

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

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

**PAR
FRANÇOIS TREMBLAY
B.Sc.A**

**CINÉTIQUE DE DÉGAGEMENT DES MATIERES VOLATILES
LORS DE LA PYROLYSE D'ÉLECTRODES DE
CARBONE INDUSTRIELLES**

NOVEMBRE 1987



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.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier d'une façon toute spéciale mon directeur de thèse André Charette pour ses précieux conseils et son support qui m'a été indispensable.

Je remercie l'ensemble des membres du groupe Système de l'Université du Québec à Chicoutimi en particulier Guy Simard pour ses conseils en programmation , Thierry Bourgeois pour sa contribution lors de la mise sur pied du système d'acquisition de données ,et de façon très spéciale Adama Diarra qui agissait comme assistant du projet lors de la conception et l'assemblage du montage expérimental qui fut d'une aide très précieuse.

Mes remerciements s'adressent également à Edgar Darnedde, S.K. Nadkarni et Lise Castonguay, chercheurs au Centre de recherche et de développement Arvida, Alcan International Ltée, Jonquière, pour leurs nombreuses suggestions. Je souligne aussi la contribution additionnelle de Lise Castonguay qui s'est chargée de la fabrication des échantillons.

SOMMAIRE

Dans un complexe de fabrication d'aluminium, le procédé de cuisson des anodes donne lieu à une libération importante de matières volatiles combustibles. Le présent travail vise à mieux comprendre la cinétique de dégagement de ces substances. À cette fin, un dispositif thermogravimétrique de grandes dimensions a été mis au point de façon à pouvoir simuler le mieux possible l'environnement industriel. Des échantillons de deux masses distinctes ont été soumis à la pyrolyse à différents rythmes de chauffage. La perte de poids et les concentrations des gaz dégagés ont été enregistrées tout au long de la montée en température. Les résultats cinétiques sont rapportés pour le méthane, l'hydrogène et le goudron. L'ordre de réaction ne varie pas avec la vitesse de chauffage alors que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel augmentent. De plus, pour les grosseurs d'échantillons étudiées, il a été trouvé que la masse du solide n'influence pas la valeur des paramètres cinétiques.

TABLE des MATIERES

	Page
SOMMAIRE.....	iii
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
NOMENCLATURE.....	ix
CHAPITRE I INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE II THÉORIE CINÉTIQUE DE LA PYROLYSE D'UN SOLIDE.....	8
2.1 Méthodes d'analyses par intégration.....	12
2.2 Méthodes d'analyses différentielles.....	17
CHAPITRE III PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	20
3.1 Montage expérimental.....	20
3.1-1 Pyrolyse du brai.....	20
3.1-2 Analyse thermogravimétrique.....	26
3.1-3 Analyse des gaz.....	28
3.2 Méthode expérimentale.....	32
3.2-1 Analyse thermogravimétrique.....	36
3.2-2 Analyse des gaz.....	36
3.3 Conditions expérimentales.....	38
CHAPITRE IV RÉSULTATS.....	41
4.1 Méthode de traitement des données.....	41

	Page
4.2 Résultats pour l'ensemble des essais.....	48
CHAPITRE V DISCUSSION DES RÉSULTATS ET CONCLUSION...	57
5.1 Influence de la vitesse de chauffage.....	58
5.2 Influence de la masse de l'échantillon.....	61
5.3 Commentaires sur les valeurs mesurées de l'énergie d'activation.....	64
5.4 Généralisation des résultats.....	66
5.5 Conclusion.....	69
APPENDICE A SYSTEME D'ACQUISITION DE DONNÉES.....	71
APPENDICE B PROGRAMME D'ORDINATEUR POUR L'OBTENTION DE LA FRACTION DÉGAGÉE X ET DE SA DÉRIVÉE dx/dT POUR LES CONSTITUANTS NON-CONDENSABLES.....	83
APPENDICE C PROGRAMME D'ORDINATEUR POUR L'OBTENTION DES PARAMETRES CINÉTIQUES n, K_0, E_0	91
APPENDICE D PROGRAMME D'ORDINATEUR POUR LA SIMULATION PAR ÉLÉMENTS FINIS DU TRANSFERT DE CHALEUR DANS L'ÉCHANTILLON D'ÉLECTRODE.....	99
BIBLIOGRAPHIE	114

LISTE des FIGURES

No.	Titres	Page
2.1	Thermogramme pour un échantillon d'anode verte d'une masse de 220 g soumis à un rythme de chauffage de 21,4 °C/h.....	9
3.1	Aperçu général du montage expérimental.....	21
3.2	Zone de chauffage du four.....	23
3.3	Régulateur de température du four.....	24
3.4	Chambre de pyrolyse.....	25
3.5	Arrangement de l'échantillon à l'intérieur du creuset.....	34
3.6	Schéma du panneau principal de contrôle.....	35
4.1	Thermogramme pour un échantillon d'anode verte d'une masse de 220 g soumis à un rythme de chauffage de 21,4 °C/h.....	42
4.2	Détermination de la fraction dégagée X exprimée en pourcentage et de sa dérivée dX/dT	44
4.3	Détermination de l'ordre de réaction (n).....	49
4.4	Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la méthode différentielle (modèle choisi).....	50
4.5	Comparaison des résultats d'analyse de gaz obtenus sous diverses conditions.....	52
5.1	Influence de la vitesse de chauffage.....	59

LISTE des FIGURES
(suite)

No.	Titres	Page
5.2	Influence de la masse d'électrode.....	63
5.3	Généralisation des résultats.....	67

LISTE des TABLEAUX

No.	Titres	Page
1.1	Liste des principales études effectuées sur la pyrolyse du brai.....	3
1.2	Description des principaux travaux traitant de l'analyse des données thermogravimétriques.....	4
3.1	Dimensions des échantillons analysés.....	39
3.2	Répartition des essais réalisés.....	40
4.1	Paramètres cinétiques obtenus pour un échantillon d'électrode d'une masse de 220 g (TYPE A).....	53
4.2	Paramètres cinétiques obtenus pour un échantillon d'électrode d'une masse de 55 g (TYPE B).....	54
4.3	Perte de poids observée pour chacun des trois constituants.....	56
5.1	Différences de températures calculées par éléments finis (échantillon TYPE A).....	61
5.2	Résultats obtenus par Collett et Rand (1980) pour 100 mg de brai de houille entre 200 °C et 600 °C.....	64
5.3	Généralisation des paramètres cinétiques.....	68

NOMENCLATURE

a	Vitesse de chauffage	(°C/h)
E ₀	Énergie d'activation	(kJ/mol)
K	Constante de vitesse de réaction	(h ⁻¹)
K ₀	Facteur pré-exponentiel d'Arrhénius	(h ⁻¹)
n	Ordre de réaction	-
P ₀	Quantité totale de matières volatiles dégagées en pourcentage du poids initial de l'échantillon	(%)
R	Constante universelle des gaz	(kJ/mol.K)
t	Temps	(h)
T	Température	(K)
W	Masse des matières volatiles dégagée en pourcentage du poids initial de l'échantillon.	(%)
X	Masse des matières volatiles dégagée rapportée à la masse totale dégagée	-

Indice

i	Constituant des matières volatiles (goudron, CH ₄ , H ₂)
---	--

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

L'industrie de l'aluminium consomme une grande quantité d'électrodes de carbone pour le fonctionnement des cuves électrolytiques. Les électrodes vertes, sous forme de blocs, doivent être précuites afin de leur assurer les propriétés électriques et mécaniques requises. Lors de la cuisson, certaines matières volatiles, composées en grande partie d'hydrocarbures aromatiques, d'hydrogène et de méthane, sont libérées du brai utilisé comme liant des particules de coke. Ces substances ainsi dégagées sont alors aspirées dans les conduites de gaz en dépression des fournaies de cuisson et constituent une source d'énergie gratuite pouvant contribuer parfois jusqu'à 40 % de l'apport calorifique nécessaire à la cuisson. Il est donc important de connaître leur cinétique de dégagement de la masse solide, ce qui permettra de mieux comprendre la contribution de ces gaz au bilan calorifique des fours de cuisson et éventuellement d'en arriver à une meilleure conception des installations.

Plusieurs études ont été réalisées antérieurement sur la pyrolyse du brai soit seul ou en aggloméré, la grande majorité par des méthodes thermogravimétriques. En général, les essais ont été menés sur de petites quantités d'échantillons. Le tableau 1.1 donne un aperçu des principaux travaux effectués dans ce domaine. La plupart des auteurs ont utilisé des thermobalances commerciales. Ce type d'appareil, bien que très fiable, limite toutefois la masse de l'échantillon que l'on peut analyser (100-200 mg). Si plusieurs des études ont été effectuées dans un intervalle de température compris entre 100 °C et 700 °C, certains auteurs (Buttler, 1975; Sverdlin et Zhigaleva, 1980; Politis et Chang, 1985) ont atteint des températures de l'ordre de 1000 °C. Les vitesses de chauffage varient entre 3 et 660 °C/h. D'autre part, le traitement des résultats obtenus par thermogravimétrie en vue de déterminer les paramètres cinétiques caractéristiques a aussi fait l'objet de nombreuses recherches. Il existe plusieurs méthodes de traitement, chacune reflétant un aspect particulier du processus cinétique. On trouvera à ce sujet au tableau 1.2, une liste des principales analyses que nous avons pu retracer dans la littérature. On peut diviser l'ensemble des méthodes de traitement en deux groupes: les méthodes différentielles et les méthodes intégrales, bien que l'on retrouve également des méthodes combinées (Bagchi et Sen, 1981). Le choix de la méthode dépend de la nature de la substance à analyser ainsi que de l'information que l'on veut retirer des courbes thermogravimétriques (Collett et Rand, 1980).

Tableau 1.1

Listes des principales études effectuées sur la pyrolyse du brai

Auteur (Année)	Technique	Echantillon	Température °C	Rythme de chauffage(°C/h)	Atmosphère	Grosueur échantillon	Equation cinétique
Born(1974)	Thermobalance	Mélange de coke et de brai de houille	50-650	3-600	N ₂ -Ar	100-200 mg	Modèle à réactions multiples
Buttler (1975)	Creuset conique de platine et thermobalance	Brai à électrode	200-1000	80-550	N ₂	150 mg	-
Collett et Rand(1980)	Creuset de silice et micro- balance	Brai de houille	200-600	25-660	N ₂	100 mg	Modèle à réaction unique entre 200 et 600 °C
Politis et Chang(1985)	Creuset cylindrique de métal	Electrode con- tenant 40 % de brai de houille	100-900	120	-	6.5 cm diamètre (aggloméré)	-
Sverdlin et al. (1980)	Evolution des gaz	Anode, 16% de brai de houille	20-1100	Rythme de chauffage variable	-	20mm dia. 20mm hau. (aggloméré)	-
Wallouch et al. (1972)	Thermobalance et creuset de céramique	Brai de houille	100-760	100	N ₂	10 g	Modèle à réaction unique entre 100 et 760 °C
Wilkening (1983)	Thermobalance	Brai de houille point de ramo- lissement: 72 °C	100-500	5-60	N ₂	100 mg	-
Wilkening (1983)	Thermobalance	Anode verte et pâte Söderberg	200-600	3	N ₂	25 g (aggloméré)	-

Tableau 1.2

Description des principaux travaux traitant de
l'analyse des données thermogravimétriques

Auteur (année)	Méthode d'analyse	Origine des données thermogravimétriques	Remarques
Abou-Shaaban et Simonelli (1978)	Différentielle	-	Application de la méthode selon différents types de réactions, phases liquide et solide
Bagchi et Sen (1981)	Méthodes différen- tielle et intégrale combinées	Déhydroxylation thermique du $Mg(OH)_2$	Comparaison avec la méthode intégrale (Coats et al.) et la méthode différentielle (Chen et al.)
Collett et Rand (1980)	Différentielle et intégrale	Pyrolyse du brai de houille et de pétrole	Comparaison des deux méthodes de traitement de données
Doyle (1960)	Intégrale	Evaporation de l'octa- méthyl-cyclotétrasi- loxane. Volatilisation du polytétrafluoro-éthy- lène.	-
Flynn et Wall (1966)	Intégrale et différentielle	Pyrolyse de plusieurs polymères	Critique des différentes méthodes existantes et analyse des facteurs influençant les thermogrammes
Friedman (1965)	Différentielle	Pyrolyse du plastique phénolique	Méthode nécessitant des essais à différents rythmes de chauffage
House et Zimmerman (1985)	Différentielle	Décomposition du $CaCO_3$	Extension de la méthode d'Abou- Shaaban et Simonelli
Howard (1981)	Modèle à une réaction et à réactions multiples	Pyrolyse du charbon	Etude des facteurs influençant la pyrolyse du charbon
Kassman (1985)	Intégrale	-	Evaluation et optimisation de la méthode intégrale
Lee et Beck (1984)	Intégrale	Pyrolyse: biomasse, charbon bitumineux, brai, tabac, acide ferrulique, $Mg(OH)_2$	Approximation de la formulation intégrale

Tableau 1.2 (suite)

Auteur (année)	Méthode d'analyse	Origine des données thermogravimétriques	Remarques
Li (1985)	Intégrale	-	Modification de l'approximation de l'intégrale de Lee et Beck
Ozawa (1965)	Intégrale	Pyrolyse de l'oxalate de calcium et du nylon 6	Approximation de la formulation intégrale dans une version simplifiée de celle de Doyle
Reich et Stivala (1984)	Intégrale	Déhydroxylation thermique de l'hydro- xyde de calcium	Application de la méthode intégrale à l'aide d'un programme d'ordina- teur
Wallouch et al. (1972)	Différentielle. Modèle à une seule réaction	Pyrolyse du brai de houille	Détermination des paramètres cinétiques pour différentes catégories de brai
Wong et al. (1985)	Différentielle	Iodation par catalyseur acide de l'acétone dans une solution aqueuse	Modification d'une méthode différentielle (Bayreuth)

Bien que, comme il vient d'être montré, les études sur le sujet soient nombreuses, elles sont par contre très dispersées. Il est difficile par exemple d'appliquer les résultats cités au cas très important de la cuisson des électrodes de l'industrie de l'aluminium. Certaines études ont été faites à des rythmes de chauffage adéquats (5-20 °C/h) par contre elles ont porté sur de petits échantillons (Born, 1979; Wilkening, 1983). Par ailleurs, la plupart des études ne suggèrent pas d'équation cinétique, et celles qui en proposent comportent des restrictions importantes: ou elles sont basées sur un modèle à un constituant (Wallouch et al, 1972), ou le domaine de température ne permet pas d'évaluer tous les constituants majeurs (Buttler, 1975). Il est difficile dans ces conditions d'extrapoler les résultats à une situation réelle, d'autant plus que les méthodes thermogravimétriques sont en principe sensibles à plusieurs variables: la forme du creuset, l'état de division de la matière, la masse de la matière utilisée, la vitesse de chauffage (Vallet, 1972). En particulier, aucune étude n'a été réalisée sur de gros échantillons mixtes constitués de granules de coke liés par du brai dans le domaine des faibles vitesses de chauffage, de façon à couvrir entre autres les conditions qui prévalent dans les fours à anodes précuites.

C'est dans le but de remédier à ces lacunes que nous avons entrepris le présent travail. Nous avons conçu la phase expérimentale de la façon la plus structurée possible en portant une attention particulière à chacun des éléments importants: variation

de la vitesse de chauffage à l'intérieur des limites rencontrées en pratique, dosage des matières volatiles, variation de la grosseur de l'échantillon de façon à pouvoir apprécier la résistance au dégagement due à la masse et évaluer dans quelle mesure les essais à petite échelle peuvent être extrapolés à grandeur réelle.

Une telle étude nécessite deux sortes d'analyses: l'analyse thermogravimétrique qui permet de déterminer les différents paramètres reliés à la cinétique de dégagement, et l'analyse chromatographique qui fournit la composition des matières volatiles émises lors de la pyrolyse du brai. Au niveau de la thermogravimétrie, notre choix s'est porté sur l'analyse dynamique de préférence à l'analyse isotherme. Celle-ci nécessite moins de données expérimentales pour décrire la cinétique de réaction en plus de permettre une analyse continue sur un intervalle de températures donné.

CHAPITRE II

THEORIE CINETIQUE DE LA PYROLYSE D'UN SOLIDE

L'analyse thermogravimétrique donne l'évolution du poids de l'échantillon en fonction de la température (thermogramme). La figure 2.1 présente un thermogramme obtenu pour un échantillon d'anode dont la masse est de 220.0 g et dont la pyrolyse a eu lieu à un rythme de chauffage de 21,4 °C/h.

On distingue généralement deux espèces de matières volatiles lors de la pyrolyse du brai: les matières dites condensables composées en grande partie d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, et les matières non-condensables dont les constituants majeurs sont l'hydrogène (H_2) et le méthane (CH_4). Les matières condensables se dégagent dans un domaine de températures compris entre 150 °C et 550 °C (voir figure 2.1) pour la gamme de vitesses de montée en température utilisées. Elles proviennent essentiellement de la distillation des composés les plus légers du brai. L'hydrogène et le méthane quant à eux sont caractérisés par des zones de dégagement qui se chevauchent entre

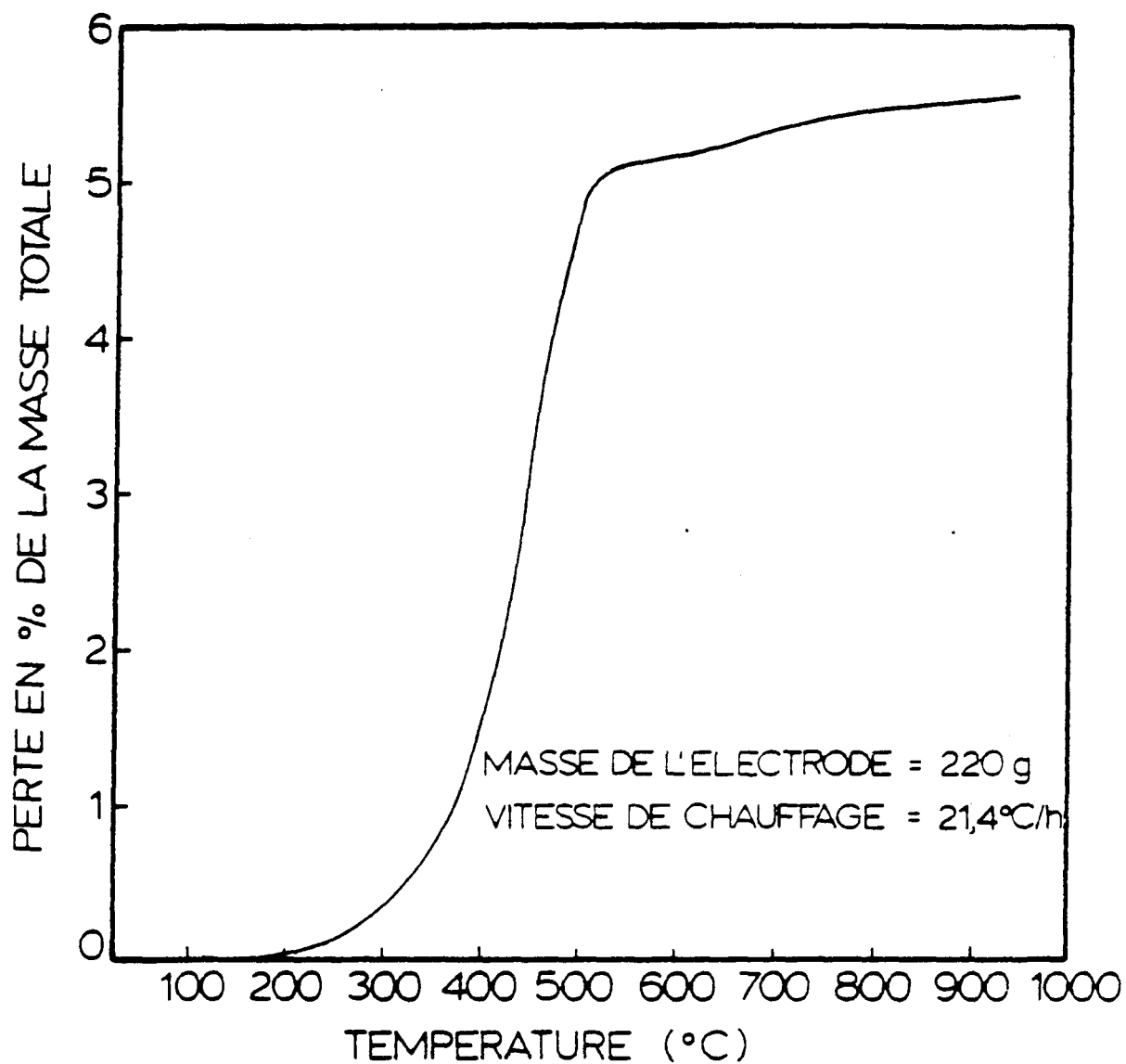
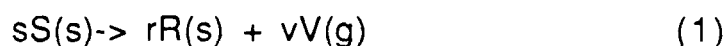


Figure 2.1 - Thermogramme pour un échantillon d'anode verte d'une masse de 220,0 g soumis à un rythme de chauffage de 21,4 °C/h.

550 °C et 950 °C (Born, 1974), leur production résultant plutôt des réactions complexes de polymérisation et/ou de craquage se produisant lorsque le brai est chauffé à une température supérieure à 400 °C.

Pour représenter le dégagement des matières volatiles lors de la pyrolyse du brai, nous utiliserons un modèle à trois constituants: goudron (hydrocarbures aromatiques), hydrogène et méthane. Pour chacun de ces constituants on doit établir une équation qui reflètera sa cinétique de dégagement.

On peut représenter la pyrolyse irréversible d'un solide par la réaction chimique suivante:



où S,R,V sont respectivement le solide original, le résidu ou solide final et les matières volatiles. D'après le modèle choisi, les matières volatiles (V) représentent la somme du goudron, de l'hydrogène et du méthane qui sont dégagés.

Le degré d'avancement de la réaction (1) peut être exprimé selon:

$$\frac{dX}{dT} = K (1-X)^n \quad (2)$$

où X représente la fraction des matières volatiles dégagée ($X=0$ au début de la pyrolyse et $X=1$ à la fin) et n l'ordre de réaction. Le paramètre K marque la dépendance de la température et peut être exprimé par la forme générale de l'équation d'Arrhénius:

$$K = K_0 \exp(-E_0/RT) \quad (3)$$

où K_0 est le facteur pré-exponentiel et E_0 l'énergie d'activation. La vitesse de chauffage a étant constante lors d'un essai thermogravimétrique donné, on peut écrire :

$$dt = dT/a \quad (4)$$

En combinant les relations (3) et (4) avec l'équation (2), on obtient l'équation générale qui décrit la cinétique de pyrolyse d'un solide:

$$\frac{dX_i}{dT} = \frac{K_{0i}}{a} [\exp(-E_{0i}/RT)] (1-X_i)^{n_i} \quad (5)$$

où les paramètres cinétiques K_0 , E_0 et n des trois constituants i (goudron, hydrogène, méthane) seront déterminés pour chaque dimension d'échantillon utilisée (type A et B) et pour chaque vitesse de chauffage (5,2 - 10,7 - 21,4 - 42,7 °C/h).

Différentes méthodes sont proposées pour analyser les données obtenues par thermogravimétrie à partir de l'équation (5). Comme mentionné au chapitre premier, ces méthodes se divisent en deux grandes catégories. Dans la première de ces catégories (méthodes intégrales), l'équation (5) est traitée comme une équation différentielle où la fraction des matières volatiles dégagée (X) est obtenue par intégration comme une fonction de la température. Dans l'autre catégorie (méthodes différentielles), on linéarise l'équation (5) en appliquant le logarithme naturel sur chaque membre de l'équation. Par méthode graphique on déduit les constantes cinétiques pour l'application spécifique.

2.1 Méthodes d'analyse par intégration

Plusieurs auteurs ont utilisé ce genre de méthodes comme le montre le tableau 1.2. Pour illustrer cette technique, nous utiliserons les applications d'Ozawa (1965) et de Lee et Beck (1984).

Méthode d'Ozawa (1965).

Ozawa a étudié la technique par intégration pour analyser des données thermogravimétriques obtenues pour de l'oxalate de

calcium et du Nylon 6. La principale partie de ses travaux a consisté à évaluer approximativement la formulation intégrale selon une version simplifiée de celle de Doyle (1961).

Reprenant la relation (5) appliquée à un constituant:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{K_o}{a} [\exp (-E_o / RT)] (1-X)^n \quad (6)$$

Regroupant les termes communs, et posant les limites d'intégrations, on obtient:

$$\int_{X_o}^X \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{K_o}{a} \int_{T_o}^T \exp (-E_o / RT) dT \quad (7)$$

où T_o est la valeur de T à $t=t_o$. Ordinairement la vitesse de réaction est faible à basse température. Considérant cette hypothèse, on peut écrire:

$$\int_{T_o}^T \exp (-E_o / RT) dT \approx \int_0^T \exp (-E_o / RT) dT \quad (8)$$

La valeur du membre de droite de la relation (8) est exprimée et tabulée par Doyle (1961) comme la fonction suivante:

$$\frac{E_o}{R} p \left(\frac{E_o}{RT} \right) = \int_0^T \exp (-E_o / RT) dT \quad (9)$$

Si E_o/RT est plus grand que 20, $p \times (E_o/RT)$ peut être évalué approximativement par la formule suivante:

$$\log p (E_o /RT) = -2.315-0.4567 (E_o/RT) \quad (10)$$

Pour une valeur donnée de X, le membre de gauche de l'équation (7) est une constante qui ne dépend que de la vitesse de chauffage. Alors si le poids de la substance étudiée diminue d'une certaine fraction à la température T_1 pour une vitesse de chauffage a_1 , à T_2 pour a_2 et ainsi de suite, on peut déduire l'équation suivante (en combinant les expressions (7), (8) et (9)) :

$$\frac{A E_o}{a_1 R} p \left(\frac{E_o}{RT_1} \right) = \frac{A E_o}{a_2 R} p \left(\frac{E_o}{RT_2} \right) = \dots \quad (11)$$

où A= constante de proportionnalité

Utilisant l'équation (10), la relation linéaire suivante peut aisément être obtenue:

$$-\log a_1 - 0.4567 \left(\frac{E_0}{RT_1} \right) = -\log a_2 - 0.4567 \left(\frac{E_0}{RT_2} \right) = \dots \quad (12)$$

Si l'on trace un graphique du logarithme de la vitesse de chauffage (a) en fonction de la température absolue réciproque (1/T) pour une valeur donnée de X, on obtient une ligne droite dont la pente permet de trouver l'énergie d'activation (E_0). D'une autre façon, les courbes thermogravimétriques représentant la fraction de matières dégagée (X) en fonction de la température absolue réciproque pour différentes vitesses de chauffage, peuvent être superposées en les déplaçant le long de l'abscisse pour une fraction dégagée constante. La longueur du déplacement latéral est proportionnel au logarithme de la vitesse de chauffage de la courbe correspondante. Par cette superposition, on obtient une maître-courbe, laquelle est un standard pour la substance particulière. Cette procédure rend possible une comparaison mutuelle des données thermogravimétriques à différentes vitesses de chauffage.

La prochaine étape de l'analyse est la détermination du facteur pré-exponentiel K_0 . Cette valeur peut être trouvée en soustrayant le terme $\log((E_0/aR)p(E_0/RT))$ de $\log \int dX/(1-X)^n$ pour plusieurs valeurs de X données; ainsi pour chaque valeur de X on obtient une valeur de $\log K_0$, en faisant la moyenne sur toutes les

valeurs on aura la valeur du facteur pré-exponentiel pour le système. Les paramètres cinétiques E_o et K_o ayant été déterminés, on obtient ainsi le modèle cinétique du système.

Méthode de Lee et Beck (1984)

La méthode est similaire à celle d'Ozawa que nous venons de décrire. La différence majeure se situe au niveau de l'approximation de l'intégrale dans la relation (8). Le membre de droite de la relation (7) n'est pas intégrable analytiquement, mais peut être intégré par parties pour obtenir l'expression suivante:

$$\int_{T_o}^T \exp(-E_o/RT) dT = \left[\frac{RT^2}{E_o} \exp(-E_o/RT) \right]_{T_o}^T - \int_{T_o}^T \frac{2RT}{E_o} \exp(-E_o/RT) dT \quad (13)$$

On peut réécrire cette équation comme:

$$\int_{T_o}^T \left(1 + \frac{2RT}{E_o} \right) \exp(-E_o/RT) dT = \left[\frac{RT^2}{E_o} \exp(-E_o/RT) \right]_{T_o}^T \quad (14)$$

Si le terme $2RT/E_0$ est beaucoup plus petit que l'unité à température modérée et à haute énergie d'activation, la valeur de $(1+2RT/E_0)$ est près de l'unité, alors le terme $(1+2RT/E_0)$ est posé constant. L'équation (14) est alors réarrangée de la façon suivante:

$$\int_{T_0}^T \exp(-E_0/RT) dT \approx \left[\frac{\left(\frac{RT^2}{E_0} \exp(-E_0/RT) \right)}{\left(1 + \frac{2RT}{E_0} \right)} \right]_{T_0}^T \quad (15)$$

En remplaçant dans l'équation (7) le membre de droite par son approximation donnée par la relation (15), on obtient une équation dont les paramètres cinétiques peuvent être déterminés de façon similaire à celle d'Ozawa.

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(1-X)^n} = \frac{K_0}{a} \left[\frac{\left(\frac{RT^2}{E_0} \right) \exp \left(\frac{-E_0}{RT} \right)}{\left(1 + \frac{2RT}{E_0} \right)} - \frac{\left(\frac{RT_0^2}{E_0} \right) \exp \left(\frac{-E_0}{RT_0} \right)}{\left(1 + \frac{2RT_0}{E_0} \right)} \right] \quad (16)$$

2.2 Méthodes d'analyses différentielles

Wallouch (1972) a développée une méthode d'analyse qui permet de linéariser les données thermogravimétriques. Par cette

méthode il a traité des données obtenues lors de la pyrolyse du brai de houille.

De façon générale pour cette méthode , on linéarise la relation (6) en appliquant sur chacun des membres le logarithme naturel:

$$\ln \left(\frac{dX}{dT} \cdot \frac{1}{(1-X)^n} \right) = \ln \left(\frac{K_0}{a} \right) - \left(\frac{E_0}{RT} \right) \quad (17)$$

On détermine la valeur de l'ordre de réaction (n) par 'essai-erreur' en portant en graphique $\ln ((dX/T) \times (1/(1-X)^n))$ en fonction de la température absolue réciproque $1/T$ pour différentes valeurs de n. La valeur correcte est celle qui permet d'obtenir la meilleur droite possible. L'ordonnée à l'origine est égale à $\log(K_0/a)$, ce qui permet, connaissant la valeur de la vitesse de chauffage, d'obtenir le facteur pré-exponentiel K_0 . L'énergie d'activation est obtenue à partir de la pente de la droite qui est égale à $-E_0/R$.

Le choix de la méthode pour une application particulière dépend de la nature de la substance à analyser ainsi que de l'information que l'on veut retirer des courbes thermogravimétriques (Collett et Rand, 1980). Par exemple ,pour des matériaux qui ne peuvent pas être décrits par une fonction d'ordre simple, les méthodes d'analyse par intégration telles que celles d'Ozawa et de Lee-Beck sont préférables en utilisant au minimum,

pour la détermination des paramètres, deux courbes thermogravimétriques pour chacune des vitesses de chauffage à étudier. Pour les autres matériaux, qui peuvent être analysés par les deux types de méthodes, le choix de la méthode peut dépendre des informations que l'on veut obtenir ou de l'application que l'on veut en faire. Par exemple, pour le traitement par ordinateur ou l'application à des modèles mathématiques, les méthodes différentielles doivent être préférées. Par contre les méthodes d'analyse par intégration donnent plus d'information sur le procédé de pyrolyse.

Dans notre cas où la substance étudiée est décrite par une fonction d'ordre simple (~ 1), nous avons optée pour une méthode différentielle qui nous permet notamment, comparativement à d'autres méthodes, d'étudier l'influence de la vitesse de chauffage sur les paramètres cinétiques, tout en fournissant la possibilité d'un traitement simple sur ordinateur.

CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Montage expérimental

Le montage expérimental peut être divisé en trois parties: pyrolyse du brai, analyse thermogravimétrique et analyse chromatographique. Il faut souligner tout d'abord que celui-ci a été rendu le plus versatile possible de façon à permettre l'analyse de la cinétique de dégagement de matières diverses. Une des originalités du montage est qu'il est complètement automatisé ce qui lui confère une grande flexibilité au niveau de la durée des essais et réduit les sources d'erreur dues aux manipulations. La figure 3.1 donne un aperçu de l'installation.

3.1-1 Pyrolyse du brai

Sous ce titre , nous donnerons une description détaillée du four , du contrôleur de température et de la chambre de pyrolyse.

Four et régulateur

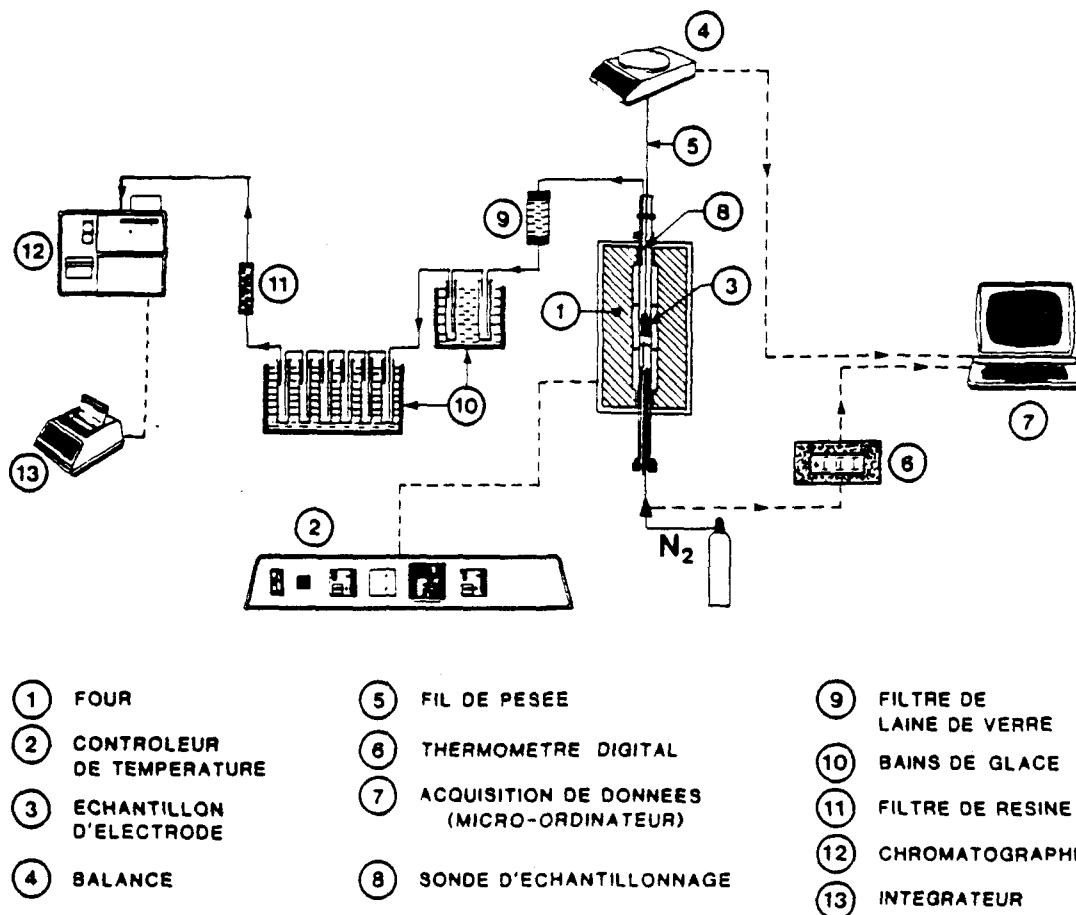


Figure 3.1 - Aperçu général du montage expérimental

La pyrolyse de l'échantillon est effectuée dans un four LINDBERG (1)* disposé à la verticale. La chambre intérieure du four est cylindrique avec un diamètre de 7.6 cm et une longueur de 91 cm. La section de chauffage est divisée en trois zones indépendantes l'une de l'autre (figure 3.2) et la température maximale est de 1500 °C.

Le four est muni d'un régulateur de température programmable (2) qui permet une progression linéaire de la température. Ce régulateur qui est représenté à la figure 3.3, comporte trois contrôleurs. La température de la zone centrale du four (zone 2) est ajustée par un contrôleur dont la montée en température peut être programmée. Les températures aux extrémités (zone 1 et 3) sont maintenues par deux contrôleurs dont le point de consigne dépend du contrôleur de la zone centrale.

Chambre de pyrolyse

La chambre de pyrolyse est un tube d'alumine de 6.4 cm de diamètre intérieur et d'une longueur de 130 cm . La figure 3.4 présente une vue détaillée de cette chambre. Celle-ci est divisée en trois sections : le système d'aspiration des gaz , la section de l'échantillon et l'unité de pré-chauffage du gaz inerte. L'échantillon (3,figure 3.1) suspendu à la balance (4),est placé au niveau de la zone centrale du four . Le système d'aspiration des gaz est composé

*L'identification numérique des appareils utilisée dans ce chapitre réfère à la figure 3.1

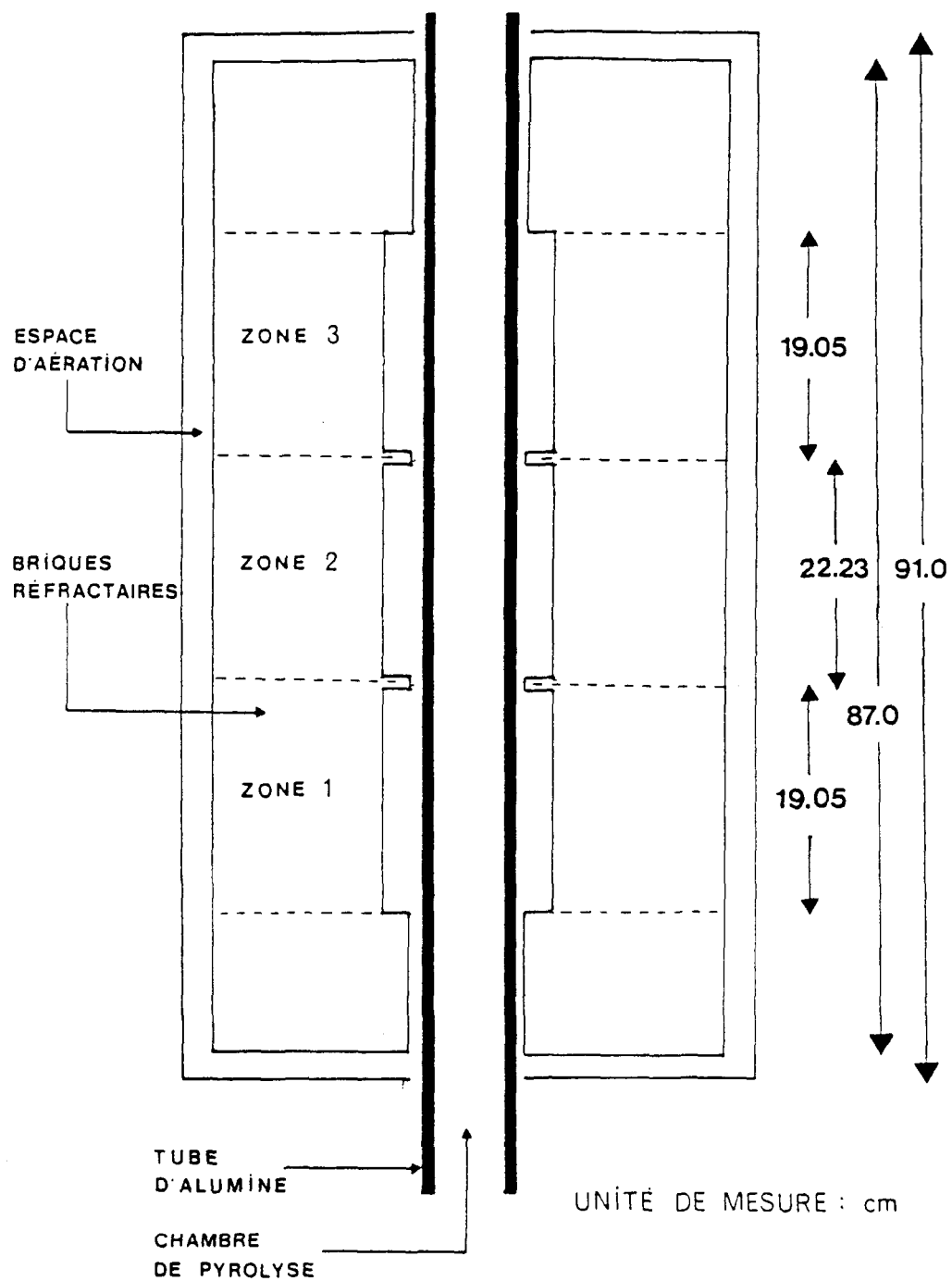
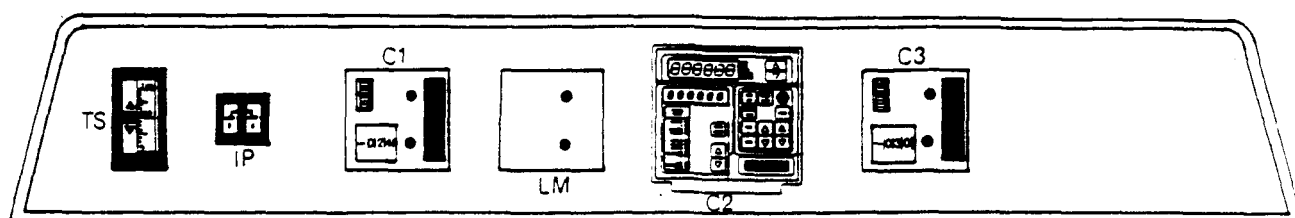


Figure 3.2 - Zone de chauffage du four



- C1: CONTRÔLEUR DE LA ZONE NO.1
C2: CONTRÔLEUR DE LA ZONE NO.2
C3: CONTRÔLEUR DE LA ZONE NO.3
IP: INTERRUPTEUR PRINCIPAL
LM: VOYANT LUMINEUX
TS: THERMOCOUPLE DE SECURITE

Figure 3.3 - Régulateur de température du four

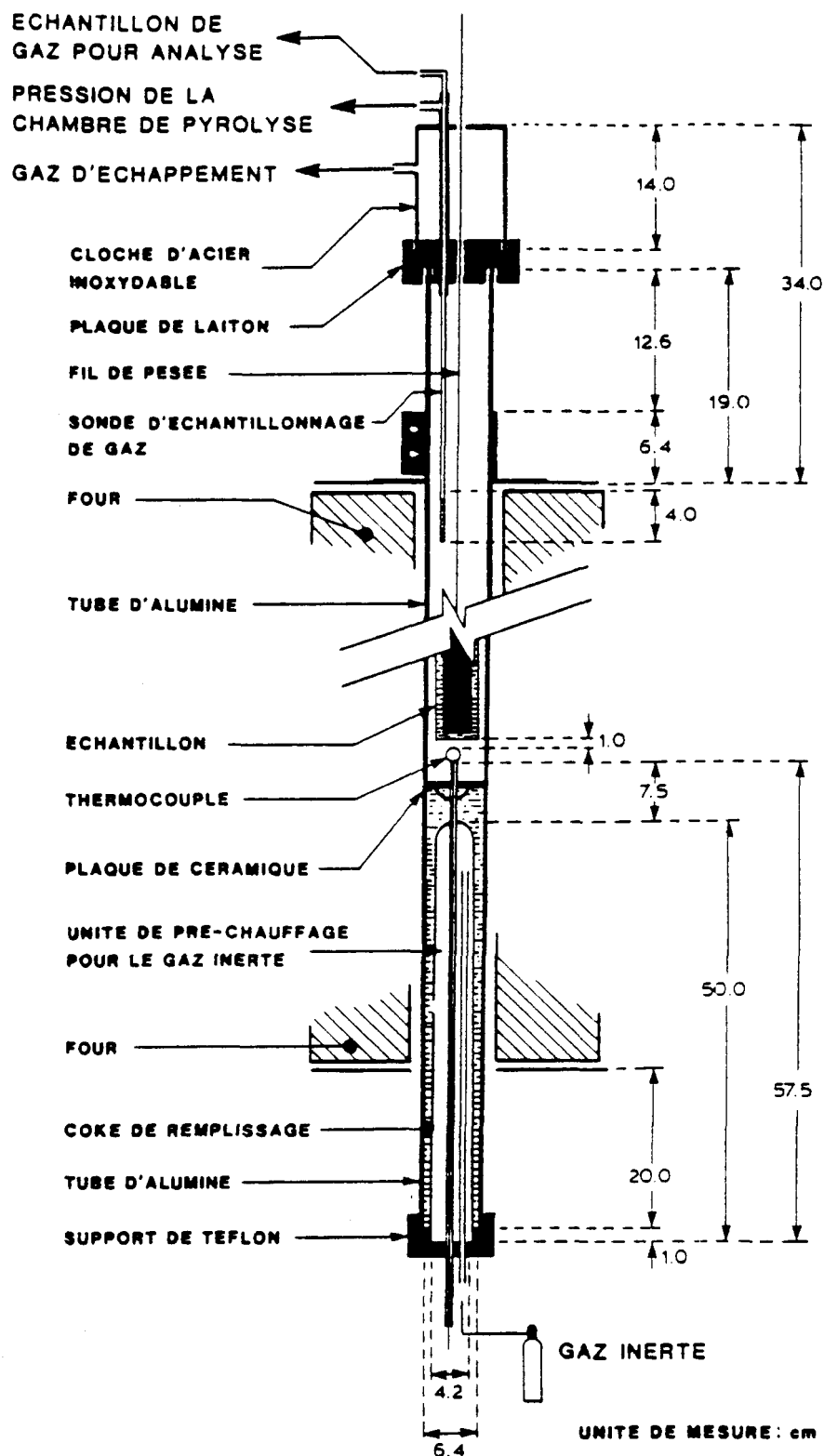


Figure 3.4 - Chambre de pyrolyse

d'une cloche en acier inoxydable et d'une plaque de laiton dans laquelle passent le fil de pesée (5) et une sonde pour l'échantillonnage des gaz (8). La cloche possède trois sorties: la première sert à aspirer, à l'aide de la sonde, les échantillons de gaz destinés à l'analyse; la deuxième permet d'obtenir la pression à l'intérieur de la chambre de pyrolyse et la troisième sert à aspirer les gaz qui n'ont pas été captés par la sonde d'échantillonnage. La plaque de laiton placée sur le dessus du tube d'alumine permet de maintenir une pression positive à l'intérieur de la chambre de pyrolyse.

La section du bas de la chambre est une unité de préchauffage pour le gaz inerte. Elle est constituée d'un tube de quartz renversé dans lequel circule le gaz inerte (N_2) avec un certain temps de rétention. Des granules de coke calciné, disposés entre la paroi du tube d'alumine et la paroi extérieure du tube en quartz, ont un double rôle: ils servent de diffuseur pour uniformiser radialement la vitesse des gaz tout en constituant une zone additionnelle de transfert de chaleur où le préchauffage est poursuivi.

3.1-2 Analyse thermogravimétrique

Le montage expérimental pour l'analyse thermogravimétrique comprend une balance (4, figure 3.1) qui mesure le poids de l'échantillon soumis à la pyrolyse, ainsi qu'un thermocouple situé à 1 cm du bas de l'échantillon et relié à un indicateur digital qui permet de lire la température à proximité de l'échantillon. Durant la

pyrolyse , les mesures de poids et de températures sont enregistrées à intervalles réguliers par un système d'acquisition de données (7), donnant ainsi la variation du poids en fonction de la température.

Mesure du poids

Pour mesurer la perte de masse, on utilise une balance METTLER dont la capacité maximale est de 360 g. Elle permet de peser dans deux plages différentes: une plage globale et une plage fine dont la précision d'affichage est de 0.001 g et qui peut être utilisée tout au long des mesures. Cette balance est équipée d'un crochet qui permet de suspendre l'objet à peser.

Mesure de la température

La température près de l'échantillon est mesurée par un thermocouple de type chromel-alumel. Ce thermocouple est relié à un indicateur de température digital de marque OMEGA modèle 650.

Système d'acquisition de données

Le programme pour l'acquisition des données est installé sur un micro-ordinateur de marque APPLE II-E. Le programme est conçu en APPLESOFT BASIC compatible avec le système DOS 3.3. Ce programme a pour fonction de lire à intervalles de temps réguliers les valeurs de poids et de températures de l'échantillon. Les mesures de poids sont transmises par la balance munie d'une carte

électronique interne qui transforme le signal analogique en signal ASCII qui est envoyé directement au micro-ordinateur par l'entremise d'une carte de communication RS-232. L'indicateur de température digital est pourvu d'une sortie de signal analogique ; ce signal est envoyé à un convertisseur ANALOG/ASCII OMEGA modèle WB-31 qui le transforme en caractères ASCII; ceux-ci sont communiqués au micro-ordinateur à l'aide d'un interface RS-232. Une horloge de marque MOUNTAIN COMPUTER est installée dans le micro-ordinateur et permet d'obtenir la valeur du temps à chaque instant. Les données sont enregistrées sur une disquette sous un nom de fichier qui est fonction de la date et l'heure du début de l'expérience; elles sont simultanément imprimées sur papier. Une description plus complète du système d'acquisition de données est présentée à l'appendice A.

3.1-3 Analyse des gaz

Une sonde d'échantillonnage (8), placée dans la chambre de pyrolyse, aspire une fraction des matières volatiles dégagées. L'analyse chromatographique ne porte que sur les matières non-condensables (CH_4, H_2), les matières condensables étant préalablement éliminées par des filtres (9),(11) et des condenseurs (10) en série. Les gaz ainsi débarrassés des hydrocarbures lourds sont dirigés vers un chromatographe pour y être analysés.

Echantillonnage et filtration des gaz

La sonde d'échantillonnage est faite d'un tube d'acier inoxydable de 0.63 cm de diamètre dont on a fermé l'extrémité et percé la paroi de trous sur une longueur de 10 cm (tel un sifflet). Les gaz sont aspirés dans la sonde à l'aide d'une pompe GAST dont la capacité est de 113 l/min à l'air libre et qui peut créer un vide de 27 "Hg. Les gaz échantillonnés traversent d'abord un filtre de laine de verre qui permet l'enlèvement d'une grande partie des hydrocarbures lourds; par la suite, ils circulent dans huit éprouvettes placées dans un bain de glace pour accélérer leurs condensations. La phase d'élimination des gaz condensables est complétée par une filtration sur des particules de résine qui captent les traces.

Chromatographie en phase gazeuse

Les gaz sont analysés par un chromatographe VARIAN modèle 3400; le volume de l'injection est de 0.5 ml. L'échantillon gazeux est séparé par une colonne adsorbante de tamis moléculaire 13X dont la longueur est de 4.5 mètres. Les gaz sont dosés par un détecteur à conductivité thermique dont la sensibilité a été réglée à 0.5 mV.

Les conditions de l'analyse pour la détection optimale du méthane et de l'hydrogène ont été obtenues par une série d'essais réalisés avec un gaz dont les concentrations en méthane et en hydrogène étaient connues (99% N₂, 500 ppm H₂, 500 ppm CH₄). Les conditions obtenues sont :

Gaz porteur : Argon (Ar)
Température de l'injecteur : 60 °C
Température de la colonne : 70 °C
Température du détecteur : 120 °C
Température du filament : 280 °C
Courant : 124 mA

Détermination de l'aire sous les pics

On détermine l'aire sous les pics par un intégrateur VARIAN modèle 4270. Cet intégrateur est relié directement au chromatographe qui lui transmet les valeurs des voltages obtenus par le potentiomètre. L'intégrateur trace ces valeurs en fonction du temps, détecte les pics et les intègre. À la fin de l'analyse, il donne la valeur des aires et le temps de rétention de chacun des gaz détectés.

L'intégrateur donne la possibilité entre 4 méthodes d'étalonnage. Celle que nous avons choisie (méthode des standards externes) permet d'analyser des traces de composés dans des échantillons où l'erreur inhérente sur les injections n'est pas critique. L'étalonnage à partir de cette méthode se fait en injectant dans le chromatographe un mélange dont la concentration de chaque composé est connue. Avant l'injection on a pris soin de transmettre à l'intégrateur la nature et la concentration de chacun des composés contenus dans le mélange que l'on injecte. Le calcul effectué par

l'intégrateur lors de l'étalonnage pour chaque composé d'intérêt i est:

$$RF_i = Aire_i / CC_i$$

où RF_i : facteur de réponse du composé i

$Aire_i$: aire du pic obtenu pour le composé i

CC_i : la quantité de i exprimée dans les unités que l'on utilisera lors des analyses subséquentes

Après l'étalonnage, lors d'injections subséquentes, le calcul de la concentration de chaque composé d'intérêt i est faite par la relation suivante:

$$Conc_i = Aire_i / RF_i$$

où $Conc_i$: la quantité du composé i exprimée dans les mêmes unités que celles utilisées lors de l'étalonnage.

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 6 voies pour les entrées et les

sorties, et deux positions. Dans la première position, le gaz échantillonné circule dans une boucle d'échantillonnage et le gaz porteur est dirigé directement vers la colonne; lorsque la valve est changée de position, le gaz porteur circule dans la boucle d'échantillonnage pour entraîner vers la colonne l'échantillon qui a été emprisonné lors du changement de position. Le gaz aspiré par la pompe continue de circuler par une conduite de dérivation.

La commande pneumatique a pour fonction de changer la position de la valve d'injection. La commande est actionnée par deux solénoïdes qui sont contrôlés par un micro-processeur relié à la section des événements externes du chromatographe. Une pression d'air comprimé variant entre 0.45 et 0.60 MPa sert à changer la position de la valve qui peut pivoter dans le sens horaire ou anti-horaire selon le solénoïde qui est activé. Pour l'injection, on active d'abord le solénoïde qui positionne la valve de façon à ce que l'échantillon gazeux circule dans la boucle d'échantillonnage; on désactive ensuite ce solénoïde et on laisse circuler l'échantillon pendant environ 30 sec. Une fois que la boucle est bien purgée avec l'échantillon gazeux, on active l'autre solénoïde de façon à changer la position de la valve pour que le gaz porteur entraîne l'échantillon vers la colonne chromatographique.

3.2 Méthode expérimentale

La phase expérimentale comprend deux sortes d'analyses: l'analyse thermogravimétrique qui consiste à mesurer le poids et la

température de l'échantillon en fonction du temps, et l'analyse des gaz. Pour ces deux analyses, il faut soumettre à la pyrolyse des échantillons d'électrodes, la méthode expérimentale pour la pyrolyse est la suivante:

- 1) On mesure le poids de l'échantillon et on le place à l'intérieur d'un creuset en quartz tel que démontré à la figure 3.5 .
- 2) Le creuset dans lequel est contenu l'échantillon est suspendu au crochet placé sous la balance par un fil de chromel Jauge 24. La longueur du fil est choisie de manière à ce que le fond du creuset soit à 1 cm du thermocouple placé dans le milieu de la section de la chambre de pyrolyse. On tare la balance de manière à ce qu'elle affiche zéro. On compte un certain temps pour la période de stabilisation de la balance (1 hre approx.)
- 3) L'entrée du gaz inerte (N_2) pour la chambre de pyrolyse est ouverte (valve V6 ou V7 sur la figure 3.6). Le débit du gaz est ajusté à $3000 \text{ cm}^3/\text{min}$ (valve D3) correspondant à 19 sur l'échelle du rotamètre R2.
- 4) On démarre la pompe qui aspire les gaz d'échappement (interrupteur S2 ou S3 et valves V1,V2 ou V3,V4). On ajuste le débit d'aspiration à $1100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (90% de l'échelle du rotamètre R1, valve d'ajustement D2).

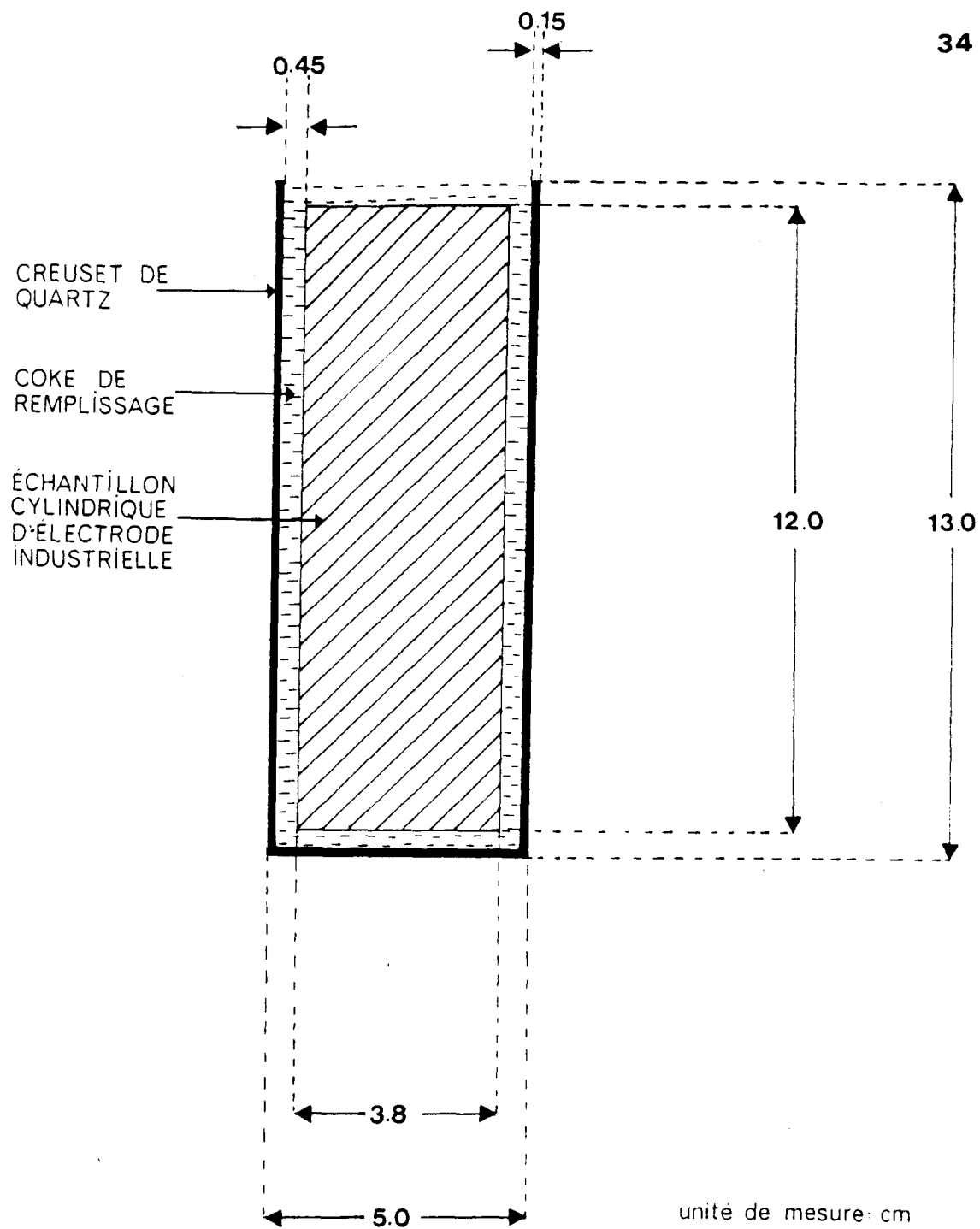


Figure 3.5 - Arrangement de l'échantillon à l'intérieur du creuset.

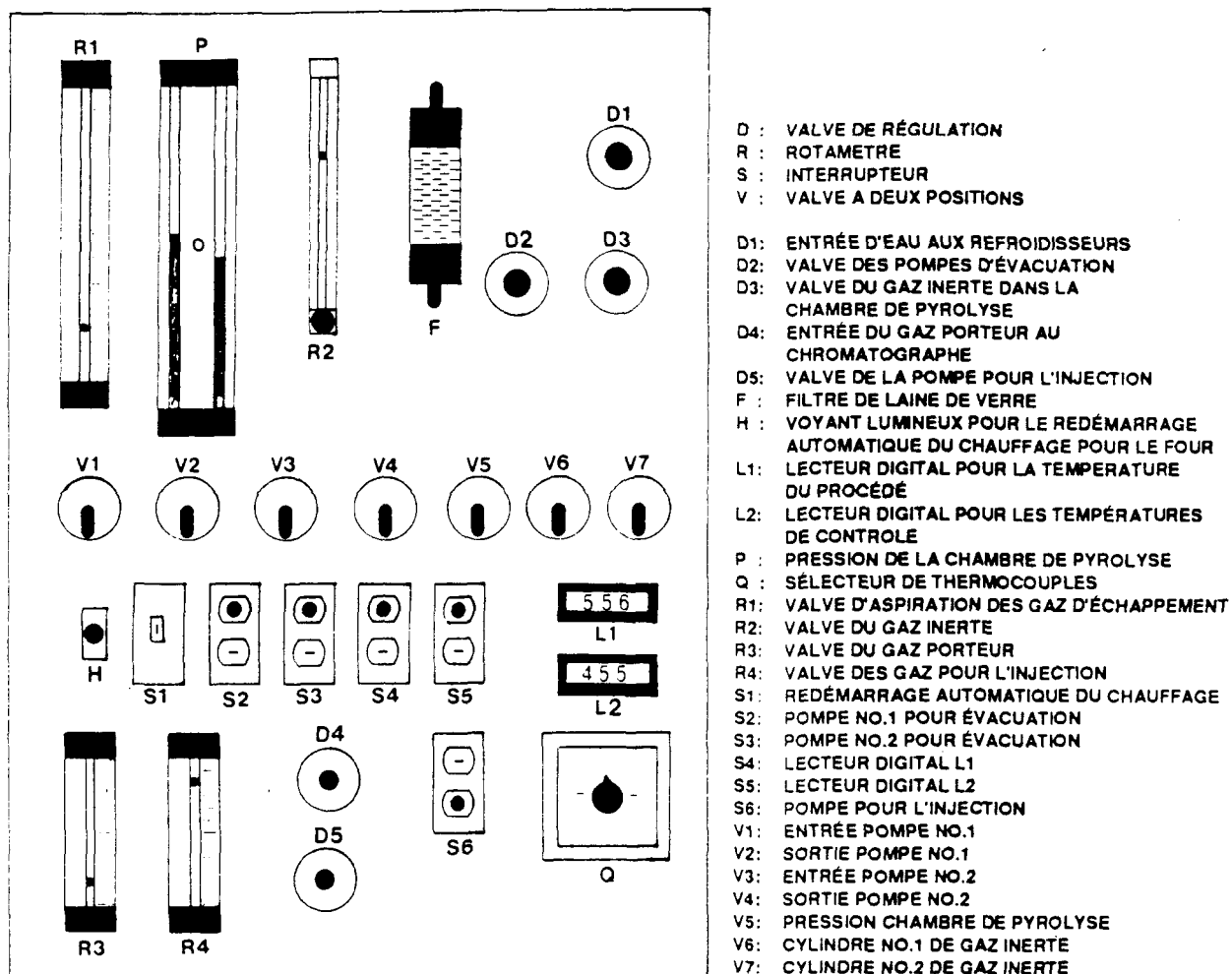


Figure 3.6 - Schéma du panneau principal de contrôle

- 5) On fait circuler l'eau de refroidissement dans les serpentins situés dans le haut et le bas de la chambre de pyrolyse (valve D1).
- 6) Le cycle de cuisson (montée linéaire de 100 °C à 950 °C est programmé sur le contrôleur de la zone 2 du four.

3.2-1 Analyse thermogravimétrique

Pour cette analyse, on enregistre le poids et la température de l'échantillon en fonction du temps durant toute la durée de la pyrolyse.

- 1) On met sous tension le convertisseur du signal analogique en signal ASCII du thermomètre digital.
- 2) On s'assure que la balance et le convertisseur sont reliés au système d'acquisition de données (micro-ordinateur).
- 3) On active le système d'acquisition de données en prenant soin d'indiquer les différents paramètres relatifs à l'expérience. On s'assure qu'une disquette initialisée est à l'intérieur du lecteur.

3.2-2 Analyse des gaz

- 1) On installe les éprouvettes dans un bain de glace pour la condensation des hydrocarbures lourds.

- 2) On fait circuler le gaz porteur (Ar) dans la colonne chromatographique par la valve D4, en ajustant le débit à 30 cm³/min qui correspond à 5% sur l'échelle du rotamètre R3.
- 3) Les différents paramètres relatifs à l'analyse sont entrés au chromatographe qui est par la suite activé.
- 4) On active l'intégrateur en s'assurant que les facteurs d'étalonnage sont introduits dans la méthode des standards externes.
- 5) Dans le chromatographe, on ajuste le potentiomètre de façon à lire 0.0 mV pour la ligne de base.
- 6) Dans la section des relais du chromatographe, on programme le cycle d'ouverture et de fermeture de la valve pour l'injection automatique.
- 7) On introduit le nombre d'injections désirées pour l'expérience dans la section 'SEQUENCE TABLE' du chromatographe.
- 8) On met sous tension la pompe d'injection par l'interrupteur S6, et on ajuste le débit des gaz à analyser par la valve D5. Le débit doit être environ de 1000 cm³/min ce qui correspond à 90% de l'échelle du rotamètre R4.

3.3 Conditions expérimentales

Les échantillons soumis à la pyrolyse avaient une teneur de 16% en brai dont les principales caractéristiques sont fournies ci-dessous:

Point de ramollissement (METTLER)	: 109 °C
Insolubles dans la quinoléine	: 8.8%
Insolubles dans le toluène	: 28.9%
Valeur de cokéfaction	: 58.7%
Densité réelle	: 1.32 g/cm ³
Cendres	: 0.47%

Le coke et le brai ont été mélangés à 165 °C et les échantillons de pâte de forme cylindrique ont été pressés à 40 MPa et 135 °C. Leurs dimensions sont données au tableau 3.1.

Tableau 3.1
Dimensions des échantillons analysés

Échantillon	Longueur (cm)	Diamètre (cm)	Masse (g)
TYPE A	12,0	3,8	220,0
TYBE B	12,0	1,9	55,0

Les échantillons sont placés dans des creusets cylindriques en quartz dont la longueur est de 13 cm et le diamètre de 1 cm plus grand que celui de l'échantillon. L'espace libre entre la paroi intérieure du creuset et la surface de l'échantillon est comblée par du poussier de coke de façon à permettre aux gaz de s'échapper en périphérie (fig. 3.5). La vitesse de chauffage a été variée de 5,2 à 42,7 °C/h (les vitesses de chauffage caractéristiques des fournaies industrielles de cuisson d'anodes se situent à la limite inférieure de cet intervalle). Il convient de souligner ici que la durée des essais est relativement longue ; à titre d'exemple, la durée du cycle de cuisson à 5,2 °C/h est de 14 jours. Nous avons réalisés en tout quinze (15) essais pour les deux types d'échantillons: 10 pour le type A et 5 pour le type B. Les manipulations ont été réparties tel qu'indiqué au tableau 3.2 .

Tableau 3.2
Répartition des essais réalisés

TYPE A		TYPE B	
Vitesse de chauffage (°C/h)	Nombre d'essais	Vitesse de chauffage (°C/h)	Nombre d'essais
5,2	1	5,2	1
10,7	2	10,7	1
21,4	4	21,4	2
42,7	3	42,7	1

CHAPITRE IV

RÉSULTATS

Avant de présenter les résultats pour l'ensemble des essais réalisés, nous expliquerons d'abord la méthode utilisée pour le traitement des données. Pour ce faire, nous nous servons d'un résultat obtenu avec un échantillon d'électrode d'une masse de 220 g dont la pyrolyse a eu lieu à un rythme de chauffage de 21,4 °C/h. Les analyses thermogravimétrique et chromatographique permettent d'obtenir respectivement l'évolution de la perte de poids totale en fonction de la température (figure 4.1) et la variation de la concentration des gaz pour chaque constituant non-condensable des matières volatiles (figure 4.2 (a)). Il convient de souligner ici que les profils de concentrations de gaz ainsi obtenus sont tout à fait comparables à ceux obtenus par Born (1974) et Politis et Chang (1985).

4.1 Méthode de traitement des données

Pour la détermination des paramètres cinétiques, nous utilisons une méthode d'analyse différentielle semblable à celle de Wallouch et al (1972), tel que mentionné au chapitre II. Rappelons

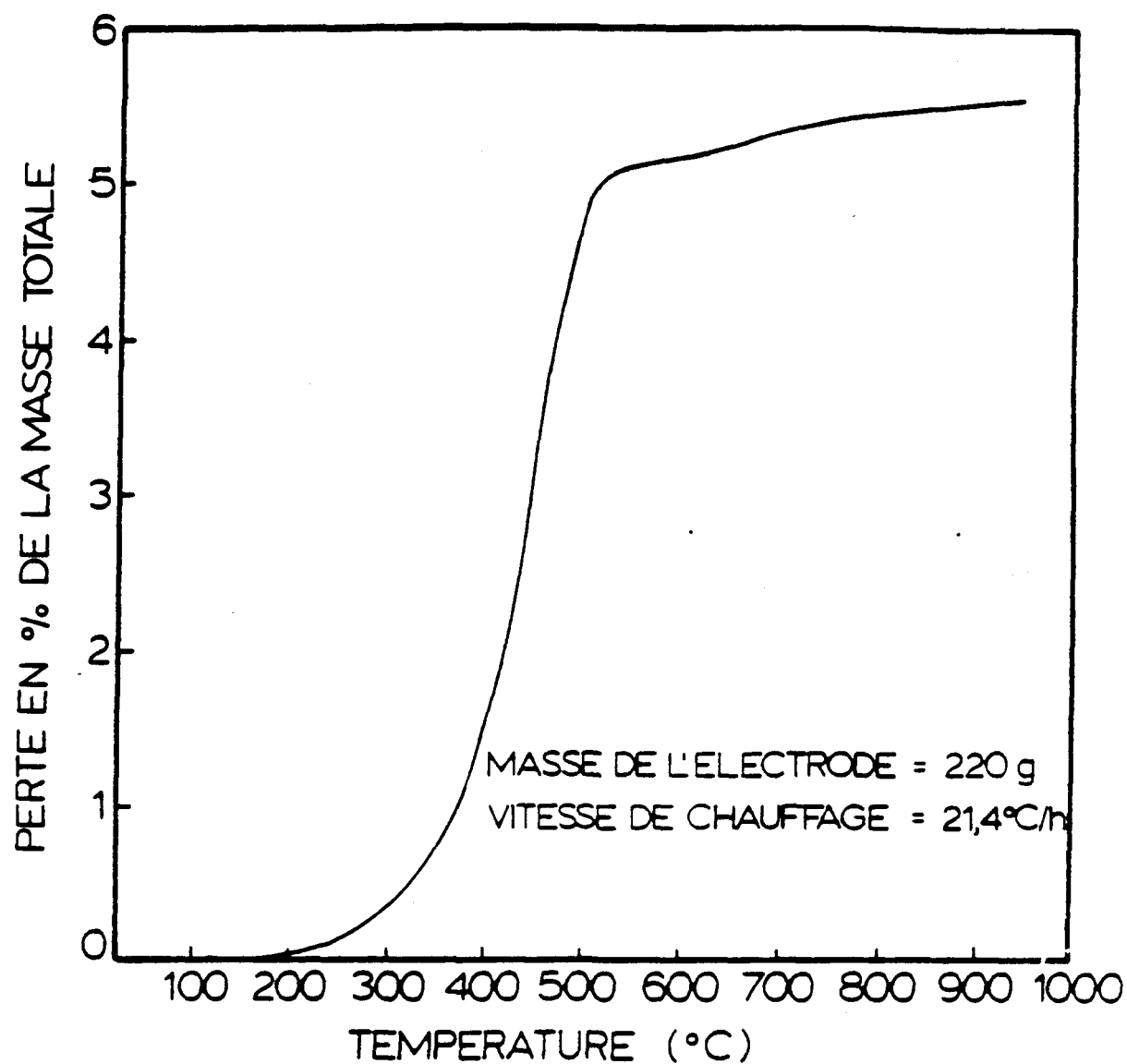


Figure 4.1 - Thermogramme pour un échantillon d'anode verte d'une masse de 220,0 g soumis à un rythme de chauffage de 21,4 °C/h.

les avantages de cette méthode: elle permet de distinguer les paramètres cinétiques selon la vitesse de chauffage et elle présente de plus l'intérêt d'être facilement adaptée au traitement des données sur ordinateur. La méthode nécessite la connaissance de la fraction dégagée X et de sa dérivée dX/dT en fonction de la température pour chaque constituant (goudron, H_2 , CH_4).

Ces grandeurs peuvent être déterminées à l'aide de la courbe obtenue par l'analyse thermogravimétrique (figure 4.1) et celles obtenues par chromatographie (figure 4.2 (a)). Pour le cas du goudron, on utilise la première partie de la courbe de la figure 4.1 comprise entre 150 °C et 550 °C, que l'on normalise selon l'ordonnée entre 0 et 100% (figure 4.2 (b)), courbe de gauche). Ce résultat est identifié sur les figures comme étant la "conversion normalisée" (variable X exprimée en pourcentage). Le même traitement ne peut être repris pour l'hydrogène et le méthane puisque leurs intervalles de dégagement (entre 550 °C et 950 °C) sont superposés. On utilise plutôt le résultat de l'analyse chromatographique pour distribuer la deuxième partie de la courbe de la figure 4.1 entre les deux constituants non-condensables en question. Cette analyse est présentée à la figure 4.2 (a) où l'on peut voir les concentrations en ppm (volume) de l'hydrogène et du méthane dans l'intervalle de température considéré (il faut préciser ici que ces gaz sont fortement dilués dans l'azote utilisé comme substance inerte). Les différentes étapes de la détermination de X et de dX/dT dans ce cas sont expliquées brièvement ci-après:

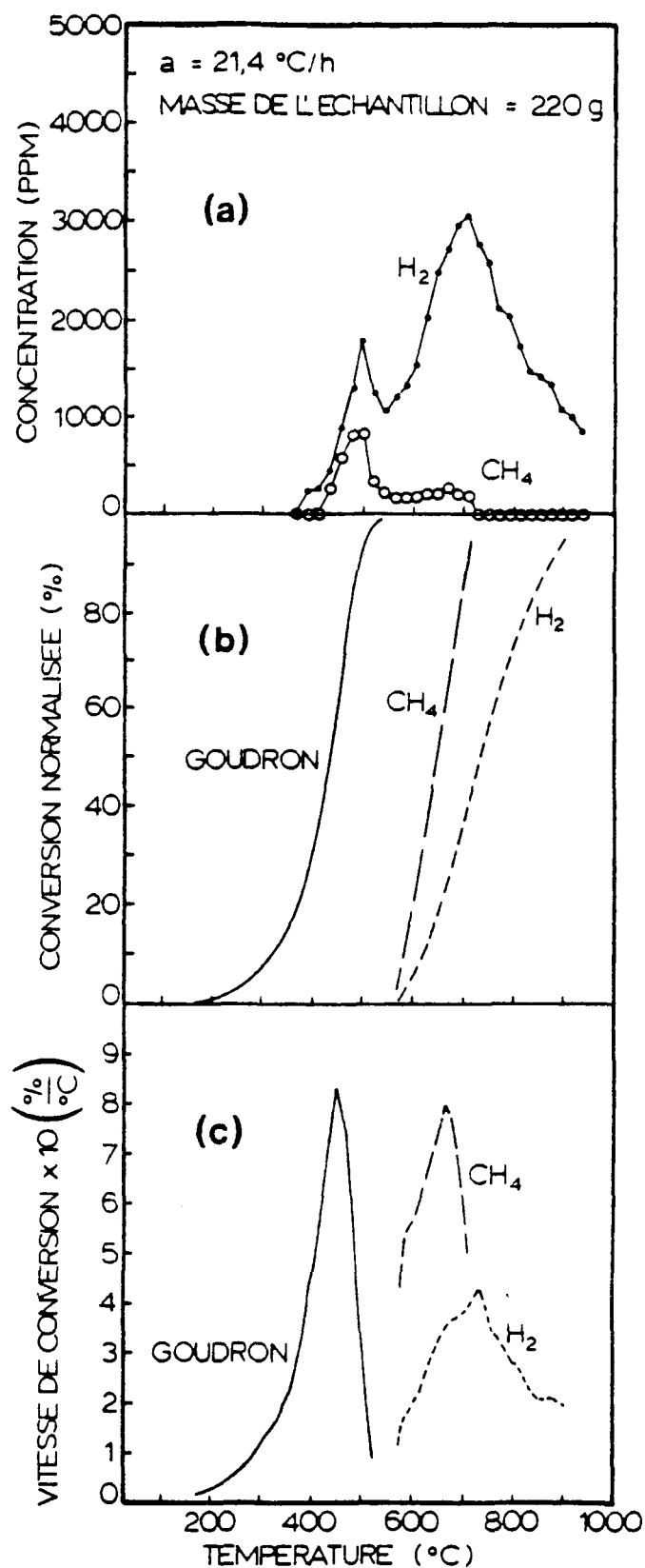


Figure 4.2 - Détermination de la fraction dégagée X et de sa dérivée dX/dT . (a) résultat de l'analyse des gaz. (b) fraction dégagée X exprimée en pourcentage. (c) vitesse de dégagement dX/dT .

- 1) les concentrations volumiques (fig. 4 (a)) sont transformées en concentrations massiques pour être ainsi compatibles avec la courbe de l'analyse thermogravimétrique (fig. 4.1).
- 2) on additionne les ordonnées des deux courbes donnant les concentrations massiques de H_2 et CH_4 . La courbe résultante représente la proportion massique globale des matières volatiles dégagées dans le gaz inerte.
- 3) on fait le rapport point par point des ordonnées des deux courbes obtenues en 1) à l'ordonnée de la courbe totale obtenue en 2). On obtient ainsi la fraction massique des constituants dans les matières volatiles dégagées dans la région située entre 550 °C et 950 °C.
- 4) par une approche numérique, on calcule la dérivée de la deuxième partie de la courbe de la figure 4.1 située entre 550 °C et 950 °C.
- 5) on distribue entre l'hydrogène et le méthane la courbe résultante obtenue en 4) à l'aide des deux courbes représentant les fractions massiques de ces gaz et que l'on a obtenues en 3). Les deux courbes ainsi calculées décrivent l'évolution de la vitesse de dégagement de l'hydrogène et du méthane avec la température.

- 6) la conversion en fonction de la température peut alors être calculée de deux façons distinctes: soit en intégrant numériquement les deux courbes obtenues en 5) et en normalisant l'ordonnée des courbes intégrées entre 0 et 100%, soit en revenant au début et en distribuant la deuxième partie de la courbe de la figure 4.1 entre l'hydrogène et le méthane et en normalisant. On obtient ainsi les deux courbes de droite de la figure 4.2 (b).

La figure 4.2 (c) donne la vitesse de dégagement sur une base normalisée pour les trois constituants des matières volatiles (c'est bien une vitesse, l'ordonnée étant exprimée par rapport à une variation de température linéaire dans le temps). La forme des courbes ainsi obtenues permet de prédire approximativement la valeur de l'ordre de réaction (Flynn et Wall, 1966). On peut prévoir ainsi que le goudron et le méthane auront un ordre de réaction inférieur à l'unité alors qu'il devrait être supérieur à l'unité pour l'hydrogène. Ceci est relatif à la courbe en forme de cloche; si la cloche est parfaitement symétrique l'ordre de réaction sera égal à l'unité, si le sommet de celle-ci tend vers la droite l'ordre sera inférieur à l'unité tandis que s'il tend vers la gauche l'ordre de réaction sera supérieur à l'unité.

La procédure décrite ci-dessus pour la détermination de X et de dX/dT dans le cas des gaz non-condensables (H_2, CH_4) fait

l'objet d'un programme d'ordinateur qui figure à l'appendice B. Le programme est en langage BASIC et fonctionne sur un micro-ordinateur APPLE II-E avec le système d'exploitation DOS 3.3.

La figure 4.2 (a) montre que le dégagement de l'hydrogène et du méthane commence autour de 400 °C. Pourtant dans le calcul de la fraction dégagée X , nous avons considéré, en guise de simplification, que le dégagement de ces substances se produit entièrement à une température supérieure à 550 °C, compte tenu que la masse de goudron libérée dans l'intervalle de 400 °C à 550 °C est beaucoup plus grande que celle de l'hydrogène et du méthane.

Ayant ainsi traité au préalable les résultats, les paramètres cinétiques (K_0 , E_0 , n) pour les trois constituants peuvent alors être déterminés en appliquant la procédure suivante:

- 1) détermination de la valeur de l'ordre de réaction n .

L'équation (5) permet d'écrire:

$$\ln \left(\frac{dX}{dT} \cdot \frac{1}{(1-X)^n} \right) = \ln \left(\frac{K_0}{a} \right) - \left(\frac{E_0}{RT} \right) \quad (18)$$

On obtient la valeur de n en portant en graphique

$$\ln \left(\frac{dX}{dT} \cdot \frac{1}{(1-X)^n} \right)$$

en fonction de l'inverse de la température $1/T$ pour différentes valeurs de n . La valeur correcte de n est celle qui permet d'obtenir la meilleure droite possible. La figure 4.3 présente les résultats obtenus pour les trois constituants des matières volatiles.

- 2) en supposant la validité de l'équation (5), l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en 1) est égale à $\ln(K_0/a)$, ce qui permet, connaissant la valeur de la vitesse de chauffage, d'obtenir le facteur pré-exponentiel K_0 .
- 3) suivant le même principe, l'énergie d'activation E_0 est obtenue à partir de la pente de la droite qui est égale à $-E_0/R$.

Une fois les valeurs K_0 , E_0 et n obtenues, celles-ci peuvent être introduites dans l'équation (5). En procédant ensuite à une intégration numérique, on obtient des résultats que l'on peut rapprocher des courbes expérimentales. Cette comparaison est montrée à la figure 4.4. Cette dernière procédure fait aussi l'objet d'un programme d'ordinateur qui est présenté à l'appendice C. Le programme a les mêmes caractéristiques que le précédent.

4.2 Résultats pour l'ensemble des essais

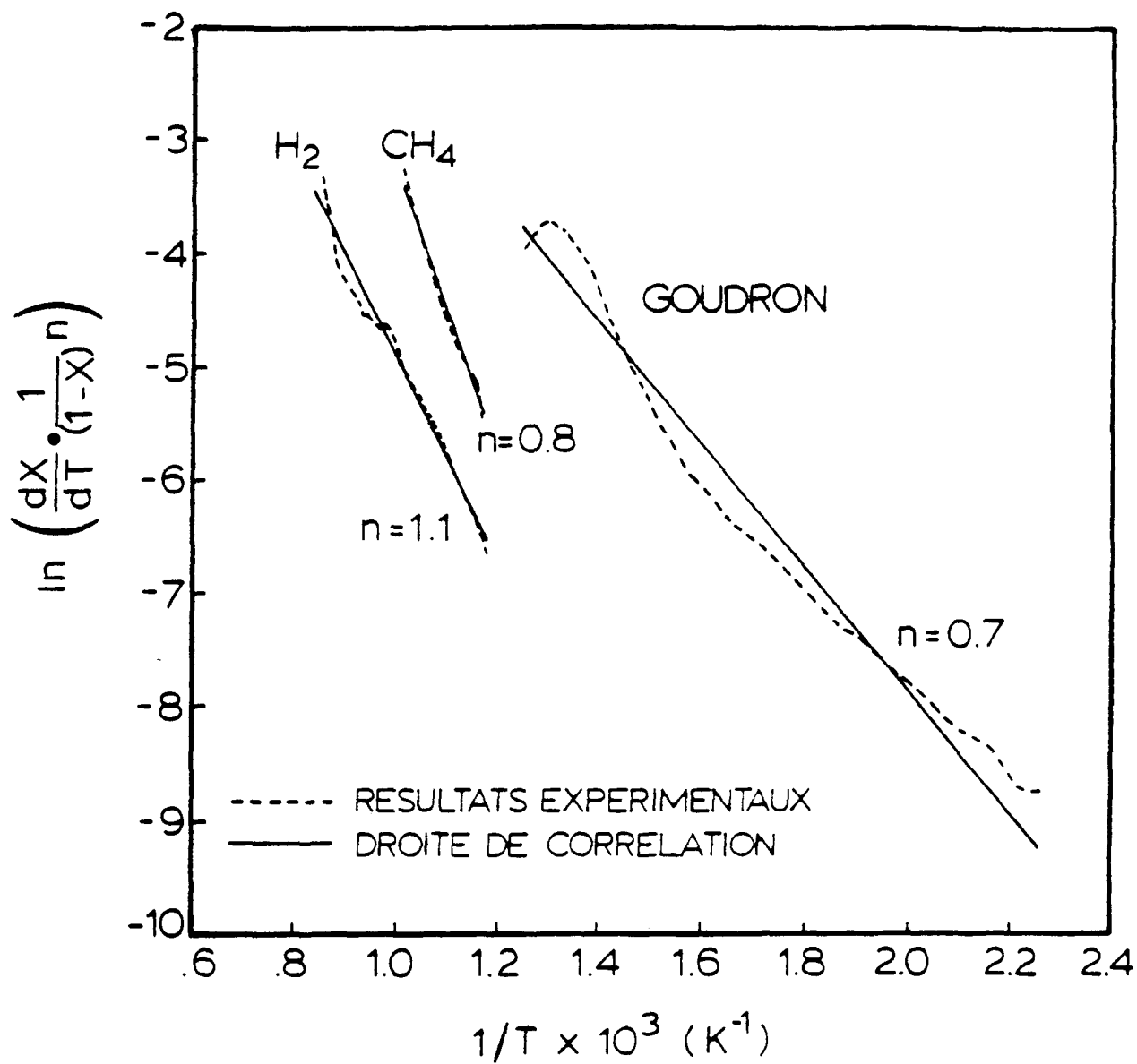


Figure 4.3 - Détermination de l'ordre de réaction (n)

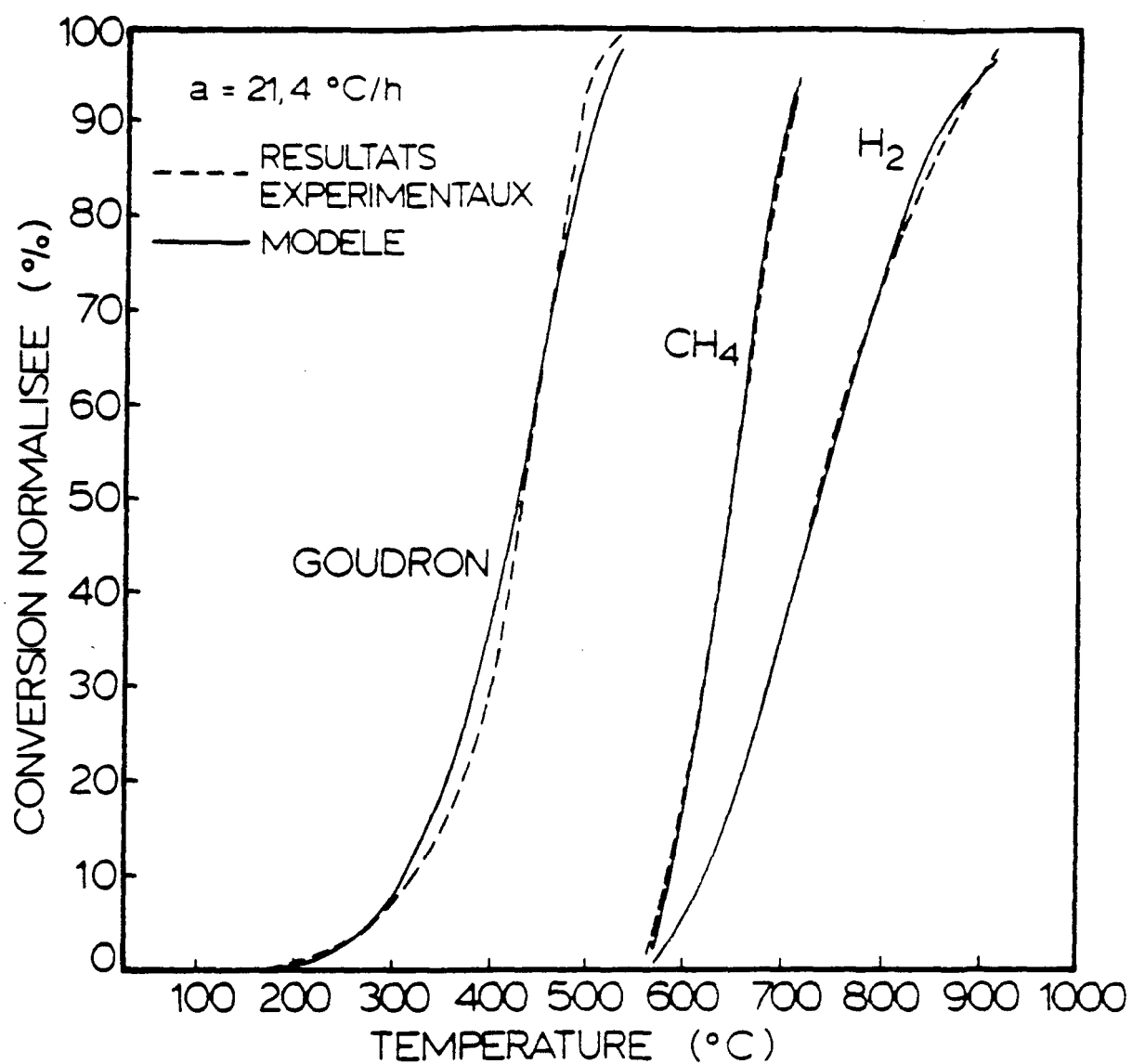


Figure 4.4 - Comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la méthode différentielle(modèle choisi).

Les courbes thermogravimétriques obtenues pour chacun des essais ont toutes la même forme et les mêmes caractéristiques que le thermogramme de la figure 4.1. Pour ce qui est des résultats obtenus pour l'analyse des gaz, la figure 4.5 présente 3 résultats obtenus sous des conditions différentes [($\alpha=42,7\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, $M=220,0\text{ g}$) ($\alpha=42,7\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, $M=55,0\text{ g}$) ($\alpha=21,4\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, $M=220,0\text{ g}$)], ce qui permet de vérifier que le dégagement des non-condensables débute autour de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans chaque cas, et également que les formes des courbes restent les mêmes. On peut noter de plus que la proportion relative de méthane et d'hydrogène dégagée à une température donnée est sensiblement la même dans les trois cas, et ce pour toute la plage de température ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $950\text{ }^{\circ}\text{C}$). Le système chromatographique ne permettant pas l'analyse de concentrations plus faibles que 150 ppm dans le cas du CH_4 et 500 ppm pour l' H_2 , il a été impossible d'effectuer correctement des analyses de gaz pour des essais où la vitesse de chauffage était moins de $40\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ pour le type B, et moins de $20\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ pour le type A parce que les gaz d'intérêt devenaient trop dilués dans l'azote circulant dans la chambre de pyrolyse. Donc pour les essais réalisés à faible vitesse de chauffage, les proportions relatives dégagées en hydrogène et en méthane ont été reprises de d'autres essais effectués à une vitesse de chauffage plus élevée.

Les tableaux 4.1 et 4.2 présentent, pour l'ensemble des essais effectués, les valeurs des paramètres cinétiques obtenus par la méthode décrite précédemment. Les résultats sont présentés

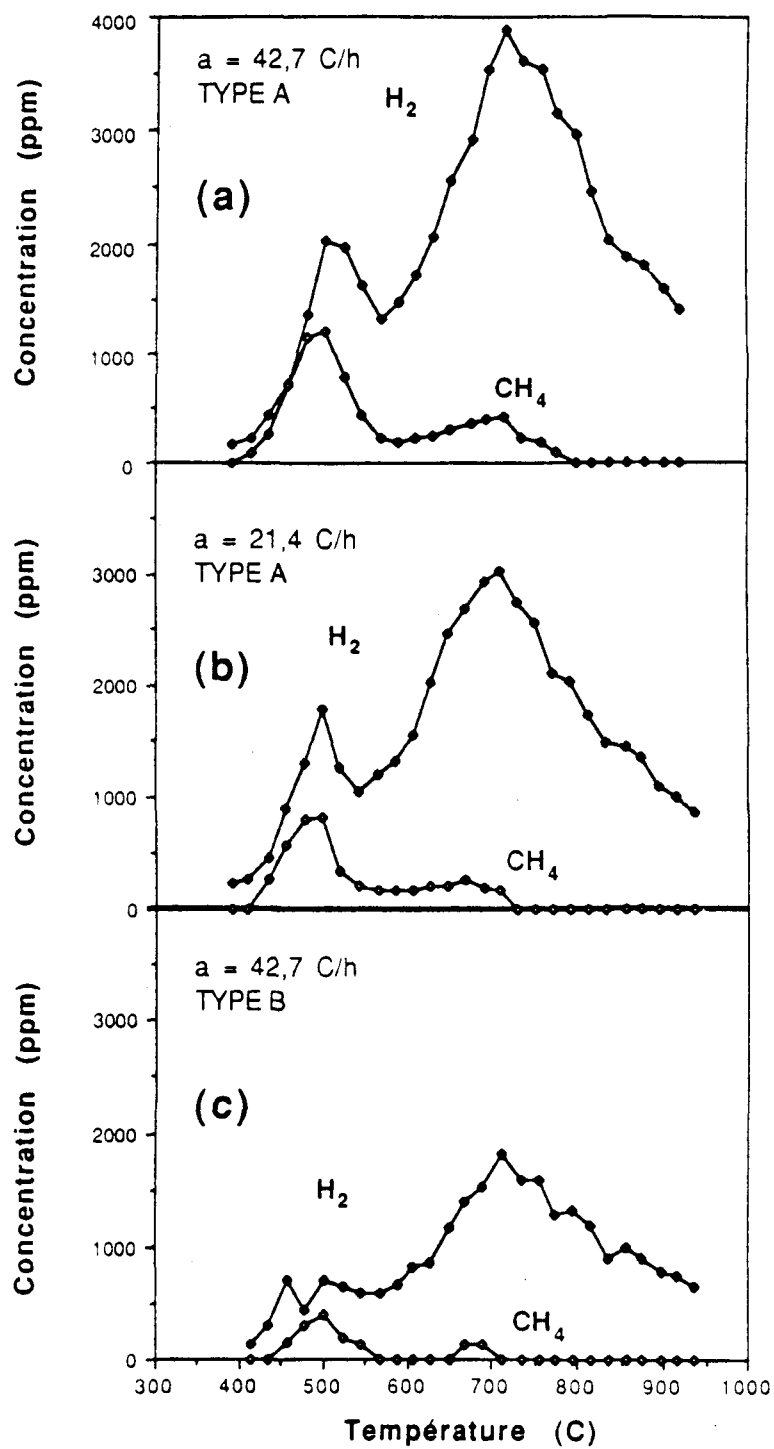


Figure 4.5 - Comparaison de résultats d'analyse des gaz obtenus sous diverses conditions.

Tableau 4.1

Paramètres cinétiques obtenus pour un échantillon
d'électrode d'une masse de 220 g (Type A)

Rythme de chauffage (°C/h)	Nom de l'essai	Ordre de réaction n			Énergie d'activation E ₀ (kJ/mol)			Facteur pré-exponentiel ln (K ₀) où K ₀ [=] h ⁻¹			Coefficient de corrélation
		Goudron	H ₂	CH ₄	Goudron	H ₂	CH ₄	Goudron	H ₂	CH ₄	
5,2	D09251450D	0,7	1,1	0,8	40,26	74,64	90,82	4,26	6,08	9,31	0,99
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	40,26	74,64	90,82	4,26	6,08	9,31	
10,7	D07081307D	0,7	1,1	0,8	45,49	71,15	105,63	5,62	6,11	11,91	0,99
	D07151053D	0,7	1,1	0,8	47,07	74,11	96,66	5,89	6,40	10,70	0,94
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	46,28	72,63	101,14	5,75	6,26	11,30	
21,4	D07231430D	0,7	1,1	0,8	48,28	74,20	108,09	6,70	7,10	12,87	0,99
	D07311326D	0,7	-	-	46,34	-	-	6,28	-	-	0,99
	D08071113D	0,7	1,1	0,8	47,47	74,17	108,27	6,47	6,93	12,88	0,97
	D05201407D	0,7	1,1	0,8	45,28	76,64	104,06	6,08	7,41	12,30	0,98
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	46,84	75,00	106,81	6,38	7,15	12,68	
42,7	D08130903D	0,7	1,1	0,8	50,43	74,69	117,06	7,46	7,76	14,64	0,98
	D09121421D	0,7	1,1	0,8	50,32	84,17	107,94	7,42	9,03	13,48	0,98
	D01011059D	0,7	1,1	-	50,98	79,48	-	7,33	8,39	-	0,98
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	50,58	79,45	112,50	7,40	8,39	14,06	

Tableau 4.2

Paramètres cinétiques obtenus pour un échantillon
d'électrode d'une masse de 55 g (Type B)

Rythme de chauffage (°C/h)	Nom de l'essai	Ordre de réaction n			Énergie d'activation E _o (kJ/mol)			Facteur pré-exponentiel ln (K _o) où K _o [=] h ⁻¹			Coefficient de corrélation
		Goudron	H ₂	CH ₄	Goudron	H ₂	CH ₄	Goudron	H ₂	CH ₄	
5,2	D06172012D	0,7	1,1	0,8	44,46	65,42	93,81	5,03	4,60	9,76	0,99
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	44,46	65,42	93,81	5,03	4,60	9,76	
10,7	D05121442D	0,7	1,1	0,8	37,50	68,24	100,68	4,29	5,64	11,23	0,97
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	37,50	68,24	100,68	4,29	5,64	11,23	
21,4	D04091349D	0,7	-	-	45,30	-	-	6,16	-	-	0,99
	D04141403D	0,7	1,1	0,8	48,59	95,35	100,04	6,73	9,61	11,70	0,96
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	46,94	95,35	100,04	6,44	9,61	11,70	
42,7	D03210914D	0,7	1,1	0,8	49,94	71,24	80,58	7,29	7,45	9,43	0,98
	Moyenne	0,7	1,1	0,8	49,94	71,24	80,58	7,29	7,45	9,43	

suivant les différentes vitesses de chauffage utilisées, le tableau 4.1 étant relié aux essais menés sur les échantillons de type A et le tableau 4.2 sur ceux de type B.

On a remarqué que , pour l'ensemble des essais effectués, la perte de poids rapportée au poids initial de l'échantillon est à toute fin pratique indépendante de la vitesse de chauffage ou du poids initial de l'échantillon. En utilisant l'analyse chromatographique pour répartir les pertes de poids parmi les différents constituants, on a obtenu une perte totale moyenne de 5.42 % (tableau 4.3).

Tableau 4.3

Pertes de poids observées pour chacun des trois constituants

Rythme de chauffage (°C/h)	Type de l'échantillon (g)	Nom de l'essai	Perte en % du poids initial de l'échantillon			Total des pertes (%)
			Goudron	H ₂	CH ₄	
5,2	B	D06172012D	5,35	0,308	0,132	5,790
	A	D09251450D	4,92	0,238	0,123	5,331
10,7	B	D05121442D	5,15	0,282	0,121	5,553
	A	D07081307D	4,76	0,359	0,119	5,238
		D07151053D	4,88	0,345	0,115	5,340
21,4	B	D04091349D	5,39	-	-	-
		D04141403D	4,99	0,398	0,095	5,483
	A	D07231430D	5,42	0,316	0,111	5,847
		D07311326D	4,61	-	-	-
		D08071113D	4,76	0,401	0,133	5,294
		D05201407D	5,11	0,327	0,103	5,540
42,7	B	D03210914D	4,93	0,291	0,127	5,348
	A	D08130903D	5,06	0,347	0,110	5,517
		D09121421D	4,85	0,357	0,113	5,318
		D01011059D	4,81	0,306	0,155	5,271
	Moyenne		4,97	0,335	0,119	5,423

CHAPITRE V

DISCUSSION DES RÉSULTATS ET CONCLUSION

La forme de la courbe thermogravimétrique de la figure 4.1 a été observée pour tous les essais effectués. Cette courbe est caractérisée par deux parties en forme de "S": la première va de 150 °C à 550 °C, la seconde de 550 °C à 950 °C. Selon l'hypothèse du modèle adopté, la première partie est associée au dégagement des matières condensables et la seconde au dégagement des matières non condensables. En réalité, l'analyse chromatographique présentée à la figure 4.2 (a) montre qu'une petite quantité de matières volatiles non condensables est libérée à partir d'environ 400 °C. Cette même figure met aussi en évidence deux périodes de dégagement distinctes des matières non condensables, l'une comprise entre 400 °C et 550 °C, l'autre entre 550 °C et 950 °C. On attribue cette particularité à l'influence de deux mécanismes différents. Entre 400 °C et 550 °C, le dégagement est provoqué par les réactions de polymérisation du brai. Au-dessus de 500 °C, la solidification du brai provoque une chute du volume dégagé, cette étape étant presque immédiatement suivie d'une augmentation sensible du dégagement (avec un sommet à 700 °C) attribuable cette fois à des réactions de craquage en phase solide (Politis et Chang,

1985). Cette analyse est conforme à celle de Born (1974) et Buttler (1975), ce dernier soulignant aussi la présence d'une zone de transition entre 400 °C et 600 °C au cours de laquelle le brai, qui est liquide entre 150 °C et 400 °C, devient peu à peu solide, la solidification étant complète à 600 °C.

5.1 Influence de la vitesse de chauffage

L'influence de la vitesse de chauffage sur la pyrolyse du brai peut être analysée à l'aide des tableaux 4.1 et 4.2. On y remarque en effet que l'ordre de réaction n demeure constant pour les quatre vitesses de chauffage utilisées et ce, pour les trois constituants des matières volatiles. L'ordre de réaction caractéristique du goudron et du méthane est inférieur à l'unité et il est supérieur pour l'hydrogène ($n_{\text{goudron}} = 0,7$, $n_{\text{CH}_4} = 0,8$, $n_{\text{H}_2} = 1,1$). On constate d'autre part au tableau 4.1 que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel augmentent avec la vitesse de chauffage. Une même tendance semble se dessiner pour l'échantillon de type B (tableau 4.2), mais l'erreur absolue plus grande dans ce cas ne permet pas réellement de conclure. Pour bien faire ressortir l'influence de la vitesse de chauffage, nous présentons à la figure 5.1, pour les résultats reliés à l'échantillon de type A, les courbes de l'évolution de la conversion obtenues à l'aide des paramètres cinétiques déjà calculés. L'augmentation de la vitesse de chauffage produit un retard dans le dégagement des matières volatiles. Ainsi, à 400 °C, 23% du goudron est dégagé lorsque la pyrolyse se produit à

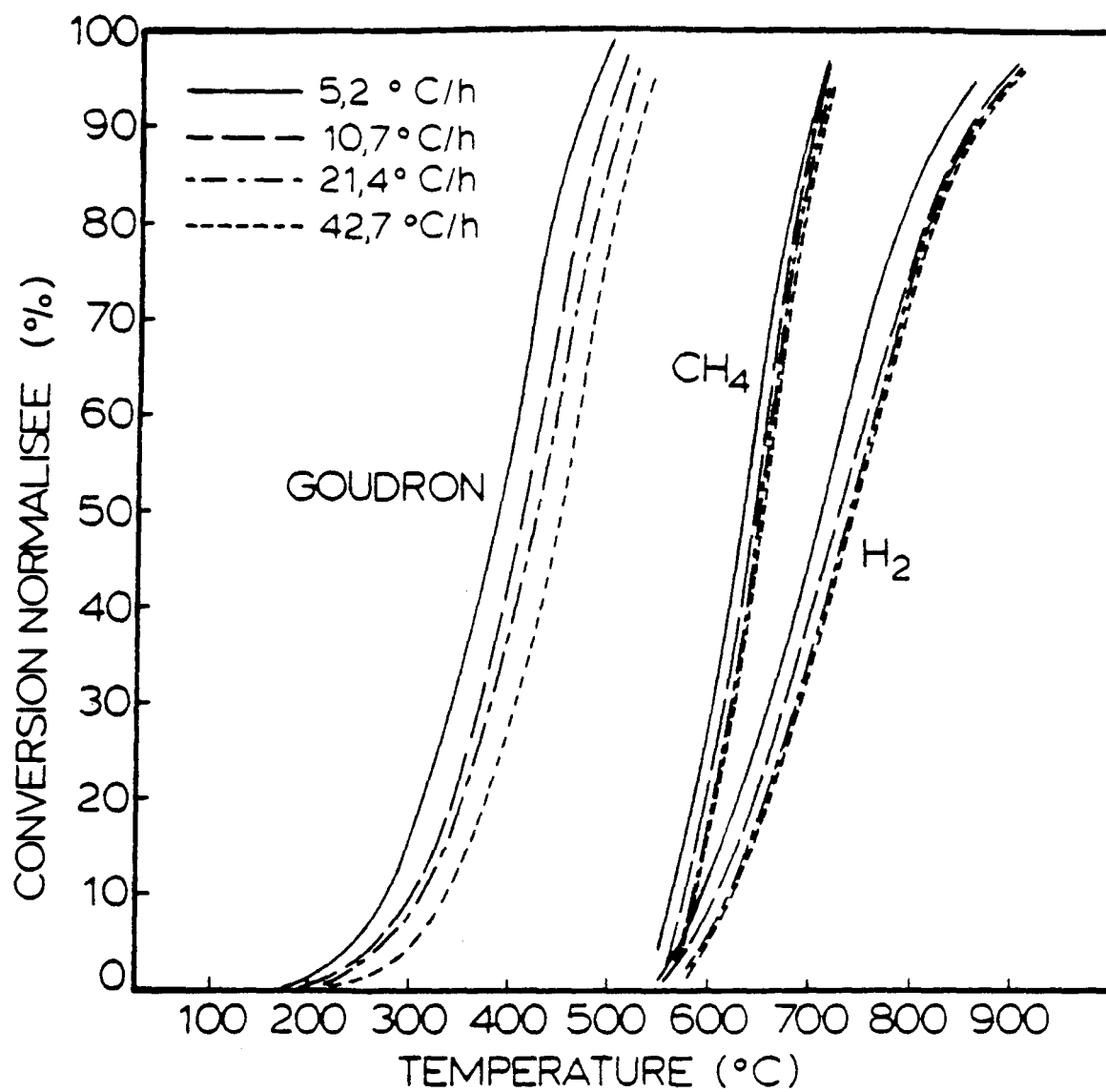



Figure 5.1 - Influence de la vitesse de chauffage

42,7 °C/h, comparativement à 50% pour une vitesse de chauffage de 5,2 °C/h. Pris différemment, à 400 °C une différence d'environ 50 °C sépare les courbes correspondant aux vitesses de chauffage en question.

Plusieurs études concernant la pyrolyse du charbon ont d'ailleurs montré que la variation de la vitesse de chauffage avait un tel effet sur les courbes de la conversion en fonction de la température. Van Krevelen et al (1956), par thermogravimétrie à des vitesses de chauffage similaires à celles de cette étude (0,6-6,6 °C/h), montrent que, lorsque du charbon est chauffé, la température à laquelle la vitesse de dévolatilisation est maximum augmente avec la vitesse de chauffage. Ils notent en particulier une différence de 50 °C lorsque la vitesse de chauffage est multipliée par 10, ce qui coïncide avec nos observations. Howard (1981)  obtient également le même type de courbes et indique que ce comportement reflète le fait que la quantité de matières volatiles dégagées à une certaine température dépend aussi du temps passé à cette température. Ceci explique pourquoi la quantité de matières volatiles dégagées à une température donnée est plus faible pour des vitesses de chauffage plus élevées. Ce phénomène est observé même si l'énergie d'activation reste constante et il n'est donc pas dû à une variation de l'énergie d'activation.

D'autre part, les écarts observés ne peuvent être imputés au gradient de température présent à l'intérieur de l'échantillon. Il

est difficile de mesurer expérimentalement ce gradient, mais nous l'avons évalué grâce à un modèle mathématique par éléments finis (le programme d'ordinateur du modèle est donné à l'appendice D). Les calculs montrent que la chute radiale de température est très limitée. Le tableau 5.1 donne les résultats calculés pour l'échantillon de type A.

Tableau 5.1

Différences de températures calculées par
éléments finis (échantillon type A)

Vitesse de chauffage (°C/h)	Différence maximale de température entre la surface et le centre de l'échantillon °C
5,2	0,34
10,7	0,70
21,4	1,37
42,7	2,75

5.2 Influence de la masse de l'échantillon

Une comparaison des tableaux 4.1 et 4.2 révèle que la grosseur de l'échantillon n'influence pas de façon notable les valeurs des paramètres cinétiques, du moins pour des masses comprises entre 55 et 220 g. L'ordre de réaction n ne change pas d'une masse à

l'autre et l'énergie d'activation reste dans le même intervalle. La figure 5.2 illustre, pour un cas typique de $21,4\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, la faible différence obtenue dans les courbes de dégagement: les courbes de chacun des constituants sont presque superposées. Même si nous n'avons noté presque aucune influence de la masse de l'échantillon, il est un peu hasardeux d'extrapoler rigoureusement les résultats en prétendant que les changements minimes obtenus pour des échantillons de masse moyenne (le montage expérimental ne permet pas de dépasser une masse de 220 g) resteront du même ordre jusqu'aux masses typiques des blocs industriels ($\sim 400\text{ kg}$). Toutefois, en rapprochant ces résultats de ceux de Collett et Rand (1980, tableau 5.2) par exemple, dont les travaux ont été réalisés sur des masses beaucoup plus petites que les nôtres (100 mg), on s'aperçoit que les valeurs de l'ordre de réaction et de l'énergie d'activation sont très voisines, ce qui laisse soupçonner que l'importance des dimensions de l'échantillon ne joue pas un rôle prépondérant dans la cinétique de dégagement.

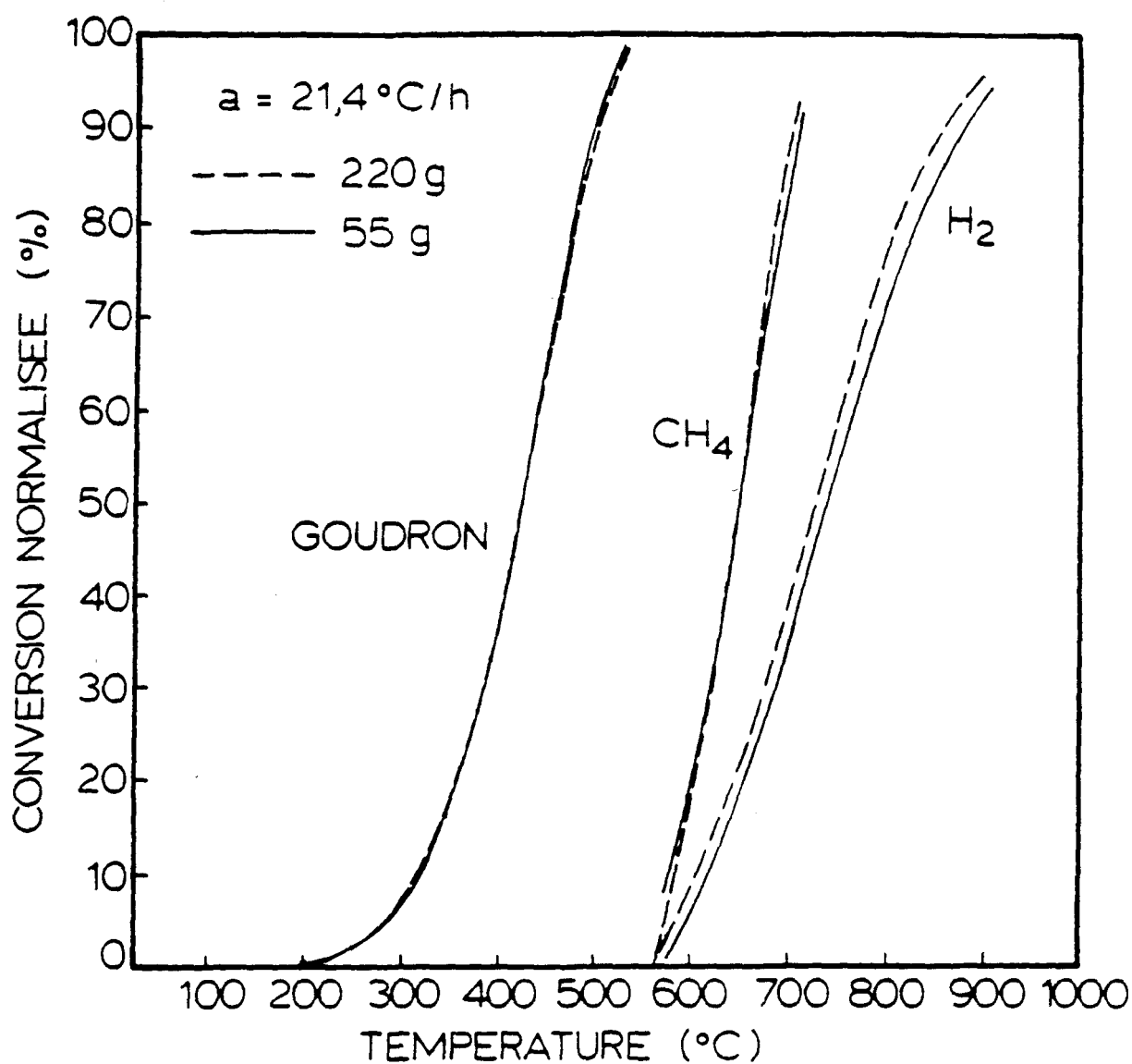


Figure 5.2 - Influence de la masse de l'échantillon

Tableau 5.2

Résultats obtenus par Collett et Rand (1980) pour 100 mg
de brai de houille entre 200 °C et 600 °C

Rythme de chauffage (°C/h)	Ordre de réaction (goudron)	Énergie d'activation goudron (kJ/mol)
25,2	1	47
60,6	1	48
132,0	1	54
256,8	1	62

Il ne faut pas perdre de vue toutefois que pour de très gros échantillons, le gradient de température interne ne sera pas négligeable, ce qui accentuera l'influence de la vitesse de chauffage sur le rythme de dégagement. En d'autres termes, la grosseur de l'échantillon ne semble pas influencer directement la vitesse de dégagement (le mécanisme de l'accroissement de la résistance au dégagement dû à la masse ne semble pas jouer), mais elle l'influence de façon indirecte en créant un gradient de température plus important dans le solide.

5.3 Commentaires sur les valeurs mesurées de l'énergie d'activation apparente.

Comme il vient d'être signalé, les valeurs des énergies d'activation trouvées dans cette étude sont très semblables à celles que d'autres chercheurs ont pu observer, notamment Collett et Rand (1980). Il faut souligner toutefois que ces résultats ont été obtenus sur la base d'une réaction chimique globale. Un tel modèle, comme l'a montré Anthony et Howard (1976), a tendance à sous-estimer les valeurs d'énergie d'activation apparente mesurées lors de la pyrolyse de systèmes présentant une distribution des masses molaires (e.g. charbons ou brais). Un modèle plus complexe, basé sur une série de réactions parallèles d'ordre 1 et présentant des énergies d'activation différentes distribuées autour d'une valeur moyenne E_0 , suit plus fidèlement la réalité expérimentale et conduits à des valeurs d'énergie d'activation qui peuvent être de quatre à cinq fois supérieures à celles trouvées à partir d'un modèle à réaction unique. Toutefois, le présent travail étant plutôt orienté vers une compréhension globale du processus de dévolatilisation, nous avons préféré choisir la méthode d'analyse la plus simple. Dans ce contexte, les faibles énergies d'activation obtenues ne traduisent pas un contrôle du processus par le phénomène de transfert de masse (comme le montrent les mesures sur les électrodes de masses différentes); elles sont plutôt une conséquence du choix du modèle.

D'autre part, l'augmentation de l'énergie d'activation apparente avec la vitesse de chauffage peut à notre avis être expliquée de la façon suivante pour la partie du goudron. L'énergie

d'activation apparente mesurée prend en compte les phénomènes d'évaporation (dont l'énergie d'activation est faible); or, le déplacement de la courbe de pyrolyse vers les températures élevées par suite d'un accroissement de la vitesse de chauffage se traduit par une participation moins importante des phénomènes d'évaporation dans le processus global, donc par une augmentation de l'énergie d'activation apparente.

Signalons finalement que d'autres études, notamment celle de Honda et al (1970), réalisées en thermogravimétrie isotherme entre 400 °C et 500 °C où les phénomènes d'évaporation jouent peu, ont produit des valeurs d'énergie d'activation apparente de l'ordre de 170 kJ/mol.

5.4 Généralisation des résultats

Nous avons établi des corrélations qui résument et facilitent l'utilisation des résultats obtenus. En portant en graphique l'énergie d'activation apparente E_0 en fonction du logarithme de la vitesse de chauffage, on trouve une variation linéaire (figure 5.3 (a)). On trouve la même tendance lorsque l'on analyse l'évolution de l'énergie d'activation apparente E_0 en fonction du logarithme du facteur pré-exponentiel $\ln(K_0)$ (figure 5.3 (b)). Les équations de ces droites sont données au tableau 5.3.

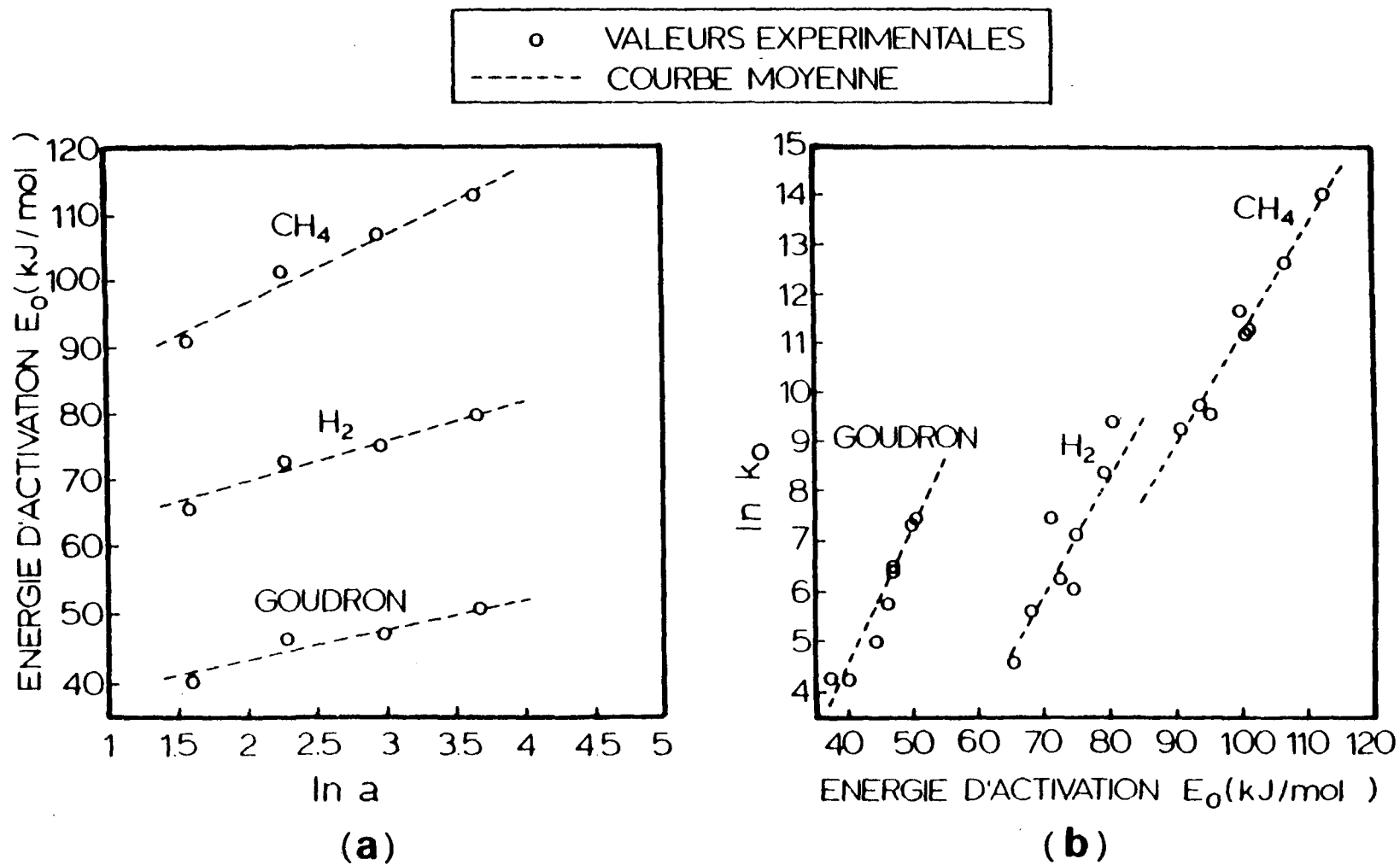


Figure 5.3- Généralisation des résultats. (a) E_0 en fonction de $\ln(a)$.
 (b) $\ln(K_0)$ en fonction de E_0 .

Tableau 5.3

Généralisation des paramètres cinétiques

Composé	P ₀ %	n	E ₀ (kJ/mol)	ln(K ₀) où K ₀ [=] h ⁻¹
Goudron	4,95	0,7	4,167 ln(a) + 35,0	0,273 E ₀ - 6,417
H ₂	0,35	1,1	5,882 ln(a) + 57,65	0,233 E ₀ - 10,390
CH ₄	0,12	0,8	10,0 ln(a) + 76,0	0,225 E ₀ - 11,325

On peut par ailleurs relier la fraction dégagée X à la perte de poids relative W:

$$W = P_0 \cdot X \quad (19)$$

où P₀ représente en pourcentage la masse totale perdue par l'échantillon rapportée à la masse initiale. Cette nouvelle définition permet de réécrire l'équation (5):

$$\left(\frac{dW}{dT} \right)_i = P_{0i} \frac{K_{0i}}{a} [\exp (-E_{0i} / RT)] (1-X_i)^{n_i} \quad (20)$$

où $(dW/dT)_i$ représente le rythme de perte du constituant 'i'. Les paramètres à utiliser dans cette équation sont indiqués au tableau 5.3 pour chacun des constituants.

Pour une vitesse de chauffage donnée, on calcule l'énergie d'activation apparente E_o , et de là, le facteur pré-exponentiel. Les équations du tableau 5.3 sont valides pour des vitesses de chauffage comprises entre 5,2 °C/h et 42,7 °C/h.

5.5 Conclusion

Nous avons étudié la cinétique de dégagement des matières volatiles propre à une classe particulière d'électrodes industrielles. L'étude a été menée sur des échantillons agglomérés solides de façon à évaluer l'influence des paramètres qui paraissaient à priori les plus déterminants: la vitesse de chauffage et la masse de l'échantillon. Une attention particulière a été portée à l'analyse des concentrations des gaz dégagés, ce qui a permis de présenter les résultats sur la base d'un modèle à trois constituants, soit les hydrocarbures lourds (goudron), l'hydrogène et le méthane.

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la vitesse de chauffage sur le dégagement des gaz (figure 5.1), celle-ci étant plus marquée pour le goudron mais quand même non négligeable pour l'hydrogène et le méthane. En termes des paramètres cinétiques, l'ordre de réaction n ne change pas avec la

vitesse de chauffage tandis que l'énergie d'activation apparente E_0 et le facteur pré-exponentiel K_0 augmentent. Quant à la masse de l'échantillon, les deux masses étudiées n'ont pas permis de déceler une influence quelconque sur le rythme de dégagement. Il est difficile toutefois de conclure à un comportement similaire des blocs anodiques utilisés en pratique. Le gradient interne de température étant supérieur dans ce cas, l'influence de la vitesse de chauffage pourra être différente de celle qui a été notée au cours des essais réalisés en laboratoire. Nous pensons néanmoins que, faute de données expérimentales à échelle industrielle, l'équation (20), associée au tableau 5.3, représente la meilleure base disponible qui permette de prévoir la cinétique de dégagement des substances gazeuses reliées aux électrodes en question. Il convient de souligner aussi que l'importance des matières volatiles n'est pas limitée à leur libération de la masse solide: il reste encore tout le problème de leur cinétique de combustion. Cet aspect n'a pas été abordé dans ce travail, mais une étude préliminaire a déjà été publiée sur le sujet (Dernedde et al, 1986).

Mentionnons finalement que les résultats présentés ne s'appliquent en toute rigueur qu'au type d'électrodes utilisées. Le brai entrant dans la composition d'électrodes destinées à d'autres applications peut différer, produisant ainsi lors de la pyrolyse un mélange gazeux de proportions différentes et modifiant également les liaisons coke/brai.

APPENDICE A

SYSTEME D'ACQUISITION DE DONNEES

A-1 Liste des composantes du système

Le système d'acquisition de données se compose des éléments suivants:

a) *Pour la mesure de température:*

- 1- Un thermocouple de type K
- 2- Un indicateur digital de température
- 3- Un convertisseur analog/ASCII OMEGA model WB-31

b) *Pour la mesure du poids:*

- 4- Une balance Mettler modèle PE360

c) *Pour la mesure du temps:*

- 5- Une horloge Mountain Computer "The clock", sous forme de carte électronique insérée dans le micro-ordinateur

d) *Pour l'enregistrement des mesures:*

- 6- Un micro-ordinateur APPLE II e
- 7- Une unité de lecture de disque
- 8- Une imprimante à point IMAGEWRITER
- 9- Un moniteur vidéo

On trouvera ci-dessous une description plus détaillée des composantes du système.

Le thermocouple de type K

Il doit être branché à l'entrée T/C de l'indicateur de température. Si le besoin s'en fait sentir, on peut utiliser une extension compensatoire compatible avec un thermocouple de type K.

L'indicateur de température OMEGA modèle 650

Il est spécialement programmé pour un thermocouple de type K et peut lire des températures variant entre -245 °C et 1999 °C avec une précision de $\pm 1,5$ °C entre 300 °C et 1800 °C. Il est calibré automatiquement à chaque mise sous tension, mais cette calibration devrait être vérifiée périodiquement (à tous les quinze mois).

Le convertisseur analog/ASCII OMEGA modèle WB-31

Il a pour fonction de transformer le signal analogique généré par l'indicateur de température en une suite de caractères ASCII directement assimilables par le micro-ordinateur APPLE II e. Il a été réglé pour transférer en continu ses lectures vers le micro-ordinateur.

La balance Mettler modèle PE360

Elle peut mesurer des poids allant de 0 à 60 g avec une précision de 0,001 g, et de 0,01 g entre 60 et 360 g. Elle peut faire la

tare, indiquer le poids en 7 unités différentes et est munie d'un détecteur de stabilité qui indique la fiabilité des mesures enregistrées. Elle est aussi équipée d'une carte électronique (OPTION 016) qui transmet en continu les lectures vers le micro-ordinateur. On peut l'utiliser avec un crochet qui permet de suspendre les poids à mesurer.

L'horloge Mountain Computer "The Clock"

Elle se présente sous forme de composantes électroniques insérées dans la fente no. 5 de l'APPLE II e. Elle est munie d'une pile "Ni-Cad" de 9 volts qui assure une autonomie de 4 jours lorsque la mise sous tension de l'ordinateur est coupée. Pour plus de sécurité ,la pile est reliée à un transformateur externe qui la recharge continuellement de sorte que son autonomie est illimitée même si l'ordinateur est débranché (en autant que le transformateur est toujours alimenté). Cette horloge doit être mise à l'heure au moins une fois par année avant le 20 janvier et à chaque changement de l'heure avancée à l'heure normale et vice versa. Pour mettre l'horloge à l'heure, il suffit d'utiliser le programme "SET THE TIME" sur la disquette "THE CLOCK" et de suivre les instructions. Il est aussi possible d'utiliser l'horloge pour donner la date ou le temps écoulé par l'utilisation de programmes simples en APPLESOFT BASIC.

Le micro-ordinateur APPLE II e

L'APPLE II e est un micro-ordinateur de 64K dont la caractéristique principale est d'être bien adapté au travail scientifique et à l'acquisition de données. Lorsqu'on ouvre l'appareil, on remarque 8 fentes numérotées de 0 à 7 qui peuvent recevoir différentes cartes électroniques de communication externe. Voici la liste des fentes et le type de carte qui y est inséré:

<u>Fente</u>	<u>Type de carte</u>	<u>Fonction</u>
#0	80 column text card	Permet d'utiliser 80 colonnes de texte plutôt que les 40 normalement permises.
#1	Apricorn Serial Interface	Même fonction qu'un RS232C. Permet de communiquer avec l'imprimante IMAGEWRITER.
#2	Super Serial Card RS232C	Permet de communiquer avec la balance Mettler
#3	Vide	Lorsque la fente #0 est utilisée, la fente #3 doit être vide.
#4	Super Serial Card RS232C	Permet de communiquer avec le thermocouple.
#5	The Clock Card	Mesure du temps
#6	Controler Card	Permet de communiquer avec l'unité de lecture de disque
#7	Vide	

Deux disquettes de gestion de système sont fournies avec le micro-ordinateur. Il s'agit des progiciels DOS et PRODOS. Ce dernier étant plus récent et plus performant que DOS, nous nous limiterons donc à son usage. Comme PRODOS est basé sur l'utilisation du basic APPLESOFT, les programmes d'acquisition de données seront conçus avec ce langage particulier.

L'unité de lecture de disque

Elle permet un accès simple et direct à des fichiers de programmes ou de données. Les commandes de gestion de fichier et de disque (initialisation, ouverture, fermeture, stockage, etc.) peuvent être obtenues en consultant le manuel de l'utilisateur de PRODOS et tout document sur la gestion de fichiers. Les disquettes peuvent contenir un maximum de 55 fichiers ou 280 "blocks".

L'imprimante IMAGEWRITER

L'imprimante IMAGEWRITER permet d'utiliser différents types de caractères et même d'imprimer des dessins et graphiques. Elle permet de suivre au fur et à mesure le déroulement d'une expérience. Une disquette intitulée "IMAGEWRITER TOOL KIT" peut gérer l'impression de graphiques haute-résolution.

Le moniteur vidéo

De 24 lignes par 40 colonnes, on peut passer à 24 lignes par 80 colonnes en activant la carte "80 COLUMN TEXT CARD".

A-2 Conception du programme d'acquisition de données

Le programme d'acquisition de données aura pour fonction de lire à intervalle de temps régulier les valeurs de temps, de température et de poids et de les conserver sur imprimante et sur disquette. L'information sur disquette sera alors utilisée ultérieurement à des fins d'analyse mathématique ou graphique. Il a été conçu en APPLESOFT BASIC compatible avec le système de gestion PRODOS.

Liste des variables utilisées

Se référer au programme ACQUI.PROG.3 pour de plus amples renseignements.

<u>Nom</u>	<u>Description</u>	<u>Unités</u>
A\$	Titre de l'expérience	
DMAX	Durée maximale de l'expérience	heures
DTD	Nombre de jours écoulés depuis le début de l'année	jours
ET	Temps écoulé depuis le début de l'expérience	secondes
FILE\$	Nom du fichier de données sur disquette	
HE	Chiffre de l'heure et de la date	heures

IECH	Intervalle d'échantillonnage	secondes
JO	Intervalle d'échantillonnage	jours
ITE	Numéro d'itération	
MI	Chiffre des minutes	minutes
MO	Chiffre du mois de la date	mois
NI	Nombre maximal d'itérations	
POID\$	Poids de l'échantillon	g
SDEBUT	Nombre de secondes écoulées depuis le début de l'année jusqu'au début de l'expérience	secondes
SE	Chiffre des secondes	secondes
SLEC	Nombre de secondes écoulées depuis le début de l'expérience jusqu'à la dernière lecture	secondes
STP	Nombre de secondes écoulées depuis le début de l'année jusqu'au moment actuel	secondes
TC\$	Température du thermocouple	°C
TDEBUTS	Date du début de l'expérience	
TIME\$	Date au moment actuel	

A-3 Mode opératoire du système d'acquisition de données

1- Insérer la disquette d'opération du système PRODOS dans l'unité de lecture de disque.

2- Brancher et mettre sous tension le micro-ordinateur, l'imprimante, la balance et le thermocouple avec son convertisseur analog/ASCII.

3- Vérifier la bonne marche de tous les appareils. L'écran vidéo montre alors le menu complet de PRODOS. Choisir l'option B (APPLESOFT BASIC).

4- Enlever la disquette PRODOS et insérer une nouvelle disquette appelée "VERSION 01 ACQUI.PROG.1" dans l'unité de disque. Elle contient tous les programmes et fichiers nécessaires au fonctionnement du système d'acquisition.

5- Taper: LOAD ACQUI.PROG.3 [RET]

RUN [RET]

6- Le programme ACQUI.PROG.3 demande alors d'indiquer la durée maximale DMAX de l'expérience (en heures), l'intervalle d'échantillonnage ZECH (en secondes) et le titre de l'expérience A\$.

N.B. Si la durée maximale de l'expérience est inconnue, on peut alors donner une valeur fictive très grande à DMAX, et arrêter l'exécution du programme à la fin de l'expérience en tapant au terminal: [CONTROL] [RESET] simultanément.

L'intervalle d'échantillonnage IECH est donné en secondes et doit être supérieur à 8 secondes à cause de la lenteur du programme à lire et écrire les différents paramètres mesurés.

Les variables DMAX et IECH peuvent être donnés en valeurs entières ou fractionnaires.

7- Le programme demande alors si les entrées sont correctes. Si c'est le cas, taper "0" sinon, taper n'importe quoi. Le programme recommence alors au début et redemande les valeurs de DMAX, IECH et A\$.

8- Lorsque les entrées sont acceptées comme telles, il ne reste plus qu'à débiter la collecte des données en pressant n'importe quelle touche sur le clavier.

9- La première prise d'échantillonnage s'effectuera immédiatement après avoir pressé cette touche et correspondra au temps 0 de l'expérience.

10- Si tout fonctionne normalement, à chaque IECH secondes, il y aura une nouvelle prise d'échantillonnage jusqu'à ce qu'on atteigne DMAX, la durée maximale de l'expérience.

11- Les mesures sont contenues sur disquette dans un fichier dont le nom est donné par la date du début de l'expérience, encadré de lettre "D" pour données

EX: D10161452D

PROGRAMME D'ORDINATEUR DU SYSTEME D'ACQUISITION DE DONNÉES

ACQUI.PROG.3

```

10  REM PROGRAMME D'ACQUISITION DE
20  REM DONNÉES POUR LE SYSTEME EXPÉ
30  REM RIMENTAL D'ANALYSE DES VOLATILS
40  REM DÉGAGÉS PAR LES ÉLECTRODES.
50  REM
60  D$ = CHR$ (4)
70  HOME : VTAB 12
80  INPUT "DURÉE MAXIMALE DE L'EXP. (HRES)?"; DMAX
90  HOME : VTAB 12
100 INPUT "INTERVALLE D'ÉCHANTILLONNAGE (SEC)?"; IECH
110 HOME : VTAB 12
120 INPUT "TITRE DE L'EXPÉRIENCE ?"; A$
130 HOME : VTAB 8
140 PRINT A$
150 PRINT
160 PRINT "DURÉE MAX. (HRES) = "; DMAX
170 PRINT "INTERVALLE D'ECH.9SEC0 = "; IECH
180 PRINT
190 INPUT 'ACCEPTE (O OU N) ?'; B$
200 IF B$ < > "0" THEN GOTO 70
210 HOME : VTAB 10
212 PRINT SPC(2); "N'oubliez pas d'insérer une disquette"
215 PRINT SPC(3); "INITIALISÉE DANS L'UNITÉ DE DISQUE"
217 PRINT : PRINT
220 PRINT SPC(4); "PRESSEZ UNE TOUCHE POUR DÉBUTER"
230 PRINT SPC(4); "  LA RÉCOLTE DES DONNÉES"
240 GET E$
250 GOSUB 2000
260 GOSUB 3000
290 TDEBUT$ = TIME$
310 FILE$ = "0" + MID$ (TDEBUT$, 1, 2) + MID$ (TDEBUT$, 4, 2) +
    MID$ (TDEBUT$, 7, 2) + MID$ (TDEBUT$, 10, 2) + "D"
320 GOSUB 5000
325 GOSUB 6000
330 GOSUB 7000
340 GOSUB 4000
350 SDEBUT = STD
360 NI = (DMAX * 3600) / IECH
370 SLEC = 0
380 FOR ITE = 1 TO NI
390 GOSUB 2000

```

```

400   GOSUB 4000
410   IF ET < SLEC = IECH THEN GOTO 390
420   SLEC = SLEC + IECH
430   GOSUB 5000
440   GOSUB 6000
450   GOSUB 7000
460   NEXT ITE
470   END
1990  REM
2000  REM SOUSROUTINE DE LECTURE
2010  REM DE LA DATE
2020  REM
2030  PRINT D$ ; "IN£5"
2040  HOME : HTAB 10 : VTAB 12
2050  INPUT TIME$
2060  PRINT D$ ; "IN£0"
2070  RETURN
2990  REM
3000  REM IMPRESSION DES PARAMETRES
3010  REM RELATIFS À L'EXPÉRIENCE
3020  REM
3030  PRINT D$ ; "PR£1"
3040  PRINT : PRINT
3050  PRINT SPC (10); A$
3060  PRINT
3070  PRINT "DURÉE MAX. (HRES) = "; DMAX
3080  PRINT "INTERVALLE D'ÉCH. (SEC) = "; IECH
3090  PRINT
3100  PRINT "DATE DU DÉBUT DE L'EXPÉRIENCE"
3110  PRINT TIME$
3120  PRINT : PRINT
3130  PRINT SPC(8) ; "DATE"; SPC(8); "TEMPS ÉCOULÉ"; SPC (9);
    "POIDS"; SPC(5); "TEMPÉRATURE"
3140  PRINT SPC(23); "(SEC)"; SPC(14); "(GR)"; SPC(7); "(DEG. C)"
3150  PRINT
3160  PRINT D$; "PR£0"
3170  RETURN
3990  REM
4000  REM SOUSROUTINE DE TRANSFORMATION
4010  REM DE LA DATE EN SECONDES DEPUIS
4020  REM LE DÉBUT DE L'ANNÉE.
4030  REM REF. "THE CLOCK OPERATING MANUEL"
4040  REM
4050  MO = VAL (MID$ (TIME$,1,2))
4060  JO = VAL (MID$ (TIME$,4,2,))
4070  HE = VAL (MID$ (TIME$,7,2,))
4080  MI = VAL (MID$ (TIME$,10,2))
4090  SE = VAL (MID$ (TIME$,13,6))
4100  RESTORE
4110  DTD = 0

```

```

4120  FOR I = 1 TO MO
4130  READ J
4140  DTD = DTD + J
4150  NEXT I
4160  DATA 0,31,28,31,30,31,30,31,31,30,31,30,31
4170  DTD = DTD + JO
4180  STD = DTD * 86400 + HE * 3600 + MI * 60 + SE
4190  TE = STD - SDEBUT
4200  RETURN
4990  REM
5000  REM SOUSROUTINE DE LECTURE DE POIDS
5010  REM
5020  PRINT D$; "IN£2"
5030  INPUT " "; POID$
5040  PRINT D$; "IN£0"
5050  C$ = MID$ (POID$,1,1)
5060  IF C$ < > "S" THEN GOTO 5020
5070  RETURN
5990  REM
6000  REM SOUSROUTINE DE LECTURE DE
6010  REM TEMPÉRATURE
6020  REM
6030  PRINT D$; "IN£4"
6040  INPUT " "; TC$
6050  PRINT D$; "IN£0"
6060  F$ = MID$ (TC$,1,1)
6070  IF (F$ < > "+") AND (F$ < > "-") THEN GOTO 6030
6080  RETURN
6990  REM
7000  REM IMPRESSION DES LECTURES À
7010  REM CHAQUE INTERVALLE D'ÉCHANTIL-
7020  REM LONNAGE SUR IMPRIMANTE ET SUR
7030  REM DISQUETTE
7040  REM
7050  PRINT D$ "PR£4"
7055  XL = 9 - LEN (STR$ ( INT (ET)))
7060  PRINT SPC (1); TIME$; SPC (XL); INT (ET); SPC (6); POID$; SPC
(6); TC$
7070  PRINT D$; "PR£0"
7080  PRINT D$; "OPEN"; FILE$; ",L70"
7090  PRINT D$; "WRITE"; FILE$; ",R"; ITE
7100  PRINT SPC (1); TIME$; SPC (XL); INT (ET); SPC (6); POID$; SPC
(6); TC$
7110  PRINT D$; "CLOSE"; FILE$
7120  RETURN

```

APPENDICE B

PROGRAMME D'ORDINATEUR POUR L'OBTENTION DE LA FRACTION DÉGAGÉE X ET DE SA DÉRIVÉE dX/dT POUR LES CONSTITUANTS NON-CONDENSABLES

B-1. Séquence de programmation

Initialisation des données TGA et calcul de la dérivée
de la deuxième partie de la courbe TGA située
entre 550 C° et 950 C°

100

900

Calcul de la fraction massique de H₂ et CH₄, et
détermination de la courbe décrivant l'évolution de
la vitesse de dégagement de l'hydrogène et du
méthane avec la température.

1000

1570

Sous-routine de calcul de la
dérivée par rapport à la
température de la fraction
des matières volatiles X

2000

2380

Sous-routine d'intégration numérique
des courbes décrivant l'évolution de la
vitesse de dégagement de l'hydrogène
et du méthane.

3000

3320

Sous-routine de calcul
linéaire par les
moindres-carrés

5000

5280

B-2. Programme d'ordinateur

```

100    REM
110    REM NORMALISATION DES DONNEES
120    REM THERMOGRAVIMETRIQUES
140    REM DANS LA ZONE ENTRE 550 C ET 950 C
150    REM
170    POKE 34,0: HOME: INVERSE: PRINT " SEPARATION DU METHANE
      ET DE L'HYDROGENE"
175    POKE 34,5: NORMAL
180    HOME: VTAB(12): PRINT "INSEREZ LA DISQUETTE DES DONNEES
      EXPERIMENTALES DANS LE DRIVE 1"
184    VTAB(20): PRINT "PRESSEZ UNE TOUCHE POUR DEBUTER"
185    GET E$
190    HOME
192    FIN=1
195    LI=550:LS=935
197    OI=0.5:OS=1.5:ST=0.1
200    VTAB(12): INPUT"QUEL EST LE NOM DE L'EXPERIENCE:";FILE$
210    JOUR$=MID$ (FILE$,2,4)
220    DIM TEMP(300),POUR(300),ALPHA(300),IALP(300)
225    DIM DALPH(300),TM(300),X(300),Y(300),MALPHA(300),
      TA(300)
230    D$ = CHR$ (4) : ESC$ = CHR$ (27) : BH$ = CHR$ (14) : EH$ = CHR$ (15)
231    PRINT D$; "PRINT ESC$; "X": PRINT ESC$;"I"; PRINT CHR$ (14) :
      PRINT ESC$;"B": PRINT ESC$; "O"
232    PRINT "SÉPARATION DE LA PÉRIODE DE DÉGAGEMENT POUR CH4 ET H2 ";
      FILE$;
233    PRINT ESC$; "Y": PRINT ESC$; CHR$ (34): PRINT CHR$ (15): PRINT D$;
      "PR#O"
235    J$ = MID$ (JOUR$,1,4)
240    FILE$ = "POUR" + J$ + "TEMP"
245    HOME : VTAB (12) : PRINT "LECTURE DU FICHIER 'POURMMJJTEMP'
250    PRINT D$ ; "OPEN"; FILE$; ",D1"
260    PRINT D$ ; "READ"; FILE$
270    INPUT DITE
280    ITE = DITE / 2
285    J = 1
290    FOR I = 1 TO ITE
300    PRINT D$; "READ"; FILE$
310    INPUT T: INPUT P
312    IF T < LI THEN GOTO 330
313    IF T > LS THEN GOTO 340
315    TEMP (J) = T: POUR (J) = P
320    J = J + 1

```

```

330     NEXT I
340     PRINT D$; "CLOSE"; FILE$
342     ITE = J - 1
345     HOME : VTAB (12): PRINT "ÉCRITURE SUR IMPRIMANTE DU FICHIER "
        'POURMMJJTEMP"
350     PRINT D$; "PR#1"
357     PRINT BH$
360     PRINT "FICHIER: "; FILE$
367     PRINT EH$
370     PRINT
380     FOR I = 1 TO ITE
390     PRINT TEMP (I), POUR (I)
400     NEXT I
410     PRINT : PRINT
420     PRINT D$;"PR#0"
430     HOME : VTAB (12): PRINT "NORMALISATION DES DONNÉES TGA"
440     FOR I = 1 TO ITE
450     ALPHA(I) = 1 - ((POUR(I)) / (POUR(ITE) - POUR (1)))
455     IALP(I) = 1 - ALPHA(I)
460     NEXT I
465     GOSUB 9000
470     HOME : VTAB (12) : PRINT "ENREGISTREMENT DU FICHIER NORMALISÉ"
480     VTAB (15) : PRINT "          ALPHAMMJJTEMP"
490     FILE$ = "ALPHA" + JOUR$ = "TEMP"
555     PRINT
560     PRINT D$; "OPEN"; FILE$
570     PRINT D$; "WRITE"; FILE$
580     PRINT AL * 2
590     FOR I = 1 TO AL
595     PRINT D$; "WRITE"; FILE$
600     PRINT TA(I)
610     PRINT ALPHA(I)
620     NEXT I
625     PRINT D$; "CLOSE"; FILE$
630     FILE$ = "IALP" + JOURS + "TEMP"
640     PRINT D$; "OPEN"; FILE$
650     PRINT D$; "WRITE"; FILE$
660     PRINT ITE * 2
670     FOR I = 1 TO ITE
680     PRINT D$; "WRITE"; FILE$
690     PRINT TEMP(I)
700     PRINT IALP(1)
710     NEXT I
720     PRINT D$; "CLOSE"; FILE$
730     HOME : VTAB (12) : PRINT "ÉCRITURE DU FICHIER SUR IMPRIMANTE"
740     PRINT D$; "PR#1"
745     PRINT BH$
750     PRINT "FICHIER : "; "ALPHA" + JOUR$ + "TEMP"
753     PRINT EH$
755     PRINT

```

```

760   FOR I = 1 TO AL
770   PRINT TA(I), ALPHA(I)
780   NEXT I
790   PRINT
800   PRINT
820   PRINT
860   PRINT : PRINT
870   PRINT D$; "PR#0"
900   GOSUB 2000
1000  REM      *****
1010  REM
1020  REM ANALYSE DES GAZ.
1030  REM
1040  REM      *****
1050  REM
1055  HOME : VTAB (12); PRINT "TRAITEMENT DE L'ANALYSE DES GAZ"
1060  DIM TG(100), H2(100), CH4(100), TT(100), PCH4(100),
      PH2(100), QH2(300), QCH4(300)
1070  F1$ = "H2." + J$: F$ = "CH4." + J$
1080  PRINT D$; "OPEN"; F1$; ",D1"
1090  PRINT D$; "READ"; F1$: INPUT IV = IV / 2
1100  FOR I = 1 TO IV
1110  PRINT D$; "READ"; F1$ : INPUT H2(I)
1120  NEXT I : PRINT D$; "CLOSE"; F1$
1130  PRINT D$; "OPEN"; F2$
1140  PRINT D$; "READ"; F2$ : INPUT IM:IM = IM / 2
1150  FOR I = 1 TO IM
1160  PRINT D$; "READ"; F2$ : INPUT W: INPUT CH4(I)
1170  NEXT I : PRINT D$; "CLOSE"; F2$
1175  FOR I = IM + 1 TO IV:CH4(I) = 0 : NEXT I
1180  FOR I = 1 TO IV
1190  TT(I) = CH4(I) + H2(I)
1200  NEXT I
1210  F$ = "TOT." + J$: PRINT D$; "OPEN"; F$
1220  PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT IV * 2
1230  FOR I = 1 TO IV
1240  PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT TG(I) : PRINT TT(I)
1250  NEXT I: PRINT D$; "CLOSE"; F$
1252  PRINT D$; "PR#1": PRINT BH$: PRINT "FICHIER : "; F$: PRINT
      EH$: PRINT
1253  FOR I = 1 TO IV: PRINT TG(I), TT(I): NEXT I: PRINT : PRINT :
      PRINT D$; "PR#0"
1260  FOR I = 1 TO IV
1270  PCH4(I) = CH4(I) / TT(I)
1280  PH2(I) = H2(I) / TT(I)
1282  PCH4(I) = PCH4(I) * 16:PH2(I) = PH2(I) * 2
1283  PT = PCH4(I) + PH2(I)
1285  PCH4(I) = PCH4(I) / PT:PH2(I) = PH2(I) / PT
1287  NEXT I
1290  F$ = "PCH4." + J$: PRINT D$; "OPEN"; F$

```



```

1300 PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT IV * 2
1310 FOR I = 1 TO IV: PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT TG(I): PRINT
    PCH4(I)
1320 NEXT I: PRINT D$; "CLOSE"; F$
1322 PRINT D$; "PR#1": PRINT BH$: PRINT "FICHIER : "; F$: PRINT
    EH$: PRINT
1323 FOR I = 1 TO IV: PRINT TG(I), PCH4(I): NEXT I: PRINT : PRINT :
    PRINT D$; "PR#0"
1330 F$ = "PH2." + J$: PRINT D$; "OPEN"; F$
1340 PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT IV * 2
1350 FOR I = 1 TO IV: PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT TG(I): PRINT
    PH2(I)
1360 NEXT I: PRINT D$; "CLOSE"; F$
1362 PRINT D$; "PR#1": PRINT BH$: PRINT "FICHIER : "; F$: PRINT
    EH$: PRINT
1363 FOR I = 1 TO IV: PRINT TG(I), PH2(I): NEXT I: PRINT : PRINT :
    PRINT D$; "PR#0"
1364 FIR I = 1 TO NO: FOR J = 1 TO IV
1370 IF TM(I) > TG(J) AND TM(I) < TG(J + 1) THEN ID = J: GOTO 1390
1380 NEXT J
1390 T1 = TG(ID): T2 = TG(ID + 1): C1 = PH2(ID): C2 = PH2(ID + 1)
1400 M = (C2 - C1) / (T2 - T1): B = C2 - M * T2
1410 X = TM(I): Y = M * X + B
1420 QH2(I) = Y * DALPH(I): QCH4(I) = DALPH(I) - QH2(I)
1430 NEXT I
1440 F$ = "QH2." + J$: PRINT D$; "OPEN"; F$
1450 PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT NO * 2
1460 FOR I = 1 TO NO: PRINT D$; "WRITE"; F$
1470 PRINT TM(I): PRINT QH2(I): NEXT I: PRINT D$; "CLOSE"; F$
1480 PRINT D$; "PR#1": PRINT BH$: PRINT "FICHIER : "; F$: PRINT
    EH$
1500 PRINT D$; "PR#0"
1510 F$ = "QCH4." + J$: PRINT D$; "OPEN"; F$
1520 PRINT D$; "WRITE"; F$: PRINT NO * 2
1530 FOR I = 1 TO NO: PRINT D$; "WRITE"; F$
1540 PRINT TM(I): PRINT QCH4(I): NEXT I: PRINT D$; "CLOSE"; F$
1550 PRINT D$; "PR#1": PRINT BH$: PRINT "FICHIER : "; F$: PRINT
    EH$: PRINT
1560 FOR I = 1 TO NO: PRINT TM(I), QCH4(I): NEXT I: PRINT : PRINT :
    PRINT D$; "PR#0"
1565 GOSUB 3000
1570 END
2000 REM *****
2010 REM
2020 REM CALCUL DE LA COURBE REPRÉ-
2030 REM SENTANT LA PREMIERE
2040 REM DÉRIVÉE DE ALPHA.
2050 REM
2060 REM *****
2070 HOME : VTAB (12): PRINT " CALCUL DE LA DÉRIVÉE DE ALPHA "

```

```

2080   FOR K = 1 TO AL - 4
2090   FOR J = 1 TO 5
2100   X(J) = TA(K + (J - 1)): Y(J) = ALPHA(K + (J - 1))
2110   NEXT J
2120   AR = 5: TST = 999: DEP = 1
2130   GOSUB 5000
2140   DALPH(K) = B
2150   TM(K) = (X(1) + X(2) + X(3) + X(4) + X(5)) / 5
2160   R = SGN (DALPH(K)): IF R = 1 THEN DALPH(K) = DALPH(K-1)
2170   NEXT K: NO = AL - 4
2180   FILE$ = "DALPH" + JOUR$ + "TEMP"
2190   PRINT D$; "PR#1"
2200   PRINT BH$
2210   PRINT "FICHIER : "; FILE$
2220   PRINT EH$
2230   PRINT
2240   FOR I = 1 TO NO
2250   PRINT TM(I), DALPH(I)
2260   NEXT I
2270   PRINT: PRINT
2280   PRINT D$; "PR#0"
2290   HOME : VTAB (12): PRINT "SAUVEGARDE DU FICHIER"
2300   PRINT D4; "OPEN"; FILE$
2310   PRINT D$; "WRITE"; FILE$
2320   PRINT NO * 2
2330   FOR I = 1 TO NO
2340   PRINT D$; "WRITE"; FILE$
2350   PRINT TM(I): PRINT DALPH(I)
2360   NEXT I
2370   PRINT D$; "CLOSE"; FILE$
2380   RETURN
3000   REM *****
3010   REM
3020   REM   COURBES INTÉGRÉES.
3030   REM
3040   REM *****
3050   REM
3055   HOME : VTAB (12): PRINT " CALCUL DES COURBES INTÉGRÉES "
3060   DIM IH2(200), ICH4(200)
3065   IH2(1) = 1.0: ICH4(1) = 1.0
3070   FOR I = 1 TO ITE - 1
3080   IF TEMP(I) < TM(1) THEN T1 = TEMP(1): T2 = TM(1): C1 = 0:
      C2 = QH2(1): C3 = 0: C4 = QCH4(1): GOTO 3140
3090   IF TEMP(I) > TM(NO) AND TEMP(I) > TM(NO + 1) THEN T1 =
      TM(NO): T2 = TEMP(ITE): C1 = QH2(NO): C2 = 0: C3 = QCH4(NO):
      C4 = 0: GOTO 3140
3100   FOR J = 1 TO NO
3110   IF TEMP(I) > TM(J) AND TEMP(I) < TM(J + 1) THEN ID = J: GOTO 3130
3120   NEXT J

```

```

3130  T1 = TM(ID): T2 = TM(ID + 1): C1 = QH2(ID) : C2 = QH2(ID + 1):
      C3 = QCH4(ID): C4 = QCH4(ID + 1)
3140  M1 = (C2 - C1) / (T2 - T1): B1 = C2 - M1 * T2: M2 = (C4 - C3)
      / (T2 - T1): B2 = C4 - M2 * T2
3150  X = TEMP(I): Y1 = M1 * X + B1: Y2 = M2 * X + B2
3160  IH2(I + 1) = IH2(I) - Y1 * (TEMP(1) - TEMP(1 + 1))
3170  ICH4(I + 1) = ICH4(I) - Y2 * (TEMP(I + 1))
3180  NEXT I
3190  F$ = "IH2." + J$: PRINT D$: "OPEN": F$
3200  PRINT D$: "WRITE": F$: PRINT * 2
3210  FOR I = 1 TO ITE: PRINT D$: "WRITE": F$
3220  PRINT TEMP(I): PRINT IH2(I): NEXT I: PRINT D$: "CLOSE": F$
3230  PRINT D$: "PR#1": PRINT BH$: PRINT "FICHIER : "; F$: PRINT
      EH$
3240  PRINT : FOR I = 1 TO ITE: PRINT TEMP(I),IH2(I): NEXT I: PRINT :
      PRINT
3250  PRINT D$: "PR#0"
3260  F$ = "ICH4." + J$: PRINT D$: "OPEN": F$
3270  PRINT D$: "WRITE": F$: PRINT ITE * 2
3280  FOR I = 1 TO ITE: PRINT D$: "WRITE": F$
3290  PRINT TEMP(I): PRINT ICH4(I): NEXT I: PRINT D$: "CLOSE":F$
3300  PRINT D$: "PR#1": PRINT BH$: PRINT "FICHIER : "; F$: PRINT
      EH$: PRINT
3310  FOR I = 1 TO ITE: PRINT TEMP(I), CIH4(I): NEXT I: PRINT :
      PRINT : PRINT D$: "PR#0"
3320  RETURN
5000  REM *****
5010  REM
5020  REM  SUBROUTINE DE CALCUL
5030  REM  LINÉAIRE PAR LES MOINDRES
5040  REM  CARRÉS.
5050  REM
5060  REM *****
5070  REM
5075  C = 0: T = 0: U = 0: V = 0: W = 0: A = 0: B = 0
5078  NB = (AR - DEP) + 1
5080  FOT I = DEP TO AR
5090  C = C + X(I)
5100  T = T + Y(I)
5110  U = U + X(I) * X(I)
5120  V = V + Y(I) * Y(I)
5130  W = W + X(I) * X(I)
5140  NEXT I
5150  B = (NB * W - C * T) / (NB * U - C * C)
5160  A = (T - B * C) / NB
5170  C = B * (W - C * T / NB)
5180  V = V - T * T / NB
5190  T = V - C
5200  W = C / V
5210  V = T / (NB - 2)

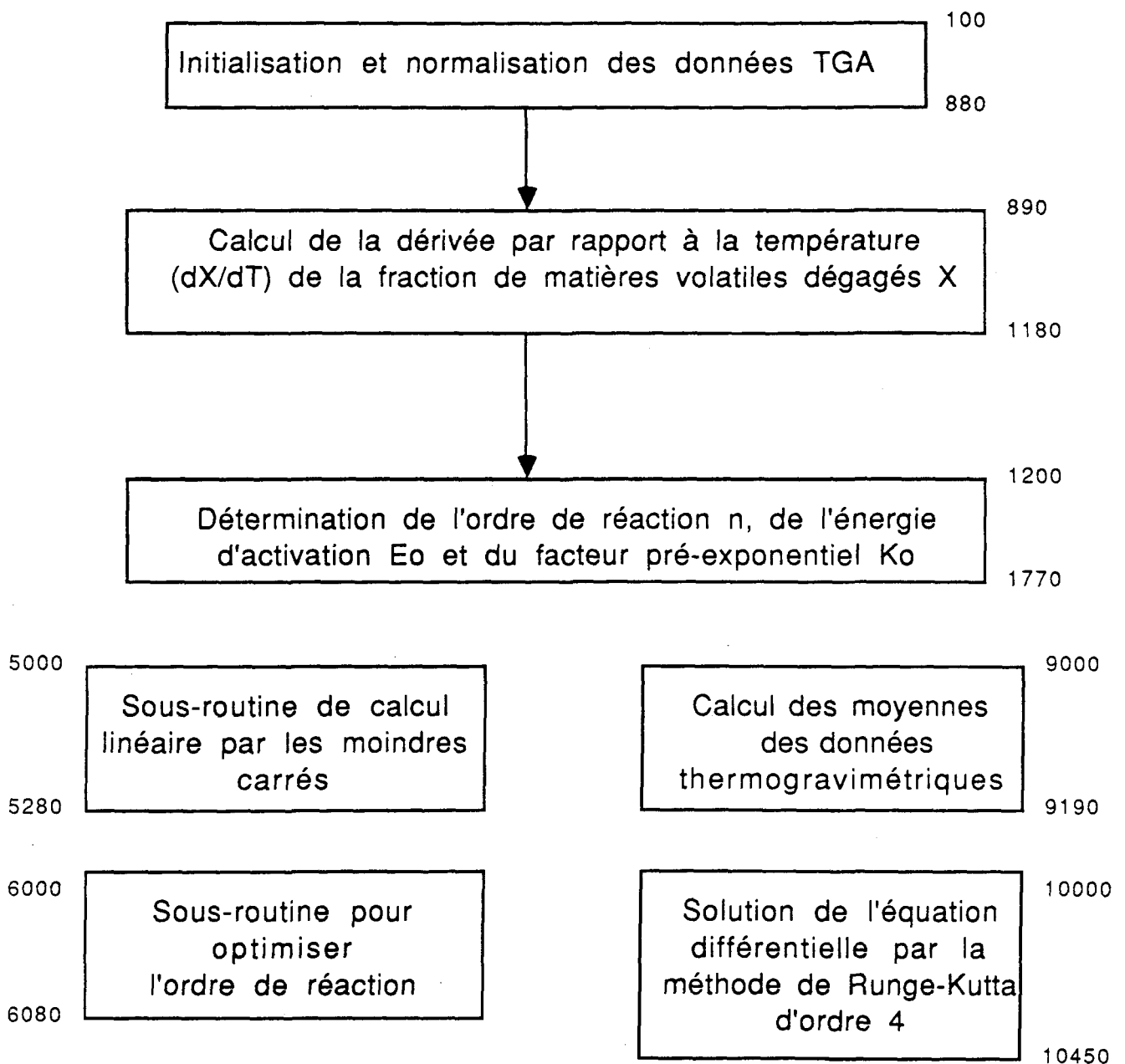
```

```
5215  IF TST = 999 THEN 5280  
5280  RETURN
```

APPENDICE C

PROGRAMME D'ORDINATEUR POUR L'OBTENTION DES PARAMETRES CINÉTIQUES n, E_0, K_0

C-1. Séquence de programmation



C-1. Programme d'ordinateur

```

10      REM
20      REM
30      REM   DETERMINATION DES PARAMETRES
40      REM   CINETIQUES A PARTIR DES DONNEES
50      REM   THERMOGRAVIMETRIQUES.
60      REM
70      REM
80      REM
90      REM
100     REM
110     REM
120     REM   NORMALISATION DES DONNEES
130     REM   THERMOGRAVIMETRIQUES.
150     REM
160     REM
170     POKE 34,0:HOME:INVERSE: PRINT "ANALYSE DES DONNEES TGA"
175     POKE 34,5:NORMAL
180     HOME:VTAB(12):PRINT "INSEREZ LA DISKETTE DES DONNEES EXPERIMENTALES"
182     VTAB(15):PRINT "INSEREZ LA DISKETTE DU TRAITEMENT DES DONNEES"
184     VTAB(20):PRINT "PRESSEZ UNE TOUCHE POUR DEBUTER"
185     GET E$
190     HOME
192     FIN=1
195     LI=175:LS=700
197     OI=0.5:OS=1.5:ST=0.1
200     VTAB(12):INPUT "QUEL EST LE NOM DE L'EXPERIENCE";FILE$
205     VTAB(15):INPUT "LE TAUX DE CHAUFFAGE ";TC
210     JOUR$=MID$(FILE$,2,4)
220     DIM TEMP(600),POUR(600),ALPHA(600),IALP(600)
225     DIM DALPH(300),TM(300),X(300),Y(300),MALPHA(300)
230     D$=CHR$(4):ESC$=CHR$(27):BH$=CHR$(14):EH$=CHR$(15)
231     PRINT D$;"PR#1":PRINT ESC$;"X":PRINT ESC$;"!":PRINT
        CHR$(14):PRINT ESC$;"B":PRINT ESC$;"Q"
232     PRINT "ANALYSE CINETIQUE DES DONNEES TGA POUR L'EXPERIENCE";FILE$:
        PRINT:PRINT
233     PRINT ESC$;"Y":PRINT ESC$;CHR$(34):PRINT CHR$(15):PRINT D$;
        "PR#0"
235     J$=MID$(JOUR$,1,4)
240     FILE$="POUR"+J$+"TEMP"
245     HOME:VTAB(12):PRINT "LECTURE DU FICHIER 'POURMMJJTEMP'"
250     PRINT D$;"OPEN";FILE$;"D1"
260     PRINT D$;"READ";FILE$
270     INPUT DITE
280     ITE=DITE/2
285     J=1

```

```

290   FOR I=1 TO ITE
300   PRINT D$;"READ";FILE$
310   INPUT T:INPUT P
312   IF T<LI THEN GOTO 330
313   IF T>LS THEN GOTO 340
315   TEMP(J)=T:POUR(J)=P
320   J=J+1
330   NEXT I
340   PRINT D$;"CLOSE";FILE$
342   ITE=J-1
345   HOME:VTAB(12):PRINT "ECriture SUR IMPRIMANTE DU FICHIER 'POURTEMP'"
350   PRINT D$;"PR#1"
357   PRINT BH$
360   PRINT "FICHIER:";FILE$
367   PRINT EH$
370   PRINT
380   FOR I=1 TO ITE
390   PRINT TEMP(I),POUR(I)
400   NEXT I
410   PRINT : PRINT
420   PRINT D$; "PR#0"
430   HOME : VTAB(12):PRINT "NORMALISATION DES DONNEES TGA"
440   FOR I=1 TO ITE
450   ALPHA(I)=1-((POUR(I)-POUR(1))/(POUR(ITE)-POUR(1)))
455   IALP(I)=1-ALPHA(I)
460   NEXT I
465   GOSUB 9000
470   HOME : VTAB(12):PRINT "ENREGISTREMENT DU FICHIER NORMALISE"
480   VTAB(15):PRINT"ALPHAMMJJTEMP"
490   FILE$="ALPHA"+JOUR$+"TEMP"
555   PRINT
560   PRINT D$;"OPEN";FILE$; ",D2"
570   PRINT D$;"WRITE";FILE$
580   PRINT ITE*2
590   FOR I=1 TO ITE
595   PRINT D$;"WRITE";FILE$
600   PRINT TEMP(I)
610   PRINT ALPHA(I)
620   NEXT I
625   PRINT D$; "CLOSE"; FILE$
630   FILE$= "IALP" + JOUR$ + "TEMP"
640   PRINT D$; "OPEN"; FILE$; ",D2"
650   PRINT D$; "WRITE"; FILE$
660   PRINT ITE*2
670   FOR I=1 TO ITE
680   PRINT D$; "WRITE"; FILE$
690   PRINT TEMP(I)
700   PRINT IALP(I)
710   NEXT I
720   PRINT D$;"CLOSE"; FILE$

```

```

730 HOME : VTAB(12) : PRINT "ECRITURE DU FICHIER SUR IMPRIMANTE"
740 PRINT D$; "PR#1"
745 PRINT BH$
750 PRINT " FICHIER : "; "ALPHA" + JOUR$ + "TEMP"
753 PRINT EH$
755 PRINT
760 FOR I=1 TO ITE
770 PRINT TEMP(I),ALPHA(I)
780 NEXT I
790 PRINT
800 PRINT
820 PRINT
860 PRINT:PRINT
870 PRINT D$; "PR#0"
880 REM
890 REM
900 REM
910 REM CALCUL DE LA PREMIERE DERIVEE DE
920 REM ALPHA.
940 REM
950 REM
960 REM
970 REM
990 FOR K=1 TO ITE-4
995 FOR J=1 TO 5
1000 X(J)=TEMP(K+(J-1)): Y(J)=ALPHA(K+(J-1))
1005 NEXT J
1010 AR=5: TST=999: DEP=1
1015 GOSUB 5000
1020 DALPH(K)=B
1022 TM(K)=( X(1) + X(2) + X(3) + X(4) + X(5))/5
1030 R=SGN (DALPH(K)): IF R=1 THEN DALPH(K)=DALPH(K-1)
1035 NEXT K:NO=ITE-4
1036 FILE$= "DALPH" + JOUR$ + "TEMP"
1040 PRINT D$;"PR#1"
1041 PRINT BH$
1042 PRINT "FICHIER : "; FILE$
1043 PRINT EH$
1044 PRINT
1050 FOR I=1 TO NO
1060 PRINT TM(I),DALPH(I)
1070 NEXT I
1075 PRINT :PRINT
1080 PRINT D$; "PR#0"
1090 HOME : VTAB(12) : PRINT "SAUVEGARDE DU FICHIER"
1100 PRINT D$; "OPEN"; FILE$ ;",D2"
1110 PRINT D$; "WRITE"; FILE$
1120 PRINT NO*2
1130 FOR I=1 TO NO
1140 PRINT D$; "WRITE";FILE$

```



```

1150 PRINT TM(I)
1160 PRINT DALPH(I)
1170 NEXT I
1180 PRINT D$;"CLOSE"; FILE$
1190 REM
1200 REM
1210 REM
1230 REM DETERMINATION DE L'ORDRE
1240 REM DE REACTION (n)
1270 REM
1280 REM
1285 HOME:VTAB(12):PRINT "DETERMINATION DE L'ORDRE DE REACTION"
1291 FOR I=1 TO NO: FOR J=1 TO 5
1292 MALPHA(I)=MALPHA(I)+ALPHA(I+(J-1))
1293 NEXT J:MALPHA(I)=MALPHA(I)/5
1294 NEXT I
1296 CC=0
1300 FOR N=OI TO OS STEP ST
1305 VTAB(14):PRINT "ORDRE DE REACTION:";N
1310 Z$=STR$(N)
1350 FILE$="DET.N."+Z$+JOUR$
1360 FOR I=1 TO NO
1370 X(I)=(1/(TM(I)+273))*1000
1375 IF DALPH(I)=0 THEN Y(I)=Y(I-1)
1377 IF DALPH(I)=0 THEN GOTO 1390
1380 Y(I)=LOG((-1/MALPHA(I)^N))*DALPH(I))
1390 NEXT I
1391 TST=1:DEP=1:AR=NO
1392 GOSUB 5000
1393 IF CC<SQR(W) THEN GOSUB 6000
1395 NEXT N
1400 FOR I=1 TO NO
1410 X(I)=(1/TM(I)+273))*1000
1420 IF DALPH(I)=0 THEN Y(I)=Y(I-1)
1430 IF DALPH(I)=0 THEN GOTO 1450
1440 Y(I)=LOG((-1/MALPHA(I)^NR))*DALPH(I)
1450 NEXT I
1460 FF=LOG(EXP(OD)*TC)
1470 EA=-M*8.314
1480 HOME:VTAB(10):GOSUB 8000
1490 PRINT D$;"PR#1":PRINT : PRINT
1495 PRINT ESC$;"I"
1510 PRINT :PRINT
1515 Z($)=STR$(NR)
1520 FILE$="DET.N."+Z$+"."+JOUR$
1525 PRINT BH$
1530 PRINT "FICHER:";FILE$
1532 PRINT EH$
1535 PRINT
1540 FOR I=1 TO NO

```

```

1550 PRINT X(I),Y(I)
1560 NEXT I
1570 PRINT D$;"PR#0"
1580 PRINT D$;"OPEN";FILE$;"D2"
1590 PRINT D$;"WRITE";FILE$
1600 NO*2
1610 FOR I=1 TO NO
1620 PRINT D$;"WRITE";FILE$
1630 PRINT X(I)
1640 PRINT Y(I)
1650 NEXT I
1660 PRINT D$;"CLOSE";FILE$
1661 REM
1662 REM DROITE THEORIQUE
1663 REM
1664 FILE$="DR."+JOUR$
1665 PRINT D$;"OPEN";FILE$;"D2"
1666 PRINT D$;"WRITE";FILE$
1667 PRINT 402
1670 DEF FN DR(Z)=OD+M*Z
1680 DX=(X(1)-X(NO))/200
1690 FOR I=0 TO 200
1700 OX=X(1)-I*DX
1710 OY=FN DR(OX)
1720 PRINT D$;"WRITE";FILE$
1730 PRINT OX
1740 PRINT OY
1750 NEXT I
1760 PRINT D$;"CLOSE";FILE$
1762 GOSUB 10000
1770 END
5000 REM
5010 REM
5020 REM CALCUL LINEAIRE PAR LES
5030 REM MOINDRES CARRES
5060 REM
5070 REM
5075 C=0:T=0:U=0:V=0:W=0:A=0:B=0
5078 NB=(AR-DEP)+1
5080 FOR I=DEP TO AR
5090 C=C+X(I)
5100 T=T+Y(I)
5110 U=U+X(I)*X(I)
5120 V=V+Y(I)*Y(I)
5130 W=W+X(I)*Y(I)
5140 NEXT I
5150 B=(NB*W-C*T)/(NB*U-C*D)
5160 A=(T-B*C)/NB
5170 C=B*(W-C*T/NB)
5180 V=V-T*T/NB

```

```

5190  T=V-C
5200  W=C/V
5210  V=T/(NB-2)
5215  IF TST=999 THEN GOTO 5280
5220  VTAB(15):GOSUB 7000
5260  PRINT D$;"PR#1":PRINT:PRINT "ORDRE DE REACTION=";N
5265  GOSUB 7000
5270  PRINT D$;"PR#0"
5280  RETURN
6000  REM
6010  REM
6020  REM  OPTIMISATION DE L'ORDRE DE
6030  REM  REACTION
6050  REM
6060  REM
6070  CC=SQR(W):NR=N:M=B:OD=A
6080  RETURN
7000  REM
7010  REM
7020  REM  IMPRESSION DES RESULTATS
7030  REM  DES MOINDRES CARRES
7060  REM
7070  REM
7080  PRINT "LES COEFFICIENTS SONT A=";A;"B=";B
7090  PRINT "COEFFICIENT DE DETERMINATION=";W
7100  PRINT "COEFFICIENT DE CORRELATION=";SQR(W)
7110  PRINT "ERREUR STANDARD DE L'ESTIME=";SQR(V)
7120  RETURN
9000  REM
9010  REM
9020  REM  CALCUL DES POINTS
9030  REM  EXPERIMENTAUX MOYENS
9050  REM
9060  REM
9070  FOR I=1 TO ITE-4
9080  X(1)=ALPHA(I):X(2)=ALPHA(I+1):X(3)=ALPHA(I+2):X(4)=ALPHA(I+3)
    X(5)=ALPHA(I+4)
9100  FOR J=1 TO 5
9110  FOR K=1 TO 5
9120  IF X(J)>X(K) THEN NMAX=X(J):X(J)=X(K):X(K)=NMAX
9130  NEXT K
9140  NEXT J
9145  J=1
9150  ALPHA(I)=(X(2)+X(3)+X(4))/3
9160  TEMP(I)=(TEMP(I)+TEMP(I+1)+TEMP(I+2)+TEMP(I+3)+TEMP(I+4))/5
9170  NEXT I
9180  ITE=ITE-4
9190  RETURN
10000 REM
10010 REM

```

```

10020 REM    SOLUTION DE L'EQUATION
10030 REM    DIFFERENTIELLE PAR LA
10040 REM    METHODE DE RUNGE-KUTTA
10060 REM    D'ORDRE 4
10070 REM
10080 REM
10090 HOME:VTAB(12):PRINT "SOLUTION DE L'EQUATION DIFFERENTIELLE"
10100 R=8.314
10120 TK=TEMP(1)+273
10130 FF=EXP(FF)
10140 Y(1)=ALPHA(1)
10150 DEF FN FX(T)=(-FF/TC)*EXP(-EA/R/T)
10160 N=100:H=((LS+273)-TK)/N
10170 FOR I=1 TO N
10180 X(I)=TK+(I-1)*H
10185 IF I+1>N THEN GOTO 10240
10190 T=X(I):A=Y(I):K1=(FN FX(T)) * A^NR
10200 T=X(I)+0.5*H:A=Y(I)+0.5*H*K1:K2=(FN FX(T))*A^NR
10210 T=X(I)+0.5*H:A=Y(I)+0.5*H*K2:K3=(FN FX(T))*A^NR
10220 T=X(I)+H:A=Y(I)+H*K3:K4=(FN FX(T))*A^NR
10230 Y(I+1)=Y(I)+(H/6)+(K1+2*K2+2*K3+K4)
10240 NEXT I
10250 FILE$="RUNGE."+JOUR$
10260 PRINT D$;"PR#1":PRINT:PRINT
10270 PRINT BH$
10280 PRINT "FICHER:";FILE$
10290 PRINT EH$
10300 PRINT
10310 FOR I=1 TO N
10320 X(I)=X(I)-273
10330 PRINT X(I),Y(I)
10340 NEXT I
10350 PRINT D$;"PR#0"
10360 PRINT D$;"OPEN";FILE$;".D2"
10370 PRINT D$;"WRITE";FILE$
10380 PRINT N*2
10390 FOR I=1 TO N
10400 PRINT D$;"WRITE";FILE$
10410 PRINT X(I)
10420 PRINT Y(I)
10430 NEXT I
10440 PRINT D$;"CLOSE";FILE$
10450 RETURN

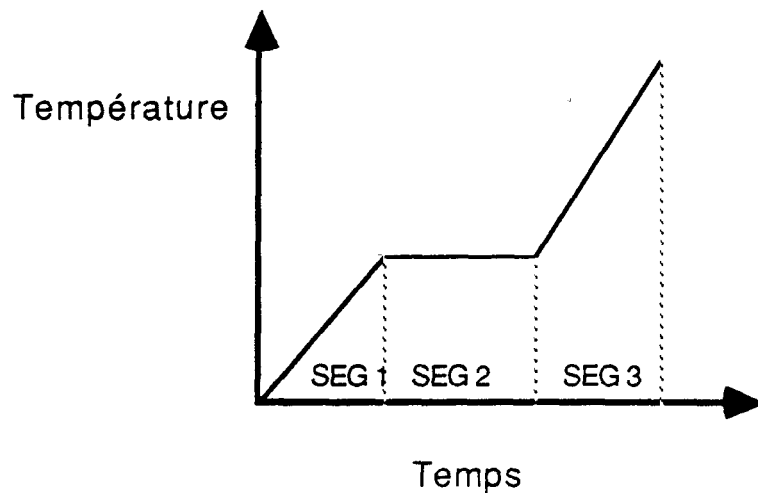
```

APPENDICE D

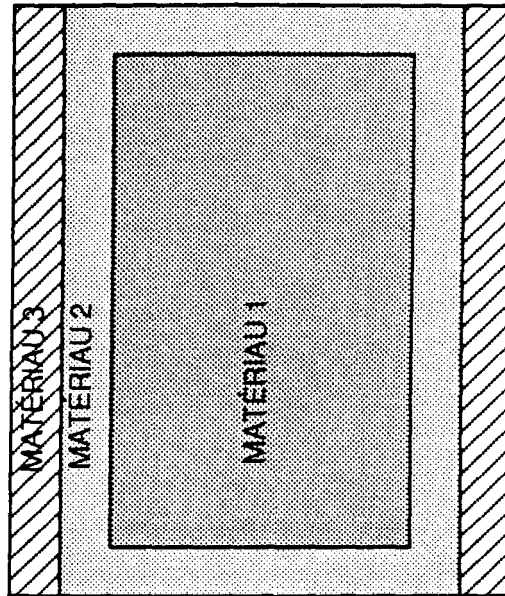
PROGRAMME D'ORDINATEUR POUR LA SIMULATION PAR ÉLÉMENTS FINIS DU TRANSFERT DE CHALEUR DANS L'ÉCHANTILLON D'ÉLECTRODE.

Ce programme permet de déterminer le transfert de chaleur par conduction dans un objet cylindrique de longueur finie qui est situé dans un four programmable.

Le four pouvant être programmé sur plusieurs segments, le programme permet d'imposer trois rythmes de chauffage différents pour la montée linéaire en température.

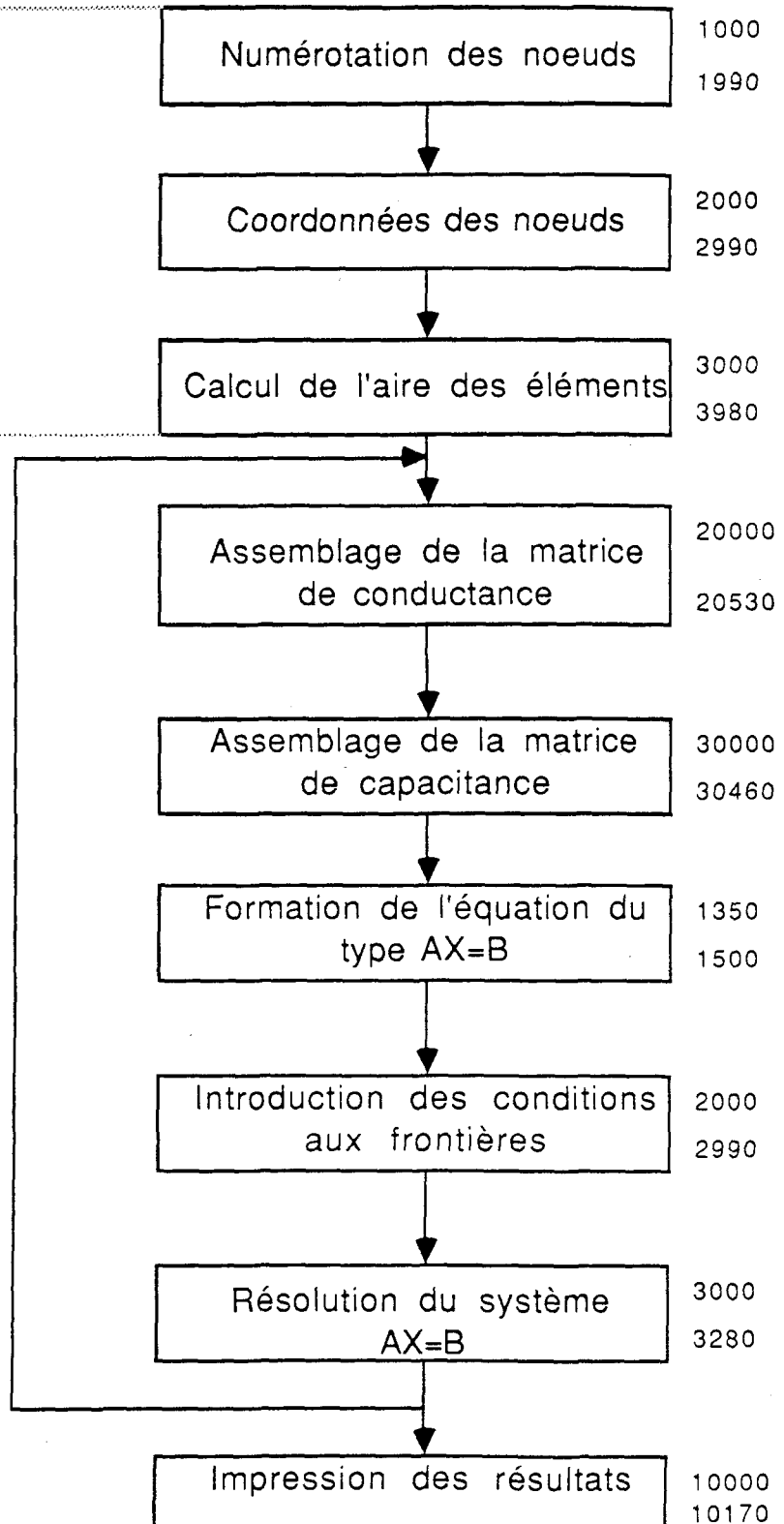


L'objet cylindrique est composé de trois matériaux différents selon la disposition suivante:



On suppose que la température de surface de l'objet est égale à la température du four et les propriétés des matériaux sont variables dans la gamme de température considérée.

Le programme est composé de deux parties. La première (PRE.SIMUL) fait les calculs préliminaires selon les dimensions et les propriétés du cylindre. La deuxième partie (SIMULATION) calcule les matrices élémentaires de conductance et de capacitance, et fait l'assemblage de celles-ci; également elle fait la résolution du système transitoire par la méthode d'Euler implicite pour des matrices symétriques bandées.

D-1. Séquence de programmation**Partie 1
PRE.SIMUL****Partie 2
SIMULATION**

D-2. Programme d'ordinateur PRE.SIMUL

```

100 REM
110 REM
120 REM SIMULATION PAR ELEMENTS
130 REM FINIS DU TRANSFERTS DE
140 REM CHALEUR DANS UN CYLINDRE
150 REM MULTI-COUCHE DE LONGUEUR
160 REM FINIE AVEC UNE CONDITION
170 REM DE DIRICHLET APPLIQUEE
180 REM A LA SURFACE
190 REM
200 REM
210 REM
240 REM
250 REM
260 REM DEFINITIONS:
270 REM
280 REM NEL :NOMBRE D'ELEMENTS
290 REM NNEL :NOMBRE TOTAL DE NOEUDS
300 REM N1 :NOEUD 1 DE L'ELEMENT i
310 REM N2 :NOEUD 2 DE L'ELEMENT i
320 REM N3 :NOEUD 3 DE L'ELEMENT i
330 REM X :COORDONNEE EN X DU NOEUD i
350 REM Y :COORDONNEE EN Y DU NOEUD i
370 REM LCY :LONGUEUR DU CYLINDRE
380 REM DECH :DIAMETRE DE L'ECHANTILLON
390 REM EPOU :EPAISSEUR DE POUSSIER
400 REM ECREU :EPAISSEUR DU CREUSET
410 REM AIRE :AIRE DE L'ELEMENT i
650 REM
660 REM
670 REM
680 REM
700 POKE 34,0:HOME: INVERSE : PRINT "SIMULATION"
705 PRINT"SECTION NO.1 ENTREE ET PREPARATION DES DONNEES"
710 POKE 34,5:NORMAL
950 REM
960 REM
1000 REM TABLE DE CONECTIVITE
1010 REM CONEC
1015 REM
1020 REM
1028 D$=CHR$(4)
1030 HOME:VTAB(13)
1040 INPUT "NOMBRE D'ELEMENTS TRIANGULAIRE(MULTIPLE DE 8,<100):";NEL

```



```

1050 DIM N1(80),N2(80),N3(80)
1060 NNEL=(NEL/8)*5+5
1061 PRINT CHR$(4);"OPEN NB.NOEUD"
1062 PRINT CHR$(4);"WRITE NB.NOEUD"
1063 PRINT NNEL; PRINT NEL
1064 PRINT CHR$(4); "CLOSE NB.NOEUD"
1065 K=1
1067 FOR J=1 TO (NEL/8)
1070 FOR I=1 TO 8 STEP 2
1075 N=I+(J-1)*8
1080 N1(N)=K+6:N2(N)=K+5:N3(N)=K
1110 K=K+1
1120 NEXT I: K=K+1 : NEXT J
1126 L=1
1128 FOR I=1 TO (NEL/8)
1130 FOR J=2 TO 8 STEP 2
1140 P=J+(I-1)*8
1150 N1(P)=L:N2(P)=L+1:N3(P)=L+6
1180 L=L+1
1190 NEXT J: L=L+1:NEXT I
1192 PRINT D$;"OPEN CONEC"
1193 FOR I=1 TO NEL: PRINT D$;"WRITE CONEC": PRINT N1(I): PRINT
N2(I):PRINT N3(I):NEXT I
1194 PRINT D$;"CLOSE CONEC"
1200 REM SORTIE DES VALEURS
1210 REM SUR IMPRIMANTE
1230 D$=CHR$(4): ESC$=CHR$(27):PRINT D$; "PR#1"
1241 PRINT ESC$;"Q": PRINT ESC$; "B"
1242 PRINT TAB(8);"SIMULATION DU TRANSFERT DE CHALEUR DANS"
1243 PRINT TAB(8);"UN CYLINDRE DE LONGUEUR FINIE."
1244 PRINT TAB(8);"CONDITION DE DIRICHLET SUR LA FRONTIERE"
1245 PRINT
1250 PRINT TAB(23);"TABLE CONEC"
1260 PRINT :PRINT
1290 PRINT TAB(10);"ELEMENT";TAB(9);"N1";TAB(9);"N2";TAB(9);"N3"
1310 PRINT
1320 FOR I=1 TO NEL
1330 A=LEN(STR$(N1(I)))
1340 B=LEN(STR$(N2(I)))
1350 C=LEN(STR$(N3(I)))
1360 D=LEN(STR$(I))
1370 PRINT TAB(15-D);I;TAB(13-A);N1(I);TAB(11-B);N2(I);TAB(11-C);N3(I)
1380 NEXT I
1400 PRINT
1410 PRINT TAB(8);"NOMBRE TOTAL DE NOEUDS ->";NNEL
1420 PRINT D$;"PR#0"
1980 REM
1990 REM
2000 REM CONSTRUCTION DE LA
2010 REM TABLE CORG

```

```

2015 REM
2020 REM
2025 DIM X(55),Y(55),R(5)
2030 HOME:VTAB(12)
2040 INPUT "LONGUEUR DU CYLINDRE:";LCY
2050 INPUT "DIAMETRE DE L'ECHANTILLON:";DECH
2060 INPUT "EPAISSEUR DE POUSSIER:";EPOU
2070 INPUT "EPAISSEUR DU CREUSET:";ECREU
2080 R=(DECH/2)+EPOU+ECREU
2090 R1=(DECH/2)/R
2100 R2=EPOU/R
2110 R3=1-R2-R1
2115 R(1)=R: R(2)=(R1+R2)*R: R(3)=R1*R: R(4)=(R1*R)/2: R(5)=0
2120 Z=LCY/2
2130 NET= (NNEL/5)-1
2135 ZET= Z/(NET-1)
2140 FOR I=1 TO NET
2150 FOR J=1 TO 5
2160 Q=J+((I-1)*5)
2170 X(Q)=R(J)
2180 Y(Q)=ZET*(I-1)
2190 NEXT J:NEXT I
2202 FOR I=1 TO 5
2203 Q=I+(NET*5)
2204 X(Q)=R(I)
2205 Y(Q)=ZET*(NET-1)+EPOU
2206 NEXT I
2207 PRINT D$;"OPEN CORG"
2208 FOR I=1 TO NNEL: PRINT D$;"WRITE CORG": PRINT X(I):PRINT Y(I):NEXT I
2209 PRINT D$;"CLOSE CORG"
2210 REM
2220 REM SORTIE SUR IMPRIMANTE
2230 REM DE LA TABLE CORG
2240 REM
2250 PRINT D$;"PR#1"
2260 PRINT:PRINT:PRINT
2270 PRINT TAB(23);"TABLE CORG"
2280 PRINT
2300 PRINT TAB(11);"NOEUD";TAB(10);"R";TAB(15);"Z"
2320 PRINT
2330 FOR I=1 TO NNEL
2340 L1= LEN(STR$(I))
2350 L2= LEN(STR$(X(I)))
2360 L3= LEN(STR$(Y(I)))
2370 PRINT TAB(15-L1);I;TAB(15-L2);X(I);TAB(13-L3);Y(I)
2375 NEXT I
2390 PRINT D$;"PR#0"
2980 REM
2990 REM
3000 REM CALCUL DE L'AIRES

```

```

3010 REM DE CHAQUE ELEMENT
3020 REM
3025 REM
3030 DIM AIRE(80)
3035 NEL=NEL*8
3040 A1=(R1*R)*ZET/4
3050 A2=(R2*R)*ZET/2
3060 A3=(R3*R)*ZET/2
3070 FOR I=1 TO (NEL-14) STEP 8
3080 AIRE(I)=A3: AIRE(I+1)=A3
3090 NEXT I
3100 FOR I=1 TO (NEL-12) STEP 8
3110 AIRE(I)=A2: AIRE(I+1)=A2
3120 NEXT I
3130 FOR I=5 TO (NEL-8) STEP 8
3140 FOR J=1 TO I+3
3150 AIRE(J)=A1
3160 NEXT J: NEXT I
3171 AIRE(NEL-7)=EPOU*ECREU/2: AIRE(NEL-6)=AIRE(NEL-7)
3172 AIRE(NEL-5)=EPOU*EPOU/2: AIRE(NEL-4)=AIRE(NEL-5)
3173 AIRE(NEL-3)=EPOU*(DECH/2)/4: AIRE(NEL-2)=AIRE(NEL-3):
    AIRE(NEL-1)=AIRE(NEL-3): AIRE(NEL)=AIRE(NEL-3)
3175 PRINT D$;"OPEN AIRE"
3176 FOR I=1 TO NEL: PRINT D$;"WRITE AIRE": PRINT AIRE(I): NEXT I
3177 PRINT D$;"CLOSE AIRE"
3180 REM SORTIE SUR IMPRIMANTE
3210 REM
3220 PRINT D$;"PR#1"
3230 PRINT
3240 PRINT:PRINT:PRINT
3250 PRINT TAB(23); "TABLE DES AIRES"
3270 PRINT
3280 PRINT TAB(11);"ELEMENT";TAB(16);"AIRE"
3300 PRINT
3310 FOR I=1 TO NEL
3320 L= LEN(STR$(I))
3330 LA= LEN(STR$(AIRE(I)))
3340 PRINT TAB(16-L);I;TAB(23-LA);AIRE(I)
3350 NEXT I
3360 PRINT D$;"PR#0"
3980 REM
4000 PRINT D$;"RUN SIMULATION"

```

D-3. Programme d'ordinateur SIMULATION

```

100 REM
110 REM
120 REM RESOLUTION D'UN SYSTEME
130 REM TRANSITOIRE PAR LA METHODE
150 REM D'EULER IMPLICITE POUR DES
160 REM MATRICES BANDEES SYMETRIQUES
180 REM
190 REM
200 REM
230 REM
250 REM DEFINITION DES PARAMETRES:
260 REM
270 REM VK :MATRICE DE CONDUCTANCE
280 REM VC :MATRICE DE CAPACITANCE
290 REM A :MATRICE DE  $Ax=B$ 
300 REM B :VECTEUR DE  $Ax=B$ 
310 REM T :VECTEUR DES TEMPERATURES AU NOEUDS
330 REM IT :INTERVALLE DE TEMPS (min)
340 REM TEI :TEMPERATURE INITIALE (K)
350 REM TF :TEMPERATURE FINALE (K)
360 REM TAU :VITESSE DE CHAUFFAGE (DEGRE/HRE)
380 REM NOSEG:NOMBRE DE SEGMENTS
390 REM NNEL :NOMBRE TOTAL DE NOEUDS
400 REM B :LARGEUR DE LA BANDE DE LA MATRICE
420 REM CECH :CONDUCTIBILITE DE L'ECHANTILLON
440 REM CPOU :CONDUCTIBILITE DU POUSSIER
460 REM CCRE :CONDUCTIBILITE DU CREUSET
470 REM K :MATRICE TAMPON POUR L'ASSEMBLAGE
490 REM KE :MATRICE TAMPON ELEMENTAIRE
500 REM VK :MATRICE TAMPON POUR EMMAGASINER
    UNE MATRICE BANDEE SYMETRIQUE
530 REM RECH :MASSE VOLUMIQUE DE L'ECHANTILLON
550 REM RPOU :MASSE VOLUMIQUE DU POUSSIER
570 REM RCRE :MASSE VOLUMIQUE DU CREUSET
590 REM PECH :CAPACITE CALORIFIQUE DE L'ECHANTILLON
610 REM PPOU :CAPACITE CALORIFIQUE DU POUSSIER
630 REM PCRE :CAPACITE CALORIFIQUE DU CREUSET
640 REM
650 REM
660 REM
670 POKE 34,0: HOME:PRINT"SIMULATION"
680 PRINT"SECTION NO.2:INTRODUCTION DES CONDITIONS AUX
    FRONTIERES ET RESOLUTION"
690 POKE 34,5: NORMAL
1030 REM

```

```

1040 REM
1054 REM  INITIALISATION A ZERO
1055 REM  ET OBTENTION DES VARIABLES
1056 REM  DU SYSTEME
1060 REM
1062 REM
1064 DIM  KE(3,3),EL(3,3),CE(3,3)
1065 DIM  A(55,7),B(55),H$(10),VEC(55),HAUT(62,7),BAS(62,7),T(55),
      IT(4),TEI(4),TAU(4),TF(4),N1(80),N2(80),N3(80),Y(55),X(55),
      AIRE(80),K(55,55)
1066 HOME: VTAB(12)
1067 INPUT "LE NOMBRE DE SEGMENT:" ; NOSEG
1069 HOME: VTAB(12)
1070 D$=CHR$(4):ESC$=CHR$(27):I$=CHR$(9)
1071 FOR I=1 TO NOSEG
1072 PRINT:PRINT:PRINT
1073 PRINT "SEGMENT #";I:PRINT
1075 INPUT "INTERVALLE DE TEMPS:" ;IT(I)
1077 INPUT "TEMPERATURE INITIALE:";TEI(I):INPUT " TEMPERATURE FINALE";TF(I)
1078 INPUT "TAUX DE CHAUFFAGE:";TAU(I):NEXT I: FOR SEGM=1 TO NOSEG:IF
      TAU(SEGM)=0 THEN FINAL=5000:IF TAU(SEGM)=0 THEN GOTO 1080
1079 FINAL=INT(((TF(SEGM)-TEI(SEGM))/((TAU(SEGM)/60)*IT(SEGM)))
1080 PRINT D$;"PR#1":PRINT:PRINT:PRINT "SEGMENT #";SEGM:PRINT
1081 PRINT "INTERVALLE DE TEMPS:";IT(SEGM);"(MIN)"
1082 PRINT "TEMPERATURE INITIALE: ";TEI(SEGM);"(K)"
1083 PRINT "TAUX DE CHAUFFAGE:";TAU(SEGM);"(DEG./HRE)"
1084 PRINT D$;"PR#0": IF SEGM>1 THEN GOTO 1370
1085 REM
1086 REM
1087 REM  LECTURE DES FICHIERS
1088 REM
1089 PRINT D$;"OPEN NB.NOEUD"
1090 PRINT D$;"READ NB.NOEUD"
1100 INPUT NNEL:INPUT NEL
1110 PRINT D$;"CLOSE NB.NOEUD"
1120 PRINT D$;"OPEN CONEC"
1130 FOR I=1 TO NEL: PRINT D$;"READ CONEC": INPUT N1(I):INPUT N2(I):
      INPUT N3(I):NEXT I
1140 PRINT D$;"CLOSE CONEC"
1150 PRINT D$;"OPEN CORG"
1160 FOR I=1 TO NNEL:PRINT D$;"READ CORG":INPUT X(I):INPUT Y(I):NEXT I
1170 PRINT D$;"CLOSE CORG"
1180 PRINT D$;"OPEN AIRE"
1190 FOR I=1 TO NEL:PRINT D$;"READ AIRE": INPUT AIRE(I): NEXT I
1200 PRINT D$;"CLOSE AIRE"
1210 REM
1220 REM  INITIALISATION T(I)
1230 REM
1240 REM
1250 FOR I=1 TO NNEL

```

```

1260 T(I)=TEI(1)
1270 NEXT I
1275 FOR VIRAGE=1 TO FINAL
1280 GOSUB 20000
1290 GOSUB 30000
1350 REM
1355 REM
1362 REM CONSTRUCTION DE LA
1364 REM MATRICE [A] ET [B]
1366 REM
1368 REM
1370 FOR I=1 TO NNEL
1380 FOR J=1 TO 7
1390 A(I,J)=BAS(I,J)+IT(SEGM)*HAUT(I,J)
1408 NEXT J:NEXT I
1410 FOR I=1 TO NNEL:S=0:Q=0:FOR J=1 TO 7
1411 L=I-(J-1)
1412 IF J=1 THEN GOTO 1415
1413 IF L<1 THEN GOTO 1415
1414 S=S+BAS(L,J)*T(L)
1415 Y=I+(J-1)
1416 IF Y>55 THEN Y=55
1417 Q=Q+BAS(I,J)*T(Y)
1418 NEXT J
1419 B(I)=Q+S
1420 NEXT I
1500 REM
1990 REM
2000 REM INTRODUCTION DE LA
2005 REM CONDITION DE DIRICHLET
2006 REM
2008 REM
2010 FOR I=1 TO NNEL
2011 FOR J=1 TO 7
2012 HAUT(I,J)=A(I,J)
2013 NEXT J
2014 NEXT I
2015 TS=TEI(SEGM)+(IT(SEGM)*TAU(SEGM)/60)*VIRAGE
2017 B=6
2020 FOR I=1 TO (NNEL-4) STEP 5
2030 HAUT(I,1)=1
2040 B(I)=TS
2050 FOR J=1 TO NNEL
2060 VEC(J)=0
2070 NEXT J
2075 L=I-6
2077 IF L<1 THEN L=1
2080 FOR J=1 TO B
2082 M=L+(J-1):O=I-(B-(J-1)):P=(B+1)-(J-1)
2085 IF O<1 THEN GOTO 2092

```

```

2090 VEC(M)=HAUT(O,P)
2092 G=I+J:IF G>NNEL THEN GOTO 2110
2100 VEC(I+J)=HAUT(I,J+1)
2110 NEXT J
2120 FOR J=1 TO NNEL
2130 B(J)=B(J)-VEC(J)*TS
2140 NEXT J
2150 FOR J=1 TO B
2155 O=I-(B-(J-1)):P=(B+1)-(J-1)
2157 IF O<1 THEN GOTO 2170
2160 HAUT(O,P)=0
2170 HAUT(I,J+1)=0
2180 NEXT J
2190 NEXT I
2200 FOR I=(NNEL-3) TO NNEL
2210 HAUT(I,1)=1
2220 B(I)=TS
2230 FOR J=1 TO NNEL
2240 VEC(J)=0
2250 NEXT J
2260 L=I-6
2270 IF L<1 THEN L=1
2280 FOR J=1 TO B
2290 M=L+(J-1):O=I-(B-(J-1)):P=(B+1)-(J-1)
2300 IF O<1 THEN GOTO 2320
2310 VEC(M)=HAUT(O,P)
2320 G=I+J:IF G>NNEL THEN GOTO 2340
2330 VEC(G)=HAUT(I,J+1)
2340 NEXT J
2350 FOR J=1 TO NNEL
2360 B(J)=B(J)-VEC(J)*TS
2370 NEXT J
2380 FOR J=1 TO B
2390 O=I-(B-(J-1))
2395 P=(B+1)-(J-1)
2400 IF O<1 THEN GOTO 2420
2410 HAUT(O,P)=0
2420 HAUT(I,J+1)=0
2430 NEXT J
2440 NEXT I
2540 REM
2970 REM
3000 REM RESOLUTION DU SYSTEME
3005 REM Ax=B
3015 REM
3017 REM
3020 RANG=7
3030 FOR I=1 TO NNEL
3040 FOR J=1 TO RANG
3060 BAS(I,J)=HAUT(I,J)

```

```

3070 NEXT J
3080 NEXT I
3082 FOR I=1 TO NNEL
3083 VEC(I)=B(I)
3084 NEXT I
3090 FOR I=1 TO NNEL
3105 VEC(I)=VEC(I)/HAUT(I,1)
3110 FOR J=RANG TO 1 STEP -1
3120 HAUT(I,J)=HAUT(I,J)/HAUT(I,1)
3130 NEXT J
3140 FOR K1=2 TO RANG
3145 IF I+K1-1>NNEL THEN GOTO 3160
3150 VEC(I+K1-1)=VEC(I+K1-1)-BAS(I,K1)*VEC(I)
3160 II=RANG
3170 FOR L=RANG-K1+1 TO 1 STEP -1
3175 IF I+K1-1>NNEL THEN GOTO 3190
3180 HAUT(I+K1-1,L)=HAUT(I+K1-1,L)-BAS(I,K1)*HAUT(I,II)
3190 II=II-1
3200 NEXT L
3210 J=I+K1-2
3220 FOR L=2 TO K1
3225 IF J>NNEL THEN GOTO 3280
3230 BAS(J,L)=BAS(J,L)-BAS(I,K1)*HAUT(I,II)
3240 II=II-1
3250 J=J-1
3260 NEXT L
3270 NEXT K1
3280 NEXT I
3970 REM
3980 REM
4000 REM RESOLUTION DU SYSTEME
4005 REM TRIANGULAIRE
4010 REM
4015 REM
4020 T(NNEL)=VEC(NNEL)
4030 FOR I=NNEL-1 TO 1 STEP -1
4040 IF NNEL-I<= RANG-1 THEN TIMBES=NNEL-I+1
4050 IF NNEL-I>RANG-1 THEN TIMBES=RANG
4060 ACC=0
4070 FOR J=TIMBES TO 2 STEP -1
4080 ACC=ACC+T(I+J-1)*HAUT(I,J)
4090 T(I)=VEC(I)-ACC
4100 NEXT J
4110 NEXT I
4120 FOR I=1 TO NNEL/5
4130 FOR J=1 TO 5
4135 A(I,J)=T(J+(5*(I-1)))
4140 NEXT J:NEXT I
4150 GOSUB 10000
4245 IF T(47)>TF(SEGM)-0.005 THEN GOTO 4255

```



```

4250 NEXT VIRAGE
4255 NEXT SEGM
4260 END
9980 REM
9990 REM
10000 REM IMPRESSION DES
10005 REM RESULTATS
10015 REM
10020 REM
10030 PRINT D$;"PR#1"
10040 PRINT ESC$;"Q"
10050 PRINT ESC$;"B"
10060 PRINT:PRINT "ITERATION NO.";SEGM;" ";VIRAGE
10063 F=F+IT(SEGM)
10080 FOR J=(NNEL/5) TO 1 STEP -1
10090 FOR L=1 TO 5
10100 H$(L)=LEFT$(STR$(A(J,L)),7)
10110 NEXT L
10120 PRINT ESC$;"(011,021,031,041."
10130 PRINT H$(1);I$;H$(2);I$;H$(3);I$;H$(4);I$;H$(5)
10140 NEXT J
10150 PRINT TAB(0) : PRINT
10165 PRINT D$;"PR#0"
10166 FOR I=1 TO NNEL:FOR J=1 TO 7
10167 A(I,J)=0: NEXT J: NEXT I
10170 RETURN
20000 REM
20010 REM MATRICE CONDUCTANCE
20020 REM
20030 REM
20035 TK=0
20040 FOR I=1 TO NNEL
20050 TK=TK+T(I)
20060 NEXT I
20070 TK=TK/NNEL
20080 CECH=3.85561E-10 * TK^3 - 2.08398E-7 * TK^2 + 1.18174E-4 *
      TK+0.322275
20090 CPOU=1.25E-4 * TK - 0.017424
20100 CCRE= 1.50962E-6 *TK^2 -1.449061E-3 * TK + 0.8949117
20105 FOR I=1 TO NNEL: FOR J=1 TO NNEL
20107 K(I,J)=0:NEXT J: NEXT I
20110 FOR I=1 TO NEL
20120 P1=N1(I):P2=N2(I): P3=N3(I)
20130 Z1=Y(P1)-Y(P2)
20140 Z2=Y(P1)-Y(P3)
20150 Z3=Y(P2)-Y(P3)
20160 R1=X(P1)-X(P2)
20170 R2=X(P1)-X(P3)
20180 R3=X(P2)-X(P3)
20190 M=I-INT(I/8)*8

```

```

20200 IF M=1 OR M=2 THEN COTH=CCRE
20210 IF M=3 OR M=4 THEN COTH=CPOU
20220 IF M=5 OR M=6 THEN COTH=CECH
20230 IF M=0 OR M=7 THEN COTH=CECH
20240 IF I>= (NEL-5) THEN COTH=CPOU
20250 KE(1,1)= ((Z3^2)+(R3^2))/(12*AIRE(I)*COTH)
20260 KE(2,2)= ((Z2^2)+(R2^2))/(12*AIRE(I)*COTH)
20270 KE(3,3)= ((Z1^2)+(R1^2))/(12*AIRE(I)*COTH)
20280 KE(1,2)= ((Z3*(-Z2))+((-R3)*R2))/(12*AIRE(I))*COTH
20290 KE(1,3)= ((Z3*Z1)+(R3*R1))/(12*AIRE(I))*COTH
20300 KE(2,3)= (((-Z2)*Z1)+(R2*(-R1)))/(12*AIRE(I))*COTH
20310 KE(2,1)= KE(1,2)
20320 KE(3,1)= KE(1,3)
20330 KE(3,2)= KE(2,3)
20340 K(P1,P1)=K(P1,P1)+KE(1,1)
20350 K(P1,P2)=K(P1,P2)+KE(1,2)
20360 K(P1,P3)=K(P1,P3)+KE(1,3)
20370 K(P2,P1)=K(P2,P1)+KE(2,1)
20380 K(P2,P2)=K(P2,P2)+KE(2,2)
20390 K(P2,P3)=K(P2,P3)+KE(2,3)
20400 K(P3,P1)=K(P3,P1)+KE(3,1)
20410 K(P3,P2)=K(P3,P2)+KE(3,2)
20420 K(P3,P3)=K(P3,P3)+KE(3,3)
20430 NEXT I
20440 W=6
20450 FOR J=1 TO NNEL
20460 FOR L=1 TO NNEL
20470 BA=L-J+1+W
20480 IF BA<7 THEN 20520
20490 IF BA>13 THEN 20520
20500 BW=BA-6
20510 HAUT(J,BW)=K(J,L)
20520 NEXT L:NEXT J
20530 RETURN
30000 REM
30010 REM MATRICE CAPACITANCE
30020 REM
30030 REM
30040 FOR I=1 TO NNEL: FOR J=1 TO NNEL
30050 K(I,J)=0:NEXT J:NEXT I
30060 PRINT D$;"OPEN MAT.C"
30070 PRINT D$;"READ MAT.C"
30080 INPUT CCO
30090 FOR I=1 TO 3: FOR J=1 TO 3
30100 INPUT EL(I,J):NEXT J:NEXT I
30110 PRINT D$;"CLOSE MAT.C"
30120 RECH=-9.111E-5 * TK + 1.63897
30130 RPOU= 0.723
30140 RCRE= 3.984495E-11 * TK^4 - 1.304725E-7 * TK^3 + 1.458744E-4 * TK^2
      - 0.06037177 * TK + 10.17189

```

```

30150 PECH= -5.266543E-13 * TK^4 + 2.296403E-9 * TK^3 -
          3.687875E-6 * TK^2 + 2.70752E-3 * TK - 0.36873
30160 PPOU= -2.77160E-13 * TK^4 + 1.114953E-9 * TK^3 -
          1.6837046E-6 * TK^2 + 1.371987E-3 * TK - 0.09435814
30170 PCRE= ( -2.291388E-12 * TK^4 + 9.7629703E-9 * TK^3 - 1.52823E-5 *
          TK^2 + 0.010918537 * TK - 0.36201388)*0.1
30180 C1=RECH*PECH:C2=RPOU*PPOU:C3=RCRE*PCRE
30190 FOR I=1 TO NEL
30200 P1=N1(I):P2=N2(I):P3=N3(I)
30210 M=I-INT(I/8)*8
30220 IF M=1 OR M=2 THEN RHOC=C3
30230 IF M=3 OR M=4 THEN RHOC=C2
30240 IF M=5 OR M=6 THEN RHOC=C1
30250 IF M=0 OR M=7 THEN RHOC=C1
30260 IF I>= (NEL-5) THEN RHOC=C2
30270 FOR J=1 TO 3 : FOR L=1 TO 3
30280 CE(J,L)=(EL(J,L)*AIRE(I)/60)*RHOC
30290 NEXT L:NEXT J
30300 K(P1,P1)=K(P1,P1)+CE(1,1)
30310 K(P1,P2)=K(P1,P2)+CE(1,2)
30320 K(P1,P3)=K(P1,P3)+CE(1,3)
30330 K(P2,P1)=K(P2,P1)+CE(2,1)
30340 K(P2,P2)=K(P2,P2)+CE(2,2)
30350 K(P3,P1)=K(P3,P1)+CE(3,1)
30360 K(P3,P2)=K(P3,P2)+CE(3,2)
30370 K(P3,P3)=K(P3,P3)+CE(3,3)
30380 NEXT I
30390 FOR J=1 TO NNEL
30400 FOR L=1 TO NNEL
30410 BA=L-J+1+6
30420 IF BA<7 THEN 30450
30430 IF BA>13 THEN 30450
30440 BW=BA-6:BAS(J,BW)=K(J,L)
30450 NEXT L:NEXT J
30460 RETURN

```

BIBLIOGRAPHIE

- ABOU-SHABAN, R.A. and A.P. Simonelli, "Thermal Analysis of Reactions and Transformation in the Solid State", *Thermochimica Acta* 26, 89-109 (1978).
- ANTHONY, D.B. and J.B. Howard, "Coal Devolatilization and Hydrogasification", *AIChE J.* 22, no.4 , 625-656 (1976).
- BAGCHI, T.P. and P.K. Sen, "Combined Differential and Integral Method for Analysis of Non-Isothermal Kinetic Data", *Thermochimica Acta* 51, 175-189 (1981).
- BORN, M., "Pyrolysis and Behavior in the Baking of Industrial Carbons", *Fuel* 53, 198-203 (1974).
- BUTTLE, F.G., "Studies on Thermal Decomposition of Electrode Pitch", *Thermal Analysis* 3, 567-576 (1975).
- COLLETT, G.W. and B. Rand, "Thermogravimetric Investigation of the Pyrolysis of Pitch Materials. A Compensation Effect and Variation in Kinetic Parameters with Heating Rate.", *Thermochimica Acta* 41, 153-165 (1980).

- DERNEDDE, E., A. Charette, T. Bourgeois and L. Castonguay, "Kinetic Phenomena of the Volatiles in Ring Furnaces", *Light Metals*, 589-592 (1986).
- DOYLE, C.D., "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data", *J. Applied Polymer Science* 5, 285-292 (1961).
- FLYNN, J.H. and L.A. Wall, "General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers", *J. of Research of the National Bureau of Standards* 70 A, no. 6, 487-523 (1966).
- FRIEDMAN, H.L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic", *J. of Polymer Science, Part c*, no. 6, 183-195 (1965).
- HONDA, H., H. Kimura, Y. Sanada, S. Sugawara and T. Surata, "Optical Mesophase Texture and X-ray Diffraction Pattern of the Early-stage Carbonization of Pitches", *Carbon* 8, 181-189 (1970).
- HOUSE, J.E. and J.M. Zimmerman, "An Extension of the Method of Abou-Shaaban and Simonelli for Obtaining Kinetic Parameters from TG Data", *Thermochimica Acta* 87, 345-348 (1985).

HOWARD, J.B., "Fundamentals of Coal Pyrolysis and Hydropyrolysis" in "Chemistry of Coal Utilization", 2nd supplementary volume, John Wiley & Sons, Chap. 12, 665 (1981).

KASSMAN, A.J., "Evaluation and Optimization of Integral Methods for the Analysis of Thermogravimetric Data", *Thermochimica Acta* 84, 89-99 (1985).

LEE, T.V. and S.R. Beck, "A New Integral Approximation Formula for Kinetic Analysis of Non-isothermal TGA Data", *AIChE J.* 30, 517-519 (1984).

LI, C.-H., "A Integral Approximation Formula for Kinetic Analysis of Non-Isothermal TGA Data", *AIChE J.* 31, 1036-8 (1985)

OZAWA, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38, 1881-6 (1965).

POLITIS, T.G. and C.F. Chang, "Pitch Carbonization", 17th Biennial Conference on Carbon, extended abstracts, Lexington, KY, U.S.A, p. 8-9 (1985).

REICH, L. and S.S. Stivala, "Computer Analysis of Non-isothermal TG Data for Mechanism and Activation Energy. " Parts I and IV,

Thermochimica Acta 73, 165-172 (1984) and 87, 349-352 (1985).

REICH, L. and S.S. Stivala, "Computer-Determined Kinetic Parameters from TG Curves", Part III, Thermochimica Acta 52, 337-340 (1982).

REICH, L. and S.S. Stivala, "Computer-Determined Kinetic Parameters from TG Curves" , Thermochimica Acta 36, 103-105 (1980).

SVERDLIN, V.A. and G.A. Zhigaleva, "Gas Evolution Processes During Anode Baking", Tsvet. Met. 12, 595-603 (1980).

VALLET P., "Thermogravimétrie", Collection monographies de chimie minérale, Gauthier-Villars, Paris (1972).

VAN KREVELEN, D.W. , F.J. Huntjens and H.N.M. Dormans, " Chemical Structure and Properties of Coal XVI - Plastic Behaviour on Heating", Fuel 35, 462 (1956)

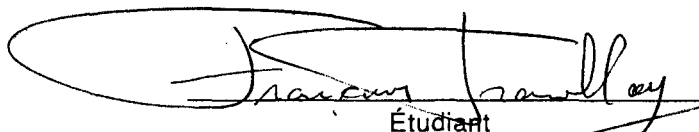
WALLOUCH, R.W. , H.N. Murty and E.A. Heintz, "Pyrolysis of Coal Tar Pitch Binders", Carbon 10, 729-735 (1972).

WILKENING, S, "Properties and Behaviour of Green Anodes", *Light Metals*, 727-741 (1983).

WONG, S.P., D.T.Y Chen, P.H. Fong, M.K. Leung and H.C. Ng, "Evaluation of Kinetic Parameters from Thermogravimetric Curves, Part III. Modifications of the Differential Correction Method.", *Thermochimica Acta* 84, 263-271 (1985).

RÉSUMÉ

Dans un complexe de fabrication d'aluminium, le procédé de cuisson des anodes donne lieu à une libération importante de matières volatiles combustibles. Le présent travail vise à mieux comprendre la cinétique de dégagement de ces substances. À cette fin, un dispositif thermogravimétrique de grandes dimensions a été mis au point de façon à pouvoir simuler le mieux possible l'environnement industriel. Des échantillons de deux masses distinctes ont été soumis à la pyrolyse à différents rythmes de chauffage. La perte de poids et les concentrations des gaz dégagés ont été enregistrées tout au long de la montée en température. Les résultats cinétiques sont rapportés pour le méthane, l'hydrogène et le goudron. L'ordre de réaction ne varie pas avec la vitesse de chauffage alors que l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel augmentent. De plus, pour les grosseurs d'échantillons étudiées, il a été trouvé que la masse du solide n'influence pas la valeur des paramètres cinétiques.



Étudiant



Directeur de thèse