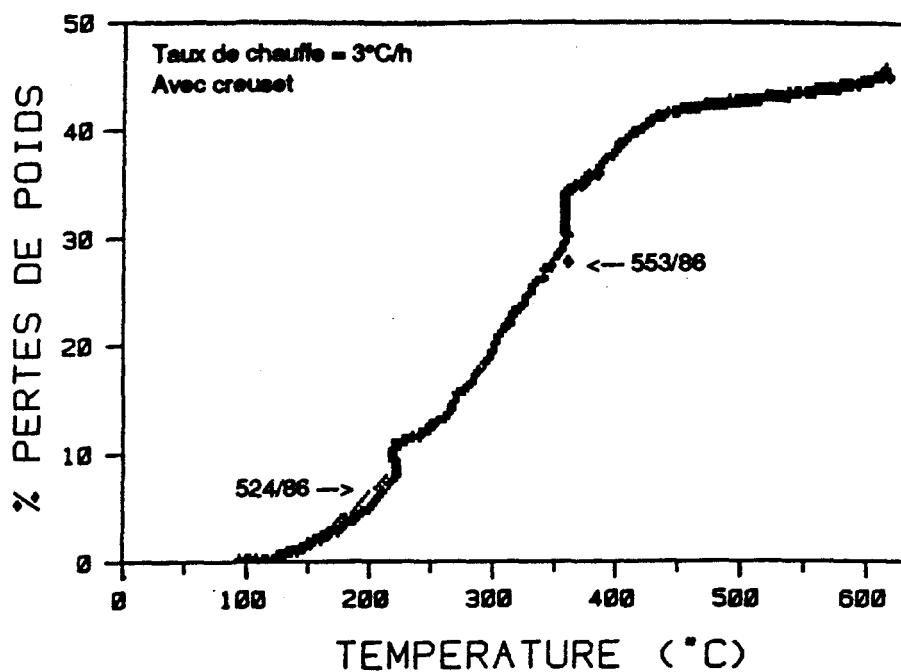


Figure A.4.3 Comparaison des mesures TG (avec creuset)
des brais 553/86 et 524/86 à $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

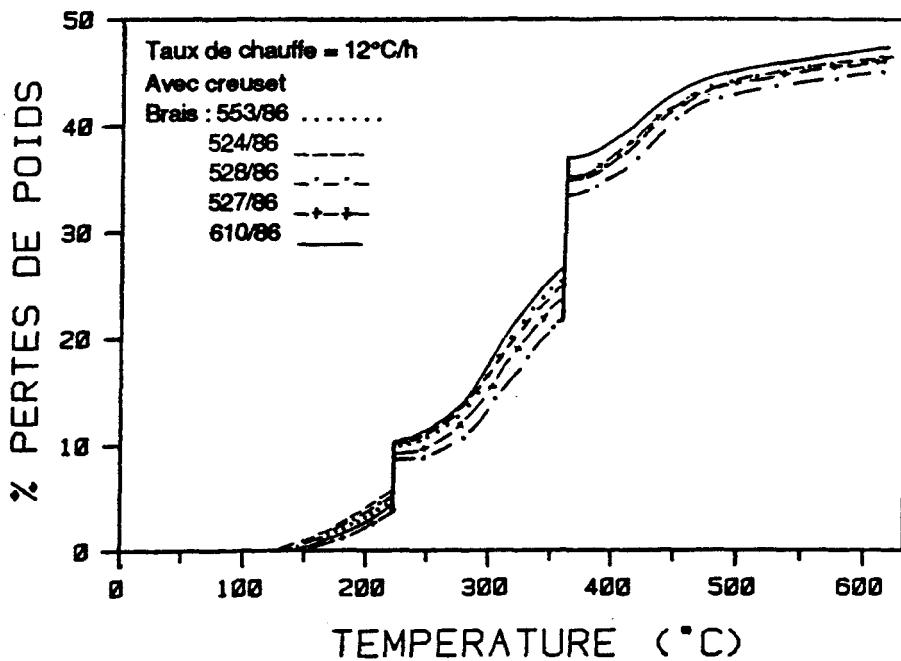


Figure A.4.4 Comparaison des mesures TG (avec creuset)
des cinq brais à $12^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

ANNEXE B

RÉSULTATS CALCULÉS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

ANNEXE B.1 Quantité résiduelle de brai d'imprégnation présente dans les mini-électrodes en cours de pyrolyse.

IDENTIFICATION DES FIGURES

- Figure B.1.1** Comparaison des quantités résiduelles de brai d'imprégnation présentes dans les mini-électrodes, imprégnées avec le brai 553/86, en cours de pyrolyse à 3, 12 et 60°C/h.
- Figure B.1.2** Comparaison des quantités résiduelles de brai d'imprégnation présentes dans les mini-électrodes, imprégnées avec le brai 524/86, en cours de pyrolyse à 3 et 12 °C/h.
- Figure B.1.3** Comparaison des quantités résiduelles de brai d'imprégnation présentes dans les mini-électrodes, imprégnées avec les brais 553/86 et 524/86, en cours de pyrolyse à 3°C/h.
- Figure B.1.4** Comparaison des quantités résiduelles de brai d'imprégnation présentes dans les mini-électrodes, imprégnées avec les cinq brais, en cours de pyrolyse à 12°C/h.

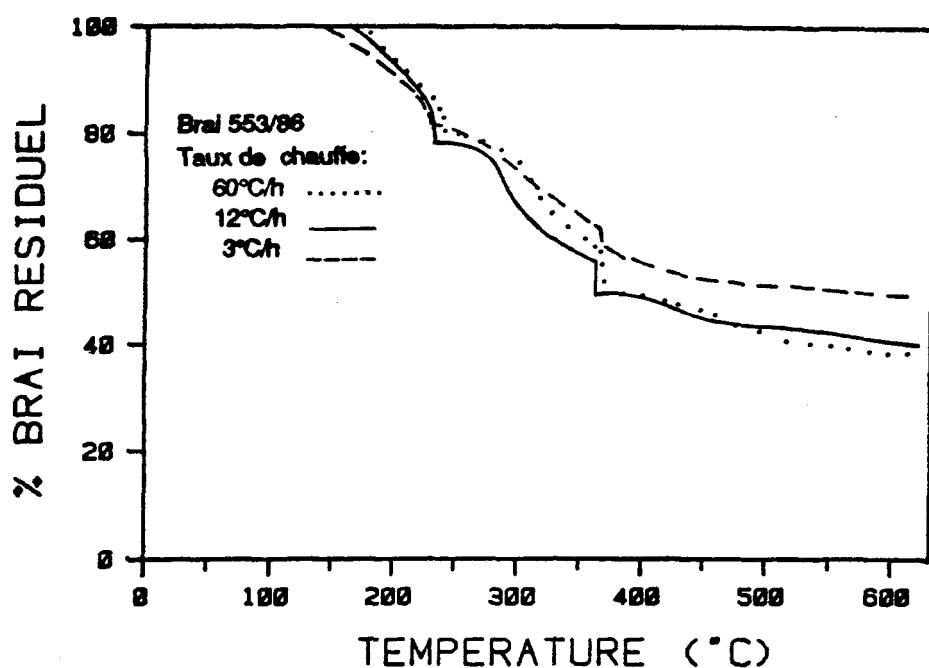


Figure B.1.1 Comparaison des quantités résiduelles de brai 553/86 à 3, 12 et 60°C/h.

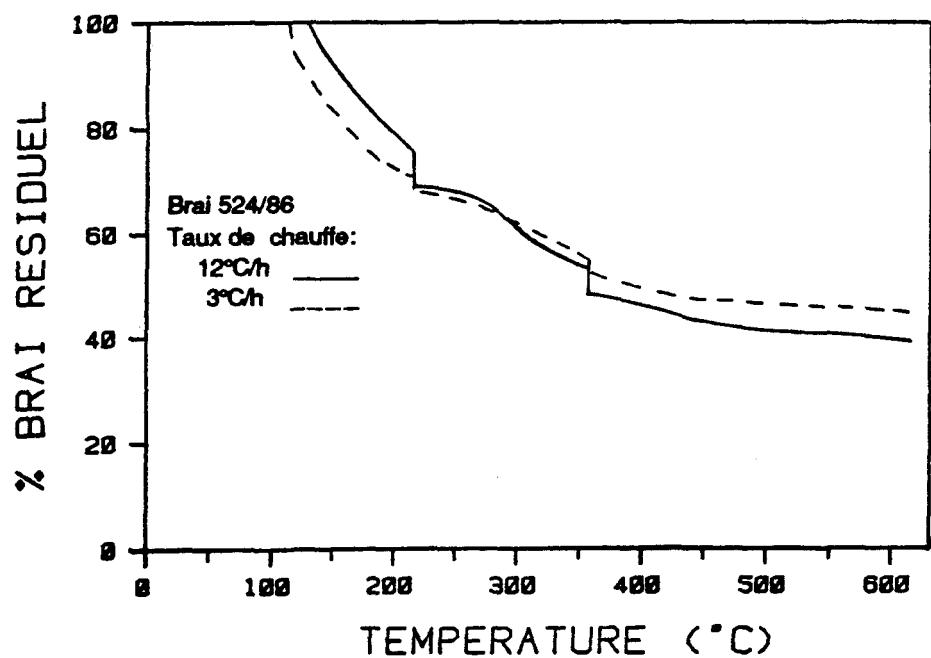


Figure B.1.2 Comparaison des quantités résiduelles de brai 524/86 à 3 et 12°C/h.

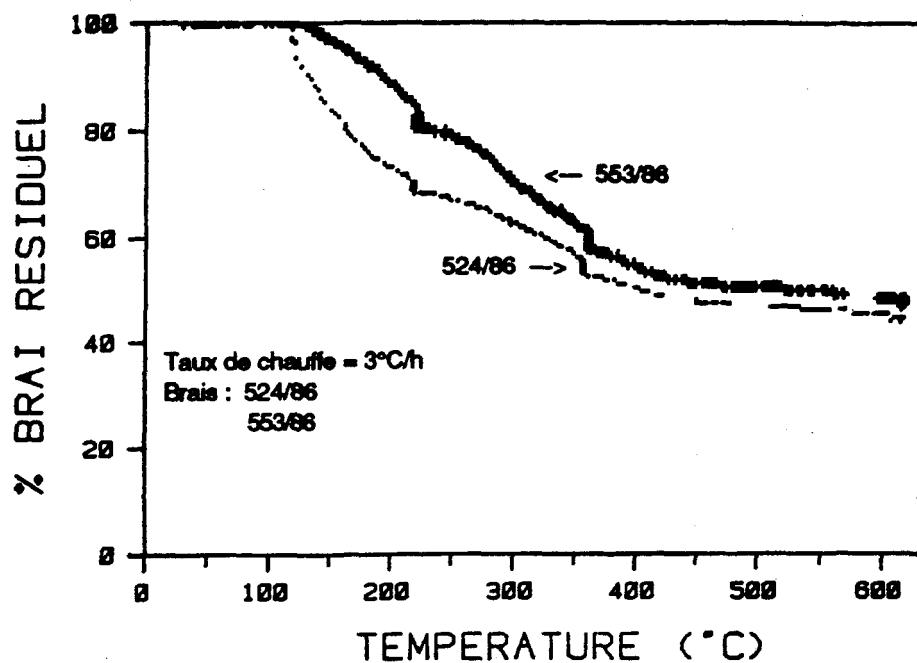


Figure B.1.3 Comparaison des quantités résiduelles
des brais 553/86 et 524/86 à 3°C/h.

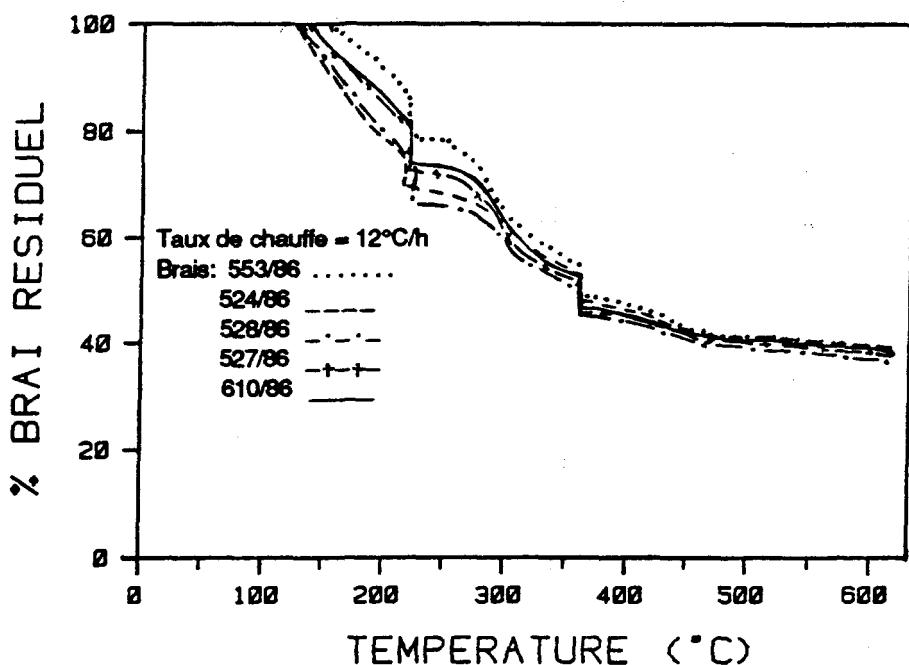


Figure B.1.4 Comparaison des quantités résiduelles
des cinq brais à 12°C/h.

ANNEXE B.2 Pertes de poids des mini-électrodes dues au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul (selon la méthode exposée à la section 2.3.4. D).

IDENTIFICATION DES FIGURES

Figure B.2.1 Influence du taux de chauffe sur les pertes de poids dues au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul, lorsque imprégné avec le brai 553/86.

Figure B.2.2 Influence du taux de chauffe sur les pertes de poids dues au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul, lorsque imprégné avec le brai 524/86.

Figure B.2.3 Influence de la nature du brai d'imprégnation sur les pertes de poids dues au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul, pour un taux de chauffe de 3°C/h.

Figure B.2.4 Influence de la nature du brai d'imprégnation sur les pertes de poids dues au dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul, pour un taux de chauffe de 12°C/h.

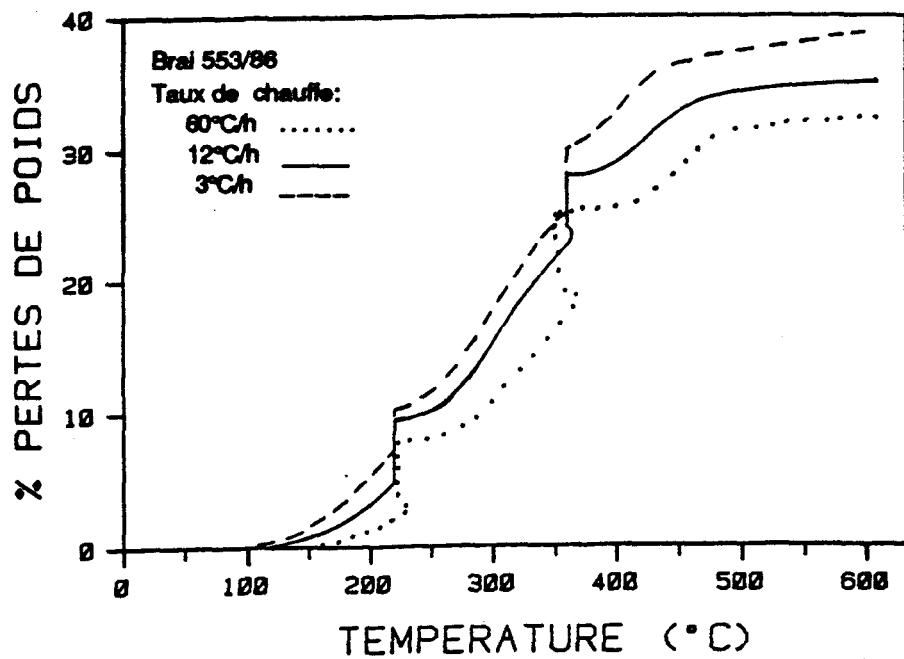


Figure B.2.1 Influence du taux de chauffe sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, brai 553/86.

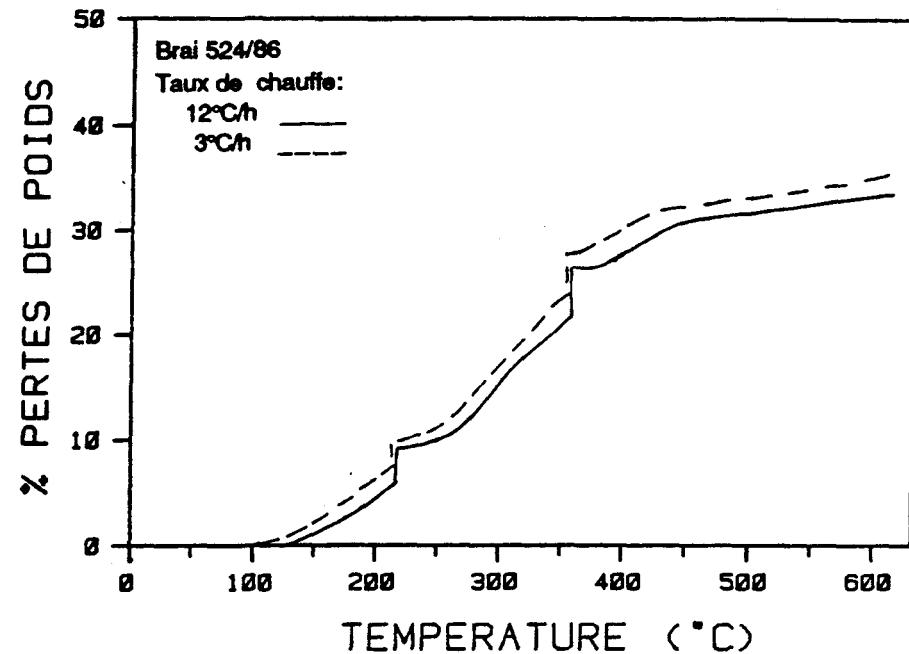


Figure B.2.2 Influence du taux de chauffe sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, brai 524/86.

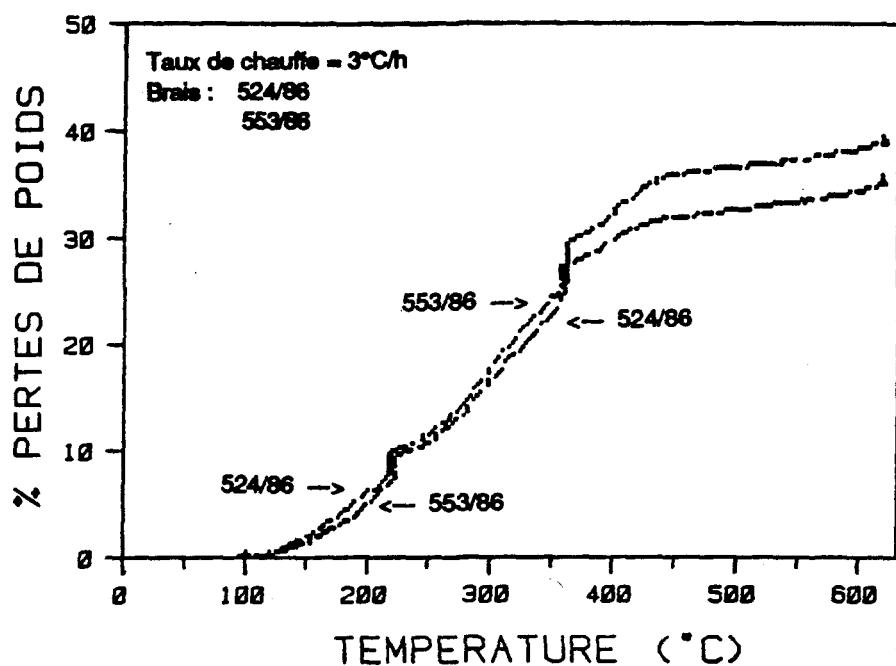


Figure B.2.3 Influence de la nature du brai sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, taux de 3°C/h.

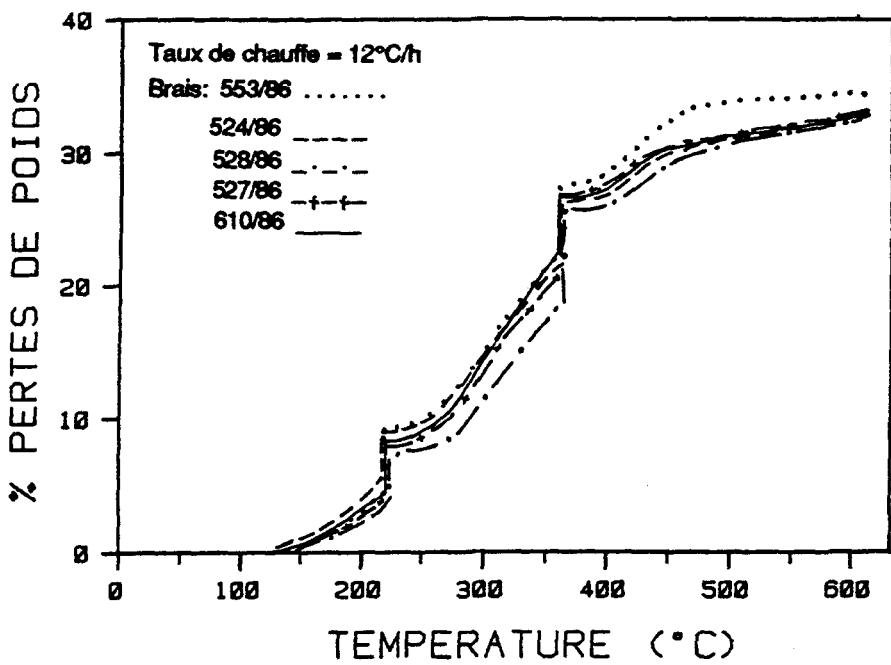


Figure B.2.4 Influence de la nature du brai sur les pertes de poids dues au dégagement des volatiles de l'aggloméré seul, taux de 12°C/h.

ANNEXE C

RÉSULTATS DE LA CINÉTIQUE DE PYROLYSE

* Pour toutes les figures de l'annexe "C", la représentation est la suivante:

- (a) comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux du modèle en fonction de la température.
- (b) même que (a) mais exprimés en fonction du temps.
- (c) dérivée dX/dt en fonction du temps.

ANNEXE C.1 Cinétique globale de pyrolyse (dégagement des matières volatiles de l'aggloméré seul).

IDENTIFICATION DES FIGURES.

Figure C.1.1 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 553/86, taux de chauffe 60°C/h.

Figure C.1.2 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 553/86, taux de chauffe 12°C/h.

Figure C.1.3 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 553/86, taux de chauffe 3°C/h.

Figure C.1.4 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 524/86, taux de chauffe 12°C/h.

Figure C.1.5 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 524/86, taux de chauffe 3°C/h.

Figure C.1.6 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 528/86, taux de chauffe 12°C/h.

Figure C.1.7 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 527/86, taux de chauffe 12°C/h.

Figure C.1.8 Résultats de l'analyse cinétique globale pour les échantillons imprégnés avec le brai 610/86, taux de chauffe 12°C/h.

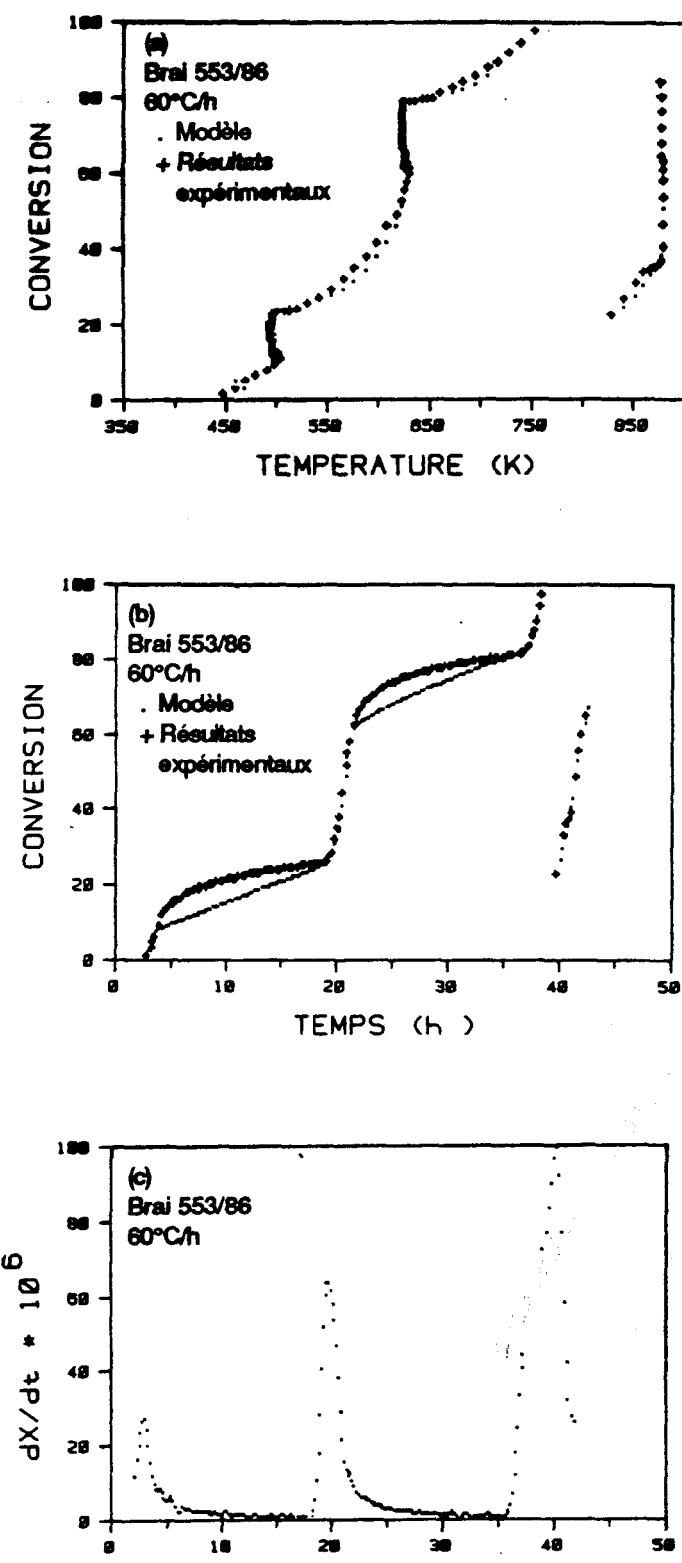


Figure C.1.1 Résultats de l'analyse cinétique globale
pour le brai 553/86 à 60°C/h.

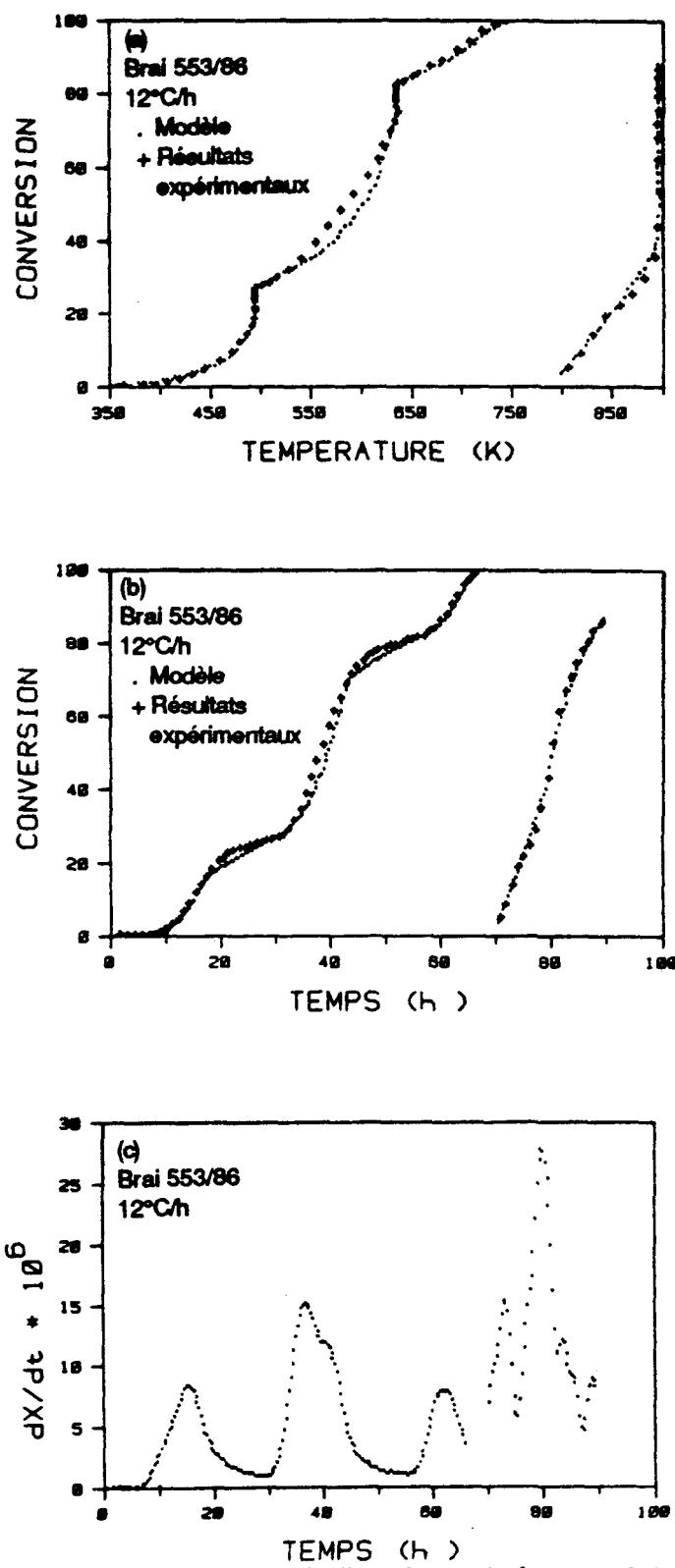


Figure C.1.2 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 553/86 à 12°C/h.

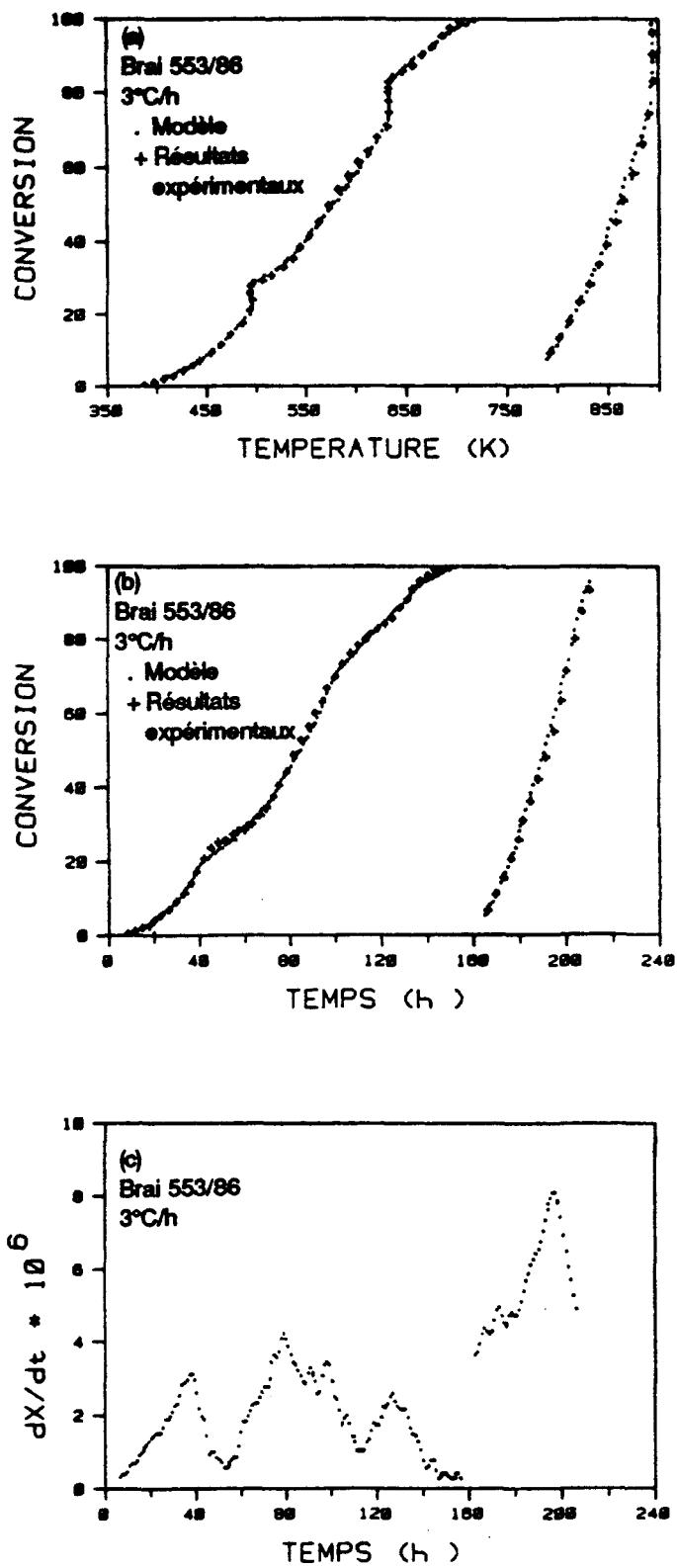


Figure C.1.3 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 553/86 à 3°C/h.

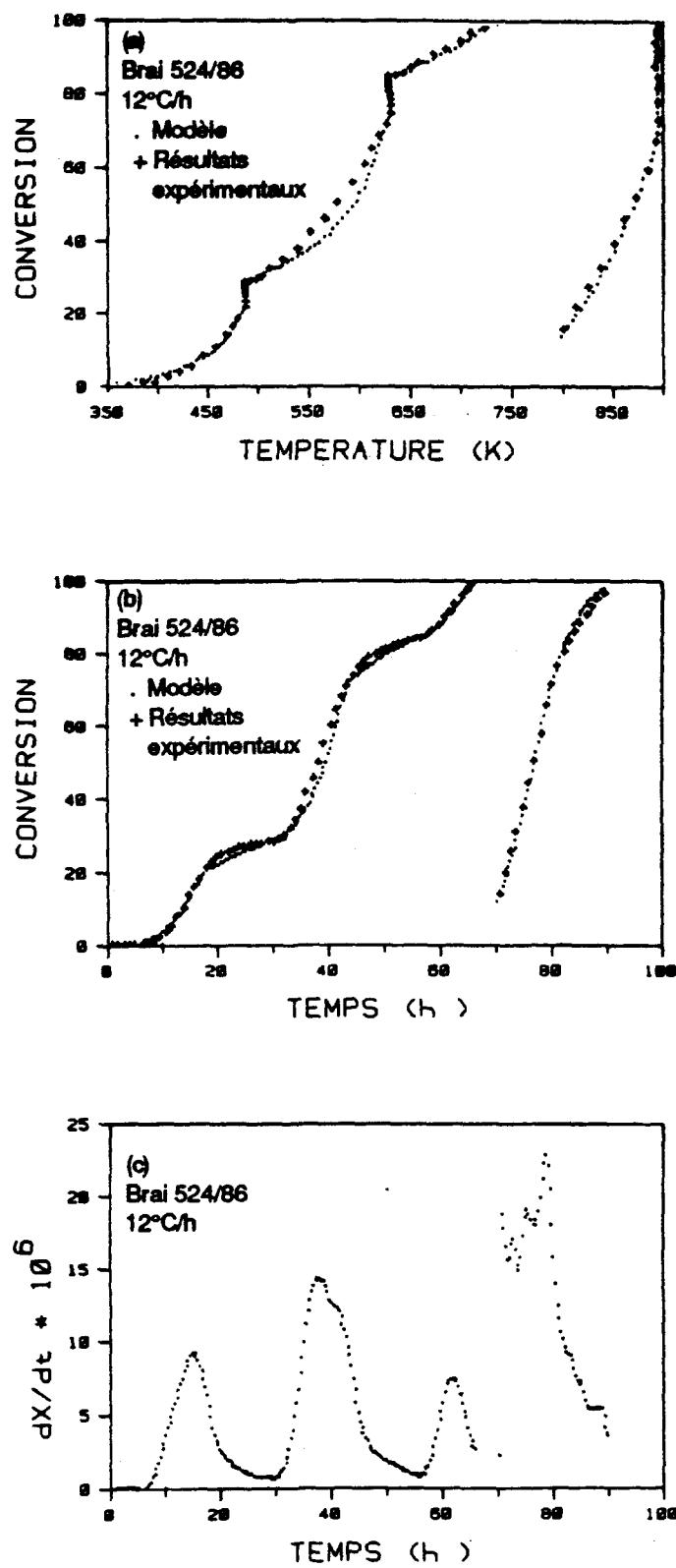


Figure C.1.4 Résultats de l'analyse cinétique globale
pour le brai 524/86 à 12°C/h.

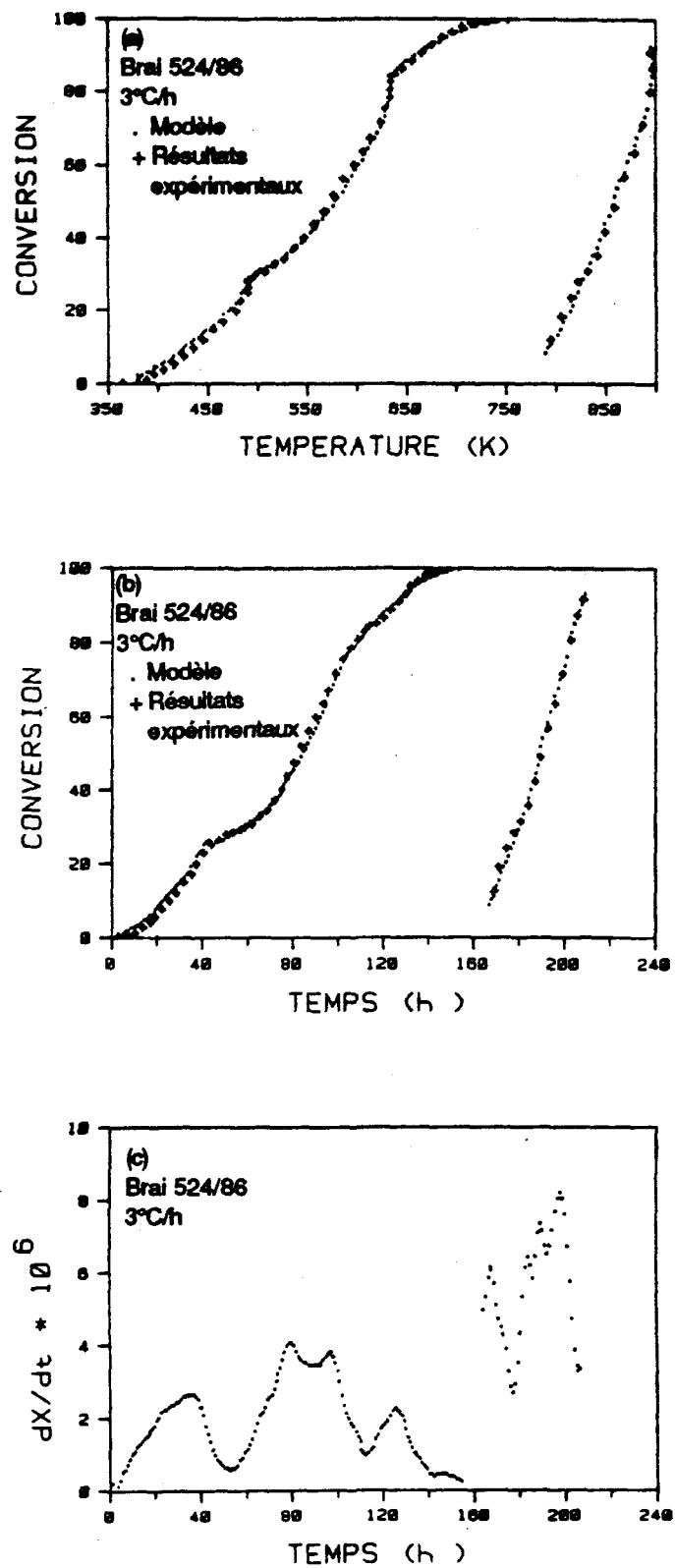


Figure C.1.5 Résultats de l'analyse cinétique globale
pour le brai 524/86 à 3°C/h.

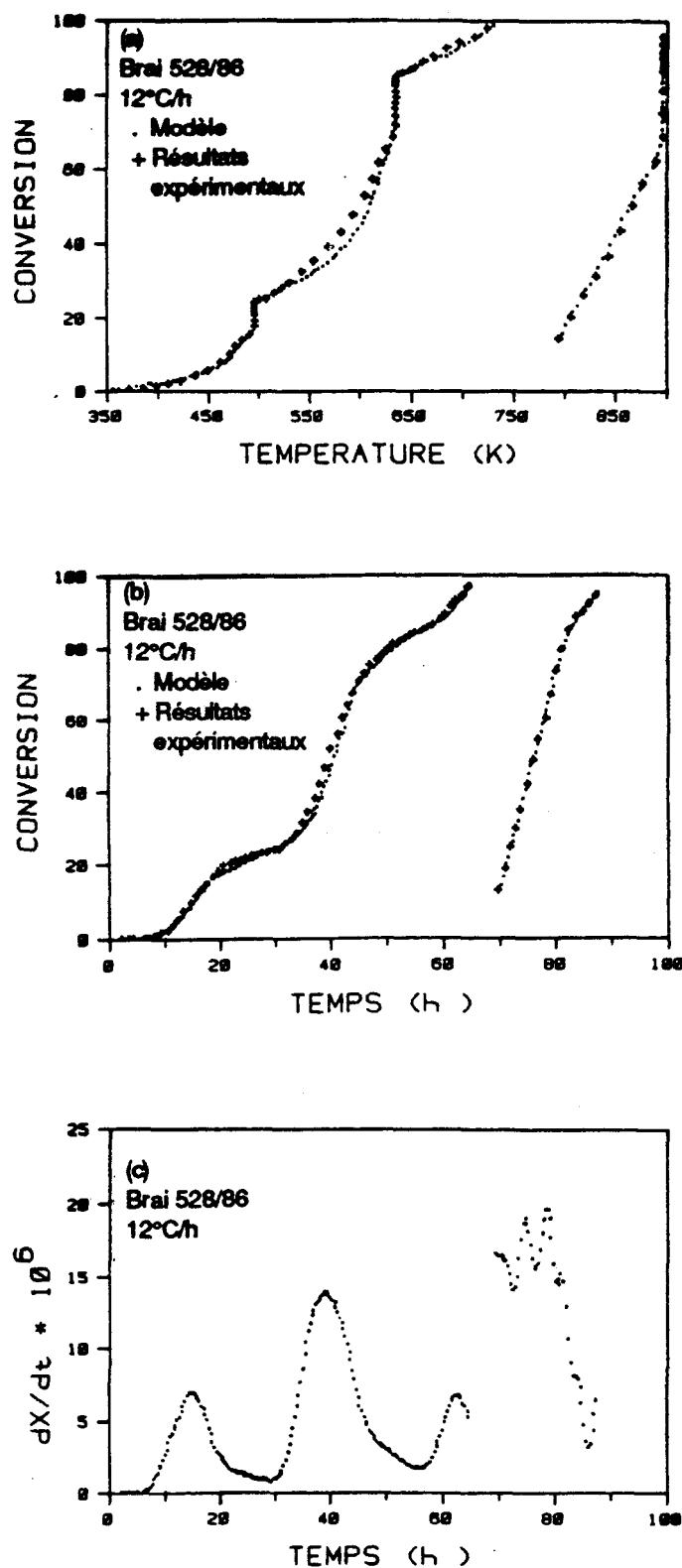


Figure C.1.6 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 528/86 à 12°C/h.

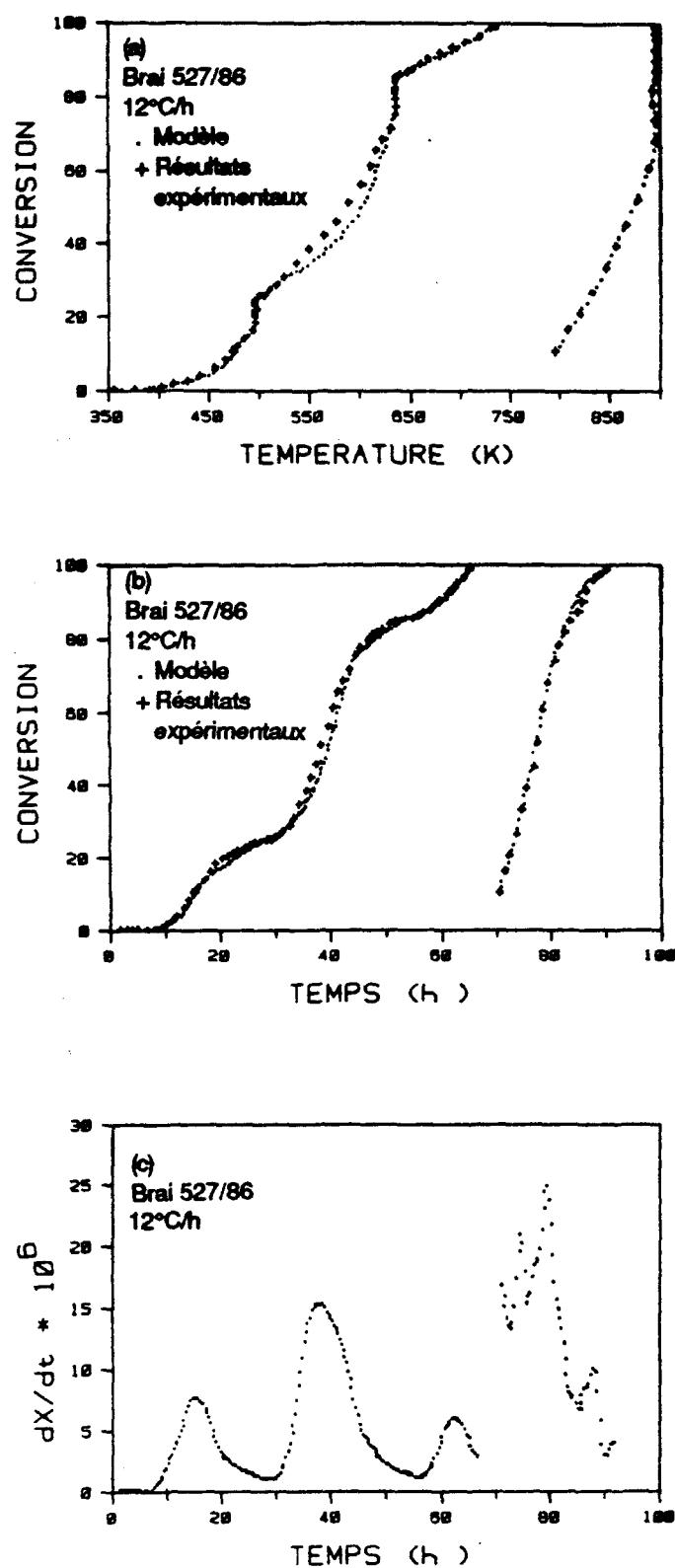


Figure C.1.7 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 527/86 à 12°C/h.

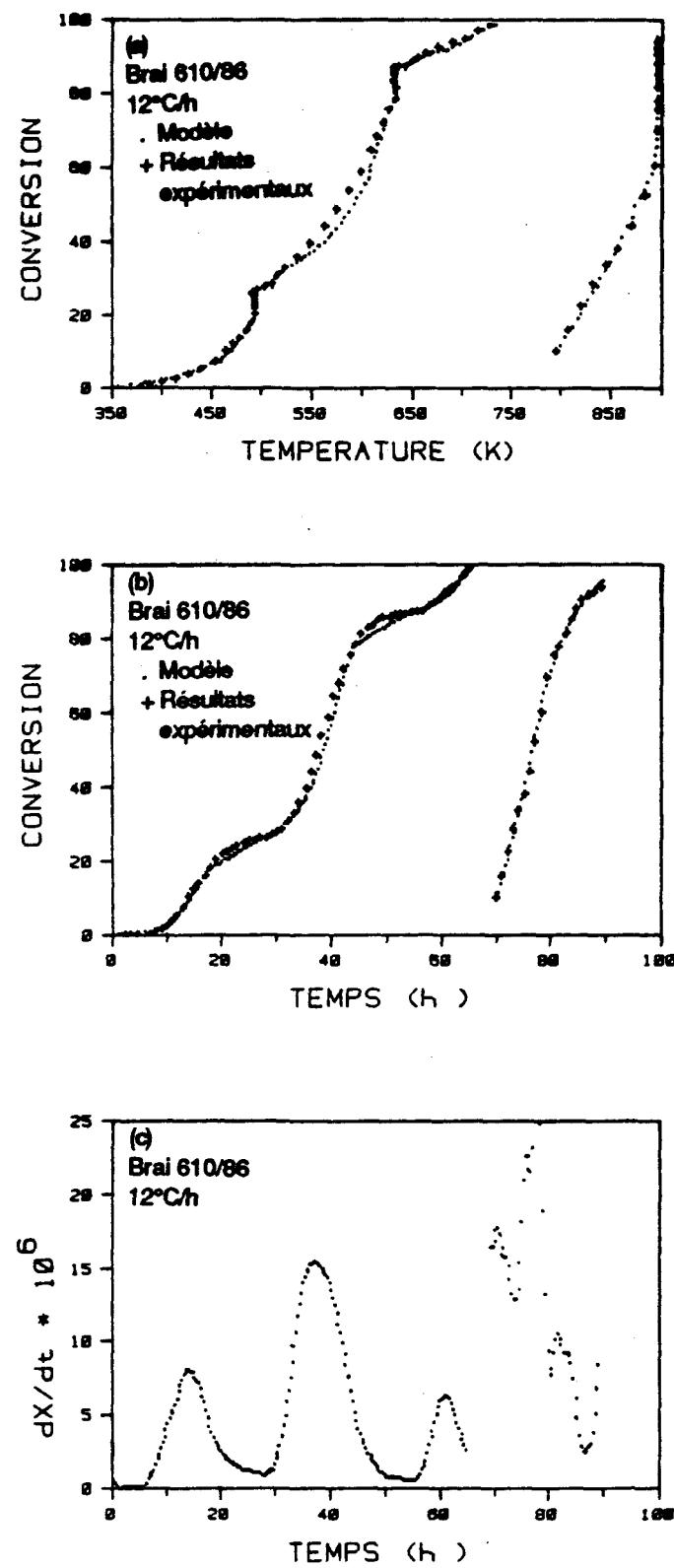


Figure C.1.8 Résultats de l'analyse cinétique globale pour le brai 610/86 à 12°C/h.

ANNEXE C.2 Cinétique de pyrolyse du chrysène pour les cinq brais et les trois taux de chauffe.

IDENTIFICATION DES FIGURES

Figure C.2.1 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 553/86 à 60°C/h.

Figure C.2.2 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 553/86 à 12°C/h.

Figure C.2.3 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 553/86 à 3°C/h.

Figure C.2.4 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 524/86 à 12°C/h.

Figure C.2.5 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 524/86 à 3°C/h.

Figure C.2.6 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 528/86 à 12°C/h.

Figure C.2.7 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 527/86 à 12°C/h.

Figure C.2.8 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène (substance condensable) pour le brai 610/86 à 12°C/h.

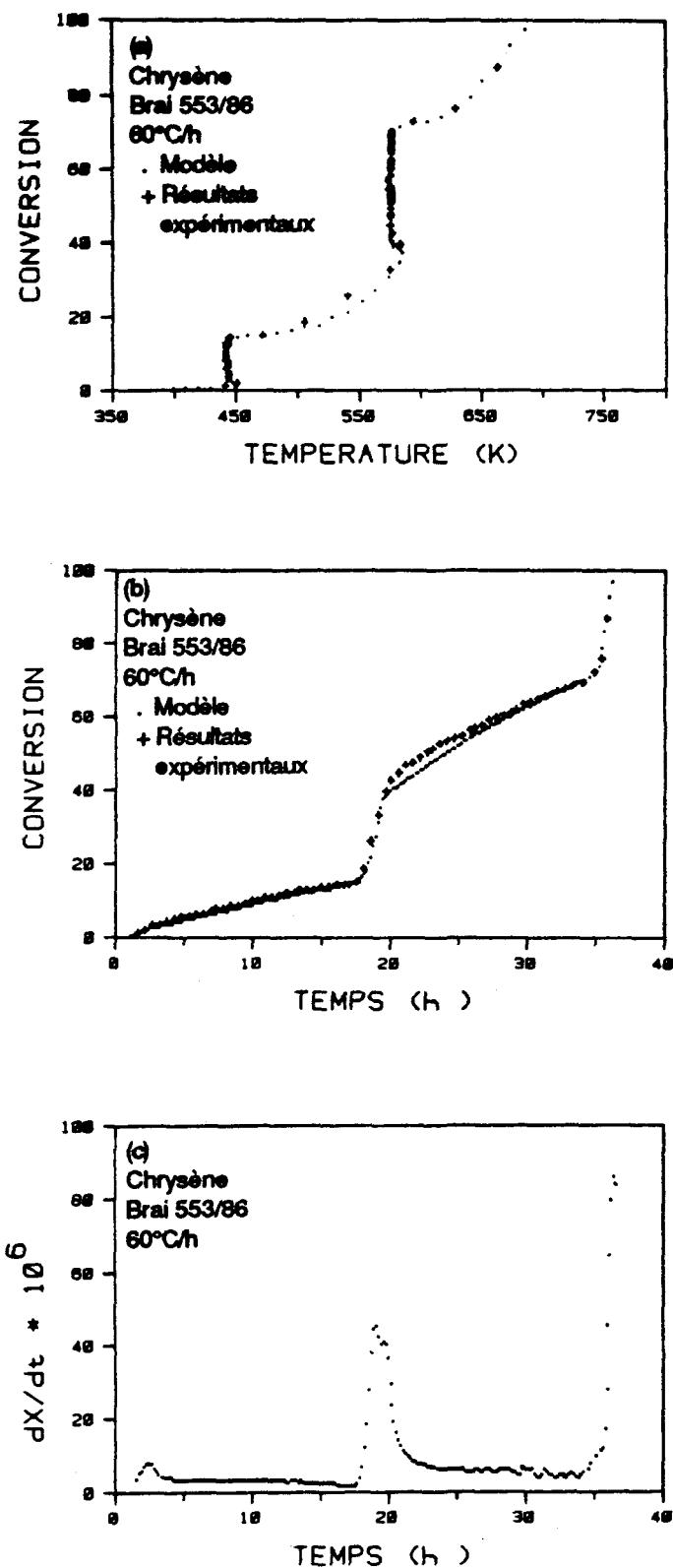


Figure C.2.1 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 60°C/h.

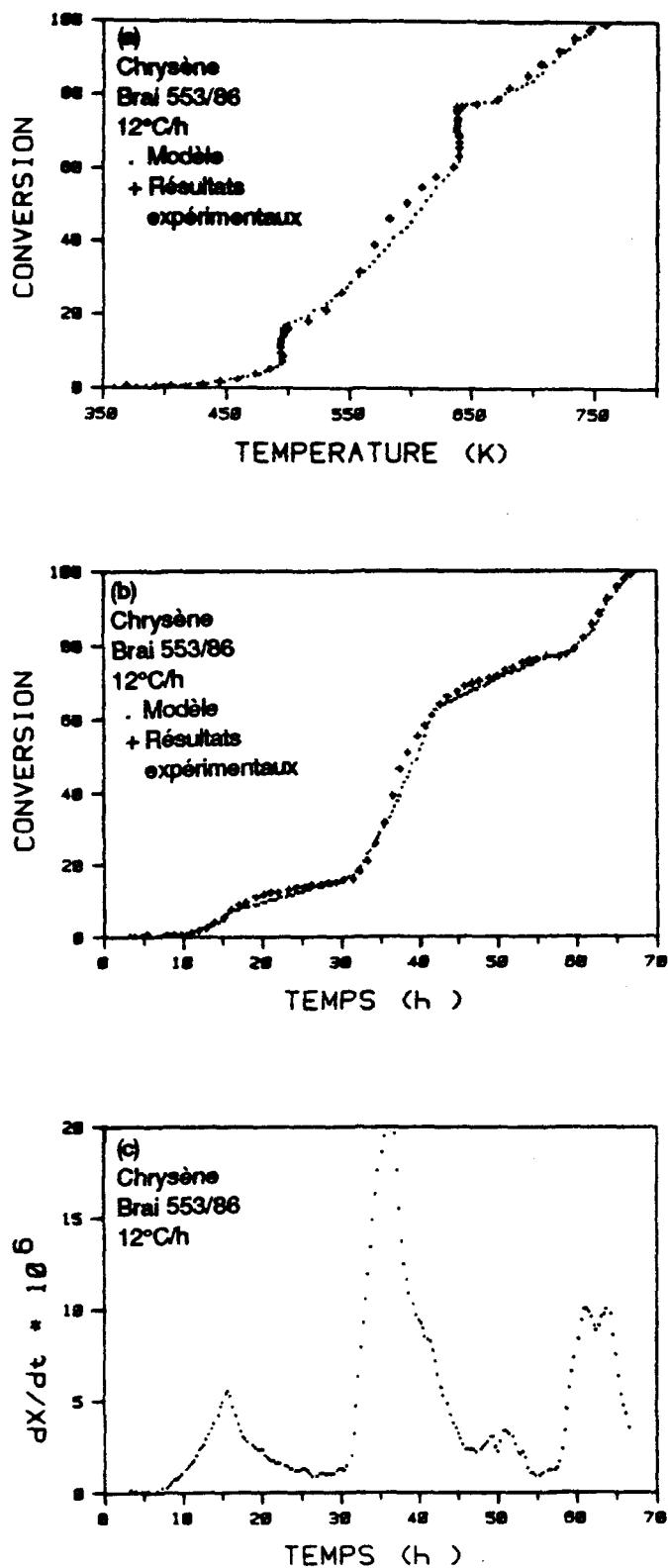


Figure C.2.2 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 12°C/h.

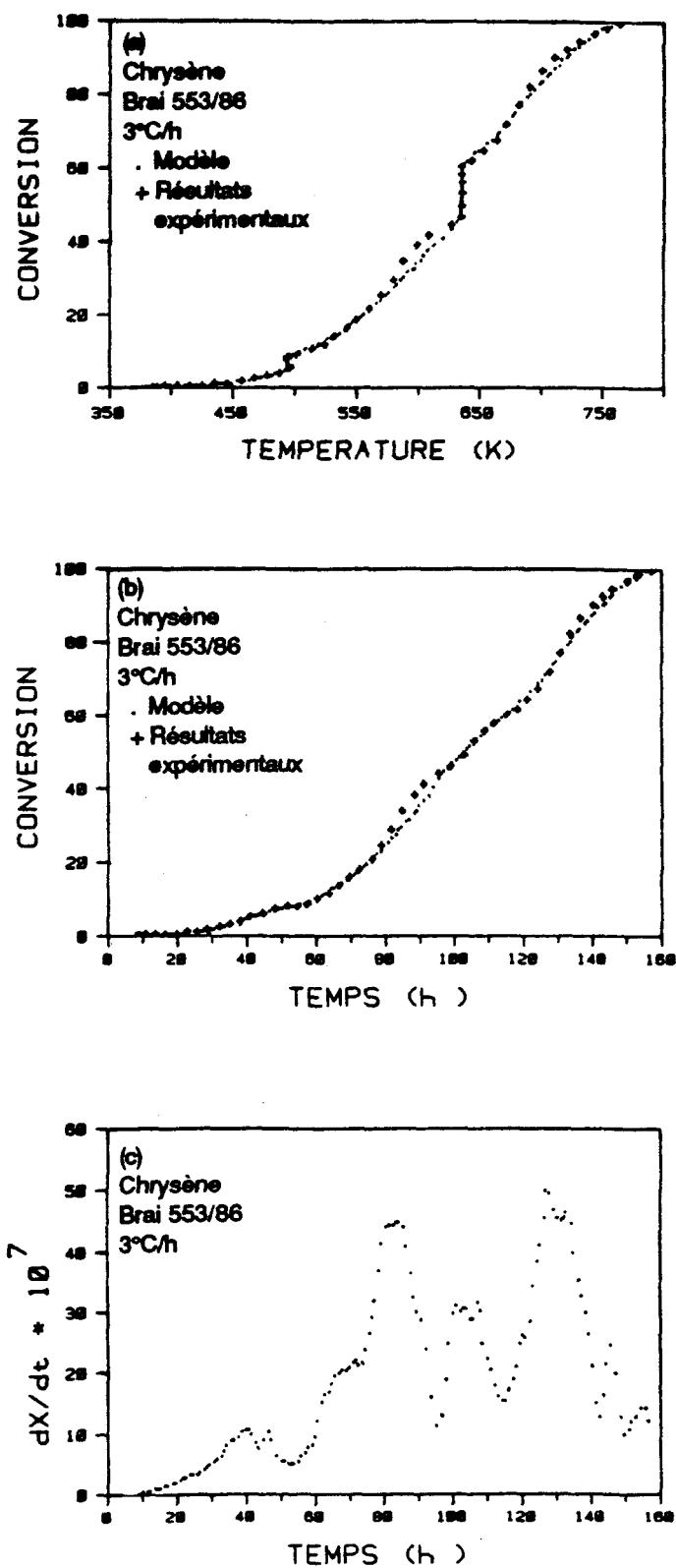


Figure C.2.3 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

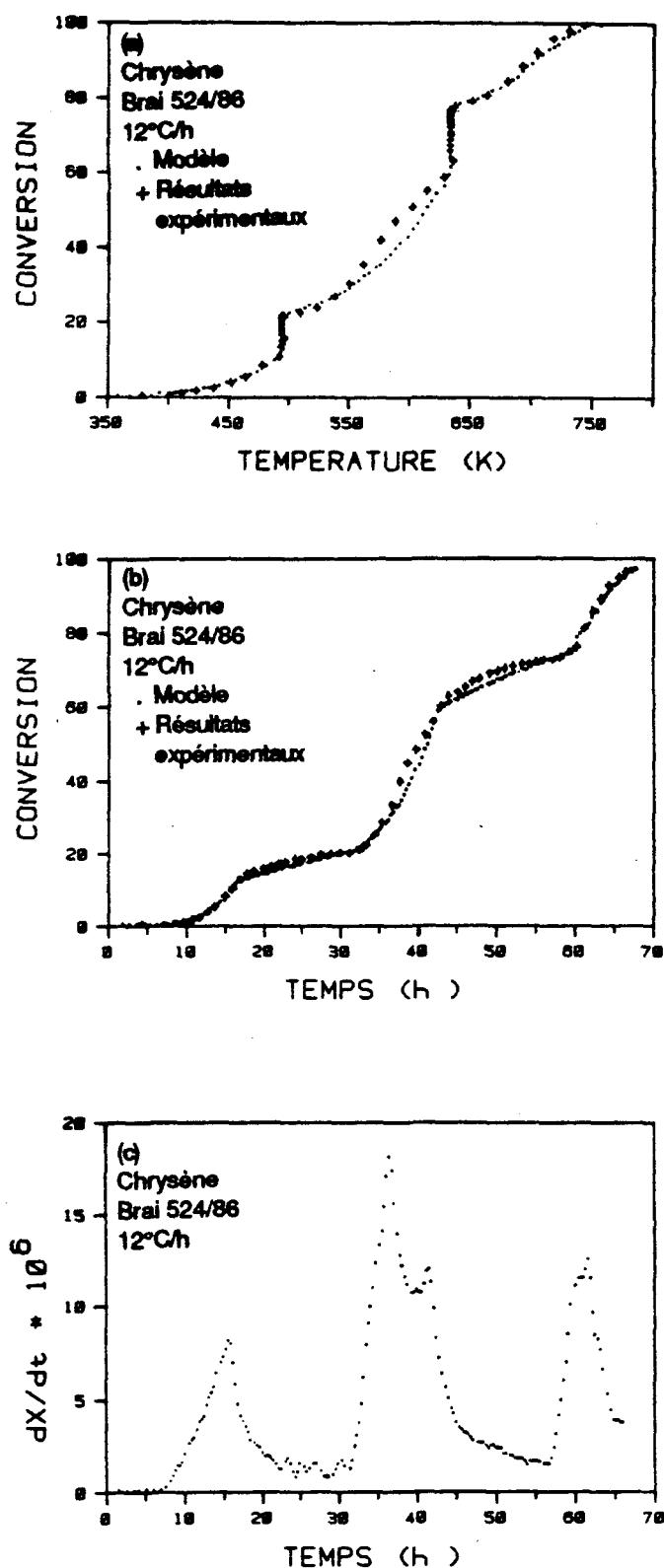


Figure C.2.4 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 524/86 à 12°C/h.

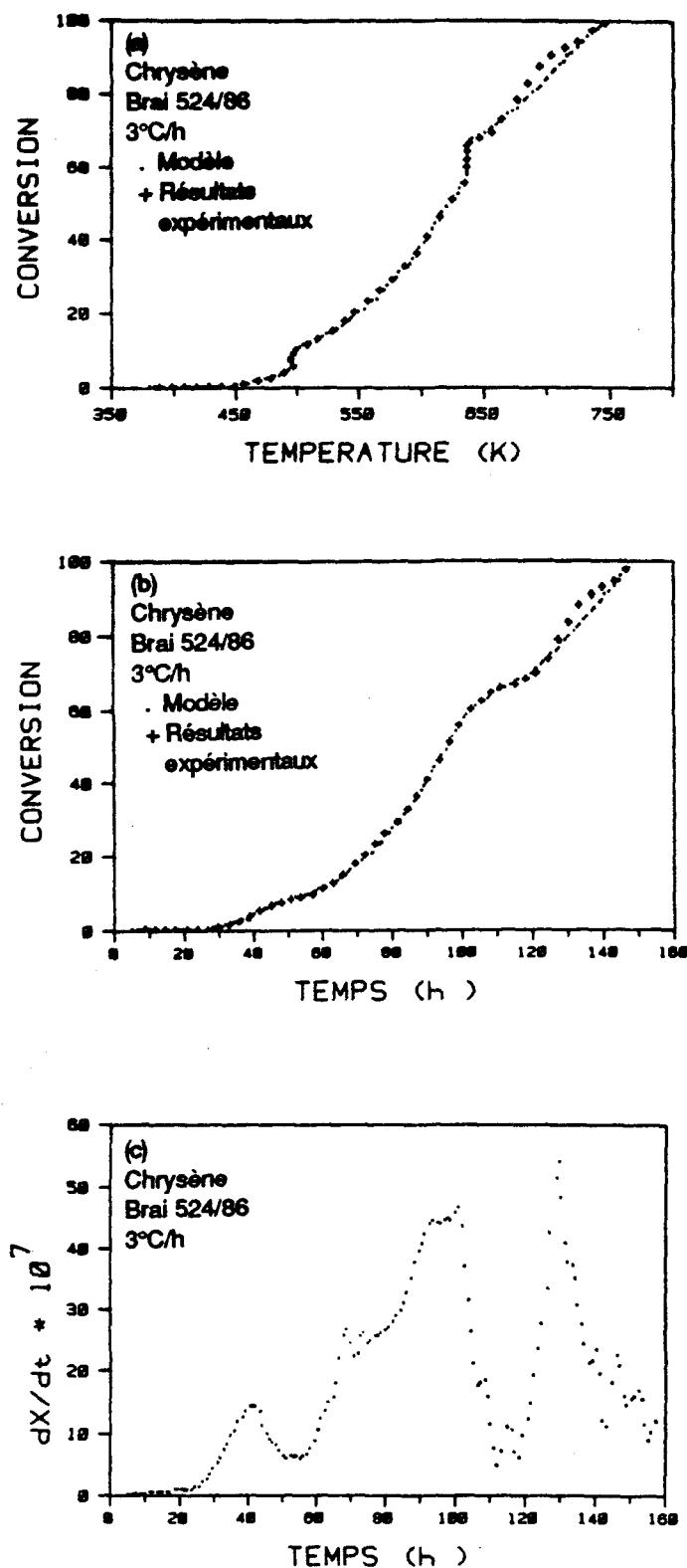


Figure C.2.5 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 524/86 à 3°C/h.

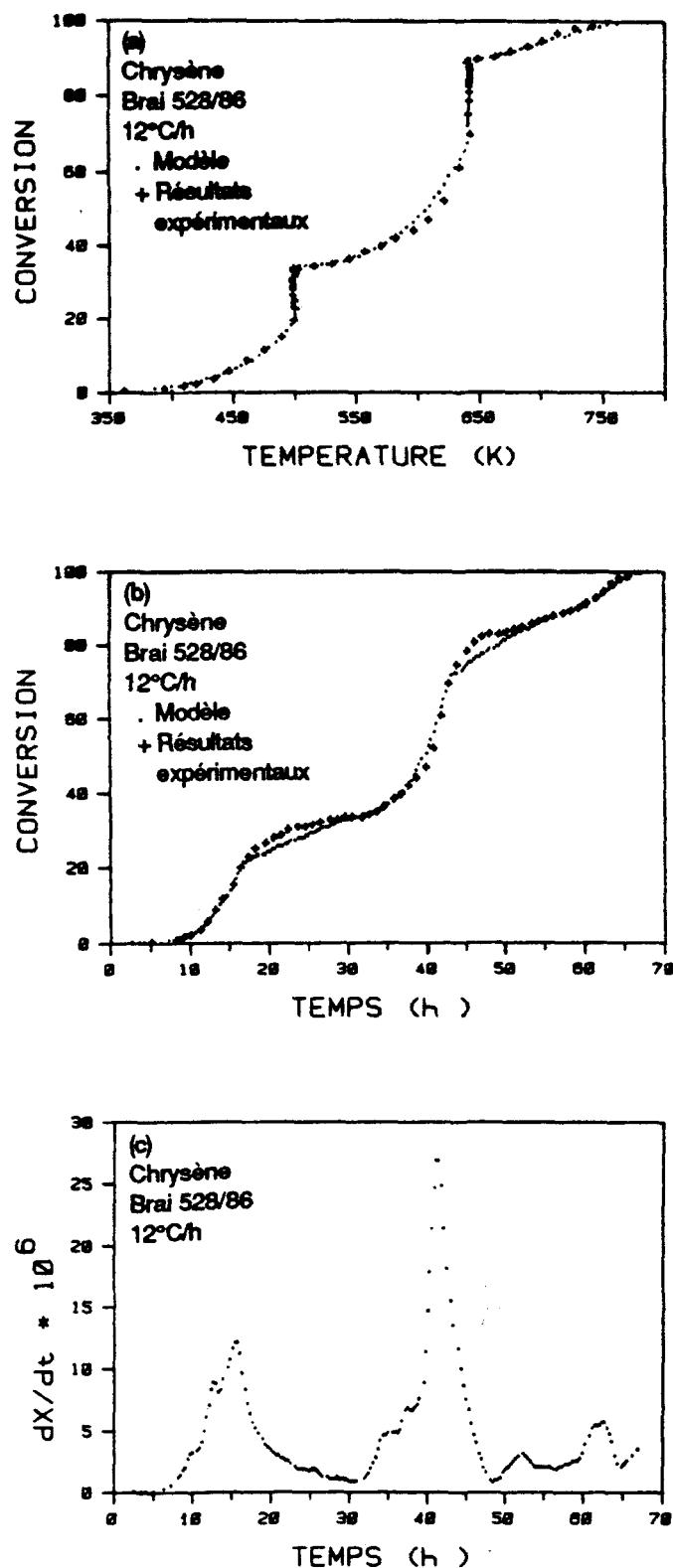


Figure C.2.6 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 528/86 à 12°C/h.

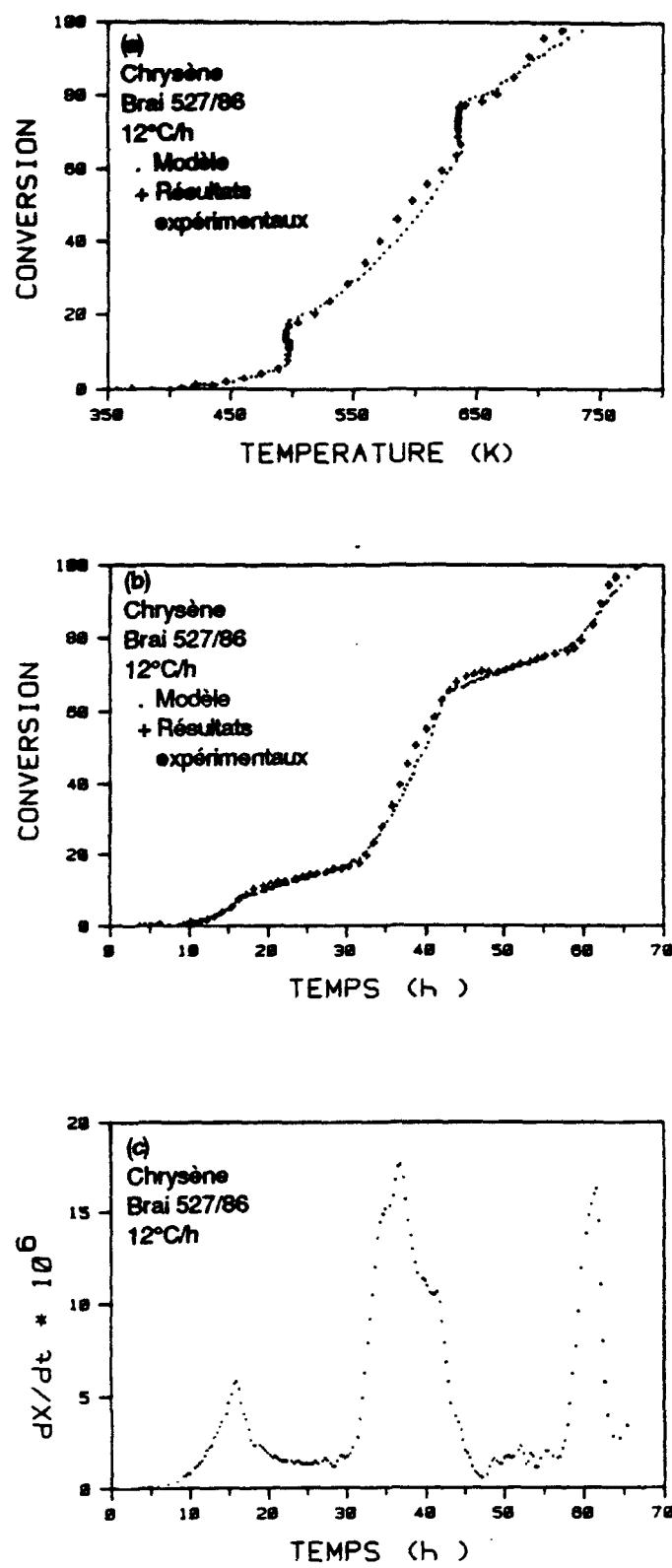


Figure C.2.7 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 527/86 à 12°C/h.

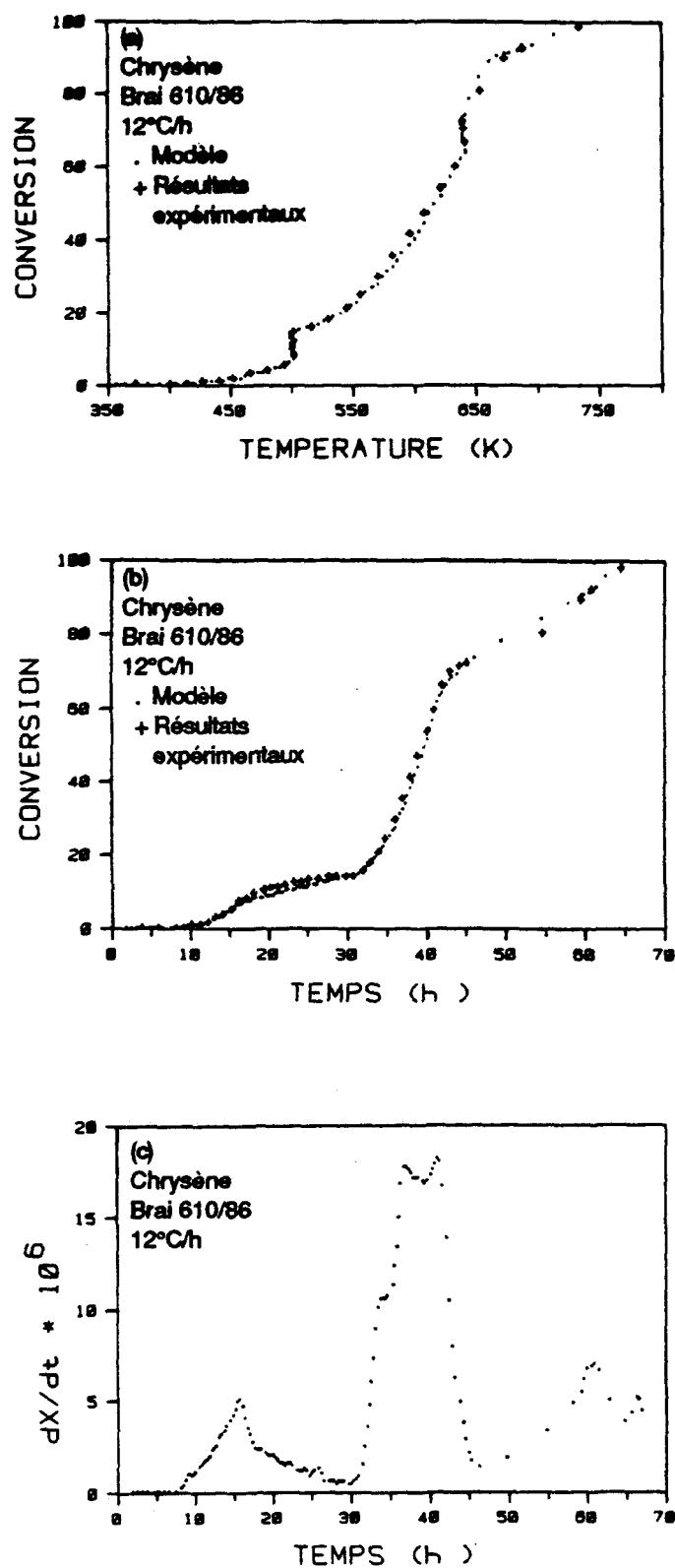


Figure C.2.8 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 610/86 à 12°C/h.

ANNEXE C.3 Cinétique de pyrolyse de cinq produits condensables (HPA) pour le brai 553/86 à 3°C/h.

IDENTIFICATION DES FIGURES

Figure C.3.1 Résultats de l'analyse cinétique du phénanthrène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

Figure C.3.2 Résultats de l'analyse cinétique du fluoranthène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

Figure C.3.3 Résultats de l'analyse cinétique du pyrène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

Figure C.3.4 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

Figure C.3.5 Résultats de l'analyse cinétique du pérylène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

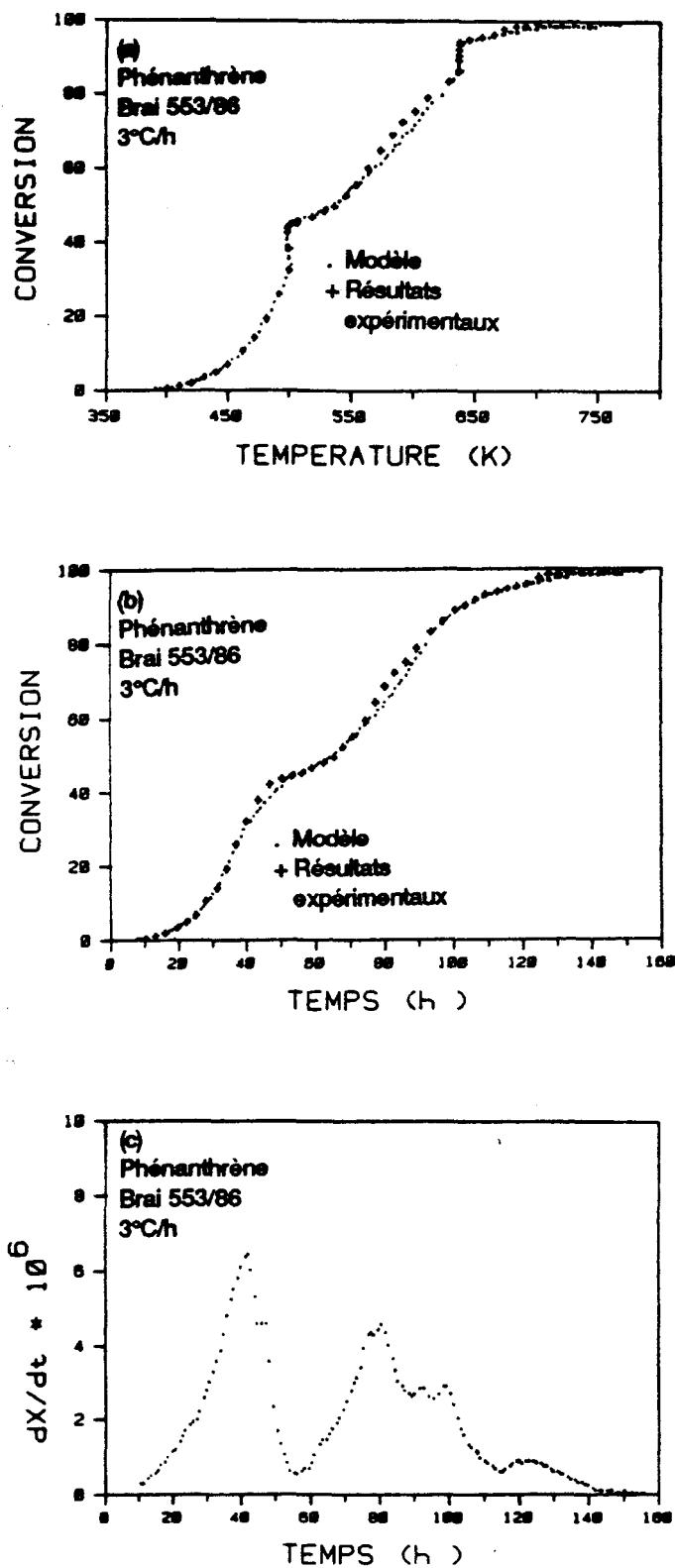


Figure C.3.1 Résultats de l'analyse cinétique du phénanthrène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

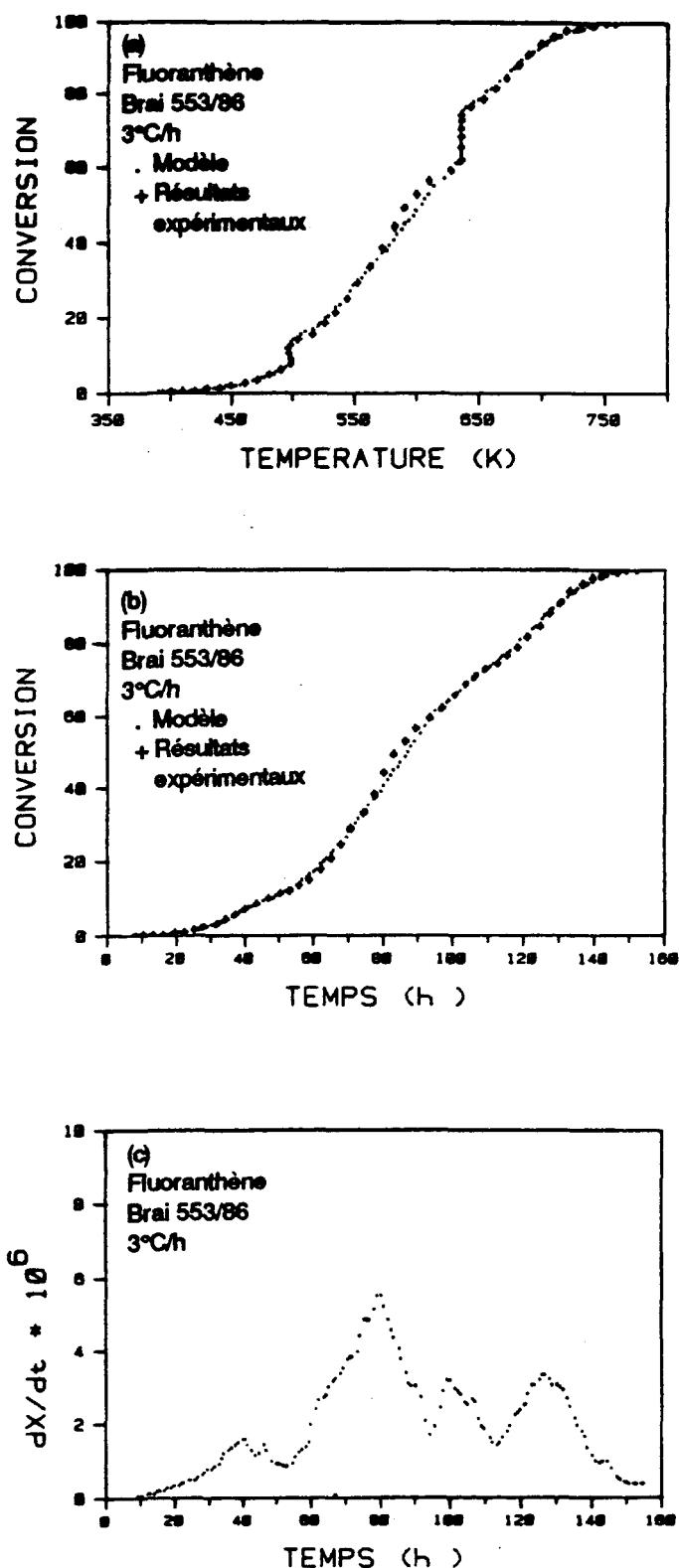


Figure C.3.2 Résultats de l'analyse cinétique du fluoranthène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

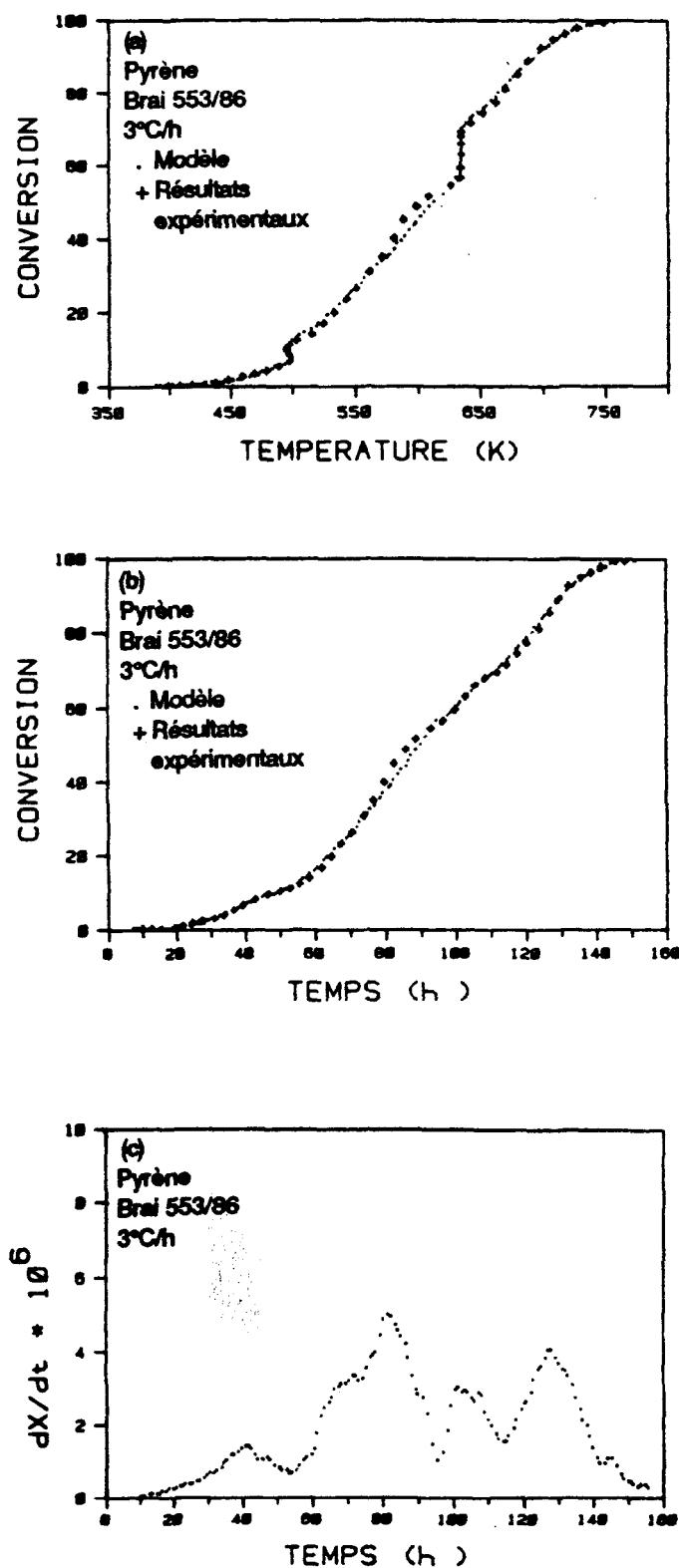


Figure C.3.3 Résultats de l'analyse cinétique du pyrène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

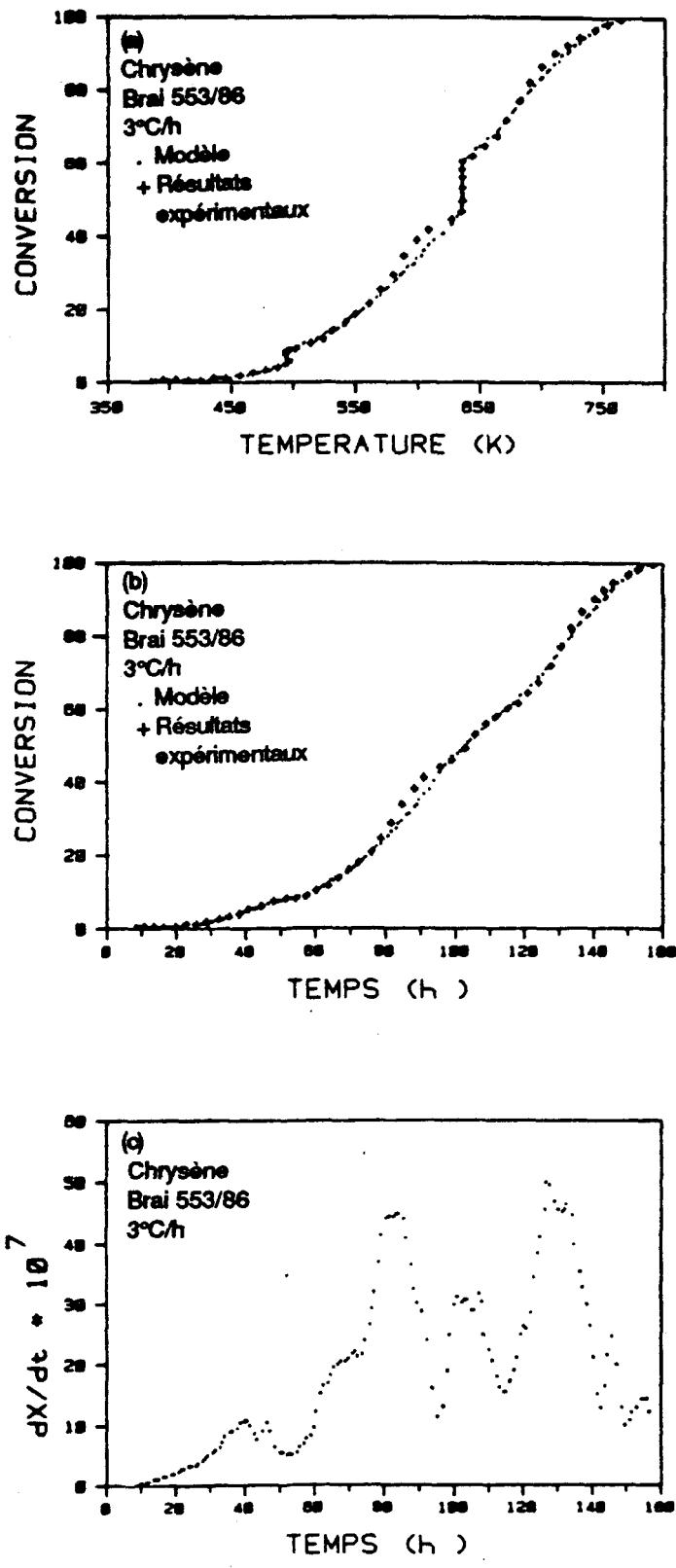


Figure C.3.4 Résultats de l'analyse cinétique du chrysène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

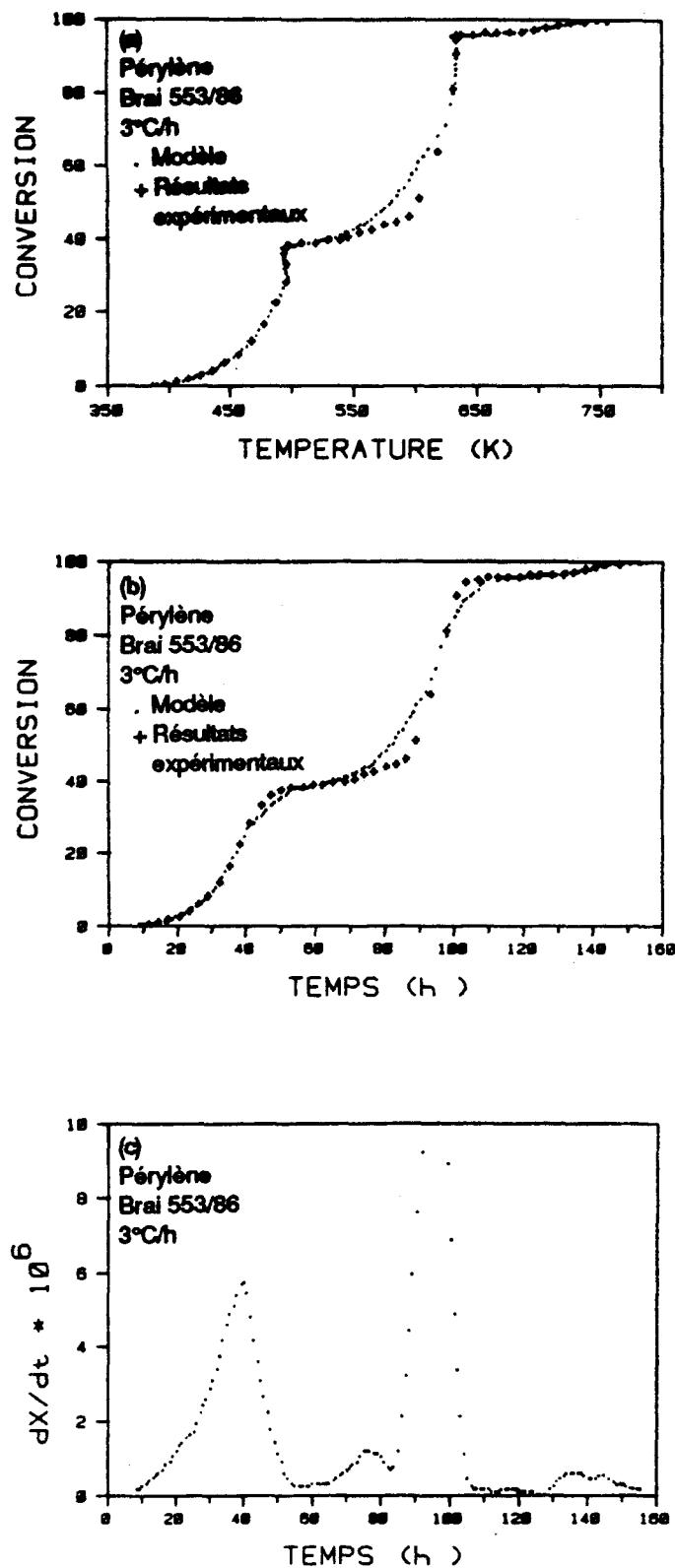


Figure C.3.5 Résultats de l'analyse cinétique du perylène pour le brai 553/86 à 3°C/h.

ANNEXE D

RÉSULTATS DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES HYDROCARBURES CONDENSABLES

Explication sur la présentation des graphiques

Les graphiques sont présentés en huit séries "D.1" à "D.8", chaque série étant identifiée à une condition expérimentale donnée (nature du brai et taux de chauffe). L'ordonnée des graphiques est égale à 100 D_i où D_i est donné par l'équation (2.5). Chaque série comporte trois parties: essais avec creuset, sans creuset et brai seul. De plus, pour pouvoir représenter adéquatement chaque composé, on utilise quatre graphiques par partie.

Les huit séries ("D.1" à "D.8") sont identifiées comme suit:

"D.1":	Brai 553/86 à 60°C/h.	"D.5":	Brai 524/86 à 3°C/h.
"D.2":	Brai 553/86 à 12°C/h.	"D.6":	Brai 528/86 à 12°C/h.
"D.3":	Brai 553/86 à 3°C/h.	"D.7":	Brai 527/86 à 12°C/h.
"D.4":	Brai 524/86 à 12°C/h.	"D.8":	Brai 610/86 à 12°C/h.

A titre d'exemple, pour l'échantillon imprégné du brai 524/86 à 12°C/h (série "D.4"), on a les subdivisions suivantes:

Partie D.4.1: Essai avec creuset (mini-électrode #82)

Partie D.4.2: Essai sans creuset (mini-électrode #88)

Partie D.4.3: Essai sur le brai seul (524/86)

et chaque partie est encore subdivisée en trois graphiques:

Graphique #1	HPA légers
Graphique #2	HPA moyens
Graphique #3	HPA lourds

Identification des composés aux graphiques #1 à #4.

<u>COMPOSÉS</u>	<u>ABRÉVIATIONS</u>	<u>COURBES</u>	<u>MASSE</u>
-----------------	---------------------	----------------	--------------

MOLAIRESGRAPHIQUE #1

FLUORENE	FLUO	_____	166
PHÉNANTHRENE	PHEN	-----	178
ANTHRACENE	ANTH	-----	178
FLUORANTHENE	FLAN	-----	202
PYRENE	PYR	-.-.-.-.-	202

GRAPHIQUE #2

BENZO [a] ANTHRACENE	B[a]A	_____	228
CHRYSENE	CHRY	---	228
BENZO FLUORANTHENE	BEFL	-----	252
BENZO [e] PYRENE	B[e]P	-----	252
BENZO [a] PYRENE	B[a]P	-.-.-.-.-	252

GRAPHIQUE #3

PÉRYLENE	PERY	_____	252
INDÉNO [1,2,3-cd] PYRENE	I[cd]P	-----	276
DIBENZO [ah] ANTHRACENE	DB[ah]A	-.-.-.-.-	279
BENZO [ghi] PÉRYLENE	B[ghi]PE	-----	276

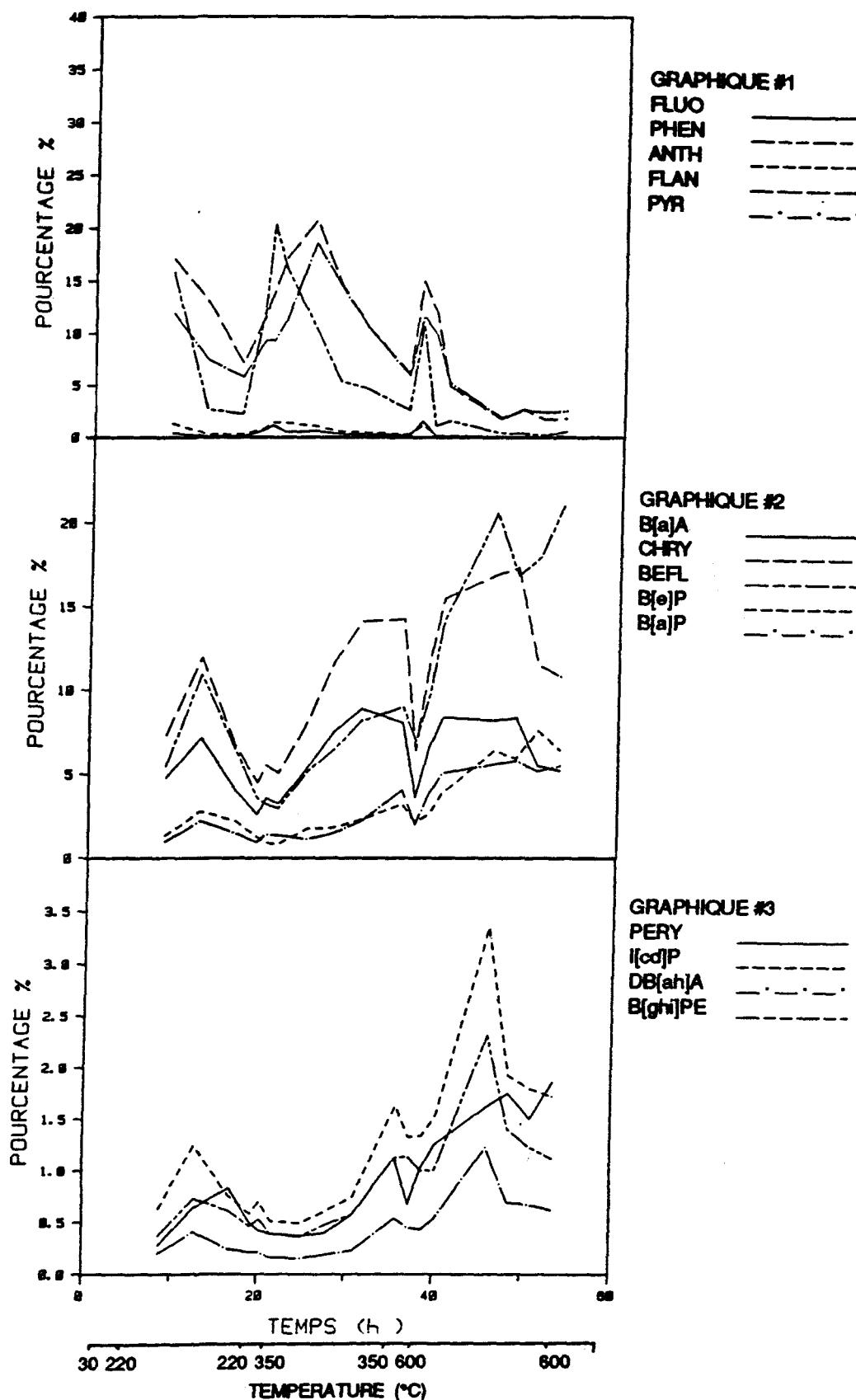


Figure D.1.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 60°C/h (mini-électrode #62).

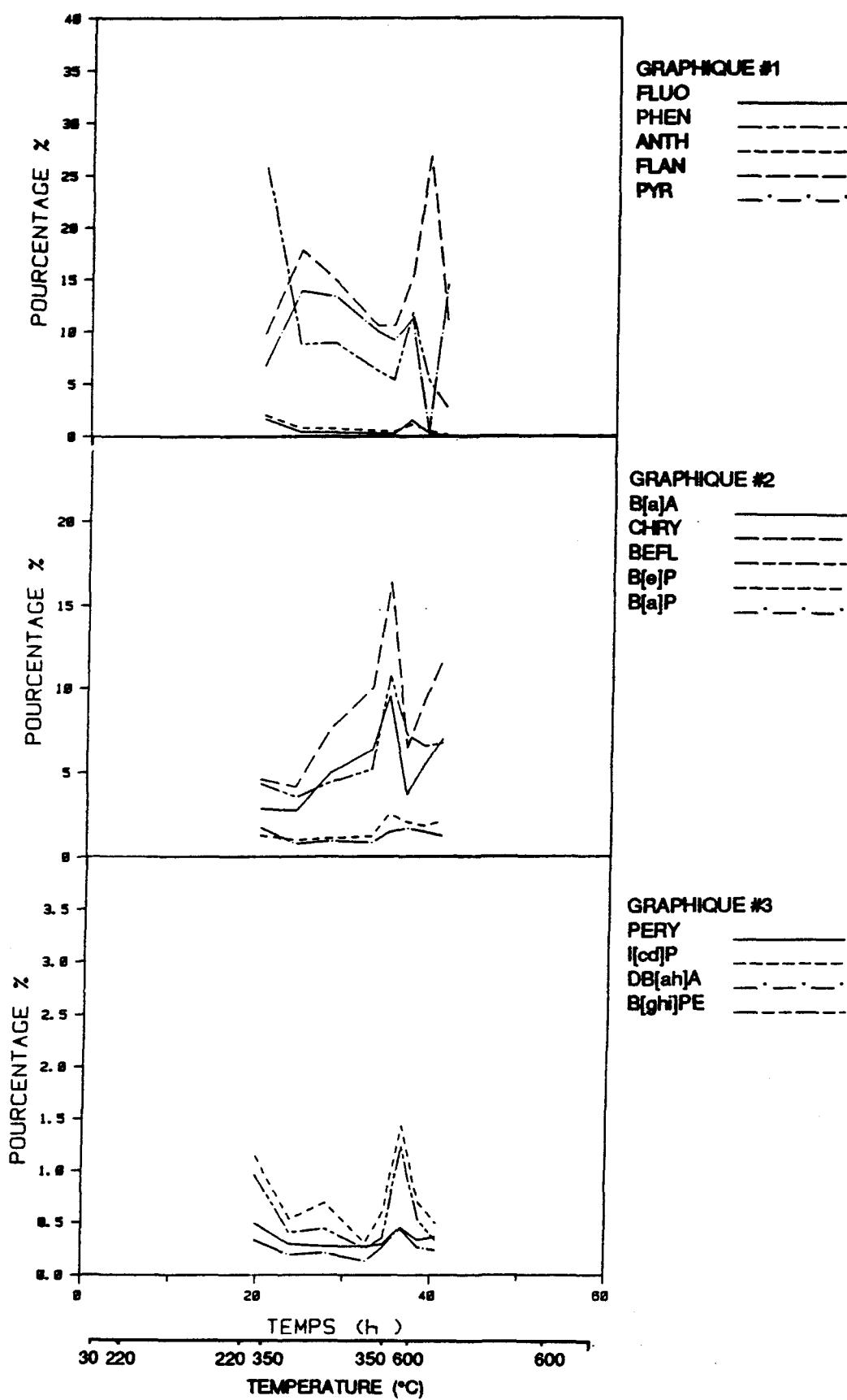


Figure D.1.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 60°C/h (mini-électrode #54).

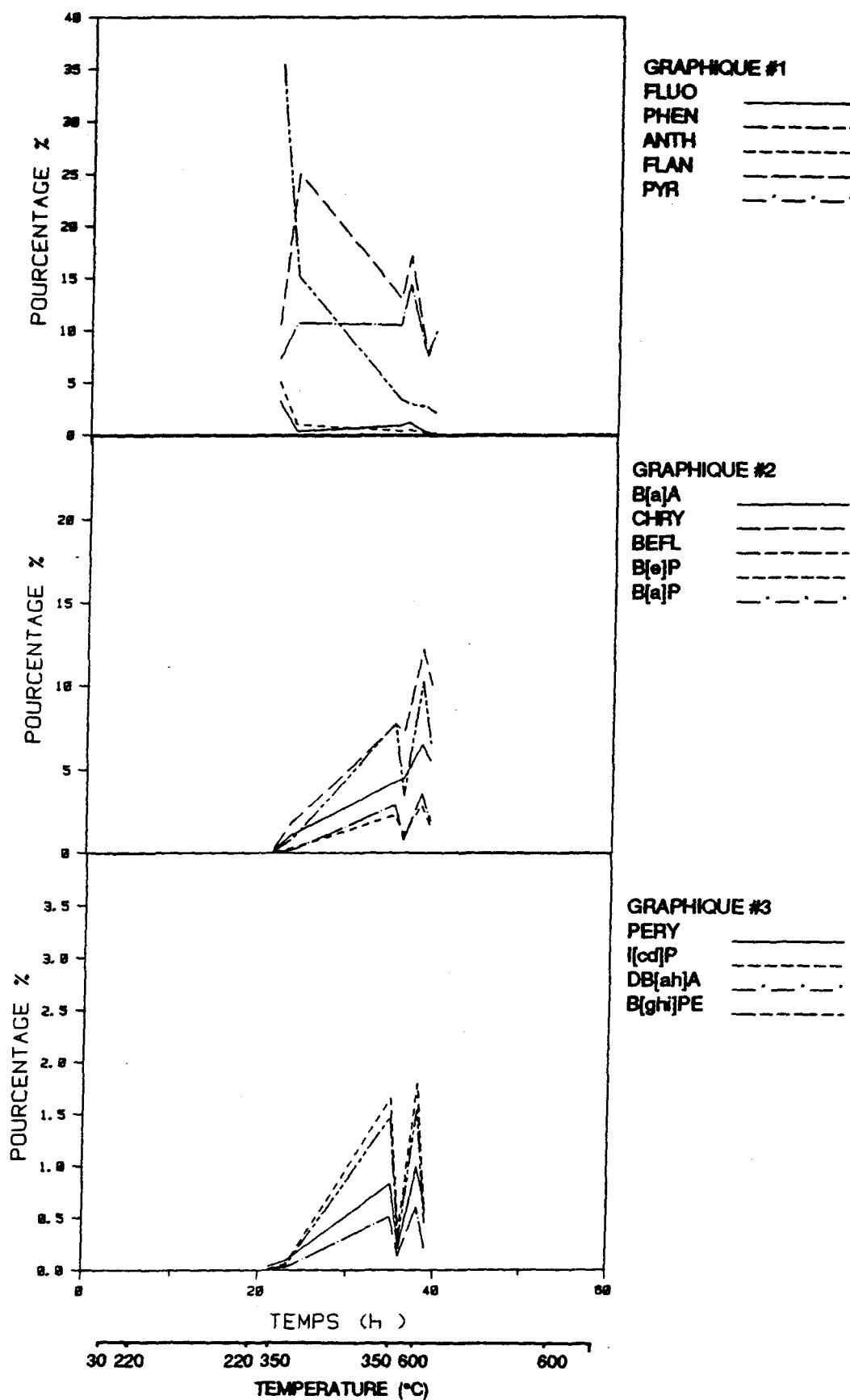


Figure D.1.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 60°C/h (brai seul).

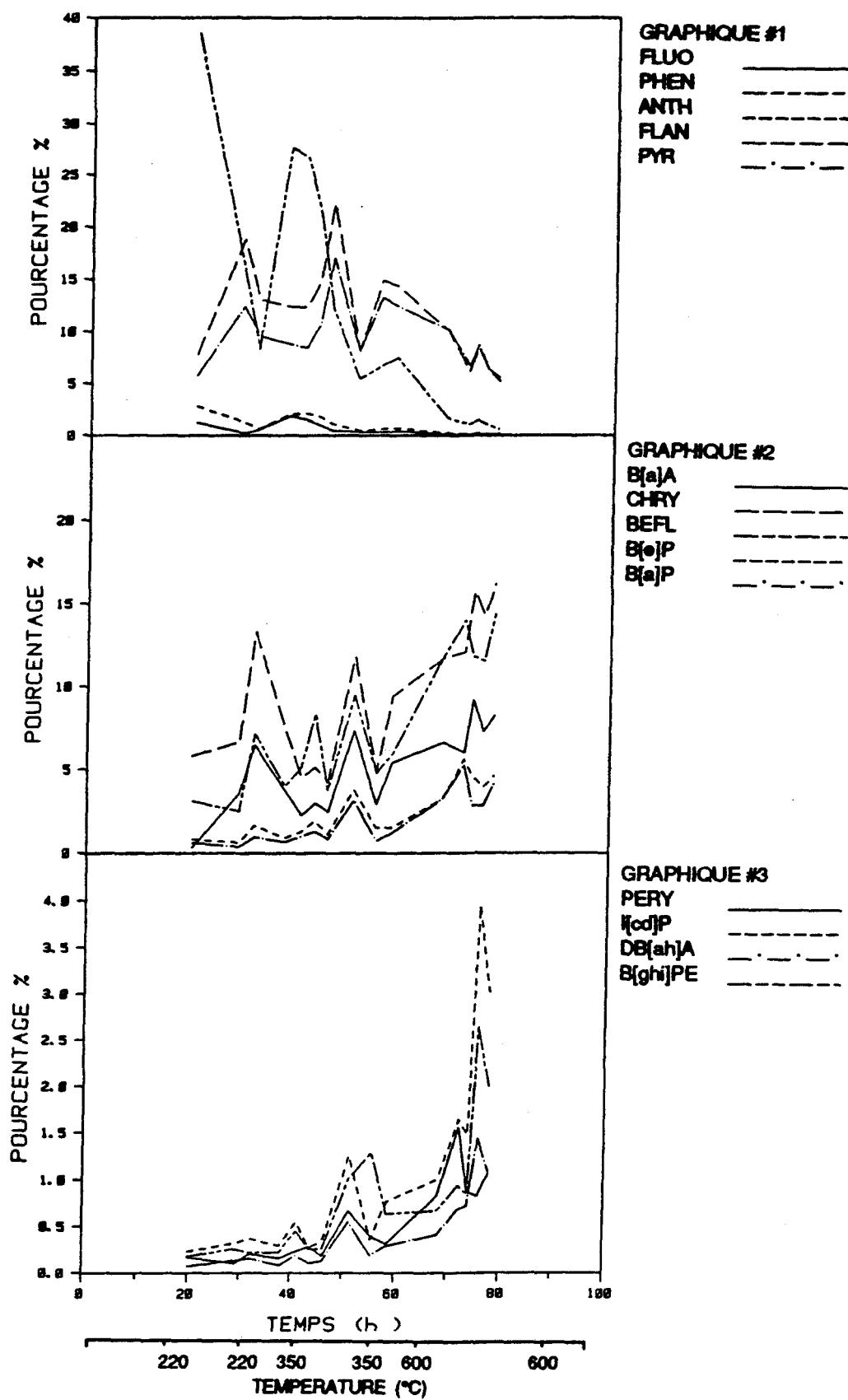


Figure D.2.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 12°C/h (mini-électrode #67).

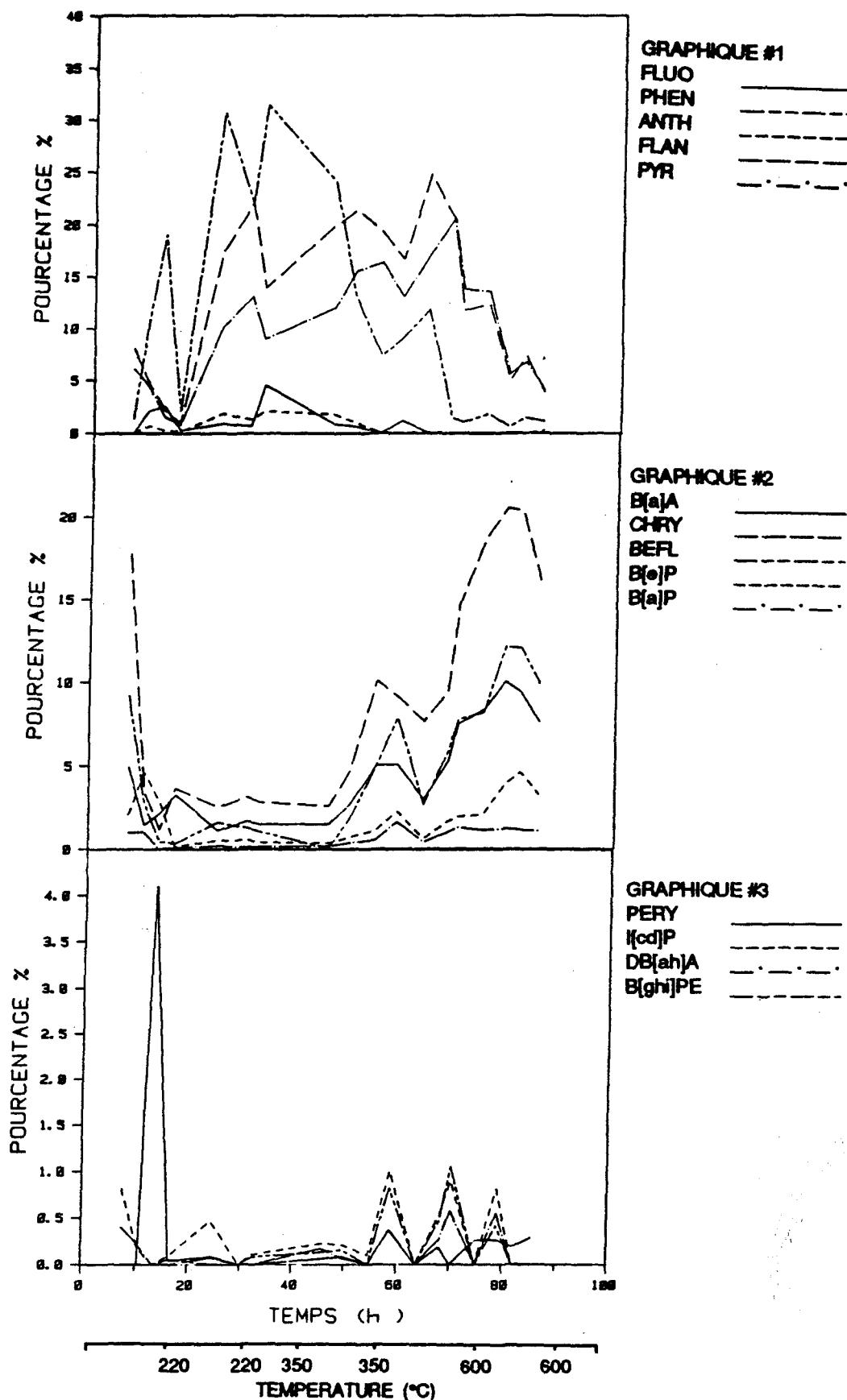


Figure D.2.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 12°C/h (mini-électrode #63).

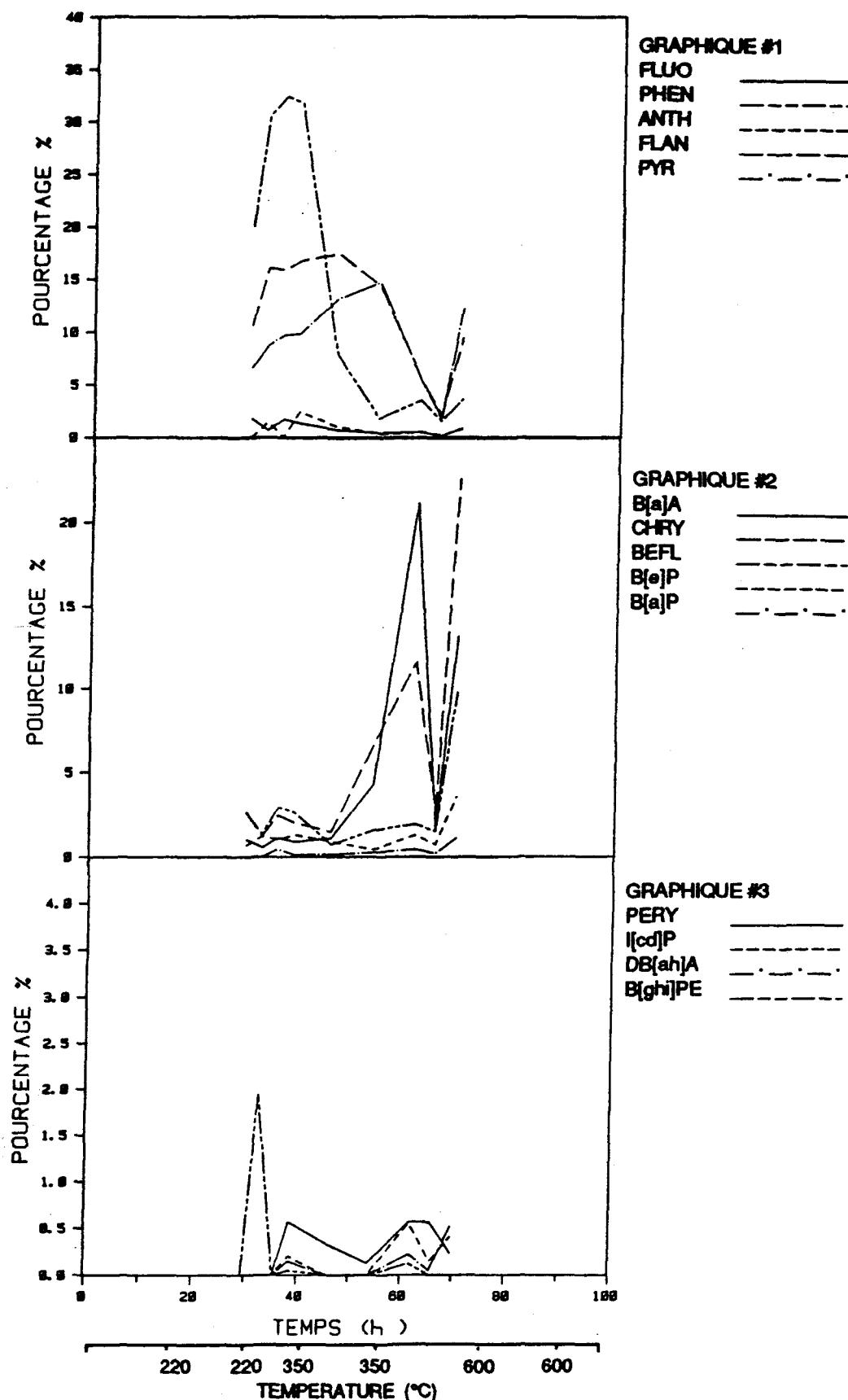


Figure D.2.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 12°C/h (brai seul).

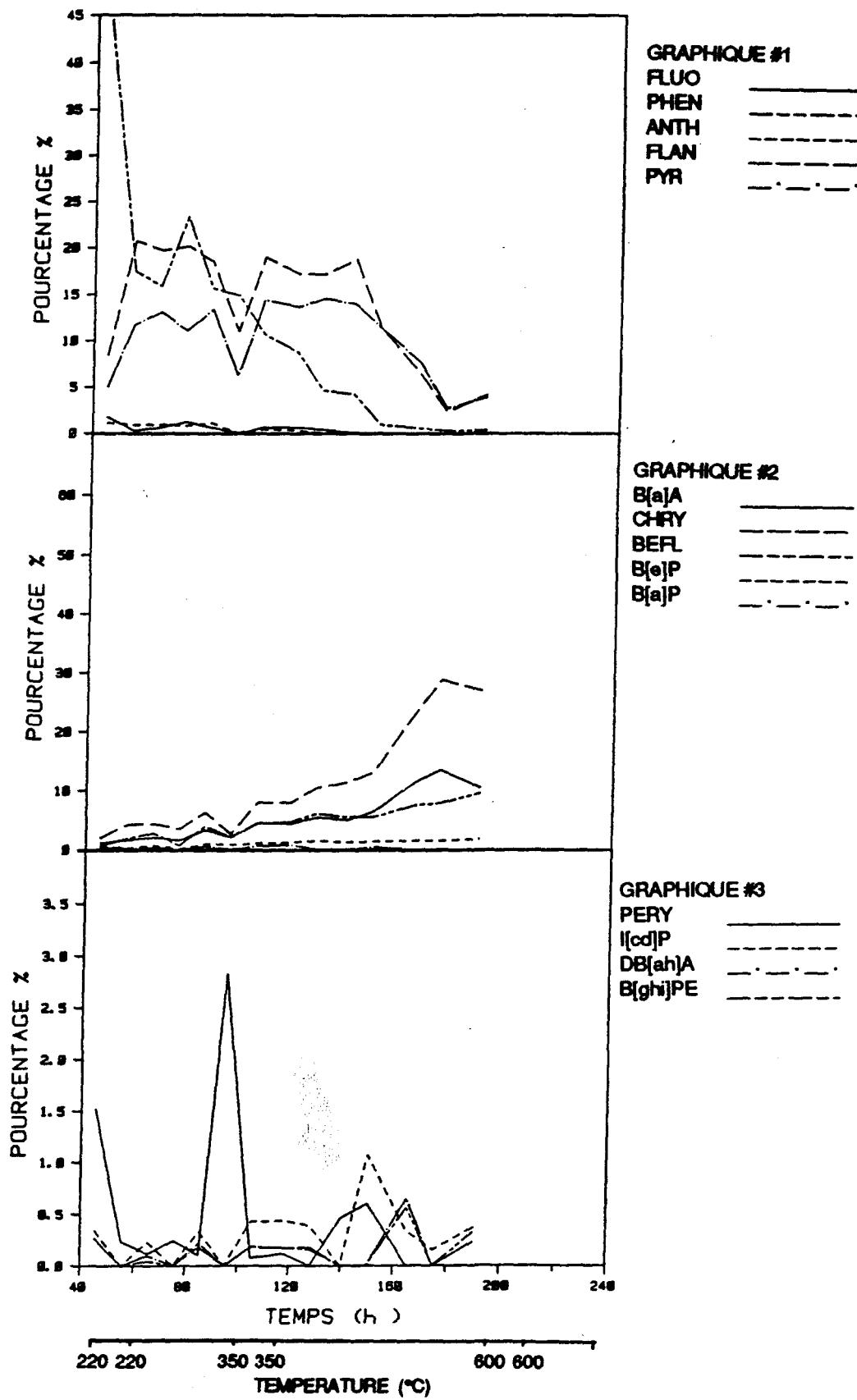


Figure D.3.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 3°C/h (mini-électrode #102).

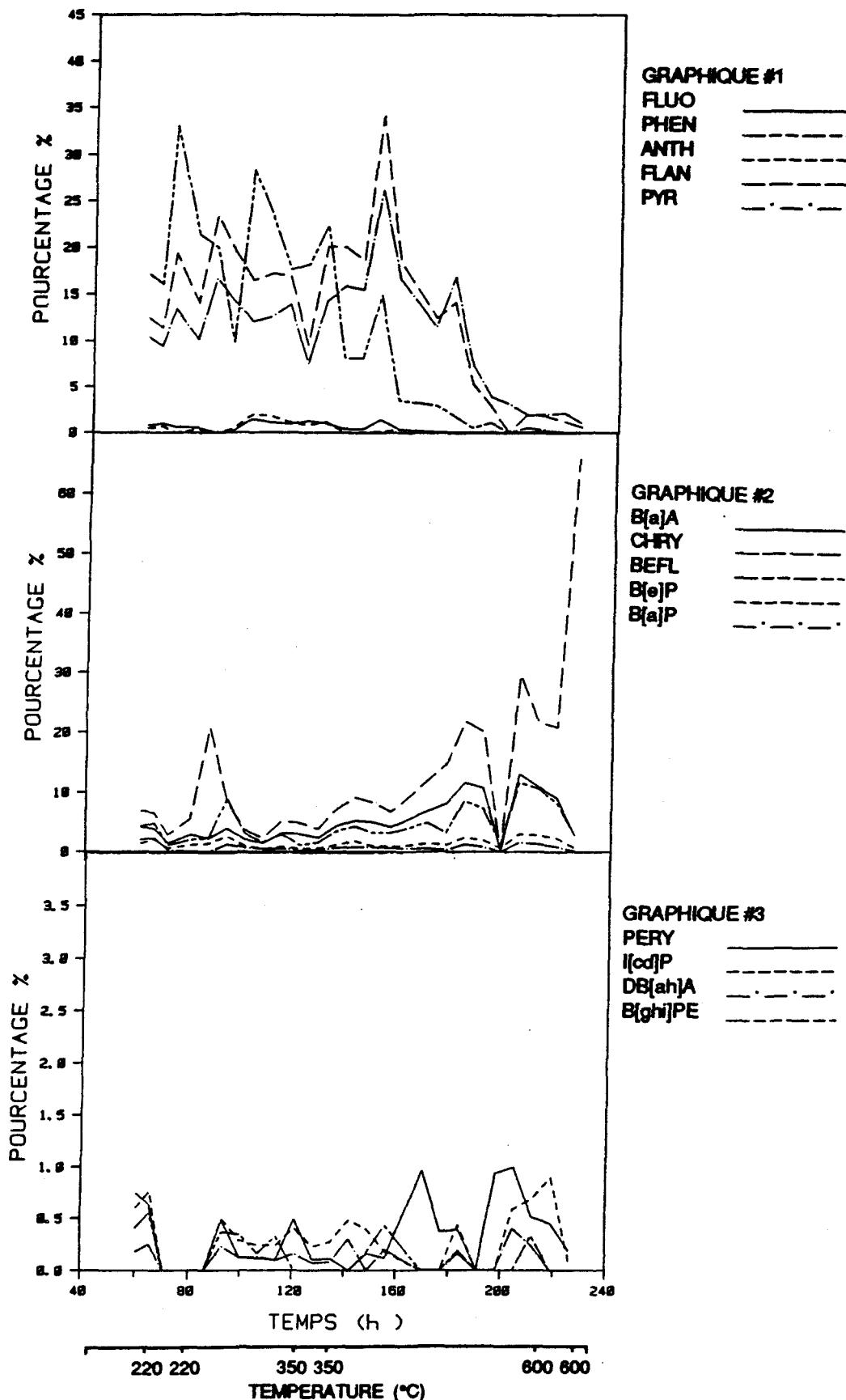


Figure D.3.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 3°C/h (mini-électrode #52).

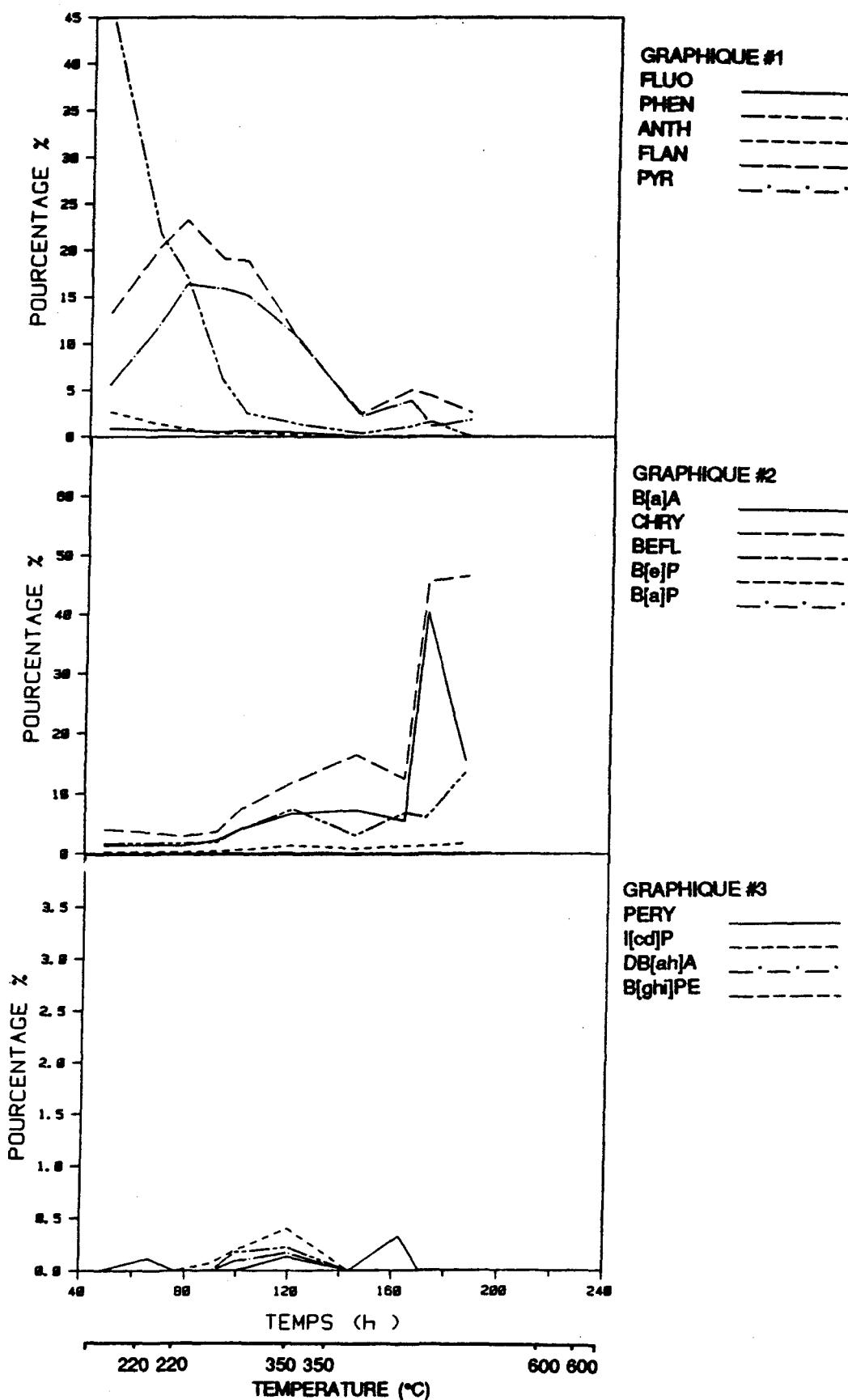


Figure D.3.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 553/86 à 3°C/h (brai seul).

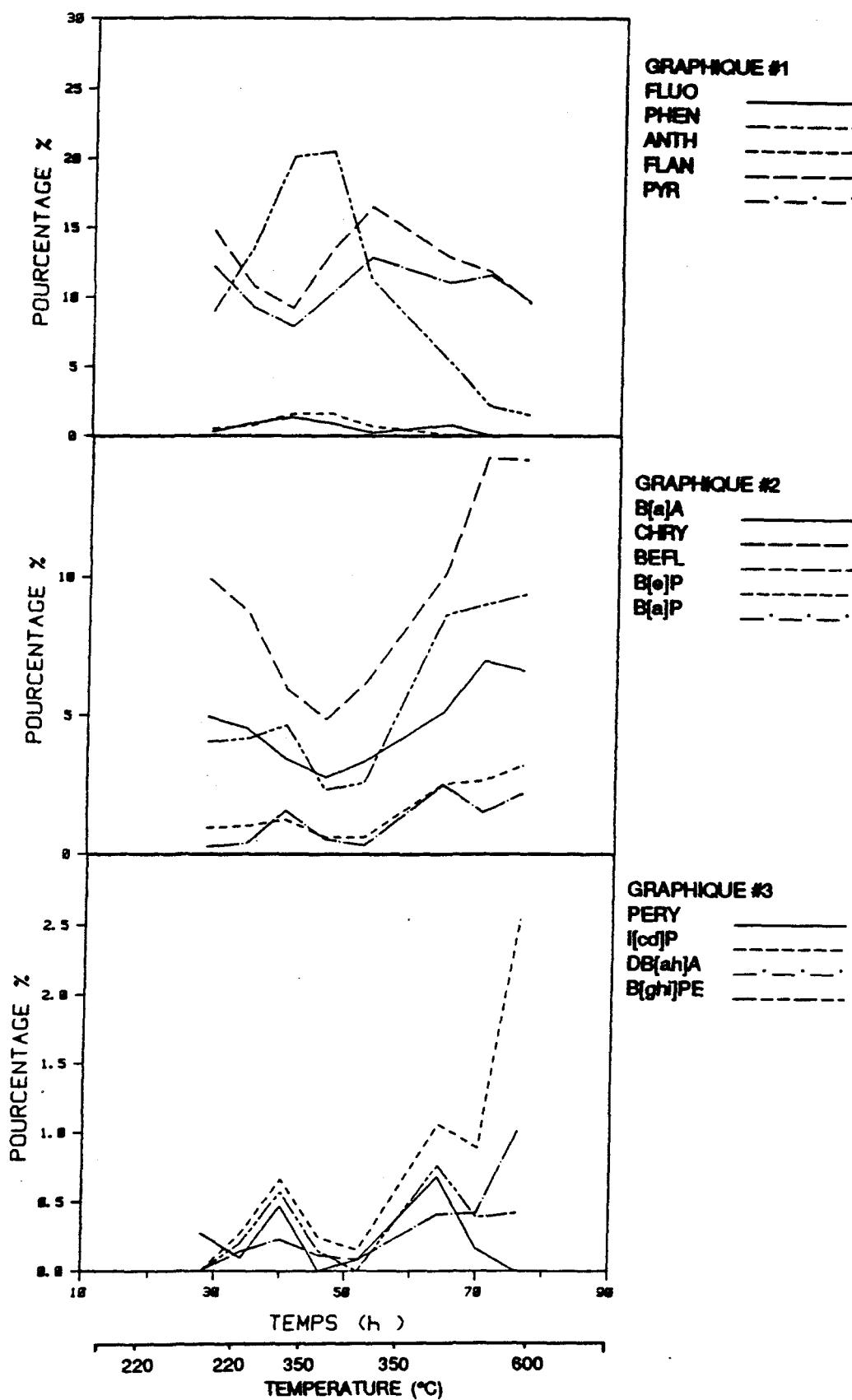


Figure D.4.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 12°C/h (mini-électrode #82).

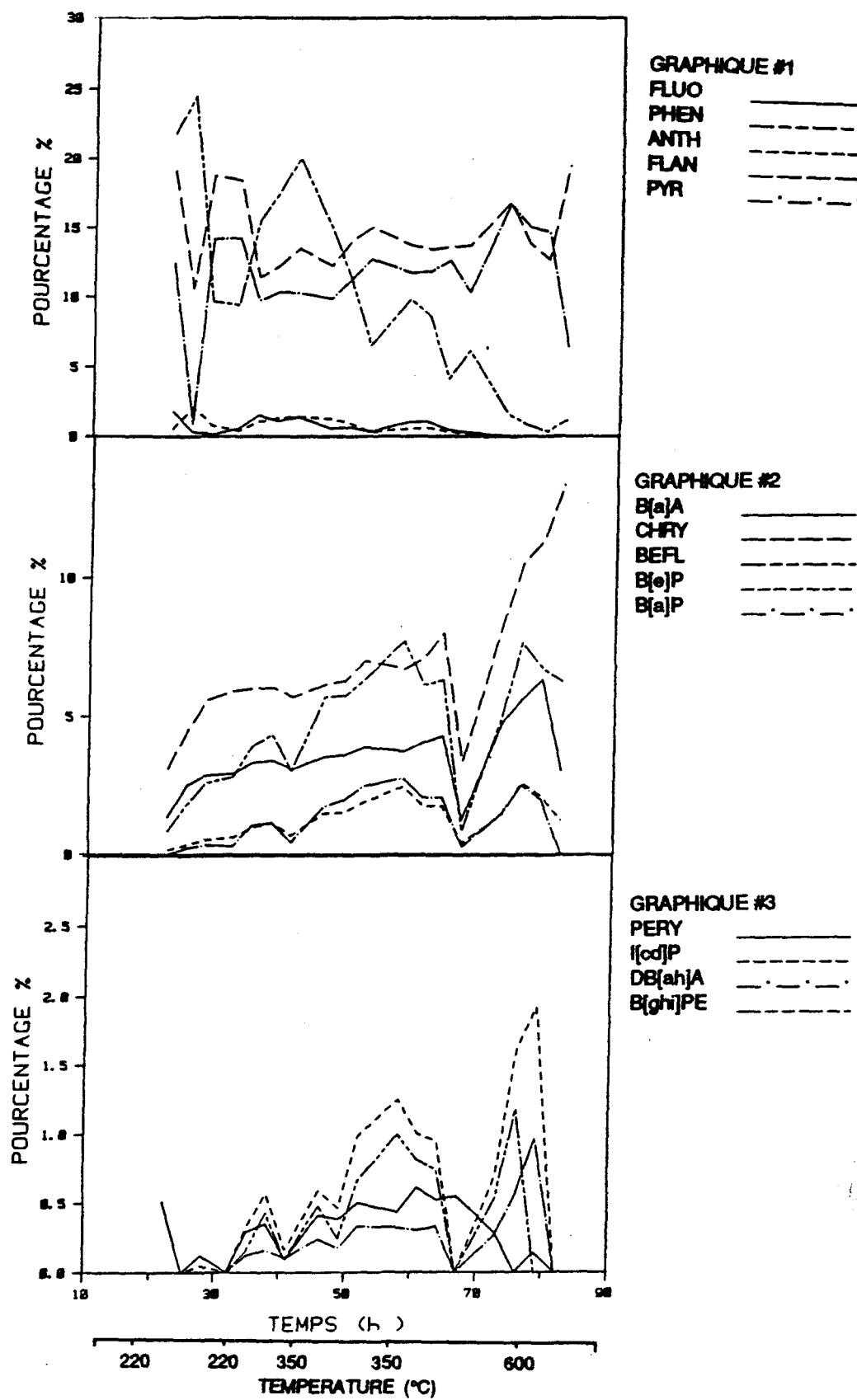


Figure D.4.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 12°C/h (mini-électrode #88).

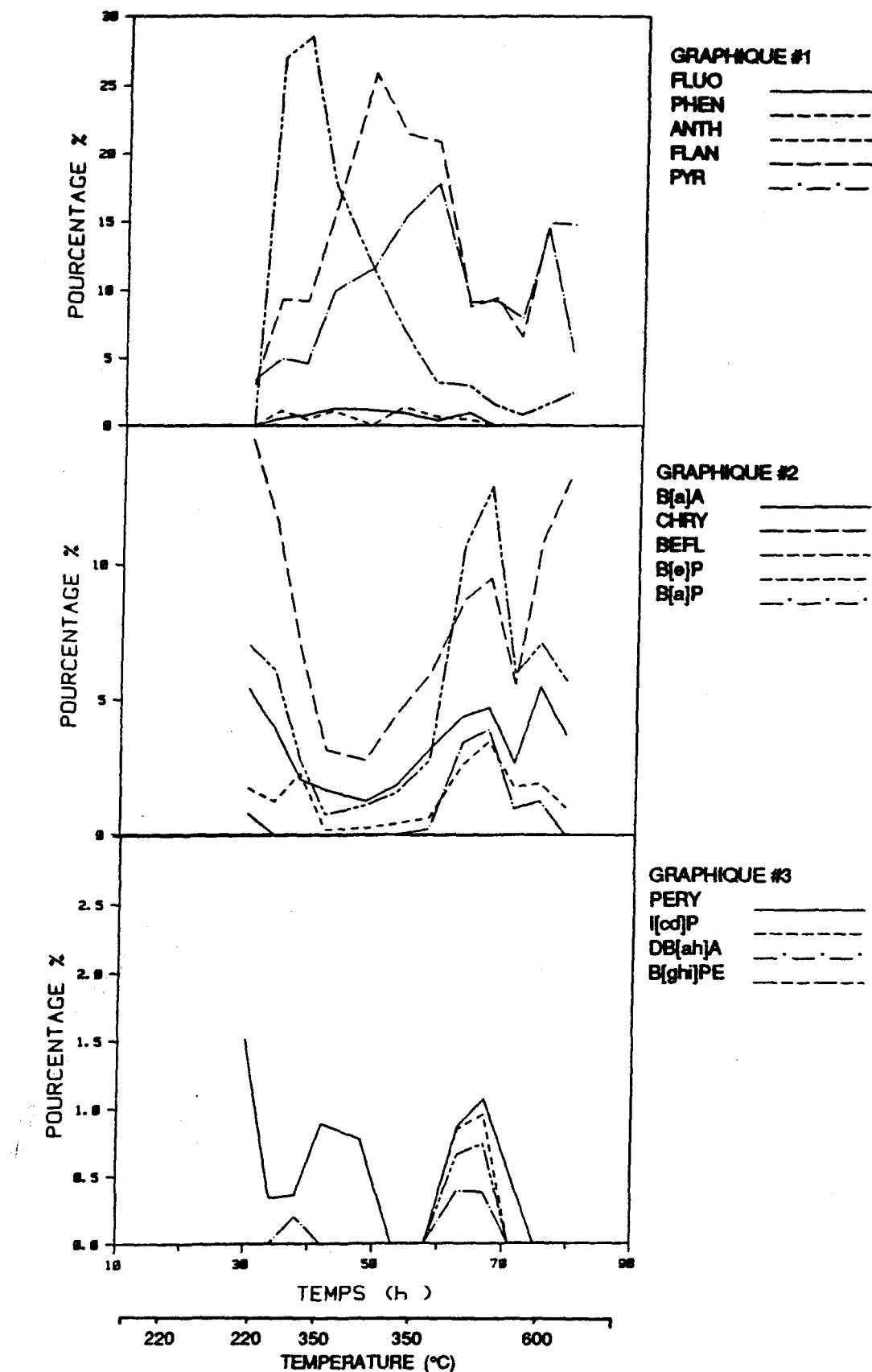


Figure D.4.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 12°C/h (brai seul).

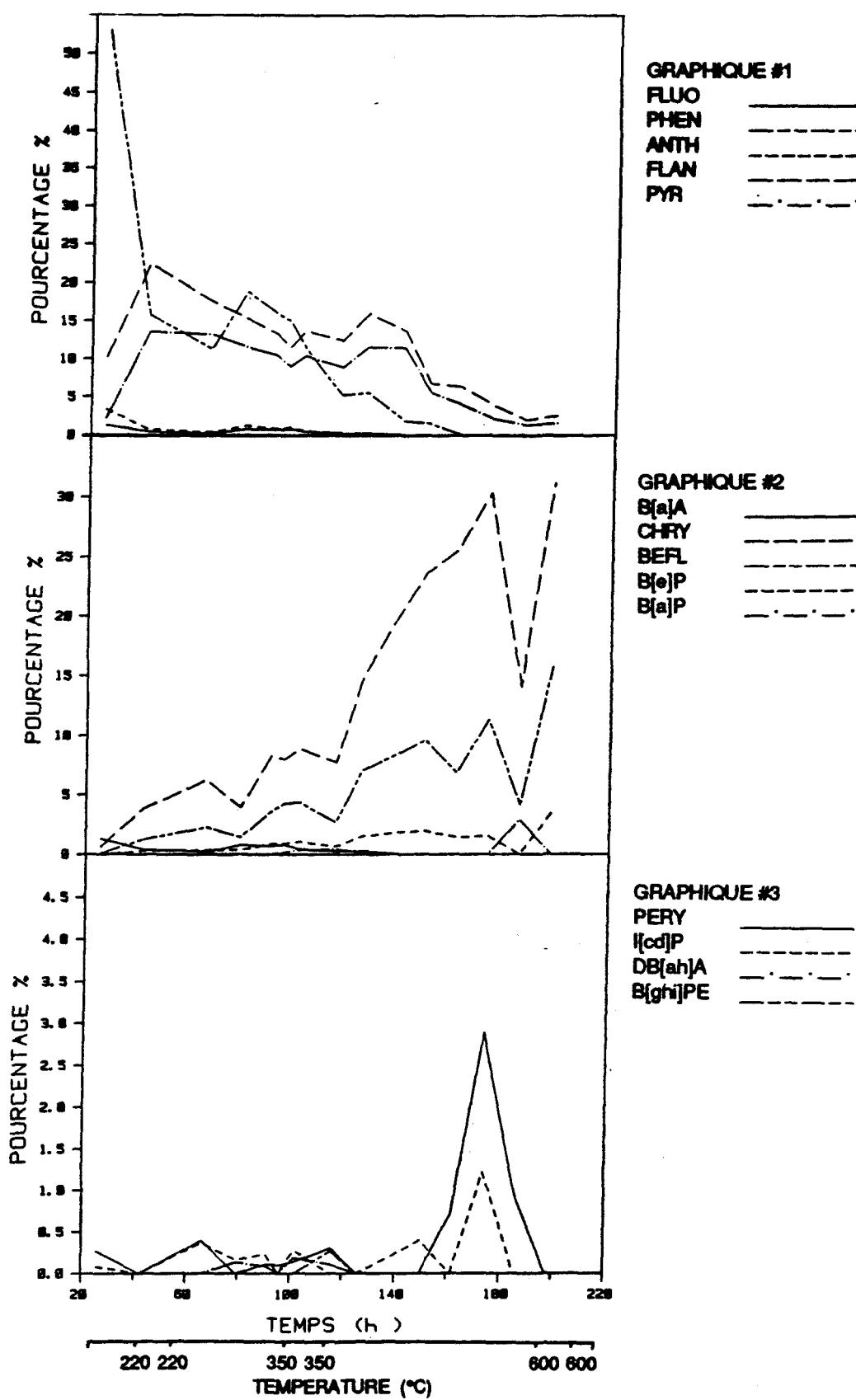


Figure D.5.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 3°C/h (mini-électrode #95).

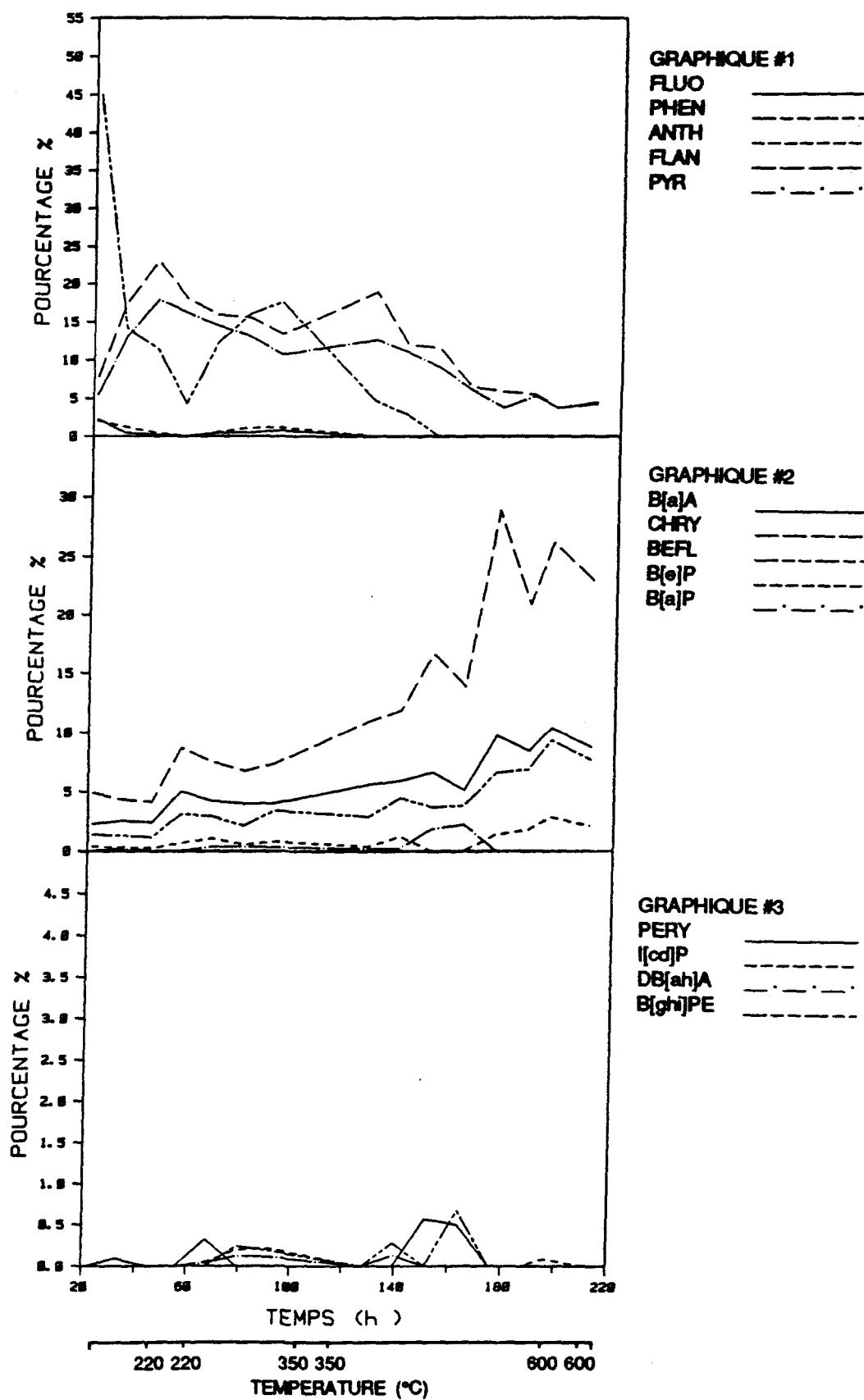


Figure D.5.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 3°C/h (mini-électrode #94).

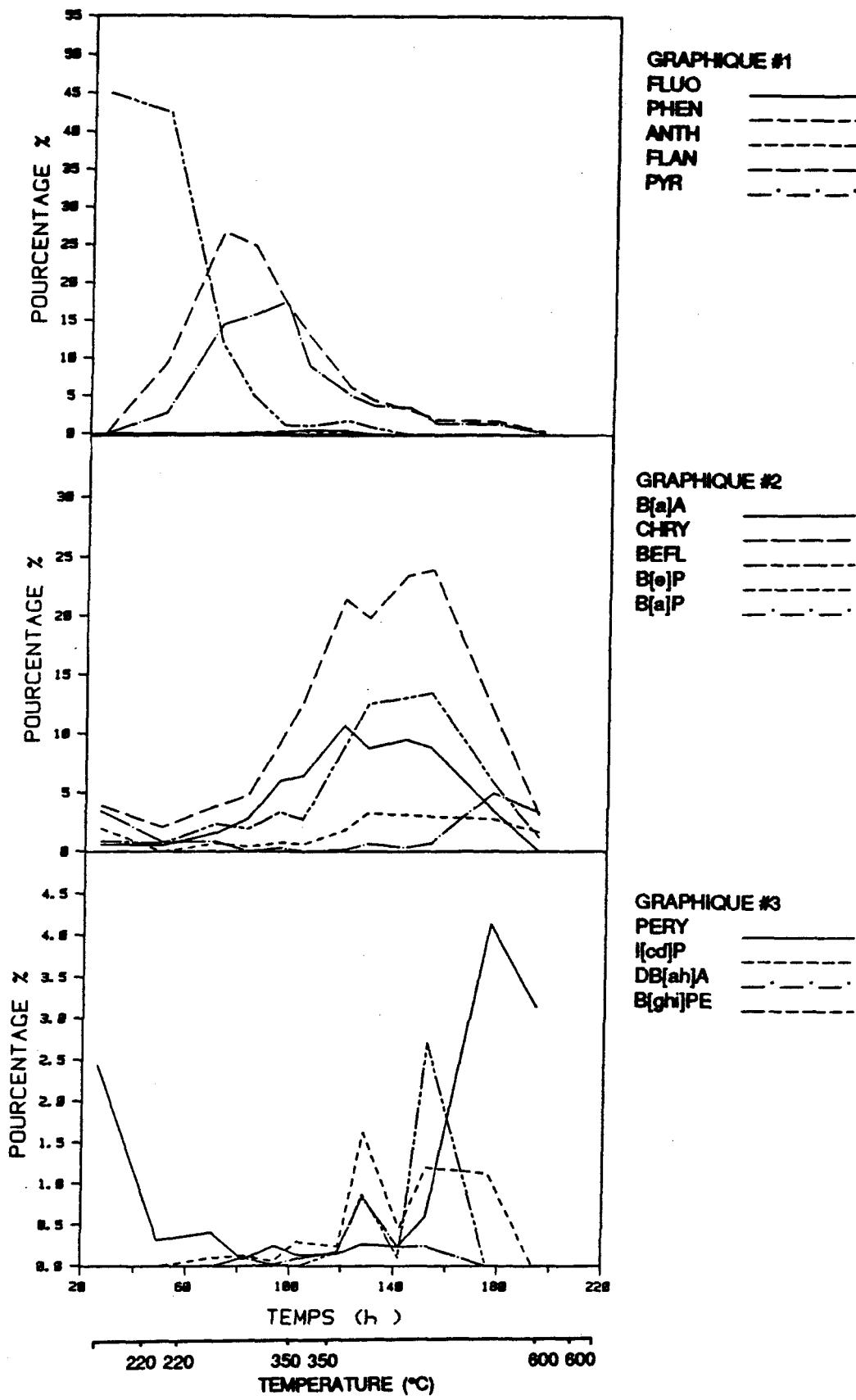


Figure D.5.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 524/86 à 3°C/h (brai seul).

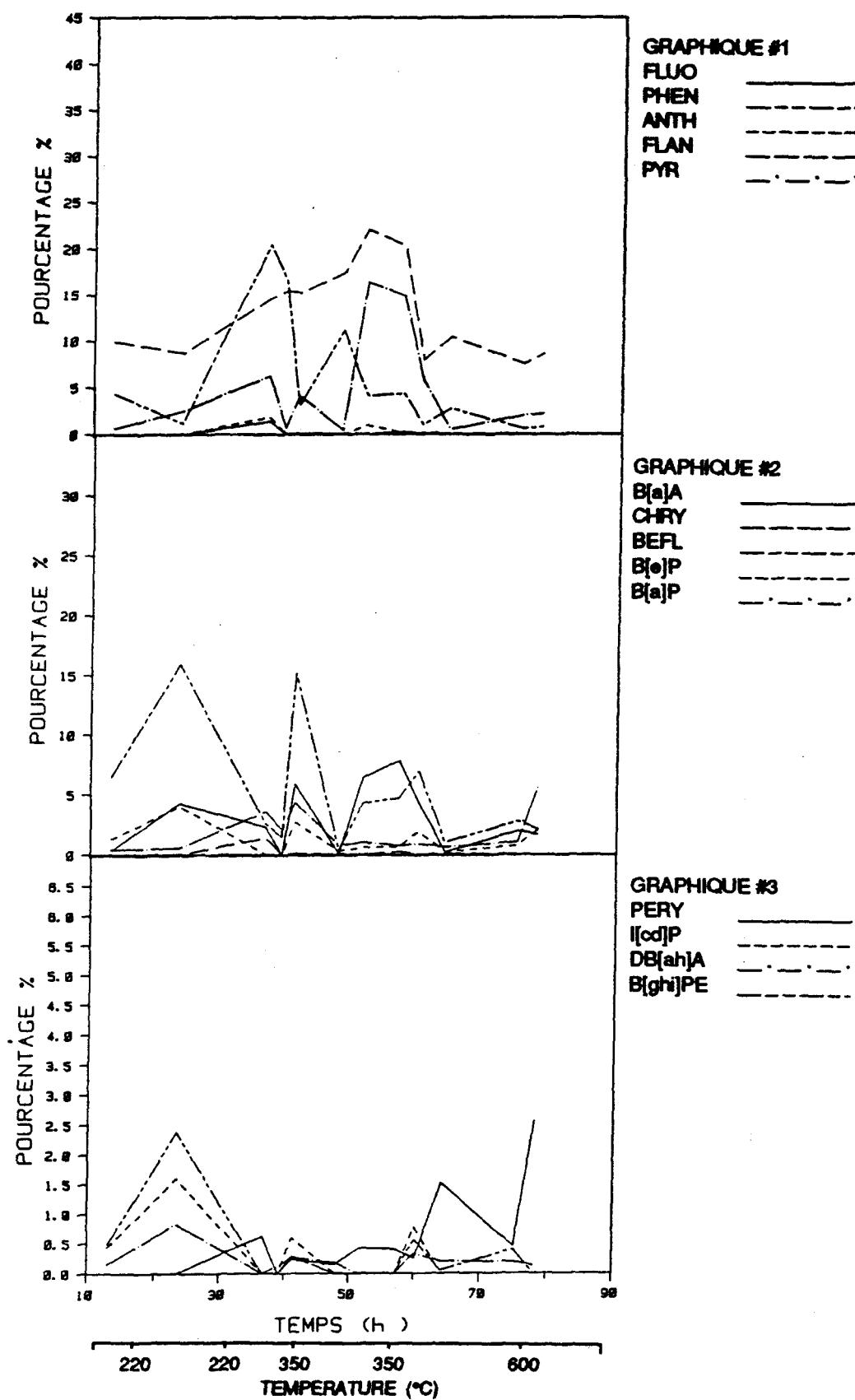


Figure D.6.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 528/86 à 12°C/h (mini-électrode #34).

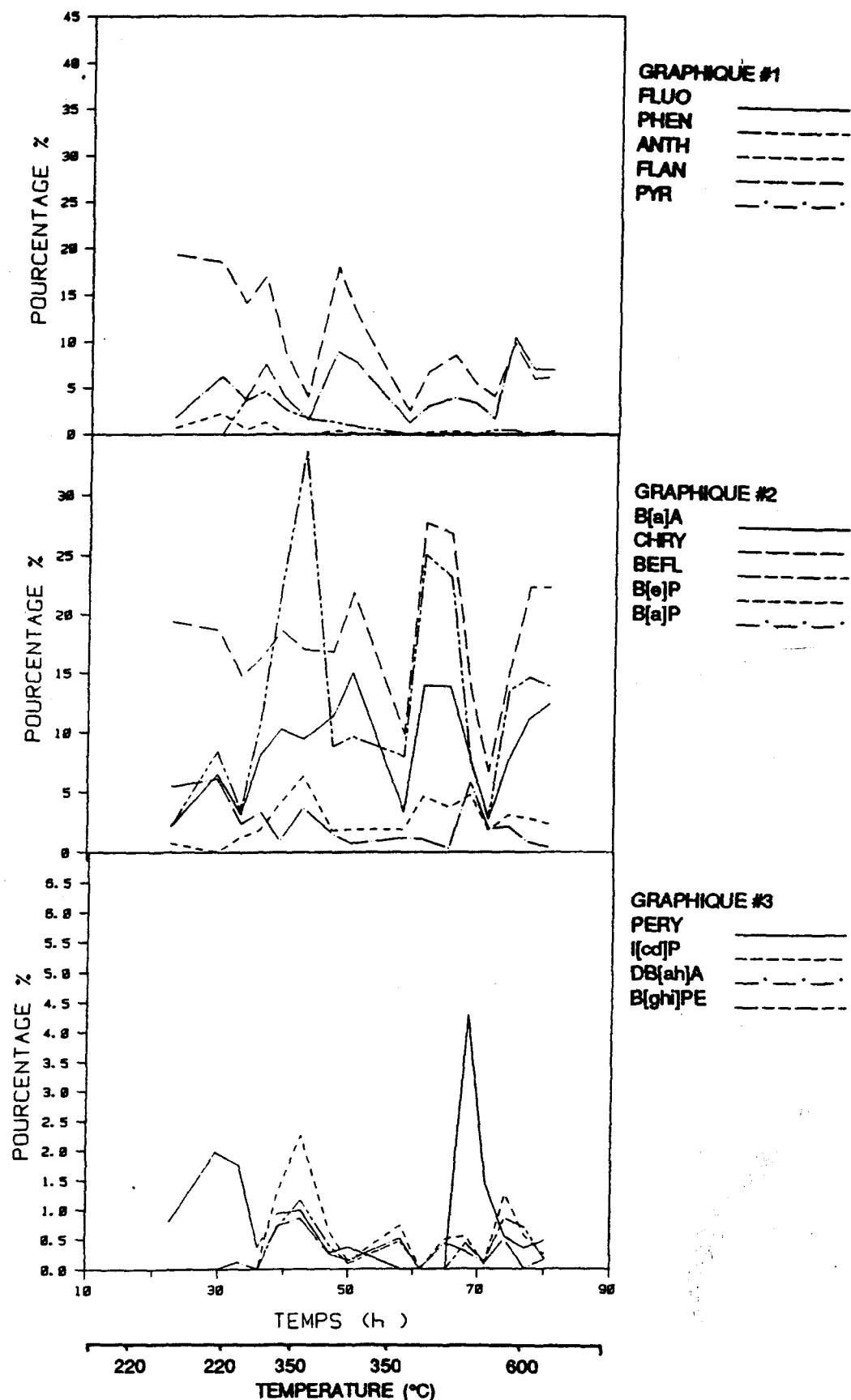


Figure D.6.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 528/86 à 12°C/h (mini-électrode #32).

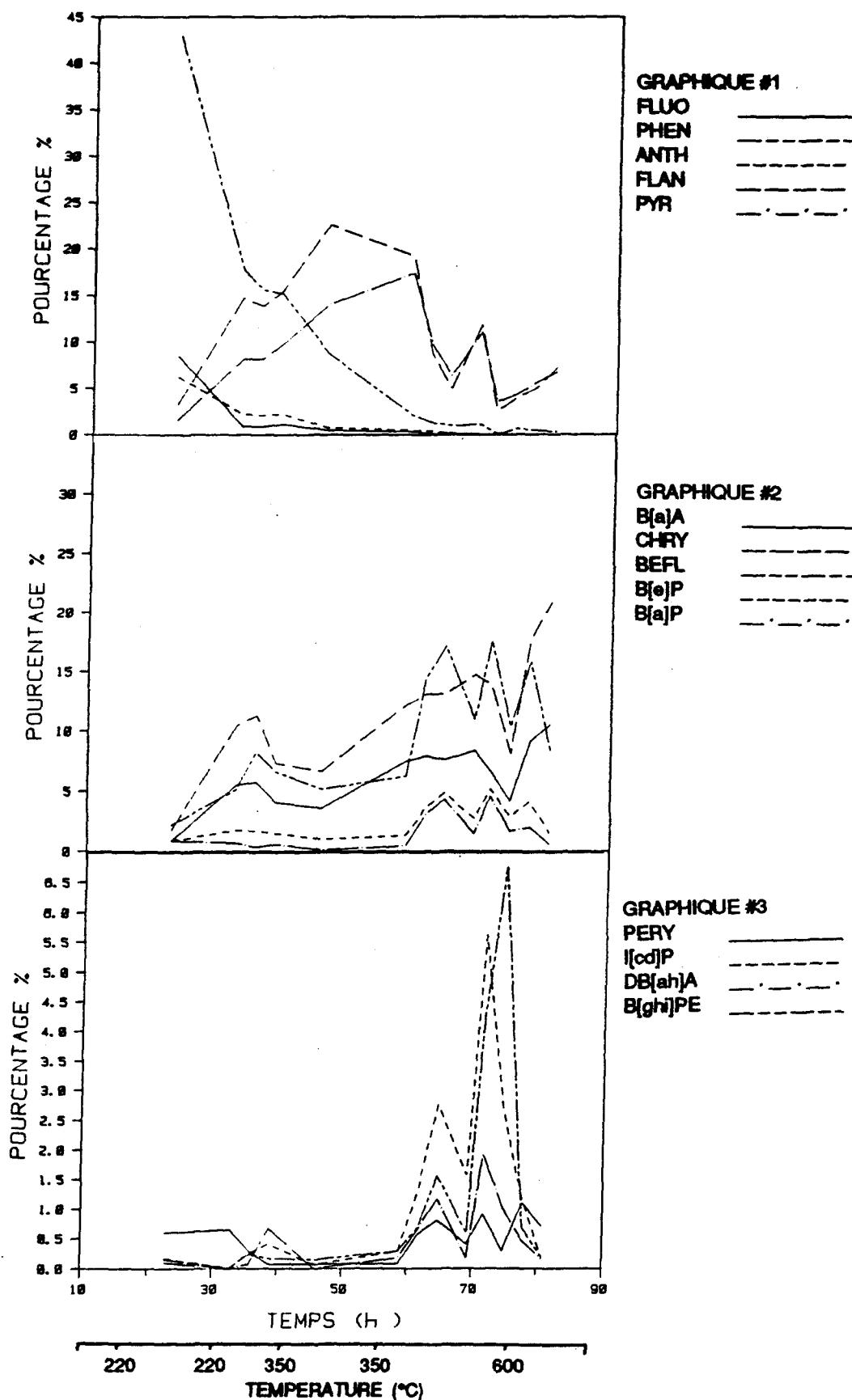


Figure D.6.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 528/86 à 12°C/h (brai seul).

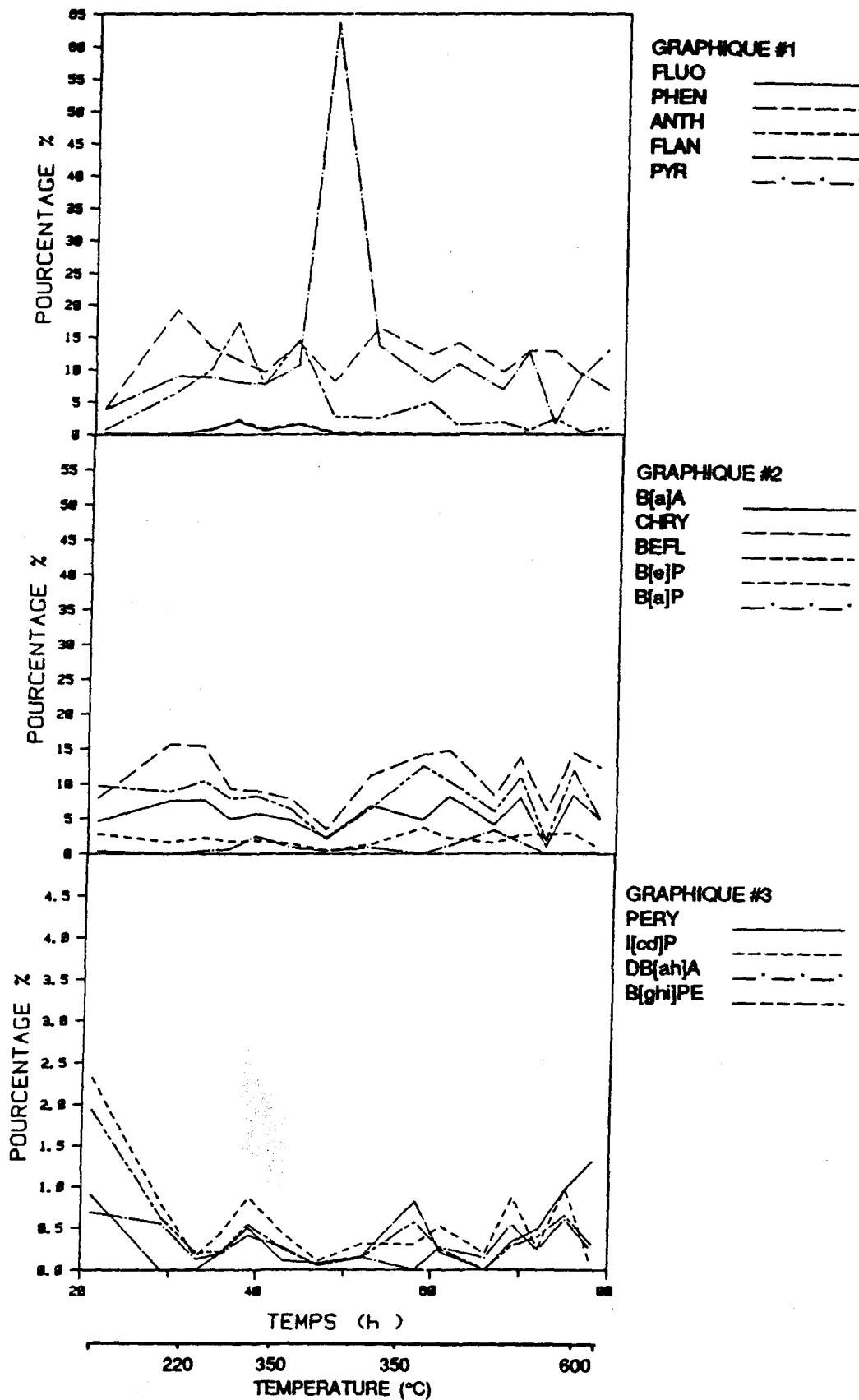


Figure D.7.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 527/86 à 12°C/h (mini-électrode #21).

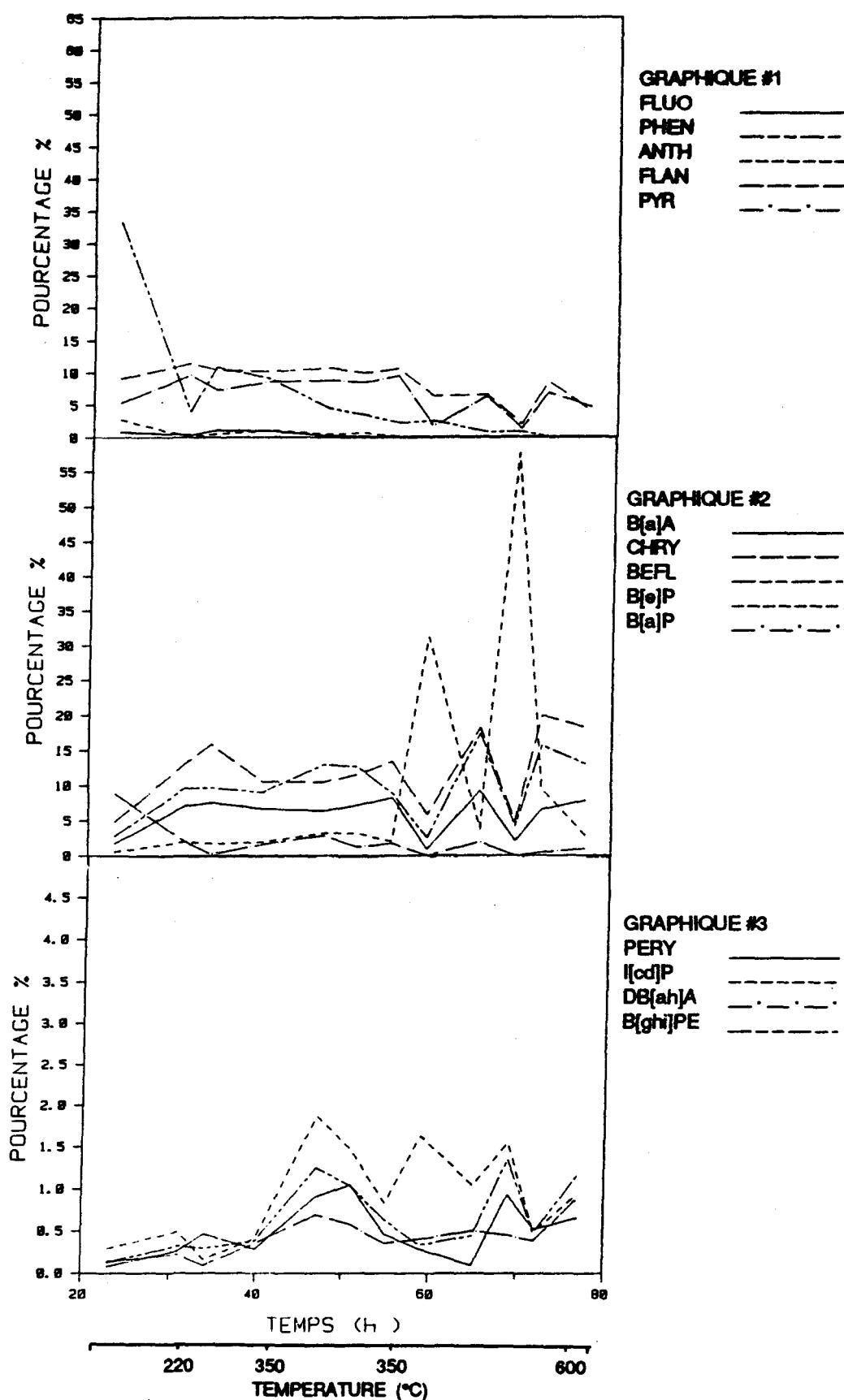


Figure D.7.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 527/86 à 12°C/h (mini-électrode #22).

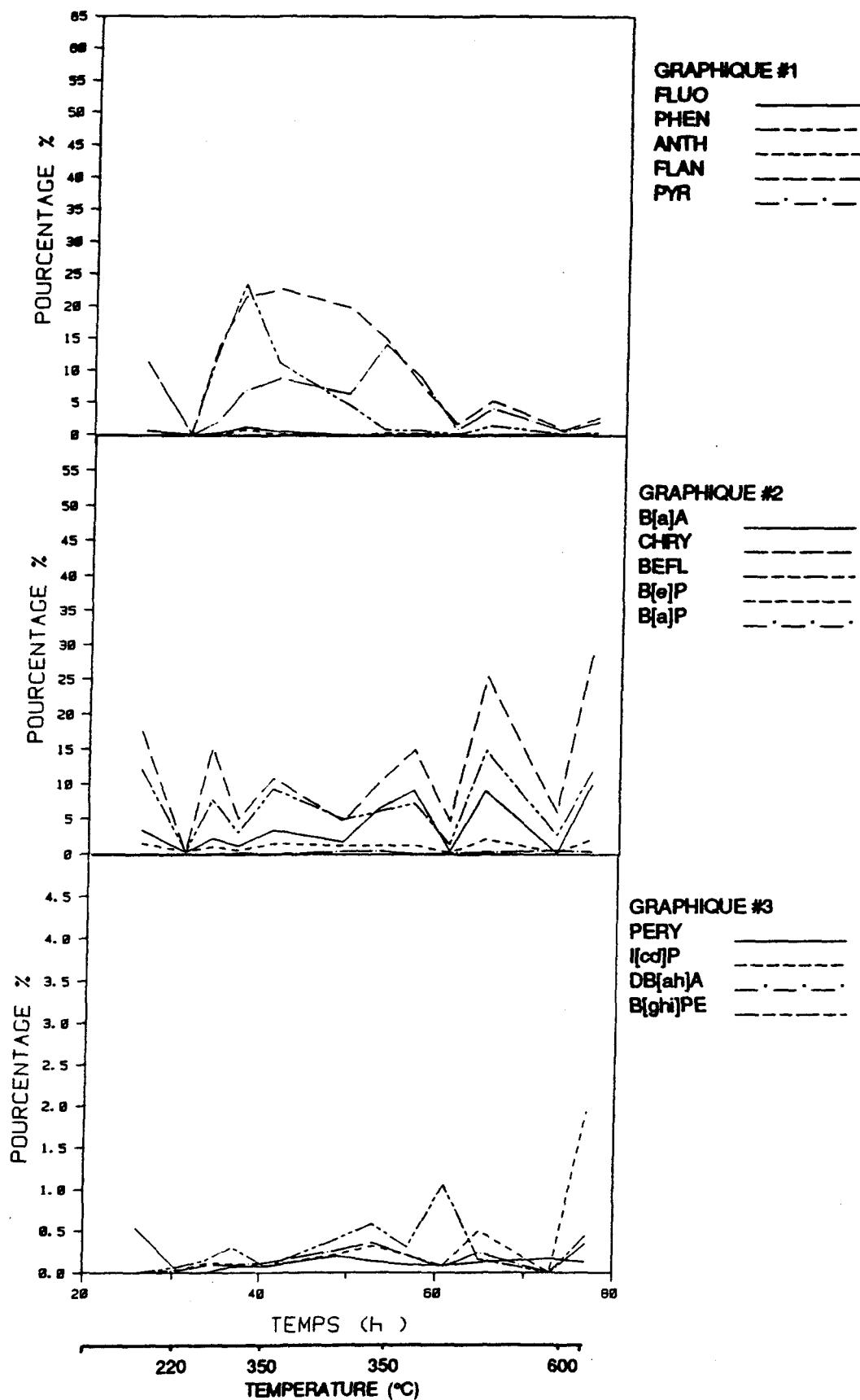


Figure D.7.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour
le brai 527/86 à 12°C/h (brai seul).

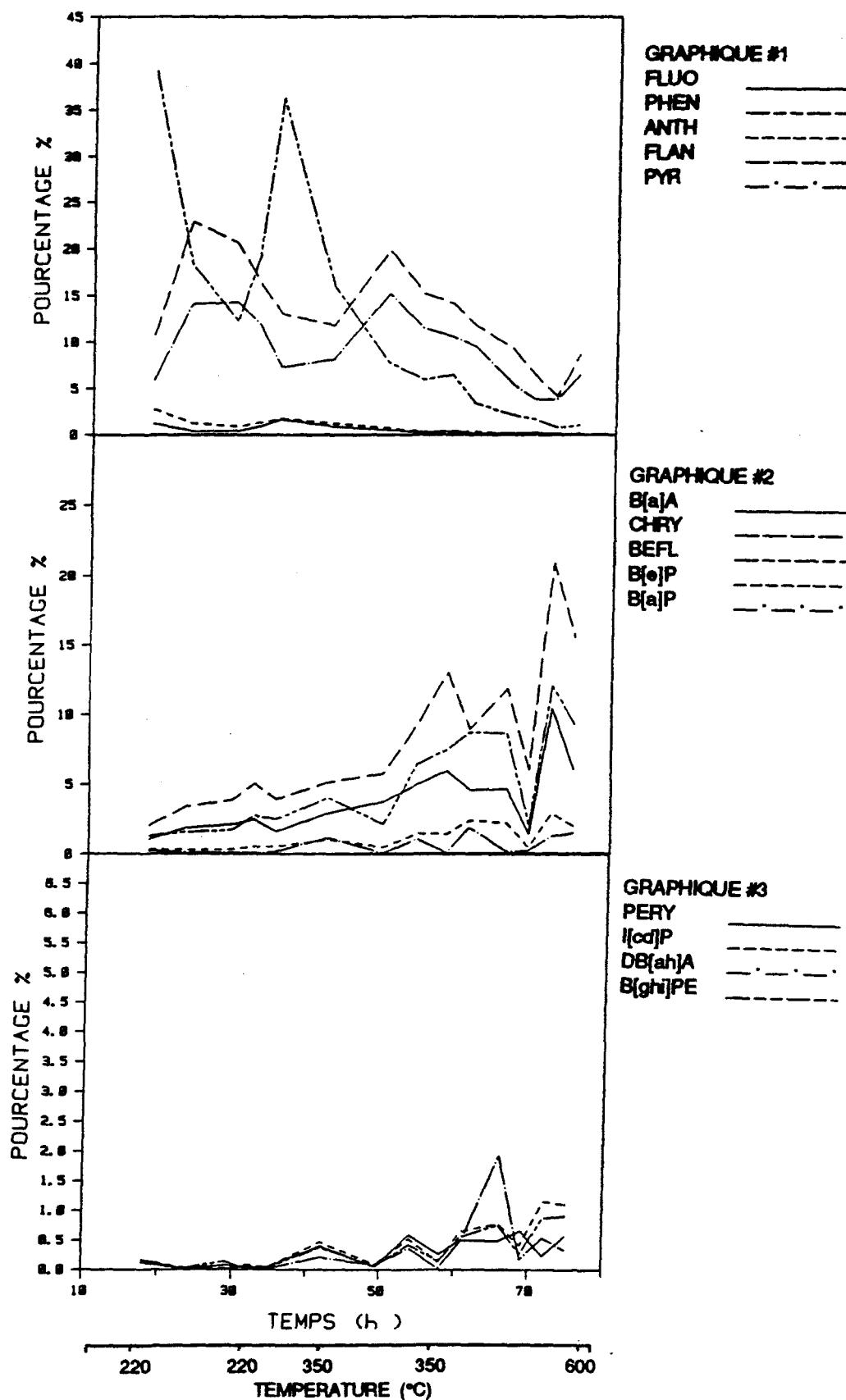


Figure D.8.1 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 610/86 à 12°C/h (mini-électrode #105).

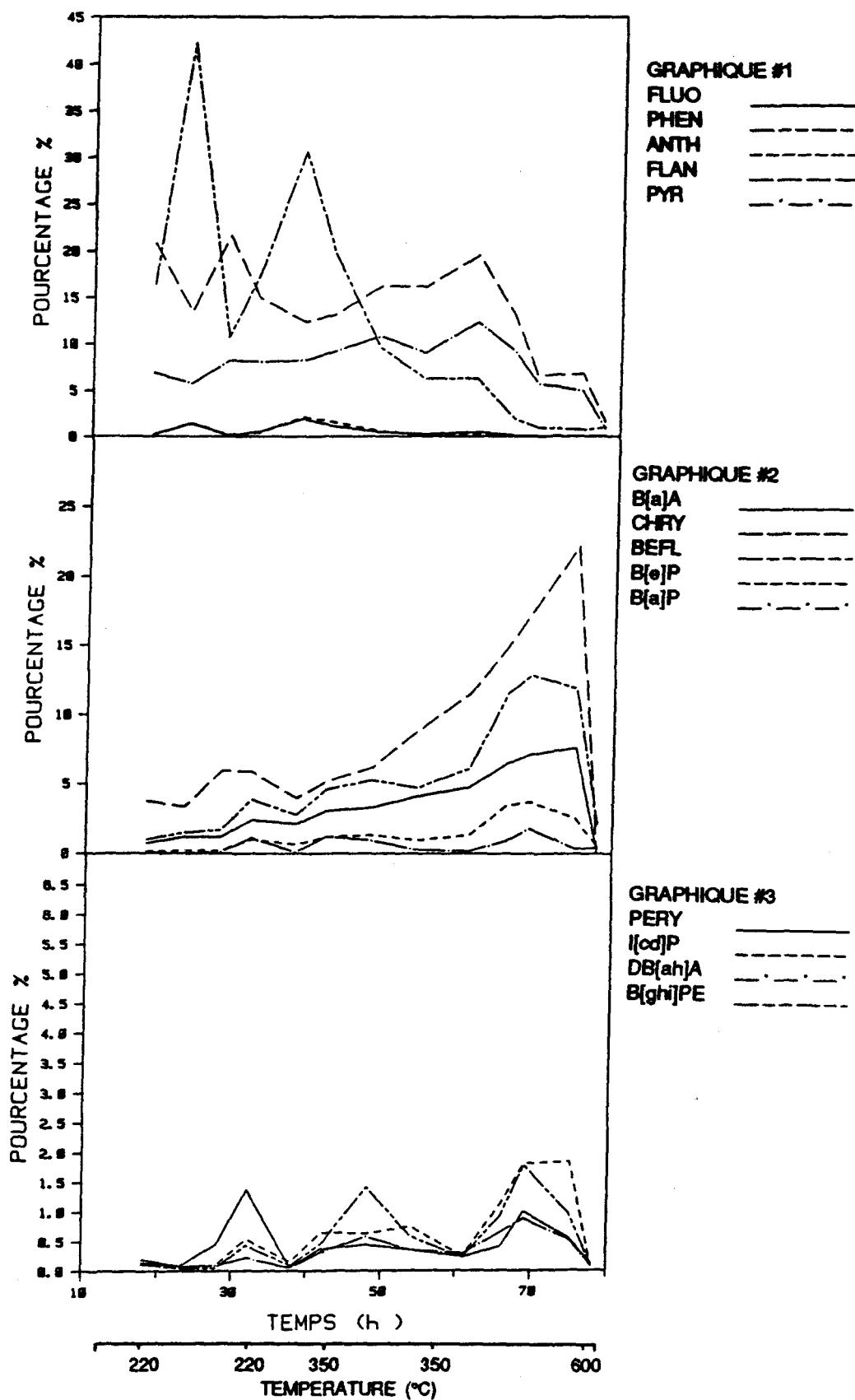


Figure D.8.2 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 610/86 à 12°C/h (mini-électrode #106).

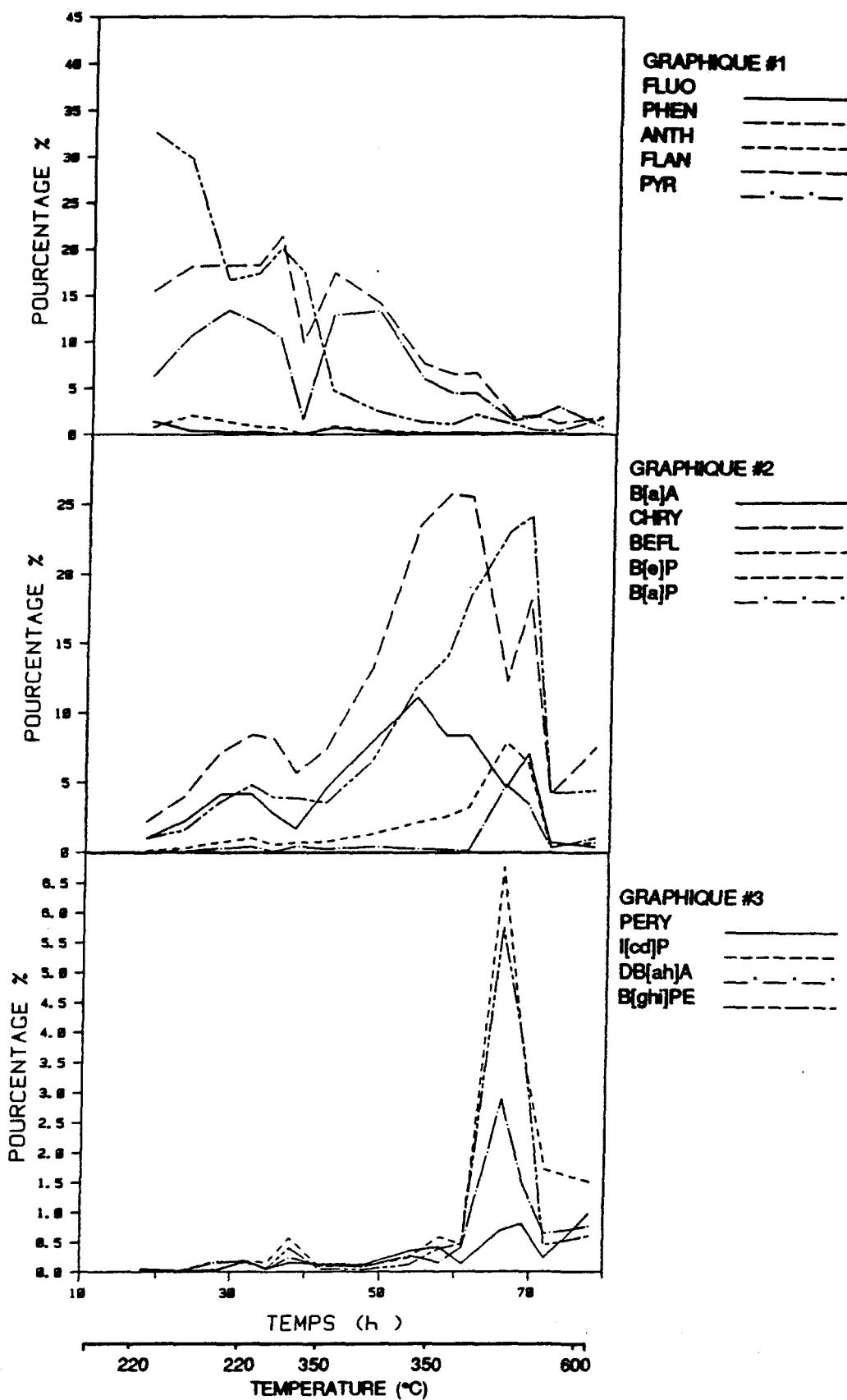


Figure D.8.3 Résultats de l'analyse quantitative des HPA pour le brai 610/86 à 12°C/h (brai seul).

ANNEXE E

RÉSULTATS DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES HYDROCARBURES NON-CONDENSABLES (H₂ et CH₄)

IDENTIFICATION DES FIGURES

Figure E.1 Concentration d'hydrogène pour le brai 524/86 à 3°C/h.

- (a) mini-électrodes 94 et 95
- (b) brai seul

Figure E.2 Concentration de méthane pour le brai 524/86 à 3°C/h.

- (a) mini-électrodes 94 et 95
- (b) brai seul

Figure E.3 Concentration d'hydrogène pour le brai 528/86 à 12°C/h.

- (a) mini-électrodes 32 et 34
- (b) brai seul

Figure E.4 Concentration de méthane pour le brai 528/86 à 12°C/h.

- (a) mini-électrodes 32 et 34
- (b) brai seul

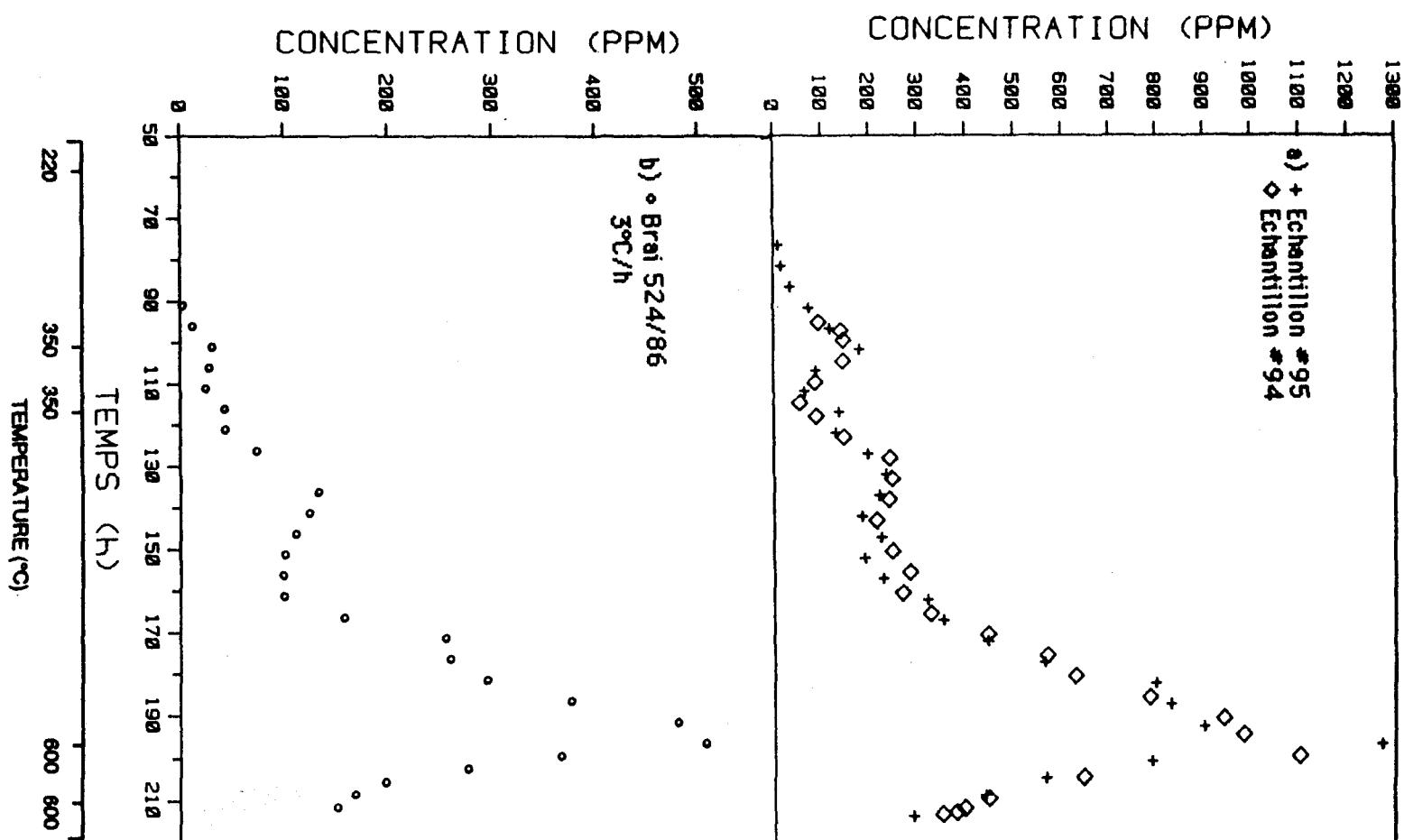


Figure E.1 Concentration H_2 pour le brai 524/86 à 3°C/h

(a) mini-électrodes 95 & 94, (b) brai seul.

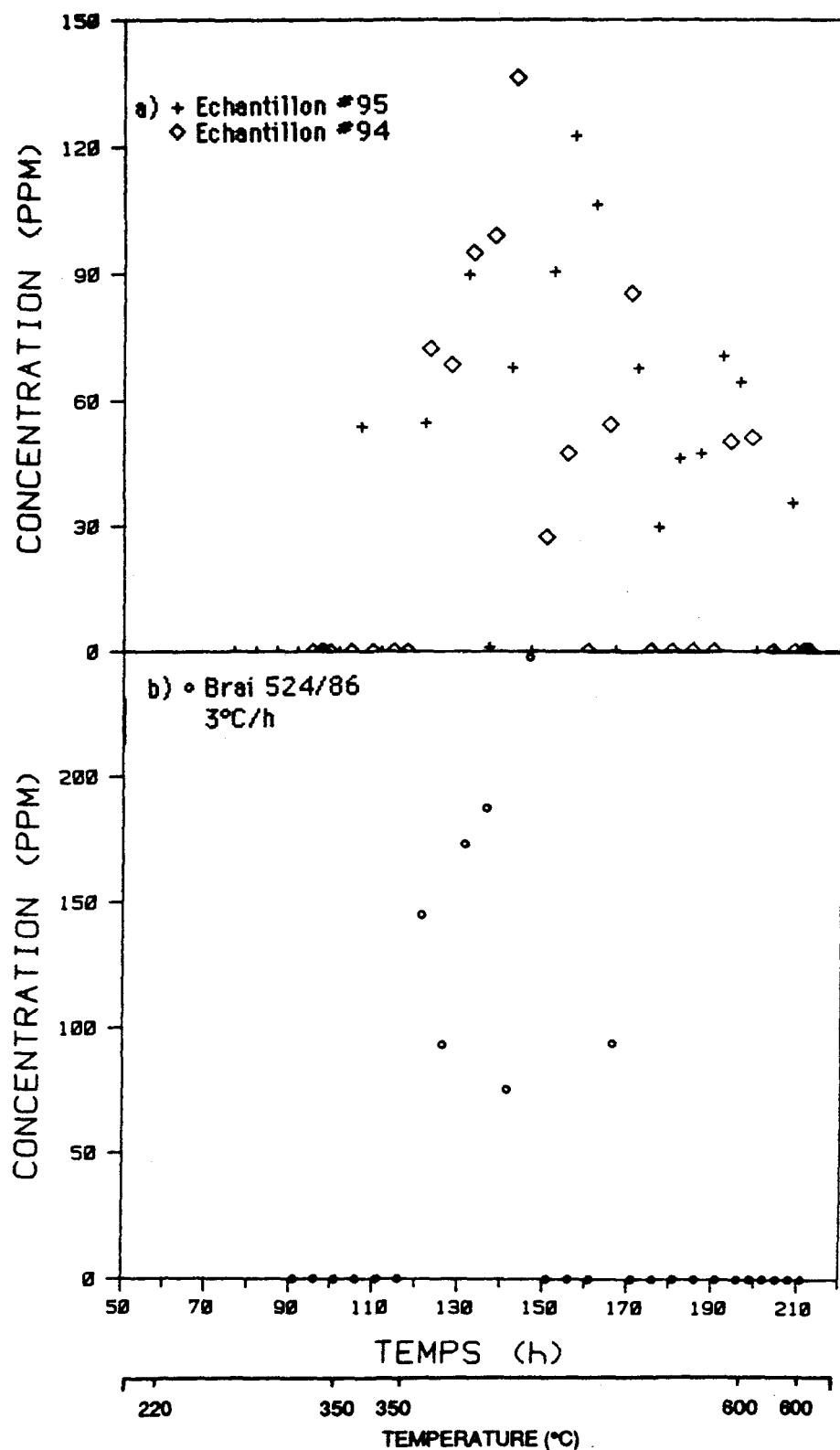


Figure E.2 Concentration CH_4 pour le brai 524/86 à $3^\circ\text{C}/\text{h}$

(a) mini-électrodes 95 & 94, (b) brai seul.

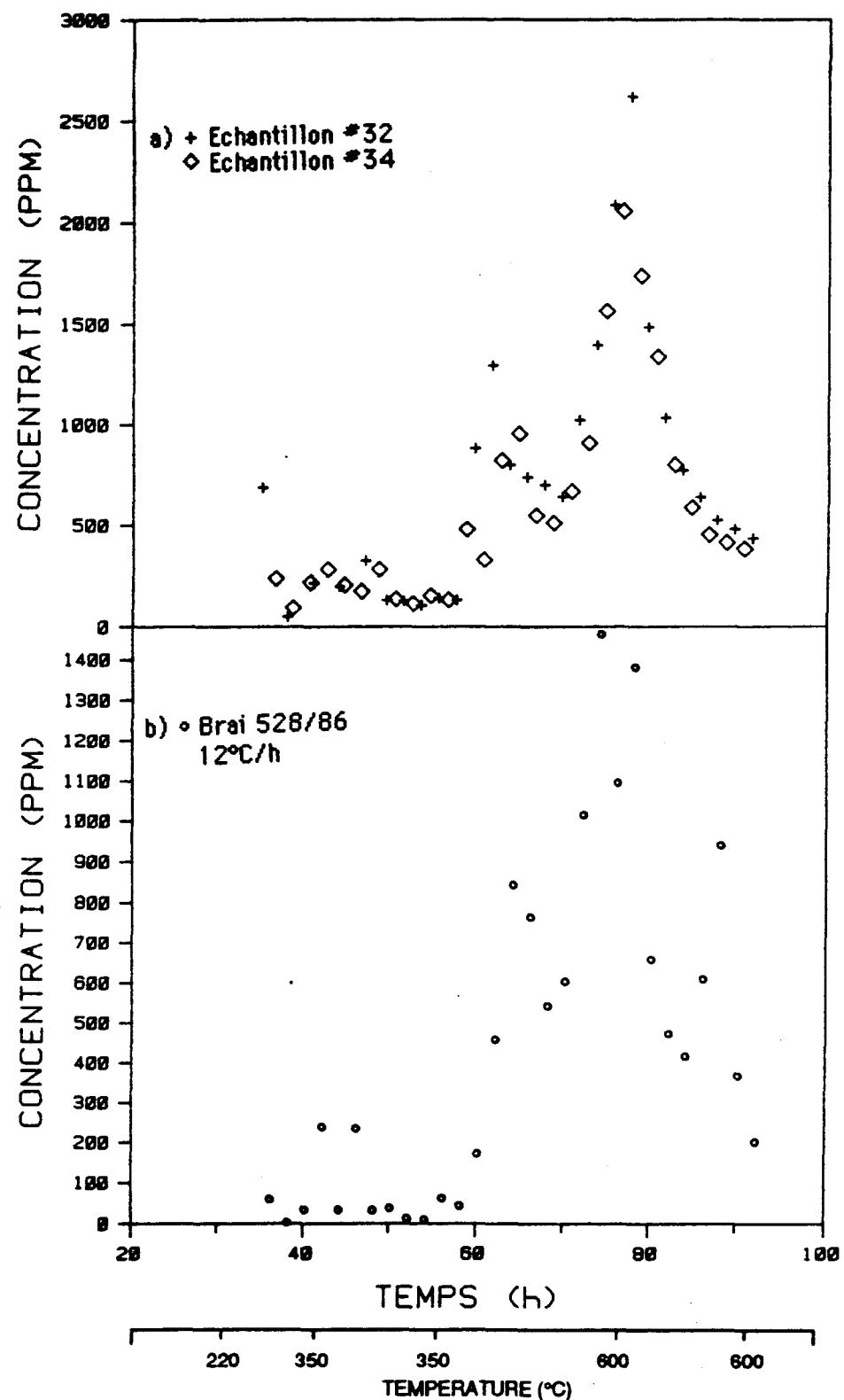


Figure E.3 Concentration H_2 pour le brai 528/86 à $12^{\circ}\text{C}/\text{h}$

(a) mini-électrodes 32 & 34, (b) brai seul.

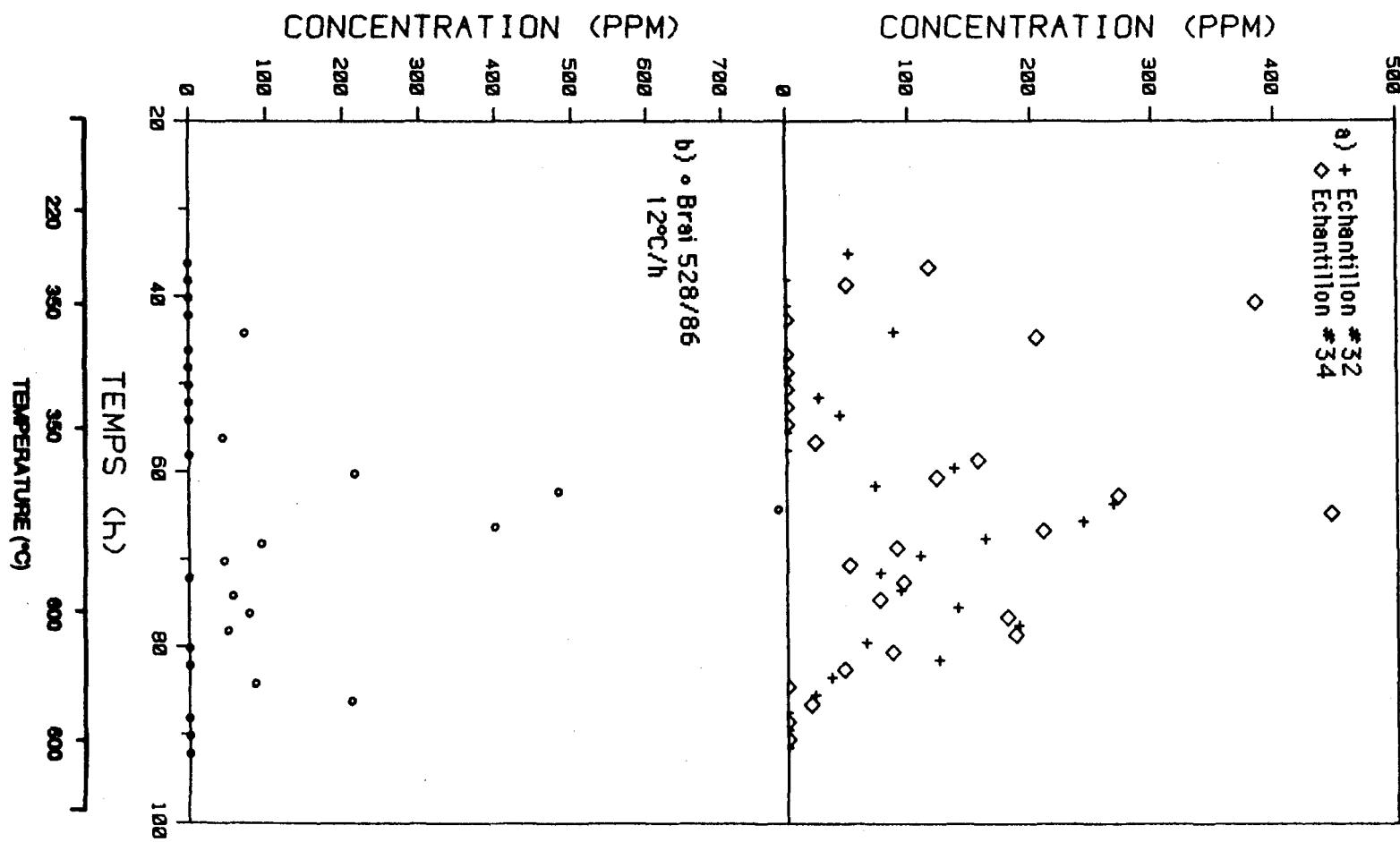


Figure E.4 Concentration CH_4 pour le bras 528/86 à 12°C/h

(a) mini-électrodes 32 & 34, (b) brai seul.