UQAC
Université du Québec
à Chicoutimi

UTILISATION DU BIOCHARBON DANS LA PRODUCTION DES ANODES EN CARBONE

PAR

BELKACEM AMARA

Sous la direction du Prof. Duygu Kocaefe et la codirection du Prof. Yasar Kocaefe et du Prof. Dipankar Bhattacharyay

Thèse présentée à l'université du Québec à Chicoutimi en vue de l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph. D.) en ingénierie

Membres du jury :

Prof. Gelareh Momen, Département de sciences appliquées à l'UQAC, présidente du jury.

Dr. Xian Ai Huang, RNCAN-RNCAN Ressources naturelles Canada, membre de jury externe

Dr. Fatma Rebaine, Département de sciences appliquées à l'UQAC, membre de jury interne

Prof. Duygu Kocaefe, Département de sciences appliquées à l'UQAC, membre de jury interne

Prof. Yasar Kocaefe, Département de sciences appliquées à l'UQAC, membre de jury interne

Prof. Dipankar Bhattacharyay, Doyen de l'école des sciences appliquées à CUTM, membre de jury

Québec, Canada

Belkacem Amara 2022©

Résumé

L'aluminium est un des éléments chimiques les plus abondants dans la croute terrestre. Il se présente sous sa forme oxydée, l'alumine (Al_2O_3). Ce dernier est produit grâce au procédé Hall et Héroult. Cette technique consiste à réduire l'alumine en aluminium en présence d'une source de carbone (anode) et de l'énergie électrique. À ce propos, l'anode en carbone est composée des quatre principales matières premières qui sont le coke de pétrole, le brai de houille, les mégots ainsi que les déchets crus et cuits.

La qualité de l'anode en carbone est affectée par celles des matières premières. Dans ces dernières années, la qualité des matières premières utilisées s'est vue dégrader. Certains chercheurs ont proposé d'améliorer la qualité du brai et du coke en ajoutant des additifs chimiques. Cette amélioration a été bénéfique d'une manière générale pour la qualité de l'anode; mais, des études supplémentaires sont nécessaires pour les appliquer au niveau industriel. D'autres chercheurs ont mélangé deux types de coke avec des teneurs en soufre différentes. Ces études ont démontré qu'avec des anodes qui contiennent plus de coke à haute teneur en soufre, la densité de l'anode est plus élevée et la réactivité à l'air et au CO_2 est plus basse. Mais, on ne peut pas utiliser trop de coke à haute teneur en soufre à cause des contraintes environnementales.

Ces dernières années, un autre matériau a été proposé pour être utilisé comme matière première dans le but de remplacer une partie du coke de pétrole, ce matériau est le biocharbon. Il est connu que le biocharbon est un matériau fiable au coût de production et faible teneur en soufre. L'utilisation du biocharbon dans la recette de l'anode en carbone permettra de rendre l'anode plus respectueuse pour l'environnement est cela par la réduction des gaz à effet de serre (GES). A ce propos, plusieurs chercheurs ont étudié l'impact de

l'utilisation du biocharbon dans l'anode. Ils ont observé une détérioration de l'ensemble des propriétés des anodes et cela a été expliqué par la faible densité (haute porosité) du biocharbon. Une seule étude a pu démontrer que le remplacement de 3% des particules très fines du coke par celles du biocharbon n'a pas pu dégrader la qualité de l'anode. L'interaction (mouillabilité) entre le brai et le biocharbon est une autre raison qui a permis de contribuer à la dégradation de la qualité des anodes. Cette interaction est due à la faible concentration des groupements fonctionnels riche en hétéroatomes sur la surface du biocharbon qui favorise une meilleure mouillabilité. Pour cela, une modification chimique est envisageable.

Afin d'améliorer l'interaction du biocharbon avec le brai et de pouvoir l'utiliser dans la recette de l'anode comme matière première, une modification chimique du biocharbon a été effectuée. Dans ce projet l'objectif principal a été de réduire les émissions de GES tout en évitant la diminution de la qualité de l'anode en utilisant le biocharbon.

La réalisation de ce projet a été faite à l'échelle laboratoire. Cette étude a été réalisée au sein de la Chaire de recherche sur les matériaux industriels CHIMI. A ce propos, cette étude a été répartie en trois sections. Dans la première section, trois échantillons de biocharbon, non modifiés, modifiés à l'aide de 3% d'un additif et modifiés à l'aide de 4% d'un additif ont été produits. Le pourcentage de coke remplacé par le biocharbon modifié ou non modifié été de 3 et 4%. L'effet de la modification sur les propriétés du biocharbon a été étudié. Premièrement, la caractérisation chimique a été effectuée à l'aide de la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) pour vérifier si des groupes fonctionnels ont été ajoutés à la surface biocharbon pendant la modification. Pour étudier l'influence de la modification du biocharbon sur les interactions biocharbon/brai, on a mesuré la mouillabilité des biocharbons non modifiés et modifiés par le brai de goudron de houille, qui est utilisé comme

liant dans les anodes, à l'aide d'un essai de goutte-sessile. Par la suite, les anodes à l'échelle du laboratoire ont été produites et leurs densités avant et après cuisson, leurs résistivités électriques, les réactivités de l'air et du CO_2 et leurs résistances à la flexion ont été mesurées. Les résultats ont montré que la modification biocharbon été efficace. Un certain nombre de nouveaux groupes chimiques de surface ont été ajoutés à la surface du biocharbon. Cela a amélioré la mouillabilité biocharbon/brai, affectant ainsi les propriétés de l'anode.

Dans la deuxième section, l'effet du type de coke remplacé par du biocharbon sur la qualité de l'anode a été étudié. Trois types de cokes ont été utilisés; coke à haute teneur en soufre (CHTS), coke à basse teneur en soufre (CBTS) et le coke mélange. Le test XPS a démontré que le CHTS possède le plus de groupements fonctionnels riche en hétéroatomes ce qu'a lui donné une meilleure interaction avec le brai. Le pourcentage de coke qui a été substitué par du biocharbon modifié (modifié avec 3% d'additif) ou non modifié était de 3%. L'ensemble des propriétés des anodes qui contenaient du biocharbon non modifié ont été détériorés. Concernant les anodes qui contenaient 3% du biocharbon modifié (modifié avec 3% d'additif), une amélioration de toutes les propriétés a été observée en les comparants à celles où le biocharbon non modifiée a été utilisé. Les résultats de cette section ont montré que le biocharbon modifié peut remplacer 3% de chacun des trois types utilisés sans détériorer la qualité des anodes.

Dans la troisième section, une modification chimique du biocharbon a été effectuée à l'aide de trois additifs (A(1), A(2) et A(3)) dans le but d'améliorer les interactions biocharbon-brai pour prévenir la détérioration de la qualité de l'anode. Les résultats de cette section ont montré que les interactions biocharbon-brai été améliorées lorsque le biocharbon a été modifié avec A(1) et A(3). Les anodes contenant du biocharbon modifié avec ces deux

additifs avaient des propriétés similaires à celles de l'anode standard (c.-à-d. sans biocharbon). L'utilisation de l'additif A(2) n'a pas montré la même tendance.

Dans ce projet, il faut faire une analyse économique et un choix. Premièrement, le biocharbon est moins cher que le coke calciné. En outre, la prise en compte de la taxe sur le carbone peut rendre l'utilisation du biocharbon plus attrayante si elle est appliquée par le gouvernement dans une région donnée. En outre, le remplacement partiel du coke de pétrole par du biocharbon réduit également les émissions de GES provenant de la calcination de la quantité de coke remplacée et de son transport.

Abstract

Aluminum is one of the most abundant chemical elements in the earth's crust. It occurs in oxidized form, alumina (Al_2O_3). It is produced through the Hall and Héroult process. This technique involves reducing alumina to aluminum in the presence of a source of carbon (anode) and electrical energy. In this regard, the carbon anode is composed of the four main raw materials which are petroleum coke, coal tar pitch, butts and green and baked rejects.

The quality of the carbon anode is affected by the quality of the raw materials. In recent years, the quality of the raw materials has deteriorated. Some researchers have proposed to improve the quality of pitch and coke by adding chemical additives. This improvement was generally beneficial for the quality of the anode; but, further studies are needed to apply them in industry. Other researchers have mixed two types of coke with different sulphur contents. These studies have shown that with anodes that contain more high sulphur coke, the anode density is higher and the reactivity to air and CO_2 is lower. But too much high sulphur coke cannot be used because of environmental constraints.

In recent years, another material has been proposed for use as a raw material to replace part of the petroleum coke, which is biocoke. Biocoke is known to have a reasonable cost of production and its low sulphur content. The use of biocoke in the carbon anode recipe will make the anode more environmentally friendly by reducing the emission of greenhouse gases (GHGs). In this regard, several researchers have studied the impact of the use of biocoke in the anode. They observed a deterioration in all anode properties and this was explained by the low density (high porosity) of the biocoke. Only one study was able to show that the replacement of 3% of the very fine particles of the coke by those of the biocoke did not

degrade the anode quality. The weak interaction (wettability) between pitch and biocoke is another reason that contributes to the degradation of anode quality. This is due to the low concentration of functional groups rich in heteroatoms on the surface of the biocoke that promotes better wettability. For this reason, a chemical modification will be helpful.

In order to improve the interaction of biocoke with pitch and use it in the anode recipe as a raw material, a chemical modification of the biocoke was carried out. In this project, the main objective was to reduce GHG emissions while avoiding the reduction of anode quality by using biocoke. Before using biocoke in anodes, a chemical modification with different additives was performed.

This project was carried out on a laboratory scale. This study was carried out in the frame of the Research Chair on Industrial Materials/Chaire de recherche sur les matériaux industriels (CHIMI). The study was divided into three sections. In the first section, three samples of biocoke, unmodified, modified with 3% and 4% of additive were produced. The percentage of coke replaced by modified or unmodified biocoke was 3% and 4%.The effect of the modification on biocoke properties has been studied. First, chemical characterization was performed using photoelectronic X-ray spectrometry (XPS) to verify if functional groups were added to the biocoke surface during the modification. In order to study the influence of biocoke modification on biocoke/pitch interactions, the wettability of biocoke by unmodified and modified coal tar pitch, which is used as a binder in anodes, was measured using a sessile drop test. Subsequently, laboratory-scale anodes were produced and their density before and after baking, electrical resistivities, air and CO_2 reactivities, and bending strengths were measured. The results showed that the biocoke modification was effective. New surface

chemical groups have been added to the biocoke surface. This improved biocoke/pitch wettability, affecting anode properties.

In the second section, the effect of the type of coke replaced by biocoke on anode quality was studied. Three types of cokes were used: high sulphur coke (HSC), low sulphur coke (LSC) and coke mixture. The XPS analysis showed that HSC has the most functional groups rich in heteroatoms, which increased its interaction with pitch. The percentage of coke that was replaced with modified (modified with 3% additive) or unmodified biocoke was 3%. All the properties of anodes that contained unmodified biocoke were degraded. The properties of anodes that contained 3% of the modified biocoke (modified with 3% additive), had improved compared to the properties of those produced with unmodified biocoke. The results of this part of the project showed that the modified biocoke can replace 3% of each of the three coke types used without impairing anode quality.

In the third section, a chemical modification of biocoke was carried out using three additives (A(1), A(2) and A(3)) in order to improve biocoke-pitch interactions to prevent deterioration of anode quality. Results from this part showed that biocoke-pitch interactions were improved when biocoke was modified with A(1) and A(3). Anodes containing biocoke modified with these two additives had similar properties to those of the standard anode (i.e. without biocoke). The use of additive A(2) did not have the same effect.

This project requires an economic analysis and a choice. First, biocoke is cheaper than calcined coke. In addition, taking into account the carbon tax can make the use of biocoke more attractive if this tax is applied by the government in a given region. Also, the partial substitution of petroleum coke by biocoke also reduces GHG emissions from the calcination of the quantity of coke replaced by biocoke and its transport

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet de doctorat à l'Université du Québec à Chicoutimi, au sein de la Chaire institutionnelle de recherche sur les matériaux industriels (CHIMI).

Tout d'abord, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à ma directrice de recherche, le professeure madame Duygu Kocaefe, qui m'a supervisé tout au long de mes travaux. J'ai été ravi de travailler en sa compagnie dans un environnement avec une discipline exemplaire. Outre le fait qu'elle m'ait donné l'occasion d'entamer des études supérieures, elle est pour moi une directrice entièrement disponible, patiente, compréhensive et surtout dotée d'une grande rigueur qui fait d'elle un modèle. Merci infiniment pour vos multiples conseils.

Je tiens aussi à témoigner ma profonde reconnaissance envers mon codirecteur le professeur monsieur Yasar Kocaefe pour ses conseils, ses remarques, ses encouragements et surtout ses qualités d'écoute, ses précieux conseils, son savoir et son expérience qui m'ont été très bénéfiques.

Toute ma reconnaissance à mon codirecteur Dr. Dipankar Bhattacharyay, pour son soutien sans faille, ses qualités d'écoute, ses précieux conseils, son savoir et son expérience qui m'ont été très bénéfiques.

Je remercie aussi Dr Fatma Rebaine et Dr Abderrahmane Benzaoui pour leur soutien moral et leur contribution tout le long de mon projet de doctorat.

Je voudrais également dire grand merci aux techniciens du laboratoire de la chaire CHIMI, pour leur aide, assistance et solutions ingénieuses lors de la réalisation du montage expérimental et la préparation des échantillons pour les mesures. Je tiens à remercier

également toute la personne avec qui j'ai partagé mes études que ça soit dans le groupe de recherche ou en dehors, ces fut une très belle expérience.

Mes plus profonds remerciements à mes chers parents, mon frère et mes sœurs, qui m'ont toujours soutenu et m'ont poussé à poursuivre mes études au niveau des cycles supérieurs. Ils ont su me donner les chances pour réussir. Une reconnaissance éblouissante et particulière de leur aide et encouragements dans tous mes parcours aux niveaux académique et personnelle. Vous m'avez enseigné qu'on ne peut rien avoir sans rien donner, même dans le monde du travail, ce qui m'a toujours poussé à m'améliorer dans tout ce que je fais.

De plus, je tiens à remercier mes amis Karim, Asma, Imène, Massiva, Dounia, Amine, Souhail, Yessine, Ghada, Randa, Abderaouf, Youcef, Foued, Moussa et Anis pour leurs idées constructives et leur soutien moral tout le long de ce projet.

Je voudrais également exprimer ma gratitude aux organismes qui ont contribué à ce travail, soit les fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) pour le soutien financier et Boisaco et Aluminerie Alouette pour les matériaux.

Pour finir, je remercie toutes personnes intéressées par ce projet, en espérant qu'elles puissent trouver dans cette thèse des explications utiles pour leurs propres travaux.

Table des matières

Résumé III

Abstract VII

Remerciements X

Liste des figures XVI

Liste des tableaux XVIII

Nomenclature XIX

Chapitre 1 1

Introduction 1

1.1. Généralités 1

1.2. Problématique 4

1.3. Objectif 5

1.4. Originalité du projet 6

1.5. Méthodologie 7

1.6. Contenu de la thèse 10

1.7. Références 11

Chapitre 2 13

Revue de littérature 13

2.1. Introduction 13

2.2. Interaction coke-brai 14

2.3. Coke 16

2.4. Modification du coke 19

2.4.1. Impact de coke modifié sur les propriétés des anodes 24

2.5. Biocharbon 30

2.5.1. Production et matières premières du biocharbon 31
2.5.2. Les propriétés 32
2.5.3. Biocharbon et les anodes 34
2.6. Conclusions 35
2.7. Références 36
Chapitre 3 41
Matériels et méthodes 41
3.1. Introduction 41
3.2. Matériels 43
3.3. Méthodes 44
3.3.1. Production et caractérisation du biocharbon modifié 45
3.3.2. Caractérisation du biocharbon modifié 46
3.4. Production et caractérisation des anodes 48
3.4.1. Production des anodes 51
3.4.2. Caractérisation des anodes 54
3.5. References 61
Chapitre 4 62
Modification du biocharbon destiné à la fabrication d'anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire 62
4.1. Abstract 64
4.2. Introduction 65
4.3. Material and methods 70
4.3.1. Materials used 70
4.3.2. XPS spectroscopy analysis 71
4.3.3. Wettability tests 71

4.3.4. Laboratory anode production 72
4.3.5. Characterization of anodes properties 73
4.4. Results and Discussion 73
4.4.1. XPS characterization of unmodified and modified biocokes samples 73
4.4.2. Wettability of UNMOD, MOD3, and MOD4 by pitch 77
4.4.3. Effect of modified biocoke on Anode Properties 78
4.5. Conclusions 85
4.6. References 86
Chapitre 5 91
Effet du type de coke sur le remplacement partiel du coke par du biocharbon modifié dans les anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire 91
5.1. Abstract 93
5.2. Introduction 94
5.3. Materials and methods 96
5.3.1. Materials used 96
5.3.2. XPS 97
5.3.3. Wettability 98
5.3.4. Laboratory anode production 98
5.3.5. Characterization of anode properties 99
5.4. Results and discussion 100
5.4.1. Anode properties 100
5.4.2. XPS characterization of unmodified and modified biocokes samples 106
5.4.3. Wettability of HSC, LSC, and coke mixture by pitch 106
5.5. Conclusions 109
5.6. References 110

Chapitre 6 113

Effet du type de coke sur le remplacement partiel du coke par du biocharbon modifié dans les anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire 113

6.1. Abstract 115

6.2. Introduction 116

6.3. Materials and methods 120

6.3.1. Materials 120

6.3.2. XPS 121

6.3.3. Wettability 121

6.3.4. Laboratory anode production 121

6.3.5. Measurement of anode properties 122

6.4. Results and discussion 123

6.4.1. Density 123

6.4.2. Electrical resistivity 126

6.4.3. Air and CO_2 reactivities 128

6.4.4. Bending Strength 131

6.5. Conclusions 131

6.6. References 133

Chapitre 7 136

Conclusions et recommandations 136

7.1. Conclusions 136

7.2. Recommandations 138

Liste des figures

Figure 2.1: Angle de contact de brai sur un lit de coke. 15
Figure 2.2: Représentation des fonctions chimiques (fi) entre les différentes composantes (R: groupes organiques) [4].....20
Figure 2.3 : Résultats de mouillabilité pour le coke non modifié et les cokes modifiés avec des additifs (a) A3 et A6, (b) A4 et A5 et (c) A1 et A2 [6]. 22
Figure 2.4: Mouillabilité des cokes non modifiés et des cokes modifiés avec additif. 23
Figure 2.5: Angle de contact du coke 1 et du coke 2 (modifié et non-modifié) [6]. 24
Figure 3. 1: Organigramme de la production et de la caractérisation des anodes qui contiennent du biocharbon (modifié et non modifié). 42
Figure 3.2: Système expérimental de mouillabilité à l'UQAC. 48
Figure 3.3: Plan de carottage des anodes. [1] 53
Figure 3.4: Détermination (a) du diamètre moyen et (b) de la longueur moyenne de l'échantillon. 55
Figure 3. 5: Schéma du dispositif de mesure de la chute de tension [4]. 57
Figure 3. 6: (a) Four, (b) Schéma du système d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air et au CO_2 des échantillons d'anode [3].....59
Figure 3. 7: a) Équipement du test de flexion à trois points, b) Schéma du système du test de flexion à trois points. 60
Figure 4. 1 : Deconvoluted C1s and O1s for (a-b) UNMOD, (c-d) MOD3, and (e-f) MOD4 samples.....75
Figure 4. 2 : Contact angle of UNMOD, MOD3, and MOD4 samples.....78
Figure 4. 3 : Green and baked anode densities for all the anodes (error bars indicate standard deviation. 79
Figure 4.4: Density and (a) Air (b) CO_2 reactivity of all the anodes (error bars indicate standard deviation) 82
Figure 4. 5: Electrical resistivity of (a) green and (b) baked anodes (error bars indicate standard deviation). 84
Figure 4.6: Bending strength of all the anodes 85
Figure 5. 1: (a) Green and (b) baked anode densities......101

Figure 5. 2: Electrical resistivity of (a) green and (b) baked anodes. 102
Figure 5. 3: Air reactivity of the anodes. 103
Figure 5. 4: CO_2 reactivity of the anodes. 105
Figure 5. 5: Bending strength of the anodes. 105
Figure 5. 6: Contact angle of (a) HSC, LSC, and coke mixture, (b) unmodified and modified biocoke. 109
Figure 6. 1. Density of green and baked anodes produced without biocoke (standard) and with unmodified and modified biocoke. 125
Figure 6. 2. Contact angle of modified and unmodified biocokes. 125
Figure 6. 3. Electrical resistivity of anodes before (a) and after (b) baking. 128
Figure 6. 4. Air reactivity of anodes. 129
Figure 6. 5. CO_2 reactivity of anodes. 130
Figure 6. 6. Bending strength of anodes. 131

Liste des tableaux

Tableau 2. 1 : Propriétés générales du coke [1].....18
Tableau 2. 2: Comparaison des propriétés des anodes fabriquées avec du coke modifié et du coke non modifiés. [6].....25
Tableau 2. 3: Résultats de la caractérisation des différentes anodes [6].....27
Tableau 2. 4: Résultats de la caractérisation des anodes produite avec le coke 1 modifié [6]. 29
Tableau 2. 5: Résultats de la caractérisation des anodes produite avec le coke 2 modifié [6]. 29
Tableau 3. 1: Propriétés des trois cokes de pétrole : CHTS, CBTS et le coke mélange. 44
Tableau 3. 2: Propriétés du brai de houille......44
Tableau 3. 3: Composition des anodes des séries 1, 2 et 3. 50
Table 4. 1: The composition of anodes 73
Table 4. 2: Atomic percentages of different components of unmodified biocoke, modified biocokes, petroleum coke, and pitch. 76
Table 4. 3: List of functional groups in unmodified biocoke, modified biocokes, petroleum coke, and pitch found from XPS.....76
Table 5. 1: Cokes and biocokes used in the study 97
Table 5. 2: Properties of cokes 97
Table 5. 3: Anode composition. 99
Table 5. 4 : Percentage of different components of HSC, LSC, coke mixture, unmodified biocoke, modified biocoke and pitch......108
Table 6. 1 Additives and biocokes used in this study......120
Table 6. 2. Composition of anodes. 122
Table 6. 3. Atomic percentages of the coke, pitch and unmodified/modified biocokes. 126

Nomenclature

A : Surface (cm^2)

A1, A(1): Additif 1

A2, A(2) : Additif 2

A3, A(3) : Additif 3

A4 : Additif 4

B3A0 : Anode avec 3% biocharbon non modifié

B3A3 : Anode avec 3% biocharbon modifié avec 3% d'additif

B3A4 : Anode avec 3% biocharbon modifié avec 4% d'additif

B4A0 : Anode avec 4% biocharbon non modifié

B4A3 : Anode avec 4% biocharbon modifié avec 3% d'additif

B4A4 : Anode avec 4% biocharbon modifié avec 4% d'additif

B0-A(0)0* : Anode sans biocharbon

B3-A(0)0 : Anode avec 3% biocharbon non modifié

B3-A(1)3 : Anode avec 3% biocharbon modifié avec 3% de l'additif 1

B3-A(2)3 : Anode avec 3% biocharbon modifié avec 3% de l'additif 2

B3-A(3)3 : Anode avec 3% biocharbon modifié avec 3% de l'additif 3

BCM- A(1) : Biocharbon modifié avec 3% de l'additif 1

BCM- A(2) : Biocharbon modifié avec 3% de l'additif 2

BCM- A(3) : Biocharbon modifié avec 3% de l'additif 3

CBTS : Coke à basse teneur en soufre.

CBTS-B0A0 : Anode contenant du CBTS sans biocharbon

CBTS-B3A0 : Anode contenant du CBTS avec 3% de biocharbon non modifié

CBTS-B3A3 : Anode contenant du CBTS avec 3% de biocharbon modifié avec 3 d'additif

CHTS : Coke à haute teneur en soufre.

CHTS-B0A0 : Anode contenant du CHTS sans biocharbon

CHTS-B3A0 : Anode contenant du CHTS avec 3% de biocharbon non modifié

CHTS-B3A3 : Anode contenant du CHTS avec 3% de biocharbon modifié avec 3 d'additif

CMTS : Coke à moyenne teneur en soufre

d : Diamètre (cm)

D : Diamètre de l'échantillon (mm)

d_{moyen} : Diamètre moyen de l'échantillon (cm)

F_{max} : Charge maximale appliquée (N)

GES : Gaz à effet de serre

GHG: Greenhouse gas

h : Hauteur (cm).

$h_{moyenne}$: Hauteur moyenne de l'échantillon.

HSC : High sulfur coke.

HSC-B0A0 : Anode contenant du CHTS sans biocharbon

HSC-B3A0 : Anode contenant du CHTS avec 3% de biocharbon non modifié

HSC-B3A3 : Anode contenant du CHTS avec 3% de biocharbon modifié avec 3 d'additif

I: Courant électrique (A).

l : Largeur (cm).

L : Longueur (cm).

Lc : Longueur cristalline

LSC : Low sulfur coke.

LSC-B0A0 : Anode contenant du CBTS sans biocharbon

LSC-B3A0 : Anode contenant du CBTS avec 3% de biocharbon non modifié

LSC-B3A3 : Anode contenant du CHTS avec 3% de biocharbon modifié avec 3 d'additif

m : Masse de l'échantillon (g).

Melange-B0A0 : Anode fabriquée avec du coke mélange sans biocharbon

Melange-B3A0 : Anode fabriquée avec du coke mélange avec 3% de biocharbon

Melange-B3A3 : Anode fabriquée avec du coke mélange et avec 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif

Mélange B0A(0)0 : Anode fabriquée avec du coke mélange sans biocharbon

Mélange B3A(0)0 : Anode fabriquée avec du coke mélange avec 3% de biocharbon

Mélange B3A(1)3 : Anode fabriquée avec du coke mélange et avec 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif 1

Mélange B3A(2)3 : Anode fabriquée avec du coke mélange et avec 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif 2

Mélange B3A(3)3 : Anode fabriquée avec du coke mélange et avec 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif 3

Mixture-B0A0 : Anode fabriquée avec du coke mélange sans biocharbon

Mixture-B3A0 : Anode fabriquée avec du coke mélange avec 3% de biocharbon

Mixture-B3A3 : Anode fabriquée avec du coke mélange et avec 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif

MOD3: Biocharbon modifié avec 3% d'additif

MOD4 : Biocharbon modifié avec 4% d'additif

RE : Résistivité électrique (μΩ.m).

STD : Anode standard

T : Durée totale du test (3 h pour l'air et 7 h pour le CO_2).

TR : Taux totale de la réactivité ($mg/cm^2.h$)

UMBC: Biocharbon non modifié

UNMOD : Biocharbon non modifié

v : Volume (cm^3).

w : Masse (g).

W_0 : Masse initiale de l'échantillon (g)

W_t : Masse finale de l'échantillon (g).

XPS : Photoélectronique à rayons X

XRD : Diffraction des rayons

ρ : Densité (g/cm^3).

σ_{max} : Contrainte maximale de résistance à la flexion (MPa).

Chapitre 1

Introduction

1.1.Généralités

L'aluminium est un métal utilisé couramment dans plusieurs domaines que ce soit dans l'aéronautique, la construction immobilière, mais aussi dans les outils ménagers. Il faut savoir qu'il est considéré comme étant un des éléments les plus rependus sur la croute terrestre. On le trouve plus sous sa forme oxydée Al_2O_3 (alumine). À ce propos, l'alumine est extraite de la bauxite grâce au procédé de Bayer. En 1886, deux chercheurs Hall et Héroult ont mis au point une technologie pour la production de l'aluminium à partir d'Al_2O_3. Cette technique consistée à réduire l'Al_2O_3 en aluminium en présence d'une source de carbone (anode) et de l'énergie électrique comme le montre l'équation (1.1).

$$2\,Al_2O_3 + 3\,C + \text{énergie électrique} \rightarrow 4\,Al + 3\,CO_2 \qquad (1.1)$$

Ce procédé se passe en trois principales étapes. La première consiste à la dissolution de l'Al_2O_3 en ions Al^{3+} et O^{2-} dans le bain fluoré d'électrolyse. Cette étape se déroule à une température entre 950 et 1000°C. Cette première étape est résumée dans l'équation (1.2).

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3O^{2-} \qquad (1.2)$$

En seconde étape, l'aluminium se forme au niveau de la cathode ou il se coalesce dans une nappe d'aluminium liquide. Cette étape est résumée dans l'équation (1.3).

$$4Al^{3+} + 12e^{-} \rightarrow 4Al_{\text{métal}} \qquad (1.3)$$

En troisième et dernière étape, au niveau de l'anode, du CO_2 se dégage sous forme de bulles. Ces dernières s'échappent dans l'atmosphère. À ce propos, le CO_2 est formé suite à la réaction des ions d'oxygène avec l'anode (carbone) comme le montre l'équation (1.4).

$$6O^{2-} + 3C \rightarrow 3CO_2 + 12e^- \qquad (1.4)$$

Durant la production de l'aluminium, plusieurs facteurs peuvent influencer le bon déroulement du procédé. Parmi les facteurs qui influencent ce procédé, on trouve la qualité des anodes en carbone. À ce sujet, les anodes acquièrent leurs qualités suite à celles des matières premières qui rentrent dans leurs compositions, mais aussi par le procédé de production de ces anodes. À ce propos, les anodes en carbone sont composées principalement de quatre matières premières : les mégots, les rejets d'anodes (cuites et crues), le brai et en fin le coke de pétrole qui représente le composé majoritaire dans la composition des anodes.

La production des anodes en carbone se déroule en plusieurs étapes. Au début de la production des anodes, les agrégats secs constitués du coke et des matériaux recyclés (anodes cuites et crues rejetées et les mégots) sont préchauffés séparément du brai. Le brai qui est maintenu à haute températures est ajouté aux agrégats secs pour avoir une pate dite pâte d'anode. Une fois la pâte est obtenue, elle est transférée vers une prochaine étape qui est la compaction dans laquelle la pâte prendra la forme d'une anode. À la fin de la compaction, une anode dite crue ou verte est obtenue. Avant de passer à l'étape de cuisson, une inspection de cette dernière est faite afin de voir si elle ne présente pas d'anomalie. Une fois que la conformité de l'anode à l'état cru est validée, l'anode est acheminée à l'étape de cuisson où elle est cuite à une température allant de 1050 à 1200°C. Au moment de la cuisson, les

matières volatiles présentes dans le brai sont éliminées et le reste est carbonisé afin d'obtenir la qualité finale des anodes qui sont alors dites anodes cuites.

Comme abordé en haut, la qualité des anodes en carbone dépend de celles des matières premières qui l'ont composé. Ces dernières années, la qualité de ces matières premières ne fait que se dégrader. Des nombreux chercheurs se sont intéressés à trouver une solution à ce problème.

Les études faites dessus se sont intéressées aux types de brais et de cokes en leur apportant des modifications en ajoutant des additifs [1, 2]. Mais, en ce qui concerne le coke, d'autres études se sont intéressées à substituer le coke de pétrole par un produit comme biocharbon [3, 4]. À ce sujet, le biocharbon est un matériau carboné dérivé de la biomasse. Il est peu coûteux, considéré renouvelable, abondant et facilement disponible dans le monde entier. Le remplacement partiel du coke de pétrole par le biocharbon, produit à partir d'un matériau lignocellulosique et d'une ressource naturelle renouvelable, permettrait potentiellement de réduire le coût et les émissions lors de la fabrication des anodes pour la production d'aluminium.

Dans ce projet, l'accent se porte sur la solution qui a vu le jour ces dernières années et qui n'est que la substitution partielle du coke de pétrole par du biocharbon afin de réduire les émissions de GES durant l'électrolyse. Selon la littérature, plusieurs chercheurs ont déjà utilisé le biocharbon, mais leurs tentatives a fait que diminuer la qualité. En parallèle, un autre point abordé dans ce projet est l'enrichissement en groupements fonctionnels de la surface du biocharbon. Cet enrichissement se fait avec des additifs chimiques qui sont choisis sur plusieurs critères. La modification chimique a déjà été réalisée uniquement sur du coke

et du brai, mais n'a jamais été effectuée sur du biocharbon destiné pour la fabrication des anodes en carbone.

1.2.Problématique

Le monde de l'aluminium connait de nombreux défis de taille auxquels plusieurs solutions ont été proposées ; parmi ces défis, il y a la qualité des anodes en carbone. À ce propos, la qualité des anodes est jugée par les différentes propriétés physico-chimiques, électriques et mécaniques (densité, résistivité électrique, résistance à la flexion, réactivité à l'air et au CO_2) que présentent ces dernières. Ces propriétés sont influencées par les différents paramètres qui sont le procédé de fabrication et les matières premières. La qualité de la matière première diminue. Par conséquent, de nouvelles sources de matières premières sont recherchées. La réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES) est l'une des préoccupations de l'industrie de l'aluminium. L'utilisation du biocharbon dans la production d'anode servira à cet effet. Mais, l'ajout de biocharbon diminue la qualité de l'anode. Par conséquent, le développement d'une nouvelle méthode est nécessaire afin de remplacer une petite partie du coke de pétrole par du biocharbon sans altérer la qualité de l'anode.

L'industrie du bois, une des industries importantes pour le Québec et le Canada, produit des sous-produits (copeaux, sciure, etc.). Ces sous-produits ont été utilisés principalement pour la production de pâte et papier, mais leurs utilisations ont considérablement diminué en raison des progrès des médias électroniques et le déclin se poursuit. Il est donc important de trouver de nouveaux marchés pour assurer le développement de ces sous-produits dans le futur. Cela permettra à l'industrie du bois de s'adapter à la variation de la demande des différents utilisateurs. Une option est la production de biocharbon à partir du résidu qui peut être utilisé dans la production d'anode. Même le

remplacement d'une petite partie du coke par du biocharbon pourrait faire une différence significative dans les émissions environnementales puisqu'une aluminerie produit et utilise plusieurs tonnes d'anodes par an (environ 1,5 million de tonnes d'anodes de carbone par an au Canada). Cela profitera aux deux principales industries canadiennes, à savoir les industries de l'aluminium et du bois. De plus, le coke de pétrole est calciné et il y a émission de GES lors de sa calcination. Par conséquent, les émissions de GES seront également réduites et moins de coke de pétrole calciné sera utilisé en raison de son remplacement partiel par le biocharbon.

1.3.Objectif

Le principal objectif de ce projet est de réduire les émissions de GES tout en évitant la diminution de la qualité de l'anode en utilisant matériau spécifique qui ne cause pas de contamination pour les anodes. Ce matériau n'est que le biocharbon. Afin de réaliser ce projet, des objectifs spécifiques suivants ont été fixés :

- Étudier l'effet du pourcentage de biocharbon utilisé sur les propriétés des anodes,
- Analyser l'impact de la modification du biocharbon par un additif chimique,
- Déterminer l'effet du pourcentage de l'additif sur les propriétés des anodes,
- Étudier l'effet du type de coke sur les propriétés des anodes,
- Étudier l'effet du type de l'additif.

À long terme, ce projet va permettre de ;

- Réduire les émissions de gaz à effet de serre,
- Valoriser plus les résidus de l'industrie de bois,
- Réduire les couts de la production des anodes.

1.4.Originalité du projet

Les émissions des GES sont l'une des problématiques que rencontre l'industrie de l'aluminium durant la production des anodes et durant le procédé de l'électrolyse. Notre objectif est d'utiliser le biocharbon afin de réduire les émissions de GES par l'unité de l'aluminium produit sans altérer la qualité de l'anode, donc les propriétés de l'anode. De plus, comme moins de coke calciné sera utilisé, cela réduira davantage les GES par l'unité de l'aluminium produit, puisque les GES produits lors de la calcination du coke seront également réduits. À l'avenir, les industries bénéficieront également de la baisse de leur empreinte carbone lorsqu'elle sera appliquée. De nombreux chercheurs ont essayé de le faire, mais les efforts n'ont pas abouti. La qualité de l'anode a toujours dégradé avec l'ajout du biocharbon. La méthode développée au cours de cette étude, basée sur la modification du biocharbon à l'aide d'additifs, le rend possible.

La modification chimique à l'aide de l'additif a enrichi la surface du biocharbon en groupement fonctionnel et avec des hétéroatomes, ce qui favorise l'interaction du biocharbon-brai comme été le cas du coke de pétrole. De plus, l'additif utilisé est non toxique, pas cher et ne contamine pas l'anode et l'aluminium.

Seule une étude rapportée dans la littérature qui a donné de bonnes propriétés anodiques lorsqu'une partie du coke est remplacée par du biocharbon. Cette étude a été réalisée en utilisant du HCl.

Dans ce travail, l'originalité consiste en l'approche scientifique systématique de l'utilisation d'un nouveau matériau respectueux de l'environnement et de la santé des ouvriers dans la fabrication des anodes. Ce matériau n'est que le biocharbon sous ses deux

formes modifiées et non modifiées. Il s'agit de la seule étude réalisée avec un additif non toxique pour modifier le biocharbon et obtenir des propriétés anodiques similaires à celles des anodes standard. C'est la seule étude qui a testé l'effet du type de coke sur ce procédé. La réalisation de ce projet a commencé par la production du biocharbon à différentes conditions opérationnelles et s'est terminé par la production des anodes qui contiennent ce matériau. Les connaissances qui sont acquises dans ce projet peuvent apporter un changement dans la production des anodes d'une manière spécifique et celle de l'aluminium d'une manière générale. Ce changement consisterait à l'utilisation des nouvelles anodes plus écologiques. De plus, l'utilisation du bois dans le domaine des anodes ajoutera de la valeur aux sous-produits industriels des usines de bois, ce qui n'est jamais utilisé auparavant dans la composition de l'anode en carbone. Grâce à ces nouvelles sortes d'anodes, l'émission de gaz à effet de serre et le coût de production des anodes seront réduits.

1.5.Méthodologie

Tout d'abord, une recherche bibliographique détaillée a été effectuée. Ensuite, l'étude expérimentale a été réalisée en laboratoire. Cette étude expérimentale est divisée en plusieurs parties telles que : production du biocharbon, modification du biocharbon, production d'anode, et tests de caractérisation. Les différents biocharbons (modifié et non modifié) ont été produits et ajoutés à l'anode; par la suite, leurs effets sur les propriétés des anodes ont été étudiés.

Dans la première partie qui est la revue de littérature, de nombreux points ont été abordés; et parmi ces points, il y a :

- Les anodes et leur production,
- Les matières premières utilisées pour la production des anodes,

- Les propriétés des anodes,
- Les additifs dans le coke,
- Le biocharbon et ses propriétés,
- Le biocharbon et les anodes,

Dans le but de connaitre ce que présenterait l'addition des différents matériaux (biocharbons) sur la qualité des anodes, l'étude expérimentale à l'échelle laboratoire était la deuxième partie de ce projet. Cette partie s'est déroulée en plusieurs étapes. La première étape consiste à produire différents biocharbon et à sélectionner le meilleur d'entre eux qui sera utilisé pour la réalisation des étapes suivantes de cette partie expérimentale. Il est choisi en premier lieu par sa meilleure interaction avec le brai et de sorte à ne pas être une source de contamination ni pour les anodes, ni pour le bain électrolytique ou même pour le produit final (l'aluminium). Ce biocharbon (modifié ou non modifié) sont utilisé dans la substitution partielle du coke de pétrole qui est le constituant majeur de la pâte d'anode.

À ce sujet, le biocharbon est produit à partir de bois qui a été soumis à une pyrolyse pour une température maximale de 1100°C. Une fois les différents types de biocharbon sont produits, une série de tests a été faite dans le but de les caractériser. Les tests sont : la mouillabilité et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS). Une fois la caractérisation faite, une analyse a été effectuée pour voir l'effet du taux de chauffage sur les propriétés du biocharbon.

Une fois le biocharbon est produit, l'étape suivante est la modification du meilleur biocharbon. La modification du biocharbon a été effectuée avec différents additifs à différentes concentrations (le pourcentage ajouté). Le choix des additifs a été réalisé sur un

ensemble de critères : peu coûteux, ne présente pas d'impuretés ni pour les anodes ni pour le bain électrolytique et surtout pas pour l'aluminium. Afin de voir l'effet de l'additif sur les interactions du biocharbon avec les brais modifié et non modifié, les tests de mouillabilité et XPS ont été réalisés.

Une fois la caractérisation du biocharbon modifié et non modifié est terminée, la prochaine étape est la production des anodes. Dans ce projet, trois séries d'anodes ont été fabriquées.

La première série d'anodes est constitué d'une anode standard, deux anodes qui contiennent 3 et 4% de biocharbon non modifié, quatre anodes qui contiennent 3 et 4 % biocharbon modifié avec 3 et 4% d'additif. Le but principal de cette partie est de voir l'effet du pourcentage du biocharbon non modifié ainsi que l'effet de l'additif et son pourcentage utilisé sur les propriétés des anodes. Cette section a permis aussi de déterminer le meilleur pourcentage d'additif qui a été utilisé pour les deux autres séries d'anodes.

Pour la deuxième série d'anodes, trois types de coke ont été utilisés. Cette série comportait un ensemble de neuf anodes, une anode standard a été fabriquée avec chaque type de coke, trois anodes dans lesquelles 3% de coke est remplacé par du biocharbon non modifié (chacune des anodes contient un seul type de coke) et trois autres anodes contenant 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif (chacune des anodes contient un seul type de coke). Le but de cette section était de voir l'effet du biocharbon modifié sur le type de coke substitué, mais aussi l'effet sur les anodes.

Pour la troisième série d'anodes, un seul type de coke est utilisé. Trois différents additifs ont été utilisés pour la modification du biocharbon. Cette série comportait une anode

standard, une anode qui contient 3% de biocharbon non modifié et trois anodes qui contiennent 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif (une anode pour chaque additif). Le but de cette partie était de déterminer quel additif améliore le plus les propriétés des anodes.

A la fin de la production des anodes, quatre d'échantillons de forme cylindrique (50 mm x 130 mm) ont été prélevés de toutes les anodes produites. Ces échantillons sont caractérisés avant et après leur cuisson. La cuisson des échantillons a été effectuée à une température d'environ 1100°C. La caractérisation comporte le test de densité [5], de la résistivité électrique [6], des réactivités à l'air [7] et au CO_2 [8] ainsi que la résistance à la flexion [9] selon les standards. L'analyse des résultats permet de démontrer l'utilisation potentielle du biocharbon dans la production des anodes en carbone.

Cette présente thèse est écriture selon est exigence d'une thèse part article. L'ensemble des résultats sont donnés dans les chapitres 4, 5 et 6 sous forme d'article déjà publié.

1.6.Contenu de la thèse

Dans cette thèse, le premier chapitre donne une introduction générale du projet de même que la problématique de cette étude. Par la suite, les objectifs principal et spécifiques sont définis et la méthodologie du travail est expliquée. Dans ce même chapitre, les différents points d'originalité des travaux sont présentés. Dans le deuxième chapitre, une revue de littérature des différentes études qui sont liées à ce projet comme la modification du coke et du brai et l'utilisation du biocharbon dans les anodes est réalisée. Pour ce qui est du troisième chapitre, le chapitre sur la méthodologie, les différentes matières premières, la production des anodes à l'échelle laboratoire et les différentes méthodes de caractérisations des matières premières et des anodes sont présentées. En ce qui concerne les chapitres quatre, cinq et six qui ont été

publiés sous forme d'articles, ils représentent la partie résultats de cette thèse (les trois chapitres se portent sur l'étude de l'effet du pourcentage du biocharbon et de l'additif sur les propriétés des anodes, l'effet du type de coke utilisé et le type d'additif utilisé pour la modification du biocharbon). Enfin, le chapitre sept, il contient les différents conclusions obtenus tout le le long de ce projet. Dans ce même chapitre, des recommandations sont mentionnées comme travaux futurs afin de porter un plus à ce projet.

1.7.Références

[1] Bureau, J., Étude de l'amélioration de la qualité des anodes par la modification des propriétés du brai, Mémoire de maîtrise, Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2017.

[2] Ozturk, S., Kocaefe, D., Bhattacharyay, D., Kocaefe, Y. and Morais, B., Modification of coke by different additives to improve anode properties. Fuel, 2018. 211: pp. 102-109

[3] Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y. and Bhattacharyay, D., Wettability of bio-coke by coal tar pitch for its use in carbon anodes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016. 490: pp. 133-144.

[4] Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y. and Bhattacharyay, D., Interaction of bio-coke with different coal tar pitches. Fuel, 2016. 179: pp. 179-192.

[5] An American National Standard, ASTM D5502-00 (2005) Standard test methodes for apparent density by physical measurements of manufactured anode and cathode carbon used by the aluminium industry. 2010.

[6] American National Standard, ASTM D6120-97 (2007) Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature., 2010.

[7] An American National Standard, ASTM D6559-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA air reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks, 2010.

[8] An American National Standard, ASTM D6558-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA CO_2 reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks, 2010.

[9] The International organization for standardization, ISO 12986-1 : 2014: Carbonaceous materials used in the production of aluminium — Prebaked anodes and cathode blocks — Part 1: Determination of bending/shear strength by the three-point method, 2014.

Chapitre 2

Revue de littérature

2.1. Introduction

Pour produire de l'aluminium en fusion, les industries utilisent un procédé appelé le procédé Hall et Héroult. Cette technique permet l'obtention de l'aluminium à partir de l'alumine (Al_2O_3) en présence de courant électrique et d'une source de carbone [1]. Cette source de carbone est appelée l'anode en carbone. L'anode en carbone est obtenue suite à un mélange de plusieurs matières premières. À ce propos, les anodes en carbone sont principalement composées de quatre matières premières : les mégots, les rejets d'anodes (cuites et crues), le brai et enfin le coke de pétrole [2, 3]. La production des anodes en carbone se déroule en plusieurs étapes. Au début de la production des anodes, les agrégats secs constitués de coke et les matériaux recyclés (anodes (cuites et crues) rejetées et les mégots) sont préchauffés séparément du brai. Une fois le brai liquéfié, il est ajouté directement aux agrégats secs pour avoir une pâte dite pâte d'anode. Par la suite, la pâte est transférée vers l'étape de vibro-compaction dans laquelle elle prendra la forme d'une anode [2]. À la fin de la vibro-compaction, une anode dite crue ou verte est obtenue. Avant de passer à l'étape de cuisson, une inspection de cette dernière est faite afin de voir si elle ne présente pas d'anomalie. Une fois que la conformité de l'anode à l'état cru est validée, l'anode est acheminée à l'étape de cuisson où elle est cuite à une température allant de 1050 à 1200 °C. Au moment de la cuisson, les matières volatiles présentes dans l'anode sont éliminées afin d'obtenir la qualité finale des anodes qui sont alors dites anodes cuites. Avant que ces anodes ne soient utilisées dans la production de l'aluminium primaire, de nombreuses caractérisations sont effectuées afin d'évaluer leur qualité demandée par les industries. Ces

caractérisations sont; les tests de densité, résistivité électrique, les réactivités à l'air et au CO_2 et enfin les tests mécaniques. Ces tests sont effectués en se basant sur les normes ASTM et ISO. Durant la production de l'aluminium, plusieurs facteurs peuvent influencer le bon déroulement du procédé. Parmi les facteurs qui influencent ce procédé, on trouve la qualité des anodes en carbone. À ce sujet, les anodes acquièrent leurs qualités suite à celles des matières premières qui rentrent dans leurs compositions mais aussi par le procédé de leur production. Ces dernières années, la qualité des matières premières ne fait que variable de jour en jour. De nombreux chercheurs se sont intéressés afin de trouver une solution à ce problème [4-7]. Plusieurs solutions ont été proposées pour maintenir les propriétés des anodes et cela malgré cette variation de la qualité des matières premières. Pour pallier à cette problématique, certains chercheurs ont proposé d'améliorer l'interaction coke-brai et cela en modifiant chimiquement le coke et le brai grâce à des tensioactifs et à des additifs chimiques. L'ajout des tensioactifs et additifs chimiques apporte de nouveaux groupements fonctionnels sur la surface du coke et du brai [4, 6]. Ces dernières années, une nouvelle solution a vu le jour dans le monde des anodes. Cette nouvelle approche n'est que l'utilisation du biocharbon comme produit alternatif du coke de pétrole [5, 7]. Le but principal de cette étude était la réduction des gaz à effet de serre durant la production de l'aluminium primaire.

Suite à toutes ces solutions proposées, nous avons pensé à faire une revue de littérature de toutes ces différentes études effectuées dans le but de maintenir les propriétés des anodes malgré la dégradation des matières premières.

2.2. Interaction coke-brai

Comme on l'a vu précédemment, une anode en carbone est composée de deux phases; une phase dispersée et une phase liante. Chacune des phases est préchauffées séparément à

des températures différentes avant d'être mélanger pour obtenir de la pâte d'anode. Lorsque les deux phases sont mélangées, la phase liante qui est le brai pénètre dans les pores et dans le vide entre particules dans le but d'assurer une cohésion de la pâte d'anode (pour lier les particules ensemble et remplir les vides). Il faut savoir que l'adhésion du brai avec les agrégats secs, principalement avec le coke, dépend de l'interaction qui aura lieu entre eux. Plusieurs auteurs ont évoqué la présence de nombreux types d'interaction qui peuvent avoir lieu lors du contact brai-coke. Les interactions qui sont évoquées par ces auteurs ont trouvé, la liaison hydrogène [5, 8, 9] les interactions électrostatiques [5, 9, 10], les forces de dispersion [8], les interactions acide-base [5, 8, 10] et les liaisons covalentes [9]. Chacune de ces interactions présentent leur effet dans des conditions favorables. Afin de voir l'effet de ces interactions, le test de la mouillabilité est utilisé. Le principe de cette méthode consiste à verser une goutte de brai sur un lit de coke et de suivre l'évolution de l'angle de contact avec le temps. Comme il existe plusieurs types de coke et de brai, ce test reste de loin le plus efficace pour juger s'il y a eu une bonne interaction entre ces deux matières premières, mais aussi de savoir si l'anode présentera de(s) bonnes propriétés ou pas. La mouillabilité est jugée bonne ou pas par l'évolution de l'angle de contact que présentera une goutte de brai sur un lit de coke comme le présente la figure 2.1.

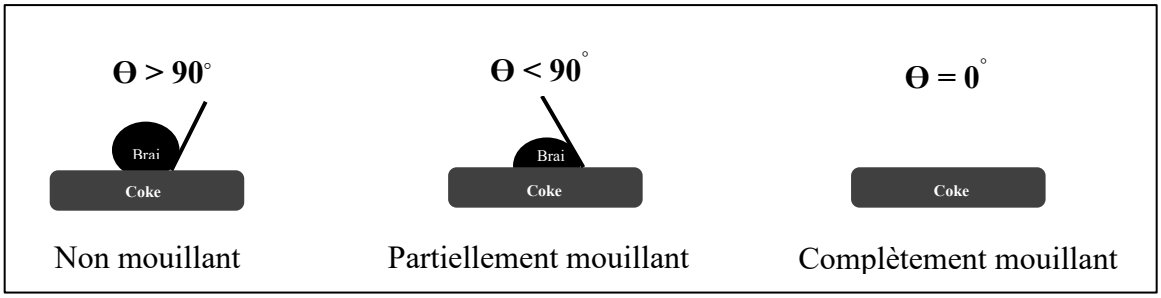

Figure 2.1: Angle de contact de brai sur un lit de coke.

Comme soulevé au paravent, la qualité d'une anode dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels on trouve la qualité des matières premières; principalement du brai et du coke. Vu de la variation de la qualité du coke et du brai, de nombreux chercheurs ont suggéré d'apporter des modifications afin d'avoir une meilleure interaction entre le brai et le coke. Ces différentes modifications ont été réalisées grâce à des additifs chimiques.

2.3. Coke

Le coke qui fait partie de la composition d'une anode en carbone est produit par la calcination du coke provenant des raffineries de pétrole que l'on appelle coke vert. Le coke vert est un sous-produit du raffinage du pétrole, qui représente environ 2 % de la production totale [11]. Il est produit par la cokéfaction retardée ou par la cokéfaction différée. La qualité du coke vert dépend de la technologie de la production de coke. Les propriétés physiques et mécaniques des cokes verts sont affectées par la microstructure du coke et les matières volatiles. Les propriétés chimiques et structurales du coke vert sont influencées par les conditions de cokéfaction et la source du pétrole brut [12, 13]. Le pétrole brut contient quatre groupes différents, à savoir les chaînes aliphatiques (faible teneur en carbone), le naphtène (carbone moyen), les chaînes aromatiques (haute teneur en carbone) et le mélange des deux [6]. Le coke de pétrole produit à partir de matières premières asphaltènes contient une plus grande quantité de chaînes aromatiques et d'impuretés, telles que le soufre et les métaux (vanadium, nickel, calcium et sodium) [6].

Dans les anodes en carbone, le coke utilisé est dit coke calciné. À cet égard, la calcination du coke est un procédé de traitement thermique du coke vert. Le coke vert est calciné à une certaine température (1200-1300°C), qui est généralement supérieure à la température de cuisson de l'anode avant de l'utiliser dans des anodes en carbone comme l'une des principales

matières premières [2, 14]. Les conditions de calcination de chaque coke changent selon ses sources de provenance. Le coke vert est calciné pour de nombreuses raisons : l'augmentation du rapport C/H, de la résistance du grain, de la conductivité thermique et de la pureté; mais aussi pour la réduction de la résistivité électrique, de la réactivité à l'air et du rétrécissement pendant la cuisson de l'anode [15-18]. On peut distinguer sur le marché, différents types de coke selon la structure [19] et la teneur en soufre [20]. La structure du coke dépend de la température de cokéfaction mais, pour ce qui est de la teneur du soufre, elle dépend du type de pétrole brut, des différents procédés utilisés dans les raffineries ainsi que de la calcination du coke. Il existe trois types de coke selon la structure; anisotrope, isotrope et le spongieux [2, 19]. Structurellement, le coke spongieux est préféré pour la production d'anodes car il présente une combinaison de faibles impuretés, de faibles réactivités à l'air et au CO_2, un coefficient de dilatation thermique modéré, une bonne densité et une porosité ouverte suffisante pour permettre une bonne adhérence avec un liant. La structure du coke spongieux est intermédiaire entre les cokes d'aiguilles et les cokes fortement isotropes. Les valeurs des propriétés du coke sont généralement aux alentours des celles données dans le tableau 2.1 [1].

Tableau 2. 1 : Propriétés générales du coke [1].

Propriété		Unité	Intervalle
Contenu en eau		%	0,0-0,2
Contenu en huile		%	0,10-0,30
Facteur de formation de poussière		%	0,002-0,001
Granulométrie	**> 8 mm**	%	10-20
	8-4 mm	%	15-25
	4-2 mm	%	15-25
	2-1 mm	%	10-20
	1-0,5 mm	%	5-15
	0,5-0,25 mm	%	5-15
	< 0,25 mm	%	2-8
Densité apparente tassée	**8-4 mm**	kg/dm^3	0,64-0,70
	4-2 mm	kg/dm^3	0,73-0,79
	2-1 mm	kg/dm^3	0,80-0,86
	1-0,5 mm	kg/dm^3	0,86-0,92
	0,5-0,25 mm	kg/dm^3	0,88-0,93
Densité apparente moyenne		kg/dm^3	0,78-0,84
Stabilité des grains		%	75-90
Densité dans le xylène		kg/dm^3	2,05-2,10
Résistance électrique spécifique		μΩm	460-540
Réactivité au CO_2 (1000°C)		%	3-15
Réactivité à l'air à 525°C		%/min	0,05-0,3
Longueur cristalline (L_C)		Å	25-32
Contenu en cendres		%	0,10-0,20
Éléments	**S**	%	0,5-3,5
	V	ppm	30-350
	Ni	ppm	50-220
	Si	ppm	50-250
	Fe	ppm	50-400
	Al	ppm	50-250
	Na	ppm	30-120
	Ca	ppm	20-100
	Mg	ppm	10-30

Comme cité au paravent, ces nombreuses propriétés du coke varient perpétuellement ce qui affecte directement la qualité de l'anode mais aussi la production de l'aluminium primaire. Pour trouver la solution à cette problématique, plusieurs approches ont été abordées. Parmi ces approches on trouve la modification chimique.

2.4. Modification du coke

Une anode en carbone est composée majoritairement de coke de pétrole qui représente environ 60-70% du carbone que contient une anode. Comme vu précédemment, la qualité d'une anode dépend de celles des matières premières dont celles du coke. Le coke de pétrole est un matériau organique très complexe, il contient de nombreux groupes fonctionnels comme les aromatiques, les hétéroatomes et les aliphatiques. Il est rapporté dans la littérature que la surface spécifique du coke est principalement riche en élément d'oxygène, de soufre et d'azote en plus du carbone [20]. Lorsque le coke et le brai sont mélangés trois interactions ont lieu. Ces interactions sont; la liaison hydrogène, les réactions acide-base/condensation et l'interaction électrostatique. Ce type d'interaction nécessite des groupements fonctionnels qui contiennent des aromatiques et des hétéroatomes afin d'avoir lieu.

Il faut savoir que la qualité du coke de pétrole n'arrête pas de varier, ces dernières déclinées [6, 12, 13, 21, 22]. Cette variation affecte directement l'interaction coke-brai. Pour que le coke et le brai interagissent bien entre eux, il faut que ces deux composés aient des groupements chimiques de surfaciques compatibles, ce qui n'est pas souvent le cas. Pour cela, deux études ont été réalisées par notre groupe de recherche (CHIMI) afin de trouver une solution [4, 6]. La solution abordée par ces études consiste à effectuer une modification chimique de la surface du coke. Cette modification qui a été réalisé pour la première fois par Ozturk et al [6], consiste à apporter de nouveaux groupements fonctionnels chimiques sur la surface du coke afin d'améliorer l'interaction coke-brai et cela en utilisant des additifs chimiques. Ces additifs chimiques peuvent être des agents chimiques ou des tensioactifs. Lors de l'ajout de l'additif chimique choisi, des nouveaux groupements fonctionnels font leur apparition sur la surface du coke. Ces groupements permettent de lier deux fonctions

chimiques du brai et du coke qui ne sont pas compatibles de nature entre elles comme le montre la figure 2.2.

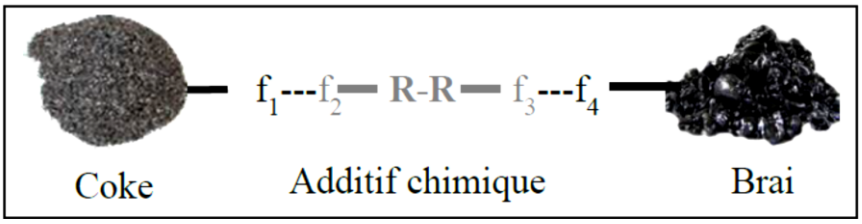

Figure 2.2: Représentation des fonctions chimiques (fi) entre les différentes composantes (R: groupes organiques) [4].

En 2007, la modification chimique du coke à vue le jour grâce à une étude réalisée par Jiang et al. [24]. Dans ce projet, la modification a été effectuée sur des particules de coke ayant une taille d'environ 125-210 µm. Pour procéder à la modification, le coke de pétrole a été introduit dans une solution d'acide perchlorique ($HClO_4$) ou de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) avec une concentration différente (1 g de PC pour 10 ml de solution). Le mélange solution-coke a été agité pendant une durée de 3h à une température de 323K. Enfin, le coke est récupéré et est lavé soigneusement avec de l'eau distillé et séché à une température de 383K durant 12h. Les résultats de cette étude ont montré un changement de la structure du coke et une augmentation de la surface spécifique. Cette modification a contribué(e) à l'augmentation des groupements fonctionnels qui contiennent de l'oxygène. Il faut savoir que le coke de pétrole modifié dans cette étude n'a pas été utilisé pour produire des anodes en carbone.

En 2017, Ozturk et al [6] de notre groupe de recherche CHIMI, ont réalisé la modification du coke par différents additifs pour améliorer les propriétés de l'anode. Afin de réaliser ce projet, six différents additifs (organiques), un solvant (alcool aliphatique) et le

coke sont utilisés. Dans ce travail, deux méthodes de modification du coke ont été utilisées. La première méthode a été utilisée pour la préparation des échantillons pour le test de mouillabilité. Dans cette méthode, chacun des additifs a été introduit dans le solvant pour avoir une meilleure interaction entre l'additif et le coke. La taille des particules utilisées dans cette méthode est comprise entre 100-125µm. Pour ce qui est de la deuxième méthode, la modification a été effectuée sur l'ensemble des agrégats secs du coke (toutes les fractions).

D'après les résultats du test de la mouillabilité présentés sur la figure 2.5, seuls l'additif 1 (A1) et l'additif 2 (A2) (qui) ont amélioré l'angle de contact. Cela a été expliqué par le faible point d'ébullition des additifs 5 (A5) et 6 (A6) qui est inférieur à la température à laquelle le test a été effectué (170°C). Pour ce qui est de l'additif 3 (A3) et de l'additif 4 (A4), leurs résultats ont été justifiés par la non-homogénéité de leur distribution sur la surface du coke, la possibilité d'élimination des groupements OH ainsi que la décomposition de l'additif.

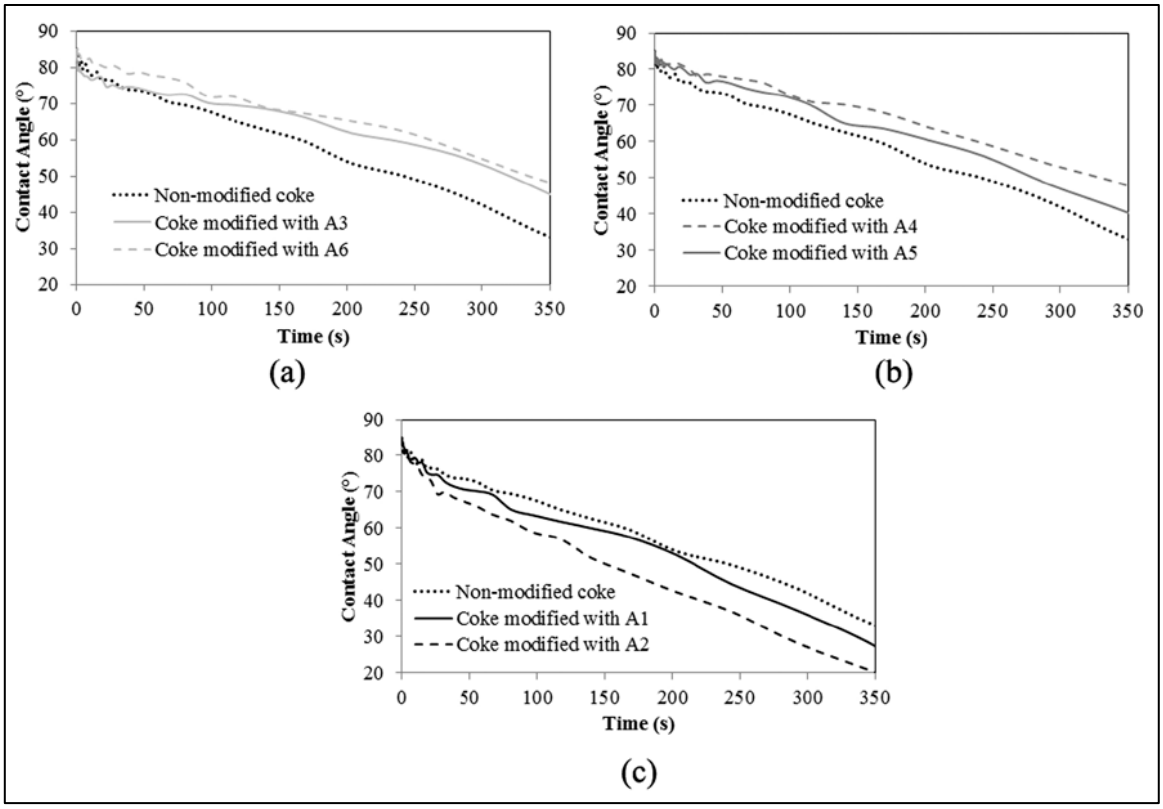

Figure 2.3 : Résultats de mouillabilité pour le coke non modifié et les cokes modifiés avec des additifs (a) A3 et A6, (b) A4 et A5 et (c) A1 et A2 [6].

Dans la même année, Ozturk et al [6] de notre groupe de recherche CHIMI ont étudié l'effet de la modification sur quatre différents cokes en utilisant un seul additif. Le test de mouillabilité a montré une amélioration de l'angle de contact pour chacun des quatre cokes après la modification comme le montre la figure 2.4.

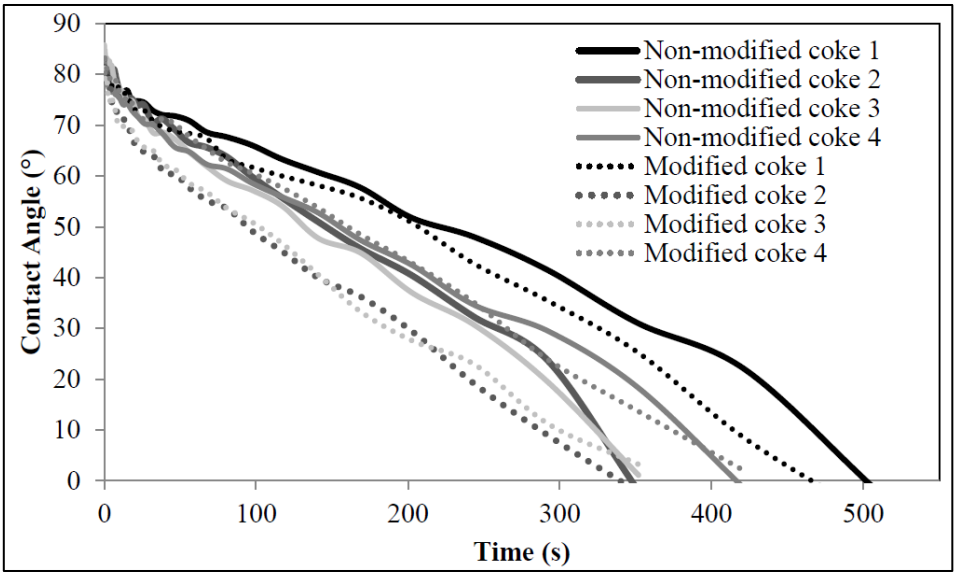

Figure 2.4: Mouillabilité des cokes non modifiés et des cokes modifiés avec additif.

Ozturk et al [6] ont aussi étudié l'effet de l'additif sur les propriétés du coke et des anodes. Dans cette étude, deux cokes ont été modifiés avec le même additif mais avec des pourcentages différents. Le coke 1 a été modifié avec 1 et 5% tandis que le coke 2, il a été modifié avec 1 et 2 % d'additif. Cette étude leur a permis de voir que plus le pourcentage en d'additif est élevé, meilleure est l'interaction coke-brai comme le montre les figure 2.5 dans le cas du coke 1.

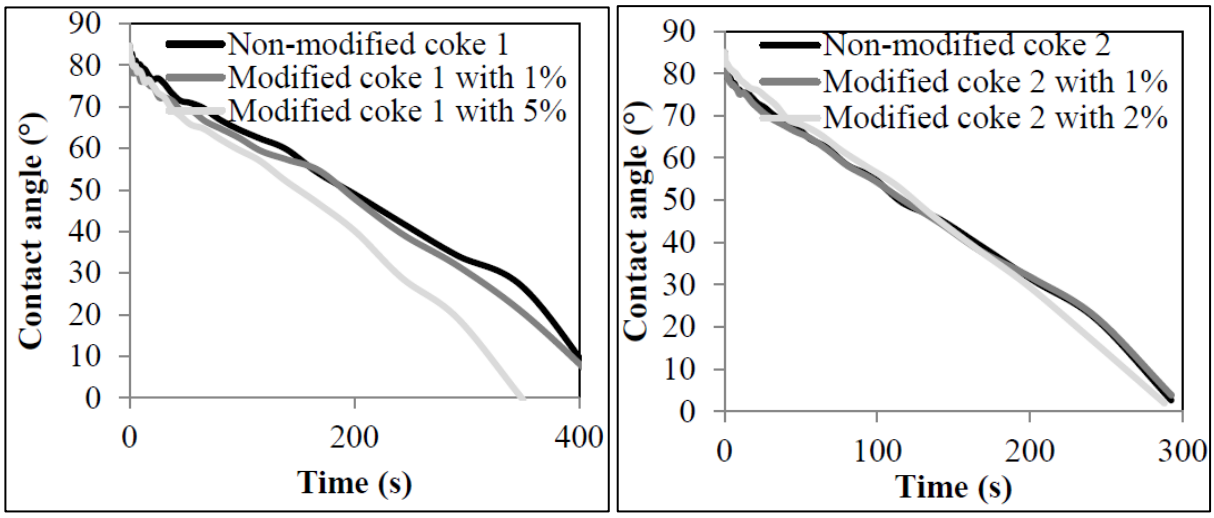

Figure 2.5: Angle de contact du coke 1 et du coke 2 (modifié et non-modifié) [6].

2.4.1. Impact de coke modifié sur les propriétés des anodes

La qualité du coke de pétrole utilisé dans la fabrication des anodes en carbone dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du pétrole brut et la technologie avec laquelle il est fabriqué. A ce propos, ces paramètres jouent un rôle très important sur les propriétés surfaciques du coke ce qui affecte directement la qualité des anodes. Cet effet n'est que l'interaction coke-brai. Pour cela, plusieurs études ont été réalisées pour maintenir et même améliorer l'interaction coke-brai. Parmi ces études, on trouve les travaux Ozturk et al [6]. Trois études ont été réalisées par eux. Le principal but de ces études est de réaliser des modifications à l'aide d'additifs chimiques et de voir l'effet sur les interactions coke-brai mais aussi sur la qualité des anodes.

Comme expliqué dans la section précédente, Ozturk et al. [6] ont constaté que deux additifs (A1 et A2) amélioraient le coke. Seul A1 a été utilisé dans la production de l'anode. Dans cette étude, deux anodes ont été fabriquées. Une anode de référence (coke non modifié) et une anode contenant du coke modifié. La modification du coke par A1 a augmenté les densités d'anodes crues et cuites ainsi que résistance à la flexion. Il a également diminué la

résistivité électrique spécifique ainsi que la réactivité à l'air et au CO_2 comme le montre le tableau 2.2.

Tableau 2. 2: Comparaison des propriétés des anodes fabriquées avec du coke modifié et du coke non modifiés. [6]

Type	Propriétés								
	Densité d'anode crue (g/cc)	Résistivité électrique d'anode crue (μΩm)	Densité d'anode cuite (g/cc)	Résistivité électrique d'anode cuite (μΩm)	Réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Réactivité au CO_2 (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité du CO_2 (mg/cm^2h)	Résistance à la flexion (MPa)
Coke non modifié	1,616	4805	1,557	58,1	65,5	4,4	31,1	7,1	8,7
Coke modifié	1,643	5413	1,566	51,2	63,2	3,4	16,1	1,3	9,4

Dans leur seconde étude [6], ils ont analysé l'effet de la modification sur quatre différents types cokes. Les quatre cokes présentaient une meilleure interaction avec le brai après la modification. Le coke 1 a été choisi pour la fabrication des anodes à cause de sa faible interaction par rapport aux trois autres cokes. Dans ce travail, deux méthodes de modification du coke ont été utilisées. La première méthode consiste à modifier le coke un jour auparavant de la fabrication de l'anode. Pour ce qui est de la deuxième méthode, elle consiste à ajouter l'additif cinq minutes avant de mélanger le brai avec les agrégats secs.

Dans le but de voir si le coke modifié améliorera les propriétés de l'anode, trois anodes ont été produites avec du coke 1. Ces trois anodes étaient ; une anode standard (coke non-modifié), une anode avec le coke modifié selon la première méthode (anode1) et enfin, une anode avec le coke modifié selon la deuxième méthode (anode 2). Les anodes qui contenaient le coke modifié avaient de meilleures propriétés comparées à celles de l'anode standard (à l'exception de la densité des deux anodes crues faites avec du coke modifié, et densité Anode2 cuite). Cette étude a conclu aussi que l'anode qui contenait le coke modifié un jour plutôt présente de meilleures propriétés en la comparant avec l'anode 2 comme le montre le tableau 2.3.

Tableau 2. 3: Résultats de la caractérisation des différentes anodes [6].

Type	Propriétés								
	Densité d'anode crue (g/cc)	Résistivité électrique d'anode crue (μΩm)	Densité d'anode cuite (g/cc)	Résistivité électrique d'anode cuite (μΩm)	Réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Réactivité au CO_2 (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité du CO_2 (mg/cm^2h)	Résistance à la flexion(MPa)
Anode standard	1,616	4805	1,557	58,1	65,5	4,4	31,1	7,1	8,76
Anode 1	1,655	7410	1,580	58,4	60,5	3,8	26,0	3,9	8,71
Anode 2	1,652	12187	1,542	56,1	63,6	4,5	16,4	1,0	*

Dans leur dernière étude, ils [6] se sont intéressés à l'effet du pourcentage de l'additif sur les propriétés du coke et des anodes. Dans ce travail, un additif et deux types de coke ont été utilisés. Le premier coke a été modifié avec pourcentage en additif 1 et 5 %. Pour ce qui est du second coke, il a été modifié avec 1 et 2% en additif. Pour le troisième coke, un ensemble de trois anodes a été fabriqué. Chaque ensemble d'anode contient une anode standard réalisée avec du coke non modifié (standard 1 et 2) et deux anodes qui contiennent le coke 1 (anode 1 et anode 2) ou coke 2 (anode 3 et anode 4) modifié avec les différents pourcentages en additif.

D'après les résultats du le tableau 2.4, il a été constaté, que toutes les deux anodes (anode 1 et anode 2) ont montré une amélioration significative dans la plupart des propriétés en les comparants à celle de l'anode standard 1 produite avec le coke 1 non modifié. Pour ce qui est des anodes qui contiennent le coke 2 modifié, leurs résultats sont présentés dans le tableau 2.5. Dans le cas de l'anode 3 (modifiée avec 1% d'additif), seule la réactivité au CO_2 et la poussière due à la réactivité à l'air et la réactivité au CO_2 ont été amélioré. Pour ce qui est de l'anode 4 (modifiée avec 2% d'additif), toutes ses propriétés ont été améliorées à l'exception de la résistance à la flexion.

Tableau 2. 4: Résultats de la caractérisation des anodes produite avec le coke 1 modifié [6].

Type	Propriétés								
	Densité d'anode crue (g/cc)	Résistivité électrique d'anode crue (μΩm)	Densité d'anode cuite (g/cc)	Résistivité électrique d'anode cuite (μΩm)	Réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Réactivité au CO_2 (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité du CO_2 (mg/cm^2h)	Résistance à la flexion (MPa)
Anode standard 1	1,616	4805,7	1,557	58,13	65,46	4,45	31,65	7,06	8,7
Anode 1	1,655	7410,4	1,579	58,43	60,53	3,78	26,05	3,91	8,2
Anode 2	1,633	5412,9	1,566	51,25	63,20	3,40	16,14	1,34	9,4

Tableau 2. 5: Résultats de la caractérisation des anodes produite avec le coke 2 modifié [6].

Type	Propriétés								
	Densité d'anode crue (g/cc)	Résistivité électrique d'anode crue (μΩm)	Densité d'anode cuite (g/cc)	Résistivité électrique d'anode cuite (μΩm)	Réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité à l'air (mg/cm^2h)	Réactivité au CO_2 (mg/cm^2h)	Poussière due à la réactivité du CO_2 (mg/cm^2h)	Résistance à la flexion (MPa)
Anode standard 2	1,615	5576,6	1,555	56,01	59,39	5,04	19,36	2,35	10,0
Anode 3	1,595	6076,0	1,552	58,42	60,48	3,56	18,46	1,32	10,2
Anode 4	1,617	4972,4	1,565	54,80	56,23	3,63	17,52	1,44	8,3

L’ensemble de ces études mène à dire que l’modification du coke contribue à l’amélioration de l’interaction coke-brai ce qui affecté directement les différentes propriétés des anodes. Il n'est pas toujours possible d'améliorer toutes les propriétés des anodes, mais une bonne anode doit avoir des valeurs raisonnables de toutes les propriétés. L'amélioration de la qualité de l'anode augmente non seulement la productivité, mais garantit également des économies d'énergie, une consommation de carbone moindre et une réduction des émissions de gaz à effet de serre.

Dans notre étude, la modification chimique du biocharbon a été effectuée avec des additifs complètement déférents que ceux de l’étude Ozturk et al. [6].

2.5. Biocharbon

Le biocharbon est un matériau obtenu à partir de la décomposition thermique de la biomasse, telle que le bois, en l'absence d'oxygène. Il est produit à des températures relativement basses, normalement supérieures à 300°C [7]. Les biocharbons sont des biomatériaux peu coûteux, considérés comme renouvelables, abondants et facilement disponibles dans le monde entier [5]. Ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l’utilisation du biocharbon dans la fabrication des anodes utilisées dans la production de l’aluminium primaire [5, 7, 25, 26]. À ce sujet, le remplacement partiel du coke de pétrole par le biocharbon, produit à partir d'un matériau lignocellulosique et d'une ressource naturelle renouvelable, permettrait une réduction potentielle du coût et des émissions lors de la fabrication du carbone pour la production d'aluminium [26]. Le biocharbon et le bio-brai, produits par pyrolyse du bois d'eucalyptus, ont été utilisés comme sources renouvelables pour fabriquer de petites électrodes expérimentales. La taille des électrodes était trop petite pour être représentative des applications réelles. Ils devaient

monter aussi à des températures très élevées (2700 °C). Il a été rapporté que les électrodes produites par le biocharbon et le bio-brai avaient des propriétés thermiques et mécaniques comparables à celles des anodes conventionnelles, mais les longueurs cristallines étaient trop basses et les résistivités électriques étaient trop élevées pour l'utilisation comme anode [27]. D'autres études ont conclu que l'utilisation du biocharbon dans la fabrication des anodes a dégradé les propriétés des anodes [28, 29]. Hussein, A et al [29], ont produit des anodes avec du biocharbon traité au HCL et ont obtenu des anodes ayant des propriétés similaires à celles des anodes standards. Cependant, le HCL est toxique et son utilisation n'est pas pratique dans la production d'anodes industrielles. Dans une étude récente réalisée par notre groupe, on a pu produire des anodes avec des propriétés semblables en remplaçant 3% du coke de pétrole par le biocharbon produit au laboratoire. Les résultats sont prometteurs, mais l'étude n'est pas complète. On a besoin de continuer cette investigation pour améliorer les résultats et trouver des moyens pour l'application industrielle [26].

2.5.1. Production et matières premières du biocharbon

Le biocharbon est un produit carboné dérivé des matériaux de la biomasse, qui ont un approvisionnement renouvelable, peu coûteux, sans soufre et abondant disponible dans le monde entier [30]. Différents matériaux de biomasse sont utilisés pour générer des biocharbon pour différentes applications selon les demandes spécifiques [31, 32]. La première méthode pour la production du biocharbon était le processus du four à fosse où le bois est chargé dans une fosse peu profonde, recouvert de terre, puis brûlé lentement. Les fours à charbon de bois industriels utilisés de nos jours sont plus efficaces que la méthode traditionnelle. Dans ces fours, le processus de carbonisation du bois se fait par chauffage

interne à une pression proche de la pression atmosphérique. À la fin de la production, le rendement du biocharbon est d'environ 25% de la masse initiale du bois utilisé [33].

Le charbon peut être produit à partir de presque tous les types de déchets d'origine végétale. De nombreuses autres technologies d'utilisation de la biomasse se concentrent sur les hydrates de carbone qui représentent 70 à 80% de la biomasse du bois, y compris la cellulose et l'hémicellulose ; mais elles n'utilisent pas efficacement la lignine, qui compense les 20-30% restants. Le biocharbon peut être produit à partir de différentes matières premières. Ces matières peuvent être les feuilles du thé, du café moulu, des cosses de riz, du fumier, la sciure (l'ensemble des petites particules et fins copeaux issus du sciage de bois), l'écorce d'arbre, la pelure de pomme, l'écorce de banane, la farine de soja, [34], les coquilles de noix et les noix de cajou, etc. [35].

L'impact de la production du biocharbon sur l'émission de CO_2 a était étudié par Fuchigami et al [36]. Les résultats de cette étude ont montré que pour une tonne de biocharbon fabriqué, moins d'une tonne de CO_2 est émise durant sa production. Elkasabi et al. [37] ont calciné le biocharbon et le coke de pétrole ensemble. Sur la base des propriétés moyennes du biocharbon telles que la longueur cristalline, on a conclu qu'une anode de bonne qualité peut être fabriquée avec ce mélange. Cependant, cela est impossible à prouver sans fabriquer une anode et mesurer ses propriétés.

2.5.2. Les propriétés

Afin de déterminer les propriétés du biocharbon, de nombreux chercheurs se sont focalisés sur la caractérisation de ce dernier. Huang et al. [5], ont étudié la mouillabilité du biocharbon par le brai pour connaître la possibilité de son utilisation dans les anodes en carbone. Dans cette étude, six échantillons de biocharbon ont été utilisés : trois types de

biocharbon obtenus par pyrolyse à une température de 426°C, tandis que les trois autres ont été calcinés à des températures d'environ 1200°C. D'après leurs résultats, les biocharbons (avant et après calcination) sont mouillés mieux que le coke de pétrole ; par conséquent, du point de vue de la mouillabilité, ils pourraient être considérés comme appropriés pour la production d'anodes de carbone à utiliser dans l'électrolyse de l'aluminium. Les changements de mouillabilité pendant la calcination diffèrent selon l'origine des matériaux de la biomasse et sont probablement dus à la combinaison des propriétés structurales et chimiques du biocharbon. Les échantillons de biocharbon présentent des structures anisotropes et lamellaires similaires à celles du coke de pétrole (qui est considéré comme approprié pour la production d'anodes). Les différences de structure dans de différents matériaux de biomasse peuvent entraîner des structures de biocharbon différentes. Le processus de calcination rend la structure du biocharbon plus anisotrope. Le haut niveau de porosité du biocharbon permet la pénétration du brai dans la particule et la cohésion de la structure pendant la carbonisation. Cependant, le coke ayant une certaine porosité au-dessus d'un certain niveau ne convient pas à la production d'anodes. Par conséquent, l'utilisation du biocharbon pour remplacer une partie de la fraction fine dans la recette de l'anode est recommandée. Les résultats de FTIR montrent que les surfaces des biocharbons sont de nature chimique différente de celle du coke de pétrole étudié. Les résultats de XPS montrent que les groupes C=C et C-C augmentent tandis que les groupes C-N/C-O/C-S, les groupes C-O/CSO_2 et les groupes COOH diminuent en raison de la calcination pour les trois biocharbon. La nature physique ainsi que la nature chimique des échantillons de coke doivent être considérées comme un moyen pour comprendre la mouillabilité du coke par le brai.

Une autre étude a été faite par Huang et al. [25]. Ils ont étudié l'interaction du biocharbon avec les différents brais. Les échantillons de biocharbon ont été préparés dans les mêmes conditions que la première étude. Ce travail leur a permis de conclure, que la calcination modifie la structure chimique du biocharbon, enrichit sa teneur en carbone (C%), augmente sa longueur cristalline (Lc) et diminue sa mouillabilité par le brai.

2.5.3. Biocharbon et les anodes

Suite à l'ensemble des travaux réalisés, les chercheurs ont jugé que le biocharbon fera un très bon candidat avec lequel le coke de pétrole peut être substitué partiellement. Cela est dû à sa structure lamellaire et anisotrope est semblable à celle du coke. La vérification de la possibilité de remplacement partielle du coke a fait l'objet d'une étude de Huang et al. [26]. Dans cette recherche, une partie a été consacrée au taux de chauffage avec lequel le biocharbon a été préparé. Deux groupes de biocharbon ont été utilisés pour cette partie. Le premier groupe contient un biocharbon qui a été préparé par le fournisseur (BCA) à une température maximale de 425°C. Pour ce qui est du second groupe, il contient cinq biocharbons préparés à une température maximale de 1200°C. Les quatre premiers biocharbons (BCO1, BCO2, BCO3 et BCO4) de ce groupe ont été préparés à partir de résidus de bois. Pour le cinquième biocharbon (BCO5), il a été préparé à partir du biocharbon du fournisseur dont la calcination a été complétée jusqu'à 1200°C. Le test de la densité réelle a été effectué sur l'ensemble de tous les biocharbons. Les résultats de ce test ont montré que le BCO1 a eu une meilleure densité réelle. Cela permet de conclure, que le taux de chauffage affecte directement la densité réelle du biocharbon. Vu que le BCO1 avait une meilleure densité réelle, il a été choisi pour être utiliser dans la production des anodes.

Dans cette étude (Huang et al. [26]), une série de cinq anodes a été fabriqué. En plus d'une anode standard, trois anodes ont été produites en substituant un certain pourcentage (1%, 3%, 5%) de coke de pétrole par du biocharbon dont les particules sont inférieures à125 µm. En ce qui concerne la cinquième, elle a été réalisée en remplacent 3% du coke par du biocharbon dont les particules étaient inférieures à 45 µm. Un ensemble de caractérisations avait été réalisé (densité, résistivité électrique, résistance à la flexion, réactivité à l'air et au CO_2) sur toutes les anodes de la série. D'après les résultats de l'ensemble des tests effectués, seul l'anode qui contient 3 % de biocharbon et ayant la taille de particules moins que 45 µm présentait des propriétés similaires à celles de l'anode standard.

Dans cette étude Huang et al [26] ont pu démontrer l'importance de l'utilisation du biocharbon comme matière première avec laquelle le coke de pétrole peut être substitué partiellement. A ce sujet, cette substitution est meilleure quand les particules ont une taille très fine (inférieur à 45 µm). Les résultats de cette recherche ont permis aussi de conclure que le replacement d'une partie du coke de pétrole contribuera à la réduction des émissions des GES (gaz à effet de serre) des alumineries tout en maintenant la qualité de l'anode au niveau souhaité.

2.6. Conclusions

Afin qu'une anode en carbone soit utilisée dans le procède d'électrolyse pour produire de l'aluminium primaire, une certaine qualité de cette anode est exigée. Chaque anode doit avoir; une bonne densité, une faible résistivité électrique, une faible réactivité à l'air et au CO_2 et enfin une bonne résistance à la flexion. Toutes ces propriétés sont affectées par celles des matières premières qui composent l'anode principalement le coke de pétrole et le brai (composés majoritaires). À ce sujet, chaque jour la qualité du coke ne cesse de varier ce qui

apporte des changements au niveau de celle de l'anode. Dans le but de maintenir la qualité du coke, une modification chimique (avec additif chimique) a été proposée comme solution pour avoir une meilleure interaction avec le liant (brai). D'une part, les additifs chimiques choisis doivent être exemptés de toute impureté qui contribuera à la dégradation de l'anode. D'une autre part ces additifs ne doivent présenter de danger ni pour la santé ni pour l'environnement. D'après la littérature, seul certains des additifs ont amélioré l'interaction coke-brai. Le pourcentage de l'additif ainsi que la méthode de modification du coke jouent un rôle important sur les propriétés des anodes. Ces dernières années, une nouvelle solution a vu le jour dans le monde des anodes. Cette nouvelle approche n'est que l'utilisation du biocharbon comme produit alternative pour remplacer une partie du coke de pétrole. Le but principal de cette étude était la réduction des gaz à effet de serre durant la production de l'aluminium primaire. Ce qui a fait du biocharbon le bon candidat pour la substitution partielle du coke la source dont il est produit, le faible coût de sa production et aussi ses propriétés structurales qui sont similaires à celles du coke. Lors de la substitution un certain pourcentage (1%, 3% et 5%) des particules inférieures à 125 μm, une dégradation des propriétés a été observée. Pour ce qu'est de l'anode qui contient 3% de biocharbon avec une taille de particules moins que 45 μm présentait des propriétés similaires à celles de l'anode standard.

2.7. Références

[1] Charette A., Kocaefe Y. S., and Kocaefe D., Le carbone dans l'industrie de l'aluminium. Chicoutimi (Québec): Les presses de l'aluminium, 2012.

[2] Hulse K. L., Anode manufacture: Raw materials, formulation and processing *parameters*. Sierre [Suisse]: R & D Carbon Ltd., 2000.

[3] Amara B., Effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone, Mémoire de maîtrise, Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2017.

[4] Bureau J., Étude de l'amélioration de la qualité des anodes par la modification des propriétés du brai, Mémoire de maîtrise, Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2017.

[5] Huang X., Kocaefe D., Kocaefe Y., and Bhattacharyay D., Wettability of bio-coke by coal tar pitch for its use in carbon anodes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* vol. 490, pp. 133-144, 2016.

[6] Öztürk S., Improvement of anode properties by coke modification with additives, Mémoire de maîtrise, sciences appliquées, Universite du Québec à Chicoutimi, Canada, 2017.

[7] Hussein A., A bio-coke for anode production and the manufacturing method thereof, PhD. Thesis,Université Laval, Québec, Canada, 2014.

[8] Suriyapraphadilok U., Characterization of Coal- and Petroleum-derived Binder Pitches and the Interaction of Pitch/coke Mixtures in Pre-baked Carbon Anodes. Thèse de doctorat, Pennsylvania State University, 2008, 354 pages.

[9] Kocaefe D., Sarkar A., Das S., Amrani S., Bhattacharyay D., Sarkar D., Kocaefe Y.S., Morais B., et Gagnon M., Review of different techniques to study the interactions between coke and pitch in anode manufacturing. Light Metals: pp. 1045-1050, 2013.

[10]10 Sarkar A., Effet des propriétés du coke sur les propriétés d'anodes. Thèse de doctorat, Université du Québec à Chicoutimi, 2015, 344 pages.

[11] Fernandez R., Petroleum coke, grades and production, CarboMat Seminar Trondheim: 2003.

[12] Sahu T.K., Marzooqi A.A., Malik Shafiq M., Ndjom B, Palavar P and Mohammed E. Strategy for sustaining anode quality amidst deteriorating coke quality. International Committee for Study Bauxite, Alumina and Aluminum. pp1-10, 2015.

[13] Mannweiler U., Fischer W.K. and Perruchoud R.C. Carbon products: A major concern to aluminum smelters. Light Metals, pp. 909-911, 2009.

[14] Hume SM. Anode reactivity: Influence of raw material properties, New Zealand: R&D Carbon Ltd., 1999.

[15] Tosta R. J. and Inzunza E. M, Structural evaluation of coke of petroleum and coal tar pitch for the elaboration of anodes in the industry of the aluminum, *Light Metals*, pp. 887-892, 2008.

[16] Rohani A, Sharifi K, and Goldpasha R. Calcination of petroleum coke. In 3rd International Conference on Chemical, Ecology and Environmental Sciences, pp. 100-102, 2014.

[17] Yi S, Haifei X, Yubin W, Yinhe C, and Chaodong L. The comparison between vertical shaft furnace and rotary kiln for petroleum coke calcination. Light metals, 2010; pp. 917-921.

[18] Gagnon A., Backhouse N., Darmstadt H., Ryan E., Dyer L., and Dixon D. Impurity removal from petroleum coke. Light metals, 2013; pp. 1057-1062.

[19] Edwards L., The history and future challenges of calcined petroleum coke production and use in aluminum smelting, *JOM,* vol. 67, pp. 308-321, 2015.

[20] Lossius L. P., Neyrey K. and Edwards L., Coke and anode desulfurization studies, Light metals-warrendale-proceedings, pp. 881-886, 2008.

[21] Tosta R.J. and Inzunza E.M. Structural evaluation of coke of petroleum and coal tar pitch for the elaboration of anodes in the industry of the aluminum. Light metals, 2008; pp. 887-892.

[22] Santos A.R., Silva R.J., and Reno M.L.G. Analysis of petroleum coke consumption in some industrial sectors. Journal of Petroleum Science Research, 4(1): p. 1-7, 2015.

[23] Edward L., Backhouse N., Darmstadt H., and Dion M.J., Evolution of anode grade coke quality. Light metals, pp. 1207-1212, 2012.

[24] Jiang B., Zhang Y., Zhou J., Zhang K., Chen S. Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. Fuel 87(10– 11): pp. 1844-1848, 2008.

[25] Huang X., Kocaefe D., Kocaefe Y., and Bhattacharyay D., Interaction of bio-coke with different coal tar pitches, Fuel, vol. 179, pp. 179-192, 2016.

[26] Huang X., Kocaefe D. and Kocaefe Y., Utilization of biocoke as raw material for carbon anode production, Energy & fuels, pp. 1-20, 2018.

[27] Coutinho A. R., Rocha J. D. and Luengo C. A., Preparing and characterizing biocarbon electrodes, Fuel Process. Technol, vol. 67 pp. 93-102, 2000.

[28] Monsen B. E., Ratvik A. P. and Lossius L. P., Charcoal in anodes for aluminium production, Light Metals, pp. 929-934, 2010.

[29] Hussein A., Fafard M., Ziegler D. and Alamdari H., Effects of charcoal addition on the properties of carbon anodes, Metals, vol. 7, no. 3, pp.1-9, 2017.

[30] Rocha. J.D., Coutinho A. R., and Luengo C. A., Biopitch produced from eucalyptus wood pyrolysis liquids as a renewable binder for carbon electrode manufacture, Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 19, no. 2, pp. 127-132, 2002.

[31] Tseng R.-L., Tseng S.-K. and Wu F.-C., Preparation of high surface area carbons from Corncob with KOH etching plus CO_2 gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 279, no. 1, pp. 69-78, 2006.

[32] Wu F.-C. and Tseng R.-L., Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO_2 gasification for adsorption of dyes and phenols from water, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 294, no. 1, pp. 21-30, 2006.

[33] Antal M. J. and Grønli M., The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 42, no. 8, pp. 1619-1640, 2003.

[34] I. Mizuho Information and Research Institute, FY 2014 Project for Promoting the Spread of Technologies to Counter Global Warming, 2015.

[35] Jung S.-H., Oh S.-J., Choi G.-G., and Kim J.-S., Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 109, no. C, pp. 123-131, 2014.

[36] Fuchigami Y., Hara K., Kita T., Uwasu M., and Kurimoto S., "Analysis of effect on CO_2 emission reduction and cost estimation for the use of Bio-coke: a case study of Osaka, Japan," *Journal of Wood Science,* vol. 62, no. 1, pp. 93-100, 2016.

[37] Elkasabi, Y., Yetunde Omolayo, Y., Spatari, S. Continuous calcination of biocoke/petcoke blends in a rotary tube furnace. ACS Sustainable Chem. Eng., 9, pp. 695-703, (2021).

Chapitre 3

Matériels et méthodes

3.1.Introduction

La production de l'aluminium est un procède affecté par plusieurs paramètres parmi lesquels on trouve la qualité de l'anode en carbone. À ce propos, la qualité de l'anode regroupe l'ensemble des propriétés physicochimiques et mécaniques de l'anode. Toutes ces propriétés sont influencées par plusieurs facteurs tels que la qualité des matières premières. Ces dernières années, l'utilisation du biocharbon comme matière première dans la composition des anodes a été envisagée pour un replacement partiel du coke de pétrole dont la qualité est variable. Il a été suggéré d'utiliser des particules de biocharbon très fines pour la substitution partielle du coke. Il est connu que le biocharbon est pauvre en groupements fonctionnels qui favorisent son interaction avec le brai, pour cela, une modification chimique du biocharbon avec des additifs a été réalisée. Une caractérisation du biocharbon avant et après modification a été effectuée. Il a été indispensable de produire des anodes avec du biocharbon modifié et non modifié pour voir l'effet de la modification sur les différentes propriétés des anodes. En plus du biocharbon, trois différents cokes sont utilisés pour produire les trois séries d'anodes. Chaque série contient une anode sans biocharbon utilisé comme anode standard. La figure 3.1 est un schéma général de la production des séries d'anodes avec le biocharbon modifié et non modifié ainsi que leur caractérisation.

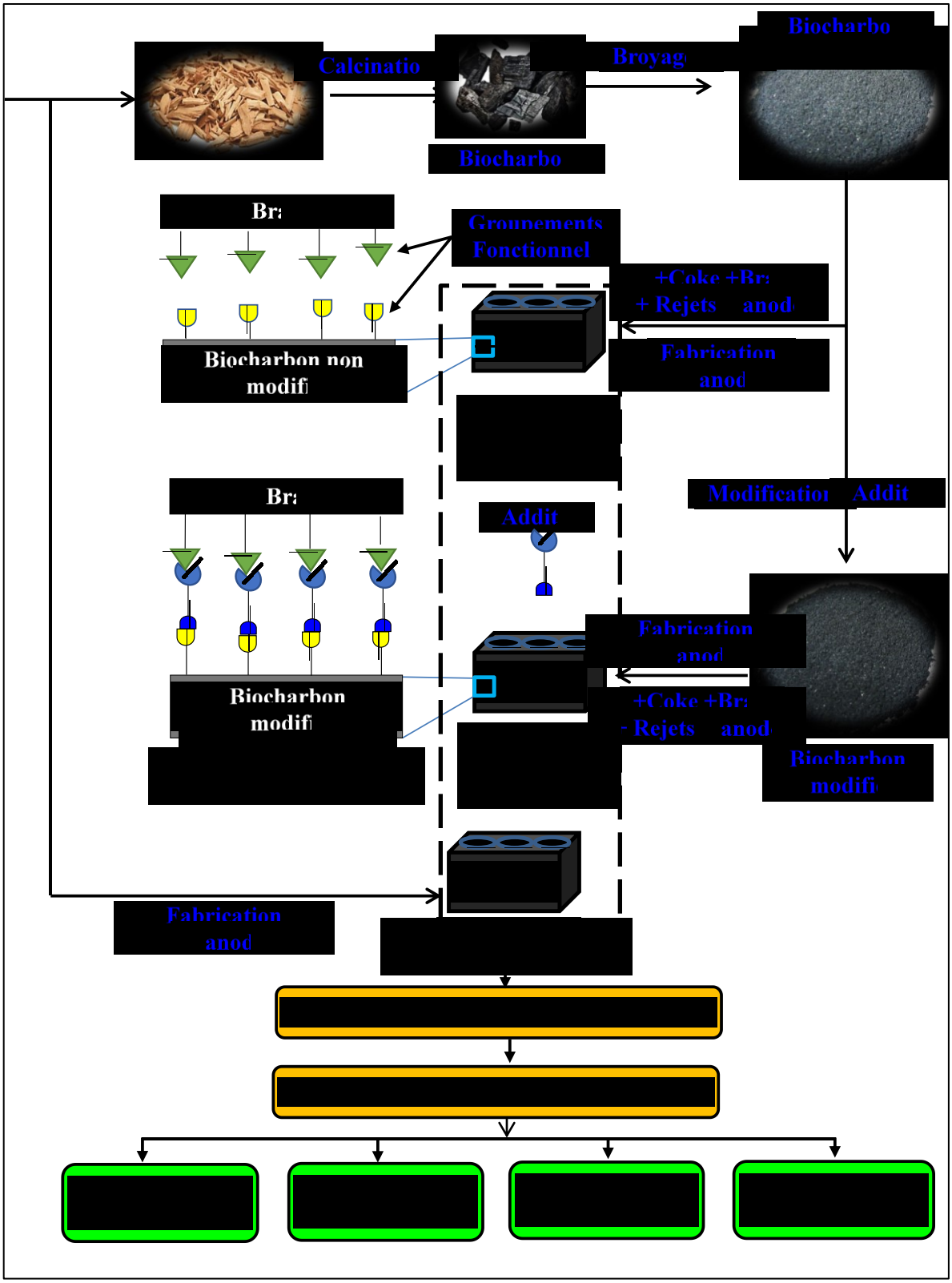

Figure 3. 1: Organigramme de la production et de la caractérisation des anodes qui contiennent du biocharbon (modifié et non modifié).

3.2.Matériels

Dans cette partie, les différentes matières anodiques, le bois ainsi que les différents additifs chimiques seront abordés. Les matières anodiques sont; le coke de pétrole, le brai de houille, les rejets crus et cuits ainsi que les mégots. Ces matières premières sont reparties en agrégats secs et en un liant. Les agrégats secs regroupent le coke de pétrole, les mégots ainsi que les rejets crus et cuits. Pour le bois, il est transformé en biocharbon, ce point sera plus développé dans la section prochaine. Les additifs chimiques utilisés dans la modification du biocharbon obtenu à partir du bois sont en nombres de trois.

Les matières premières utilisées dans ce projet sont obtenues du partenaire industriel Aluminerie Alouette. Ces matières premières sont trois types de cokes de pétrole (CHTS (coke a haute teneur en soufre, CBTS (coke a base teneur en soufre) et le coke mélange), un brai de houille, les rejets (cuits et crus) et les mégots. Les différentes propriétés des trois cokes ainsi que du brai sont données respectivement dans les tableaux 3.1 et 3.2. Ces données ont été obtenues du partenaire industriel. Le bois utilisé pour la production du biocharbon dans cette étude provient du partenaire industriel Boisaco Inc. Pour les trois additifs utilisés dans ce projet, ils proviennent du fournisseur Alfa Aesar.

Tableau 3. 1: Propriétés des trois cokes de pétrole : CHTS, CBTS et le coke mélange.

Propriété		Unité	CHTS	CBTS	Coke mélange
Densité réelle		g/cm^3	2,06	2,07	2,06
Densité en vrac		g/cm^3	0,89	0,84	0,89
Contenu en cendres		%	0,2	0,15	0,2
Réactivité en CO_2		%	7	8	9
Éléments	**S**	%	3,34	0,73	2,75
	Si	ppm	100	95	100
	Fe	ppm	200	100	200
	V	ppm	340	240	310
	Ni	ppm	200	190	200
	Ca	ppm	100	40	100
	Na	ppm	80	59	70

Tableau 3. 2: Propriétés du brai de houille.

Propriété		Unité	Valeur
Densité (20°C)		g/cm^3	1,32
Point de ramollissement		°C	119,6
Quinoline insoluble		% m/m	6,9
Toluène insoluble		% m/m	29,1
β-résine		% m/m	22,2
Valeur de cokéfaction		% m/m	59,1
Cendres (900°C)		% m/m	0,12
Éléments	**Ca**	ppm m/m	34
	Fe	ppm m/m	192
	Na	ppm m/m	111
	Pb	ppm m/m	144
	S	% m/m	0,47
	Si	ppm m/m	132
	Zn	ppm m/m	241
Viscosité dynamique à 150°C		mPa.s	8420
Viscosité dynamique à 170°C		mPa.s	1390
Viscosité dynamique à 190°C		mPa.s	370

3.3. Méthodes

Cette section est consacrée à la production du biocharbon, à la production des anodes mais aussi à la caractérisation du biocharbon modifié et non modifié sans oublier la caractérisation des anodes.

3.3.1. Production et caractérisation du biocharbon modifié

3.3.1.1. Production du biocharbon modifié

Comme vue dans la section de la revue de littérature, la production du biocharbon utilisé dans ce projet a été préparée par pyrolyse. La biomasse utilisée a été des copeaux de bois fournis par le partenaire industriel Boisaco Inc. Au début, les copeaux de bois sont séchés pour minimiser la présence d'humidité. Une fois la biomasse séchée, elle a été introduite dans une boite de cuisson qui est équipée d'un couvercle pour empêcher tout contact avec l'air afin d'éviter la combustion du bois. Une fois la boite est bien fermée, elle a été placée dans le four et un thermocouple a été introduit dans la boite afin de suivre l'évolution de la température durant la pyrolyse. Le coke de garnissage a été utilisé pour protéger la boite dans le but de la surprotection de la biomasse contre sa réaction avec l'air. Le four de cuisson est ensuite programmé à une température aux alentours de 1200°C avec un taux de chauffage bien définit. L'évolution de la température est collectée par un data logger qui est lui-même connecté à un ordinateur.

A la fin de la pyrolyse, le biocharbon a été récupéré, broyer et tamiser pour avoir les particules très fines comme ça été suggéré dans la littérature. Avant de procéder à la modification du biocharbon, l'additif est mélangé avec un solvant organique, cette solution est ajoutée au biocharbon progressivement tout en mélangeant afin d'avoir une bonne répartition de l'additif sur la surface du biocharbon. À la fin de la modification, le biocharbon a été acheminé à l'étape de séchage afin d'éliminer le solvant. Une fois les biocharbons, modifié et non modifié, sont préparés, les tests de mouillabilité et XPS ont pu être effectuées.

3.3.2. Caractérisation du biocharbon modifié

3.3.2.1. XPS

L'analyse par spectroscopie photoélectronique aux rayons (XPS) est une méthode quantitative qui permet de voir le pourcentage des éléments chimique et les groupements fonctionnels qui se trouvent à la surface d'un échantillon. Cette analyse permet d'avoir de nombreuses informations telles que le pourcentage des divers atomes et les différents groupements fonctionnels. Dans cette étude, tous les échantillons analysés (cokes, brai, biocharbon modifié et non modifié) ont été broyés en fines particules. La quantité analysée pour chaque échantillon était de 3 cm^3. Cette analyse a été effectuée au niveau de l'Université de Sherbrooke. Tous les échantillons ont été analysés dans la zone de 300 x 700 µm. L'énergie passante (EP) utilisée pour l'ensemble de tous les échantillons était de 160 eV, avec un écart de 1 eV pour déterminer le pourcentage de contamination. Les spectres à haute résolution ont été pris avec EP de 20 eV et une taille de pas de 0,05 eV pour analyser C1s. L'analyse a été effectuée avec le logiciel CasaXPS (version 2.3.23).

3.3.2.2.Mouillabilité

Une anode en carbone est composée majoritairement de coke et de brai, mais avant d'utiliser chaque coke ou brai dans la recette d'anodes, de nombreux tests sont effectuée pour caractériser ces matières premières. Parmi ces tests, on trouve le test de la mouillabilité qui évalue l'interaction entre le coke et le brai. Ce test permet de savoir si l'interaction coke-brai est bonne ou pas mais aussi, il permet de savoir si l'anode aura de bonnes propriétés. Cette propriété est jugée grâce à l'évolution de l'angle de contact qu'aura une goutte de brai qui sera déposée sur un lit de coke (voir la figure 2.1). Elle est affectée par plusieurs paramètres dont la porosité mais aussi la nature des groupements fonctionnels et leur pourcentage.

Le principe de la mouillabilité consiste à déposer une goutte de brai sur un lit de coke mais aussi à suivre de l'évolution de l'angle de contact avec le temps. Avant d'obtenir le résultat de l'évolution de l'angle de contact, plusieurs étapes sont réalisées. Au départ, les échantillons coke et brai sont broyés avant d'être utilisées dans ce test. Le brai a été placé dans un creuset qui est équipé d'un petit trou afin que le brai puisse être déposé sur le lit de coke. Des particules de 45 μm ont été utilisées pour préparer le lit de coke dans un creuset en graphite. Le lit de coke et le creuset de brai sont placés dans un four et chauffés à 170°C sous atmosphère d'azote pour une période bien définie. L'utilisation de l'azote a pour but de rendre le milieu expérimental inerte. Lorsque la température désirée est atteinte, une goutte de brai est déposée sur le lit en tournant le creuset de sorte que le petit trou soit placé sur le côté du lit tout en appliquant une petite pression sur le creuset de brai à l'aide d'azote. Les images de la chute de brai ont été enregistrées à différents moments avec un système d'acquisition de données. Les images ont été analysées à l'aide du logiciel FTA.32 pour obtenir l'angle de contact dynamique en fonction du temps. Chaque expérience a été répétée un certain nombre de fois. Le test de la mouillabilité a été utilisé pour l'étude de l'interaction du biocharbon (modifié ou non modifié) avec le brai. La figure 3.2 montre le système expérientiel de la mouillabilité.

Figure 3.2: Système expérimental de mouillabilité à l'UQAC.

3.4.Production et caractérisation des anodes

Dans cette étude, un nombre de 21 anodes de laboratoire ont été fabriquées, ces anodes ont été réparties en trois différentes séries. La première série contenait sept anodes, une anode standard, deux autres contenant 3 et 4% de biocharbon non modifié, deux qui contiennent 3% et 4% de biocharbon modifié avec 3% d'additifs et enfin deux qui contiennent 3% et 4% de biocharbon modifié avec 4% d'additifs. La deuxième série est composée de neuf anodes. Trois types de coke sont utilisés; coke à haute teneur en soufre, coke à basse teneur en soufre et un coke nommé le coke mélange. Une anode standard avec chaque type de coke a été fabriquée. Trois anodes dans lesquelles 3% de coke sont remplacé par du biocharbon non modifié (chacune des anodes contient un seul type de coke) et trois autres anodes contient 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif (chacune des anodes contient un seul type de coke). La troisième série d'anodes comporte cinq anodes ; une anode standard, une anode avec 3% de biocharbon non modifié et trois anodes qui contiennent 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif. Trois additifs (A(1), A (2) et A(3)) sont utilisés

dans cette série pour la modification du biocharbon. Le tableau 3.1 regroupe toutes les anodes produites dans ce projet.

Tableau 3. 3: Composition des anodes des séries 1, 2 et 3.

N° d'anode	N° Série	Anode	Type de coke	Pourcentage de biocharbon (%)	Additif	Pourcentage d'additif (%)
1	**1**	STD	CHTS	0	0	0
2		B3A0	CHTS	3	0	0
3		B3A3	CHTS	3	1	3
4		B3A4	CHTS	3	1	4
5		B4A0	CHTS	4	0	0
6		B4A3	CHTS	4	1	3
7		B4A4	CHTS	4	1	4
8	**2**	CHTS-B0A0	CHTS	0	0	0
9		CHTS-B3A0	CHTS	3	0	0
10		CHTS-B3A3	CHTS	3	1	3
11		Melange-B0A0	Mélange	0	0	0
12		Melange-B3A0	Mélange	3	0	0
13		Melange-B3A3	Mélange	3	1	3
14		CBTS-B0A0	CBTS	0	0	0
15		CBTS-B3A0	CBTS	3	0	0
16		CBTS-B3A3	CBTS	3	1	3
17	**3**	Mélange B0A(0)0	Mélange	0	0	0
18		Mélange B3A(0)0	Mélange	3	0	0
19		Mélange B3A(1)3	Mélange	3	1	3
20		Mélange B3A(2)3	Mélange	3	2	3
21		Mélange B3A(3)3	Mélange	3	3	3

3.4.1. Production des anodes

Comme dans les industries de l'aluminium, les anodes qui sont produit dans cette étude ont été préparées en plusieurs étapes. Comme on le sait une anode en carbone est composée d'une phase liante et une phase dispersée. La phase liante n'est que le brai de houille, la phase dispersée regroupe tous les agrégats secs (coke de pétrole, biocharbon, mégots et les rejets crus et cuits). À ce propos, les agrégats secs présentent une granulométrie bien définit. Chaque matière première qui compose les agrégats secs est composée de plusieurs particules avec des tailles différentes. Afin de connaitre la composition de chaque agrégat sec, un tamiseur est utilisé pour séparer les différentes fractions. Ce tamiseur comprend plusieurs tamis de maillage différent (1 mm, 2 mm, 4 mm, 6,3 mm, 8 mm, 12 mm et 13 mm). La recette des agrégats secs est préparée en mélangeant les différentes fractions de chacune des matières premières. Les propositions utilisées sont mesurées de sorte à respecter la recette industrielle surtout la granulométrie. Le brai et la recette des agrégats sont préchauffés séparément à des températures spécifiques pour une durée bien définie. À la fin du préchauffage, les deux phases sont mélangées dans un mélangeur dans le but d'avoir une pâte dite pâte d'anode. Cette pâte a été introduite dans un moule dans lequel elle a été vibrée, compactée à l'aide d'un vibro-compacteur à des conditions prédéterminées (vitesse et charge bien fixées). L'anode obtenue après cette étape est appelée anode crue. Le refroidissement de l'anode crue est fait avec l'air libre jusqu'à la température ambiante. Une inspection visuelle de l'anode est faite avant de procédé aux prochaines étapes. Cette inspection est faite afin de voir si l'anode présentait des anomalies comme des grande fissures sur la surface de cette dernière. Une fois l'aspect visuel est validé, l'étape du carottage (échantillonnage) est réalisée. Un nombre de quatre carottes ont été obtenu par anode. Une première caractérisation

(densité et résistivité électrique) est effectuée sur les quatre échantillons crus de la même anode. Toutes les carottes des anodes produites dans ce projet sont cuites à une température bien déterminée avant d'être caractérisées de nouveau. La figure 3.3 représente le plan de carottage des anodes en carbone.

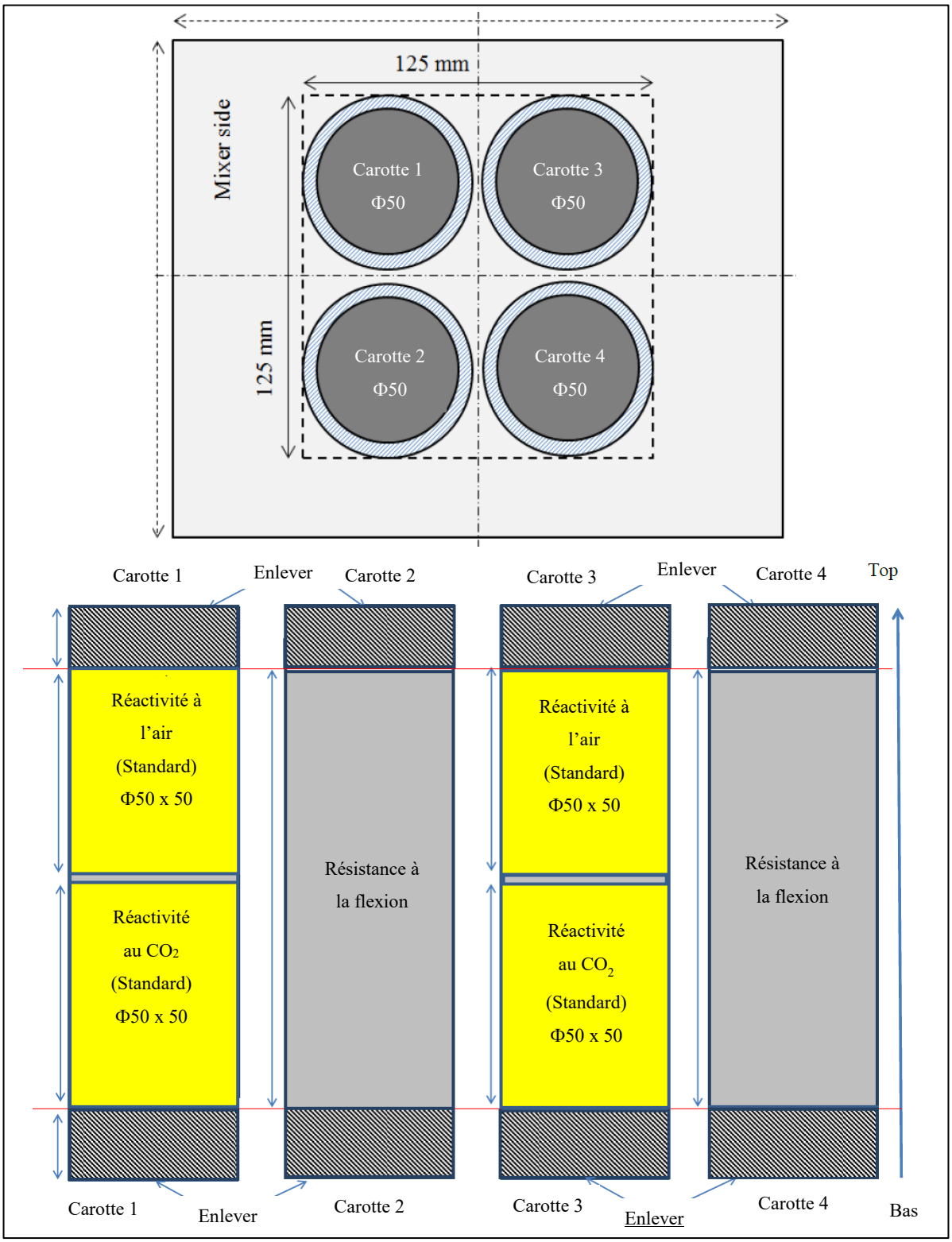

Figure 3.3: Plan de carottage des anodes. [1]

3.4.2. Caractérisation des anodes

Cette section est consacrée aux différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des anodes fabriquées dans ce projet.

3.4.2.1.Densité

Le test de densité est un test non destructif pour les échantillons d'anodes. Ce test est réalisé en utilisant la norme standard ASTM D5502-00 [2]. Le principe de cette méthode consiste à déterminer le volume « V » d'un échantillon cylindrique de dimensions 50 mm x 130 mm (50 mm de diamètre et 130 mm en hauteur) de masse « m ». Le diamètre moyen est déterminé à partir de huit diamètres mesurés à des positions différentes de l'échantillon (voir la figure 3.4a). Pour ce qui est de la hauteur moyenne, elle est calculée à partir de quatre hauteurs mesurées sur l'échantillon à des positions différentes (voir la figure 3.4b). Une fois le diamètre moyen et la hauteur moyenne sont calculés, le volume de l'échantillon est calculé à son tour en utilisant l'équation 3.1. La densité de l'anode est calculée en divisant la masse de l'échantillon par son volume (voir l'équation 3.2). La densité de l'anode représente la moyenne des densités des quatre échantillons de la même anode.

$$V = \pi \cdot h_{moyenne} \cdot \frac{d_{moyen}^2}{4} \tag{3.1}$$

V : volume de l'échantillon (cm^3).

d_{moyen} : diamètre moyen de l'échantillon (cm).

$h_{moyenne}$: hauteur moyenne de l'échantillon.

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{3.2}$$

ρ : densité de l'échantillon (g/cm^3).

m : masse de l'échantillon (g).

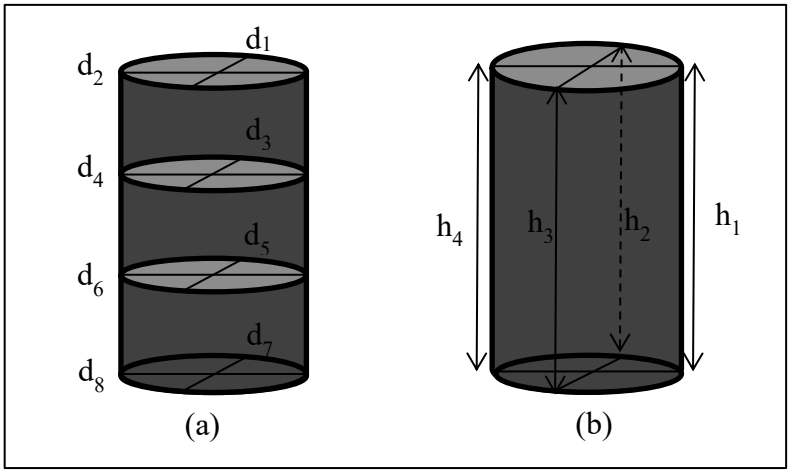

Figure 3.4: Détermination (a) du diamètre moyen et (b) de la longueur moyenne de l'échantillon.

3.4.2.2.Résistivité électrique

La résistivité électrique est une propriété très importante pour l'industrie d'aluminium. Si l'anode possède une résistivité électrique élevée, cela envisagera une grande demande en énergie électrique. Pour mesurer la résistivité avant et après cuisson d'une anode, la norme ASTM D6120-97 [3] a été utilisée. Le principe de cette méthode est basé sur la mesure de la tension en différentes positions afin d'avoir la tension moyenne qui est utilisée dans le calcul de la résistivité électrique générée par le passage d'un courant électrique de 1 A. La figure 3.5 montre le schéma du montage utilisé pour la mesure de la chute de tension. L'équation 3.3 est utilisée pour calculer la résistivité électrique. La résistivité de l'anode représente la moyenne des quatre carottes de la même anode.

$$RE = \frac{V \times \mathrm{A}}{I \times \mathrm{L}} \tag{3.3}$$

RE: résistivité électrique (μΩ.m)

V: voltage (mV).

A: surface perpendiculaire au courant électrique (I) qui traverse l'anode (cm^2).

I: courant électrique (A).

L: distance entre les deux points de mesure de chute de tension (cm).

La surface « A » de chaque l'échantillon d'anode (50 mm de diamètre et 130 mm en hauteur) est calculée en utilisant l'équation 3.4.

$$A = \frac{\pi \times d^2}{4} \tag{3.4}$$

A : surface perpendiculaire au courant électrique (cm^2).

d : diamètre (cm).

Le diamètre « d » est calculé à partir des huit diamètres mesurés dans le test de la densité en utilisation l'équation 3.5.

$$d = \sqrt{\frac{8}{\frac{1}{d_1^2} + \frac{1}{d_2^2} + \cdots + \frac{1}{d_8^2}}} \tag{3.5}$$

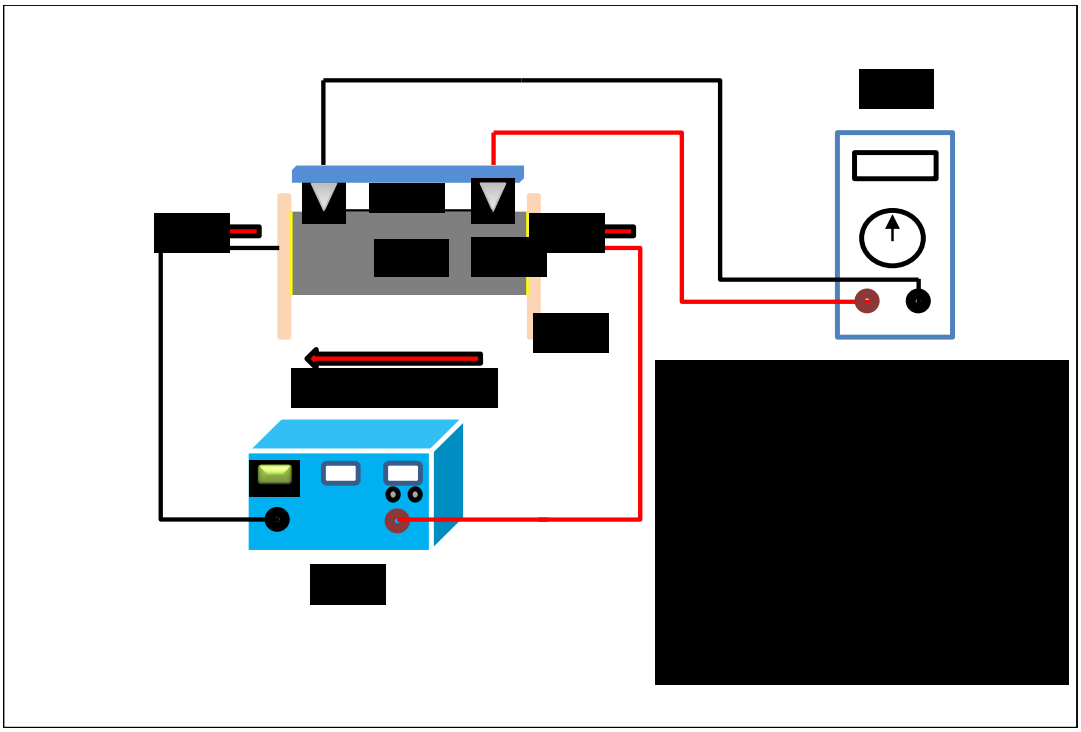

Figure 3. 5: Schéma du dispositif de mesure de la chute de tension [4].

3.4.2.3.Réactivité à l'air et au CO_2

Les tests de la réactivité à l'air ou au CO_2 sont des tests destructifs pour l'échantillon de l'anode. Ils permettent d'évaluer la consommation de l'anode en présence d'air ou de CO_2 pour une durée bien définie (3 h pour l'air et 7 h pour le CO_2). Les dimensions de l'échantillon d'anode utilisé pour la réactivité à l'air et au CO_2 sont de 50 mm en diamètre et de 50 mm pour la hauteur (50 mm x 50 mm). Selon les normes D6559 [5] et D6558 [6], ces tests se déroulent dans un four chauffé à 525°C pour l'air et 960°C pour le CO_2. Le calcul de la réactivité à l'air et au CO_2 est effectué en utilisant l'équation 3.6. Le four ainsi que le schéma du système d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air et au CO_2 des échantillons d'anode sont donnés sur la figure 3.6.

$$TR = \frac{1000(W_0 - W_t)}{t.A} \tag{3.6}$$

TR= taux total de la réactivité ($mg/cm^2.h$)

W_0=masse initiale de l'échantillon (g)

W_t= masse finale de l'échantillon (g).

t=durée totale du test (3 h pour l'air et 7 h pour le CO_2).

A= surface exposée de l'échantillon (cm^2).

La surface « A » de l'échantillon été déterminé avec l'équation 3.7.

$$A = \frac{\left(\pi dh + \frac{2\pi d^2}{4}\right)}{100} \tag{3.7}$$

h : hauteur de l'échantillon (mm).

d : diamètre de l'échantillon (mm).

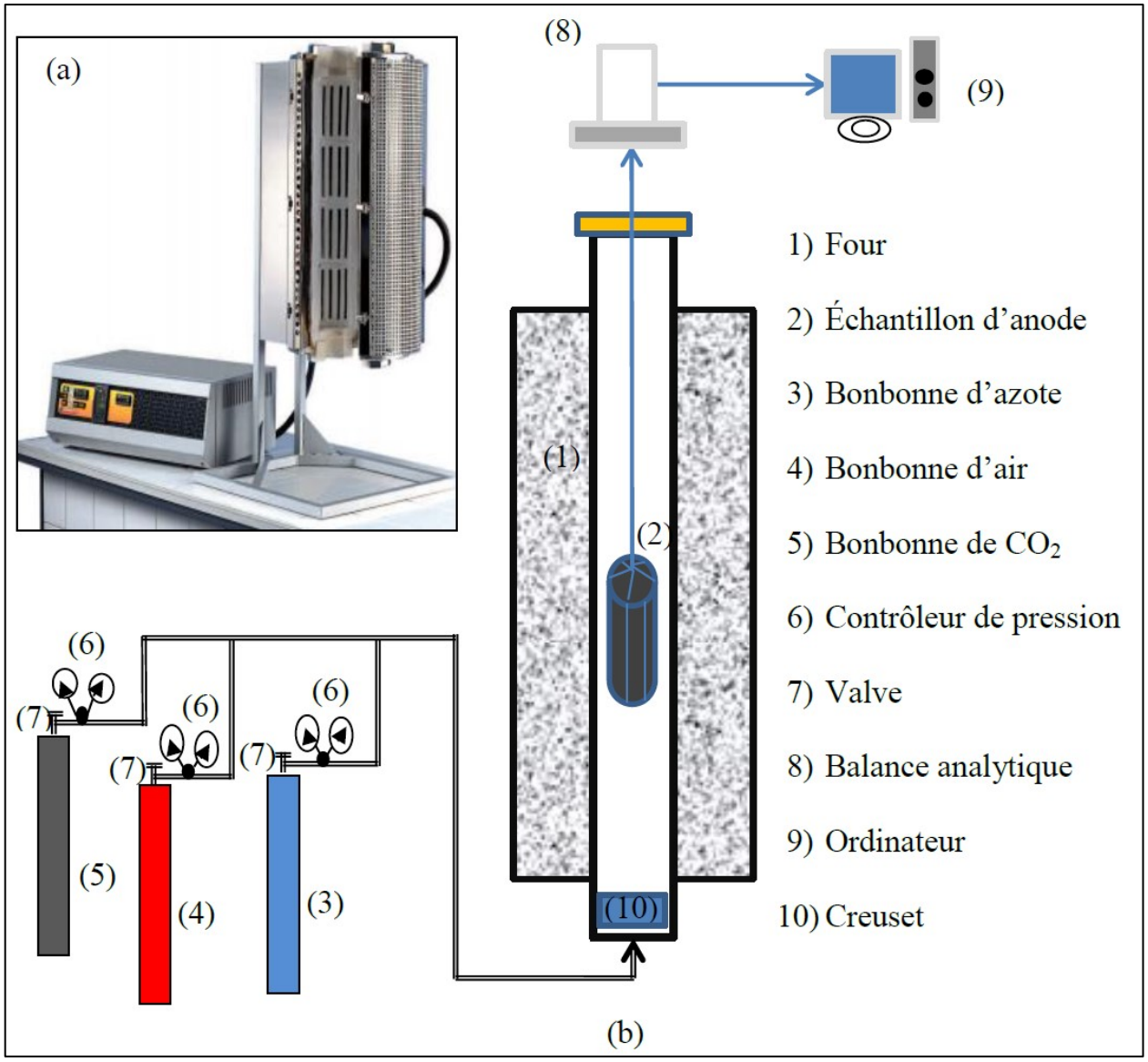

Figure 3. 6: (a) Four, (b) Schéma du système d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air et au CO_2 des échantillons d'anode [3].

3.4.2.4.Résistance à la flexion

La résistance à la flexion est un des tests mécaniques destructif effectués sur l'anode en carbone. Le principe de cet essai est basé sur l'application d'une charge au niveau d'un pont sur un l'échantillon d'anode d'une forme cylindrique comme le montre la figure 3.7. La norme utilisée pour cet essai est la norme ISO 12986-1 : 2014 [7]. Cette méthode permet

d'avoir une idée sur la présence de microfissure dans l'anode. Si l'anode présente une faible résistance à la flexion cela indique la présence de problèmes au niveau : de la stabilité des grains de coke, des conditions de malaxage et /ou de la vibro-compaction [8]. La force maximale appliquée sur l'échantillon jusqu'à la rupture est utile pour la détermination de la contrainte de la résistance à la flexion. L'équation 3.8 est utilisée pour calculer la contrainte maximale.

$$\sigma_{max} = \frac{8.F_{max}.L}{\pi.D^3} \qquad (3.7)$$

σ_{max} : Contrainte maximale de résistance à la flexion [MPa].

F_{max} : charge maximale appliquée [N].

L : longueur entre appuis [mm].

D : diamètre de l'échantillon [mm].

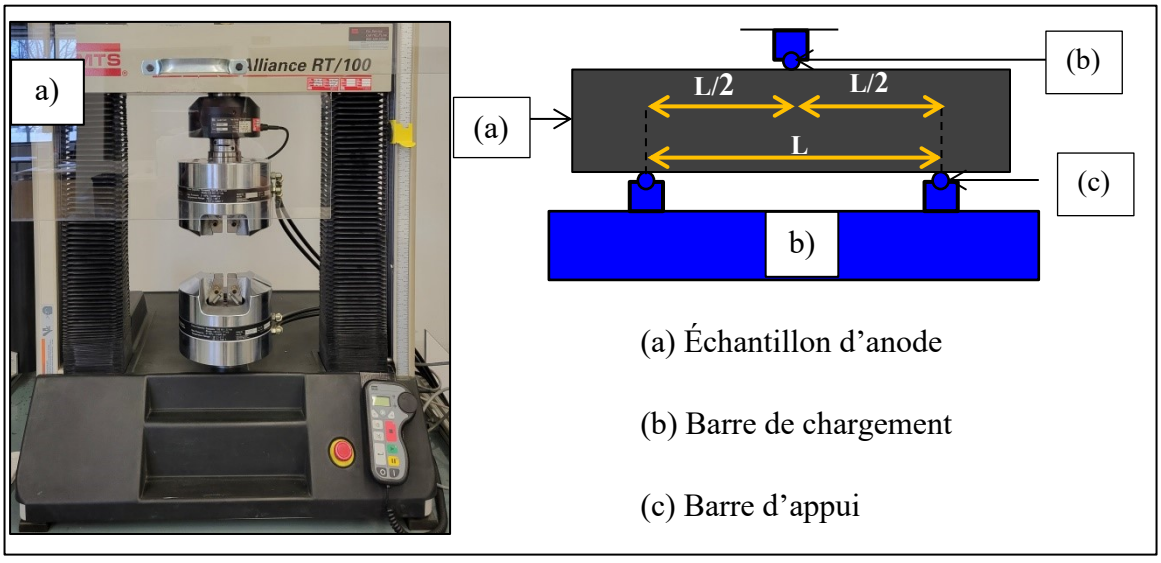

Figure 3. 7: a) Équipement du test de flexion à trois points, b) Schéma du système du test de flexion à trois points.

3.5.References

[1] Sarkar A., Effect of coke properties on anode properties. Ph.D. thesis, Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2015.

[2] An American National Standard, ASTM D5502-00 (2005) Standard test methods for apparent density by physical measurements of manufactured anode and cathode carbon used by the aluminium industry, 2010.

[3] American National Standard, ASTM D6120-97 (2007) Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature, 2010.

[4] Amara, B. Effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone, Mémoire de maitrise, Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2017.

[5] An American National Standard, ASTM D6559-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA air reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks, 2010.

[6] An American National Standard, ASTM D6558-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA CO_2 reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks, 2010.

[7] The International organization for standardization, ISO 12986-1 : 2014: Carbonaceous materials used in the production of aluminium — Prebaked anodes and cathode blocks — Part 1: Determination of bending/shear strength by the three-point method, 2014.

[8] Fischer W. K., and Perruchoud R. C., Test methods for the determination of prebaked anode properties, R&D Carbon Ltd publication, 1995, pp.281-291.

Chapitre 4

Modification du biocharbon destiné à la fabrication d'anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire

Avant-propos

État de l'acceptation : Publié.

Journal : Fuel.

Lien d'accès : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623612101231X

Référence : Amara, B., Faouzi, F. E., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Côté, J., Gilbert, A. (2021). Modification of biocoke destined for the fabrication of anodes used in primary aluminum production. *Fuel*, *304*, 121352.

Titre en français : Modification du biocharbon destiné à la fabrication d'anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire

Résumé

Le coke de pétrole calciné, les anodes recyclées et le brai de goudron de houille sont les matières premières utilisées pour fabriquer des anodes en carbone pour la production d'aluminium. Afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) de l'industrie de l'aluminium et d'ajouter une valeur aux résidus de l'industrie du bois, une petite partie du coke de pétrole calciné, utilisé pour la production d'anodes de carbone, a été remplacée par du biocharbon produit à partir de sous-produits du bois. Comme l'ajout de biocharbon détériore les propriétés des anodes de carbone, il a été modifié à l'aide d'un additif afin d'évaluer si la modification peut rendre le biocharbon plus adapté à la production d'anode de carbone en modifiant la chimie de surface du biocharbon.

Trois échantillons de biocharbon, non modifiés, modifiés à l'aide 3% d'un additif et modifiés à l'aide de 4% d'un additif, ont été produits et étudiés avant et après la modification pour déterminer son effet sur les propriétés du biocharbon. Premièrement, la caractérisation chimique a été effectuée à l'aide de la spectrométrie photoélectronique à rayons X (XPS) pour vérifier si des groupes fonctionnels ont été ajoutés à la surface du biocharbon pendant la modification. Pour étudier l'influence de la modification du biocharbon sur les interactions biocharbon/brai, on a mesuré la mouillabilité des biocharbons non modifiés et modifiés par le brai de goudron de houille, qui est utilisé comme liant dans les anodes, à l'aide d'un essai de goutte-sessile. Ensuite, les anodes à l'échelle de laboratoire ont été produites et leurs densités crues et cuites, leurs résistivités électriques, leurs réactivités de l'air et du CO_2 et leurs résistances à la flexion ont été mesurées. Les résultats ont montré que la modification du biocharbon était efficace. Un certain nombre de nouveaux groupes chimiques de surface ont été ajoutés à la surface du biocharbon. Ceci a amélioré la mouillabilité biocharbon/brai, affectant ainsi les propriétés de l'anode.

Modification of biocoke destined for the fabrication of anodes used in primary aluminum production

Belkacem Amara[a], Fatima-Ezzahra Faouzi[a], Duygu Kocaefe[a*], Yasar Kocaefe[a], Dipankar Bhattacharyay[b], Jules Côté[c], André Gilbert[d]

[a] UQAC Research Chair on Industrial Maerials (CHIMI), University of Quebec at Chicoutimi, 555, Boulevard de l'Université, Chicoutimi, QC, Canada G7H 2B1

[b] Centurion University of Technology and Management, Odisha, India 752050

[c]Aluminerie Alouette, 400, chemin de la Pointe-Noire, C.P. 1650

Sept-Îles, QC, Canada G4R 5M9

[d] Boisaco Inc., 648, chemin du Moulin, C.P. 250, Sacré-Cœur, QC, Canada G0T 1Y0

Keywords: Biocoke modification Surface functional groups Wettability Pitch Carbon anodes Additive

4.1. Abstract

Calcined petroleum coke, recycled anodes and the coal tar pitch are the raw materials used to manufacture carbon anodes for aluminum production. In order to reduce greenhouse (GHG) emissions from the aluminum industry and to add a value to the residue of wood industry, a small part of the calcined petroleum coke, used for the production of carbon anodes, was replaced with biocoke produced from wood by-products. Since the addition of biocoke deteriorates the properties of carbon anodes, it was modified using an additive in order to assess if the modification can render biocoke more suitable for carbon anode production by modifying the surface chemistry of the biocoke.

Three samples of biocoke, unmodified, modified using 3% additive and modified using 4% additive, were produced and studied before and after modification to identify its effect on biocoke properties. First, the chemical characterization was carried out using X-ray photoelectron spectrometry (XPS) to verify whether the functional groups were added to the biocoke surface during the modification. To study the influence of the biocoke modification on the biocoke/pitch interactions, the wettability of the unmodified and modified biocokes by the coal tar pitch, which is used as a binder in anodes, were measured using sessile-drop test. After, the laboratory scale anodes were produced and their green and baked densities, electrical resistivity, air and CO_2 reactivities, and bending strength were measured. The results showed that the biocoke modification was effective. A number of new surface chemical groups were added to the biocoke coke surface. This improved the biocoke/pitch wettability, consequently affected the anode properties.

4.2. Introduction

Aluminum is considered as the most commonly used metal in the world. The alumina is reduced to aluminum via the Hall-Héroult electrolytic process. The anodes supply the necessary carbon for the alumina reduction according to the reaction given below [1]:

$$2Al_2O_3 + 3C \rightarrow 4Al + 3CO_2 \quad (4.1)$$

Carbon anodes are produced using petroleum coke, butts (part of the anodes left after the electrolysis), as well as the anodes recycled due to their poor quality (dry aggregate), and coal tar pitch. The particles are sieved to have a desired particle size distribution. First, the dry aggregate and the binder are mixed to produce the anode paste. The paste is compacted using either press or vibro-compactor to manufacture the green anodes, which are then baked in large furnaces to produce the baked anodes used in electrolysis [1].

Canada is one of the major producers and exporters of aluminum with an annual production of around three million tons [2], 90% of which is produced in Quebec. In Canada, about 2 tons of CO_2 (equivalent) is generated per ton of aluminum [3]. The aluminum industry is making considerable efforts to improve their process and reduce GHG emissions [4]. The decreasing quality of coke [5] and environmental concerns lead to the exploration of different solutions to find alternative materials to petroleum coke.

The wood industry, one of the important industries for Quebec and Canada, produces by-products (chips, sawdust, etc.). These by-products have been used mainly for the production of pulp and paper, but their uses have decreased significantly due to progress in the electronic media and the decline continues [6]. It is therefore important to find new markets to ensure the development of these by-products in the future. This will provide flexibility to the wood industry to accommodate the variation in demand by different users. One option is the production of biocoke from the residue which can be used in anode production. Even replacing a small portion of coke with biocoke could make a significant difference in environmental emissions since an aluminum smelter produces and uses several tons of anodes annually (approximately 1.5 million tons of carbon anodes per year in Canada based on approximately 0.44 tonne of carbon utilization to produce one tonne aluminum [7] and the total Canadian aluminum production [3]). This will be beneficial for the two major Canadian industries, namely, aluminum and wood industries. In addition, petroleum coke is calcined and there is GHG emission during its calcination. Therefore, the GHG emission will also be reduced, as less calcined petroleum coke will be used due to its partial replacement by biocoke.

Biocoke is an attractive carbon source because it is renewable and contains low amounts of ash and sulfur. However, there are challenges: its density is low, and its electrical resistivity and CO_2 reactivity are high [5]. During the mixing of the biocoke with the pitch, the pores of the biocoke are not filled with the pitch due to the poor wettability [8]. It has been suggested to replace only part of the fine fraction of coke with biocoke since the effect of porosity is much less for this fraction. The structure of biocoke was also found to be similar to that of the petroleum coke and the wettability depended on the type of pitch and the petroleum coke used [8, 9]. However, it was found that the anode quality deteriorated with biocoke addition, which is not acceptable to the aluminum industry [10-12]. Biocoke is produced from wood residues at high temperatures by a chemical decomposition under neutral atmosphere which is called pyrolysis [8]. Its yield is about 25 % of the initial biomass [13]. The efforts continued in recent years to find a way for using biocoke in anode production. Elkasabi et al. [14] calcined biocoke (10-27%) and petroleum coke in a rotary furnace in continuous mode. The overall sulfur, vanadium, and nickel contents of the coke blend decreased while phosphorous and titanium contents increased compared to those of the calcined petroleum coke. Authors claimed that all the anode properties are related to the crystallite thickness (Lc). An optimum blending ratio gives low metallic impurity concentration and a reasonable Lc for anode production. From this information, authors proceeded to carry out a life cycle impact analysis and predict the reduction in CO_2 emissions in aluminum industry. However, anodes were not produced from this blend; thus, the impact on anode properties are not known. Senanu and Solheim [15] wrote a review article on the biocoke in aluminum industry. The results of cited articles show that the anode properties decrease with biocoke addition with the exception of the articles by Huang et al. [16] and

Hussein at al. [17]. The results of Huang et al. [16] indicated that it is possible to replace up to 3% of petroleum coke with biocoke and produce anodes similar to the anodes made with only petroleum coke. However, this study was carried out with one type of coke and pitch. Hussein et al. [17] obtained anodes with biocoke addition (3% and 10% biocoke, respectively) with the properties comparable to the anodes made with petroleum coke only. But they treated the biocoke with acid (HCl) and increased the pitch content of the anode. The feasibility of using HCl and its effect on the health in an aluminum plant was not discussed. The review article states that although there is a potential for using biocoke in anode production, there are still many challenges which need to be solved before it can be used in aluminum industry.

Anodes made without biocoke (standard) and with unmodified and modified biocokes have to be characterized to measure their properties and assess how the anode quality is affected with biocoke addition. The characterization tests include the measurement of green and baked anode densities, electrical resistivity, air and CO_2 reactivities, and mechanical resistance [1-3]. High anode density means more carbon available for the aluminum production, Also, the higher the anode density is, the lower the electrical resistivity is. However, too high density might result in anode cracking during baking, which in turn will yield increased resistivity. Low electrical resistivity means less power consumption during the electrolytic process. The air can filtrate in to the electrolysis cell from the top and react with the anode (air reactivity). Also, CO_2 produced during the electrolysis can react with anode (CO_2 reactivity) as can be seen from reactions (4.2) and (4.3). These reactions are undesired since they consume a part of the carbon which can otherwise be used to produce

aluminum. Therefore, low reactivity is sought. Also, the anodes must be mechanically strong [1, 18].

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (4.2)$$

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO \quad (4.3)$$

It is reported in the literature that some researchers modified the surface properties of pitches or cokes using different additives such as sulfur, divinylbenzene (DVB), etc. to improve pitch carbonization or increase its softening point or increase pitch coking value [19-22]. Other researchers used surfactants [23] to increase the pitch viscosity. However, these modifications were not aimed for the pitch used in anode production. Recently, Bureau at al. [24-25] modified four different pitches using three different additives and produced anodes. This study was carried out at the University of Quebec at Chicoutimi (UQAC) carbon laboratory. Additives shouldn't be toxic and expensive. They should have higher boiling point than the coke/pitch mixing temperature so that they stay in the mixture and improve the wettability during mixing. In addition, they shouldn't contaminate the anodes. That is to say, the components of additive should be released in gas form during anode baking. The results showed that the utilization of additive could improve certain anode properties such as bending strength, electrical resistivity and air/CO_2 reactivities. Utilization of surfactants did not improve the anode properties.

There are not many studies reported in the literature on coke modification. Jiang at al. [26] showed that coke treated with perchloric acid and hydrogen peroxide changes the coke structure and increases functional groups containing hydrogen. However, in this study, no anode was produced using this coke. Ozturk at al. [27, 28] modified petroleum coke and

produced anodes. They compared the properties of the anodes made with unmodified and modified cokes. This study was also carried out at the UQAC carbon laboratory. The results showed that the green and baked anode densities increased, electrical resistivity as well as the air and CO_2 reactivities decreased when modified coke was used compared to the properties of standard anode made with unmodified coke. They also said that the additive used should have heteroatom (O, N) containing functional groups to enhance interaction between coke and pitch.

As mentioned previously, a preliminary study carried out at the carbon laboratory of UQAC [16], showed that anodes which contain 1-3% unmodified biocoke had similar properties to those of the standard anodes (without biocoke). It was concluded that biocoke has a potential to be used as raw material in anode production.). However, this study was carried out with one specific type of coke and pitch and limited number of anodes were produced. The present study aims to investigate if the percentage of biocoke added during the manufacture of anodes could be further increased without deteriorating the anode properties and if the biocoke properties can be improved with additive utilization. This will further decrease the GHG emissions.

4.3. Material and methods

4.3.1. Materials used

The raw materials used for fabrication of anodes were petroleum coke, recycled carbon materials, coal tar pitch, and wood residue. Anode raw materials obtained from Aluminerie Alouette and the wood residue is obtained from Boisaco Inc., two industrial partners of the project.

The biocoke is produced at the carbon laboratory of the UQAC Research Chair on Industrial Materials (CHIMI) by heating the wood residue under nitrogen atmosphere up to 1100°C with a heating rate of 7°C/h. The biocoke modification was carried out using an additive which has melting point of 7.5°C, boiling point of 248°C, and it belongs to the generic class of phenyl-alkyl-aldehyde [25].

Four anode samples were made and characterized. All the properties given are the average of these four measurements except for the results of XPS tests. It is not possible to repeat this test due to high cost. However, the sample was scanned 20 times during each XPS test, and the result is the average of these 20 scans.

4.3.2. XPS spectroscopy analysis

The samples of different biochars and petroleum coke were ground into fine particles and characterized by X-ray photoelectron spectrometry (Kratos Axis Ultra DLD). The tests were carried out at the University of Sherbrooke. The spot size (the area analyzed) was 300 x 700 µm. The survey scan was taken with Pass Energy (PE) of 160 eV and a step size of 1eV in order to identify the percentage of contamination. The instrument energy scale and work function were calibrated internally using clean Au, Ag, and Cu standards. The high-resolution spectra were taken with PE of 20 eV and a step size of 0.05 eV to analyze C1s. The analysis was done with CasaXPS (version 2.3.23) software.

4.3.3. Wettability tests

The Sessile-Drop method was used to measure the contact angles. The tests were carried out using coke, unmodified and modified biocoke samples. The detail of the equipment is given elsewhere [18]. The pitch was placed in a graphite crucible, which has a small hole, and placed on top of the coke/biocoke bed made of particles smaller than 45 µm.

These are placed in a furnace and heated to 170° C under nitrogen atmosphere. When the desired temperature is obtained, a drop of pitch is placed on the bed by turning the crucible so that the small hole is positioned on the bed side and applying a small pressure to the pitch crucible using nitrogen gas. The evolution of the contact angle between the pitch drop and the coke/biocoke bed was recorded using a camera connected to a computer. All the images collected were analyzed by the FTA.32 software to have the evolution of dynamic contact angle as a function of time. For each experiment, the contact angle was taken as the average of the angles measured on two sides of the drop. Each experiment was repeated a number of times.

4.3.4. Laboratory anode production

The anodes of 10 kg were produced at the laboratory without biocoke as well as with unmodified and modified biocoke. First the dry aggregate is sieved in order to prepare a desired particle size distribution (anode recipe) which was similar to that used in industry. Then, the dry aggregate and pitch, which were preheated separately, were mixed in known proportions in an intensive mixer to produce an anode paste. The paste was vibro-compacted to produce green anode. Four cylindrical cores of 50 mm in diameter and 130 mm in height were taken from each anode. Then, the cores were baked at 1100°C. The green anode production and baking carried out under the conditions similar to those used in the industry.

Seven carbon anodes were prepared as shown in Table 4.1. In this table, the biocoke percentage is represented with “B” and the additive percentage is represented with “A”. The anodes are represented as B (% biocoke) A (% additive). For example, B3A3 shows that 3% of the petroleum coke was replaced with biocoke and the biocoke was modified with the additive. The amount of the additive used was equal to 3% of the biocoke.

Table 4. 1: The composition of anodes

Anode	Biocoke content (%)	Additive content (%)
STD*	0	0
B3A0	3	0
B3A3	3	3
B3A4	3	4
B4A0	4	0
B4A3	4	3
B4A4	4	4

*STD: Standard anode made only with petroleum coke (no biocoke and no additive)

4.3.5. Characterization of anodes properties

First, the density and electrical resistivity of green cores were measured. After baking, density, electrical resistivity, air and CO_2 reactivities, and flexural strength of baked cores were measured according to the standards ASTM D5502-00 [29], ASTM D6120-97 [30], ASTMD6559-00a [31], ASTM-D6558-00a [32], and ISO 12986-1 : 2014 [33], respectively.

4.4. Results and Discussion

4.4.1. XPS characterization of unmodified and modified biocokes samples

An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) survey scan shows the presence of carbon at 284.3 (eV) and oxygen at 532.3 (eV) for biocoke samples of UNMOD (unmodified biocoke), MOD3 (biocoke modified using 3% additive), and MOD4 (biocoke modified using 4% additive). The XPS survey spectra of those are depicted in Figure 4.1 within the binding energy range of 200-1400 eV. The atomic percentages of the functional groups found for these samples are shown in Table 4.2. The carbon and oxygen contents of biocoke samples changed with the biocoke modification process. The percentage of carbon content of MOD3 and MOD4 was lower than that of UNMOD but the percentage of oxygen content of MOD3 and MOD4 was higher than that of UNMOD. No nitrogen is detected in biocoke. Sulfur is not desired. Oxygen content of petroleum coke and pitch are lower, and their carbon content

is higher than those of biocokes. However, they contain some nitrogen. The presence of heteroatoms (O and N) increases the possibility of bond formation between coke and pitch as well as between biocoke and pitch. Modified biocoke (MOD3 and MOD4) contains more oxygen compared to that of the unmodified biocoke, which points out that the modification added oxygen containing surface groups, hence, improved the biocoke/pitch interactions. This improvement permits the better penetration of pitch into the biocoke pores which results in better anode properties such as density, electrical resistivity, etc.

The XPS analysis is used to determine the concentration of functionals groups grafted on the sample. The interest was on the resolution of the C1s peak since it was the major element found in carbon samples. To evaluate the chemical structures of the biocokes, high-resolution XPS spectra of C 1s levels were studied for UNMOD, MOD3 and MOD4 samples.

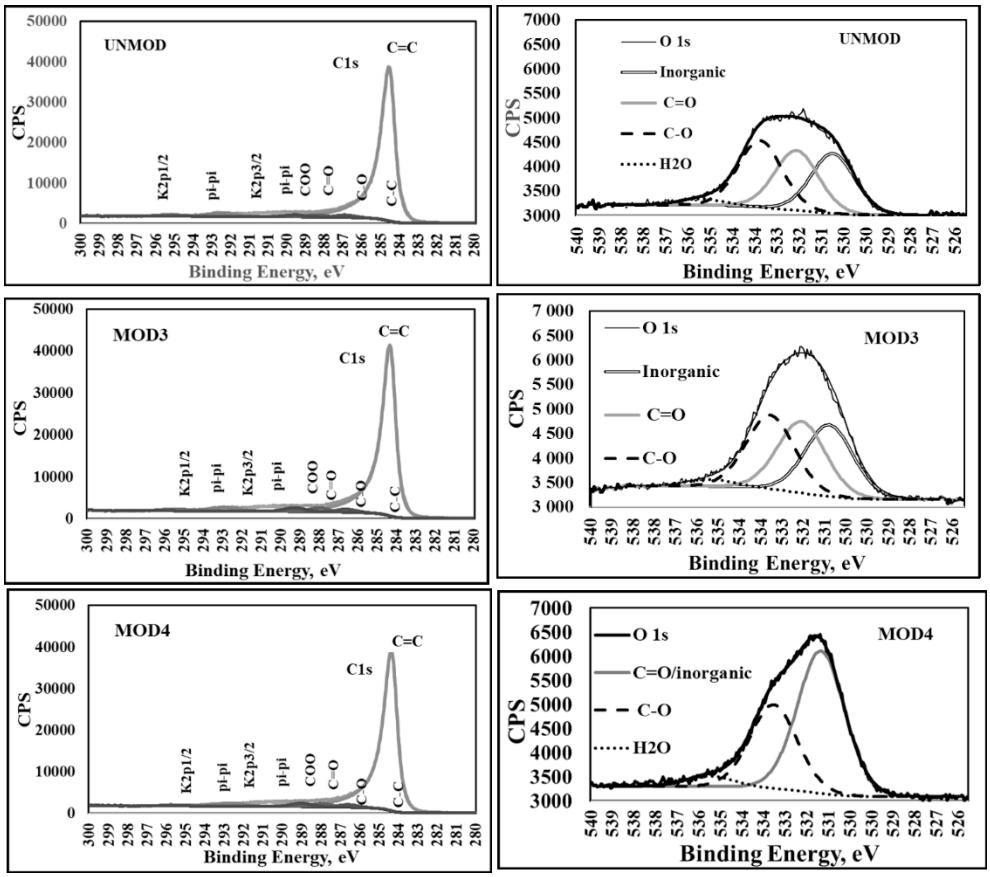

Figure 4. 1 : Deconvoluted C1s and O1s for (a-b) UNMOD, (c-d) MOD3, and (e-f) MOD4 samples

The high-resolution spectra of C 1s indicates the presence of five functional groups which are C=C, COO, C=O and C-O, Tables 4.2 and 4.3 show all functionals groups found in samples and their binding energies, respectively.

After modification process the concentration of heteroatom-containing functional groups found on MOD3 and MOD4 increased compared to UNMOD, contrary to that of aromatic functional groups (C=C). This shows the presence of interaction between the biocoke and the additive. This might be due to the substitution reaction of the aromatic ring, the heteroatom-containing functional groups (COO, C=O, C-O and COON) take place of

aromatic functional groups (C=C). MOD3 shows the highest intensity of heteroatom-containing functional groups.

Table 4. 2: Atomic percentages of different components of unmodified biocoke, modified biocokes, petroleum coke, and pitch.

Sample	Carbon C 1s components (%)					
	Aromatic	Aliphatic	Alcohol ether	Carbonyl	Carboxyl, imide, ester	Amine, epoxy
	C=C	C-C	C-O	C=O	COO/ COON	CN
UNMOD	89.8	0	1.5	1.2	1.2	0
MOD3	88.3	0	1.7	2.2	2.2	0
MOD4	88.5	0	1.5	2	2	0
Petroleum coke	91.1	0	1.7	0.7	0.7	0
Pitch	66.1	25.8	0.9	0.4	0.4	0.5

Sample	Atomic percentage				
		Heteroatoms			
	C (%)	0 (%)	S (%)	N (%)	K (%)
UNMOD	93.8	4.9	0.1	-	1.1
MOD3	91.9	6.3	-	-	1.2
MOD4	92.9	6.4	-	-	0.6
Petroleum coke	94.8	3.6	0.9	0.7	-
Pitch	96.4	1.3	0.1	2.2	-

Table 4. 3: List of functional groups in unmodified biocoke, modified biocokes, petroleum coke, and pitch found from XPS

Sample	*Binding Energy (eV)*
C 1s C=C	[284.2 ; 284.3]
C 1s C-C	284.7
C 1s C-O	[286.2 ; 286.6]
C 1s CN/epoxy	287.2
C 1s C=O	[287.6 ; 288]
C 1s COO/imide	[288.7 ; 289.3]

4.4.2. Wettability of UNMOD, MOD3, and MOD4 by pitch

Figure 4.2 shows the results of the wettability of UNMOD, MOD3, and MOD4 biocoke samples by pitch. Wettability indicate the quality of binding between coke and pitch. The contact angle is a measure of the ability of pitch to spread on the coke surface and penetrate through the coke bed. The lower the contact angle is, the higher the wettability is. If the value of the contact angle is greater than 90°, a liquid/solid is considered non-wetting. If the contact angle is smaller than 90°, it is considered that the liquid (pitch) wets the solid (coke/biocoke) surface [34].

It was observed that the contact angles decrease with increasing time, and the pitch spreads and penetrates through all the samples. The complete wetting (zero contact angle) was not reached. The results showed that the modified biocokes (MOD3 and MOD4) have lower contact angles (better wetting) than the unmodified one (UNMOD), and MOD3 (lowest contact angle) was wetted better than the MOD4. This is in agreement with the XPS results, which showed that the amount of heteroatom-containing functional groups found in MOD3 was higher than those found in UNMOD and MOD4 as mentioned above. The wettability is related to the interaction of functional groups on the pitch surface with those on the surface of biocoke. Increase in functional groups increases the possibility of interaction between biocoke and pitch, hence the wettability increases with biocoke modification.

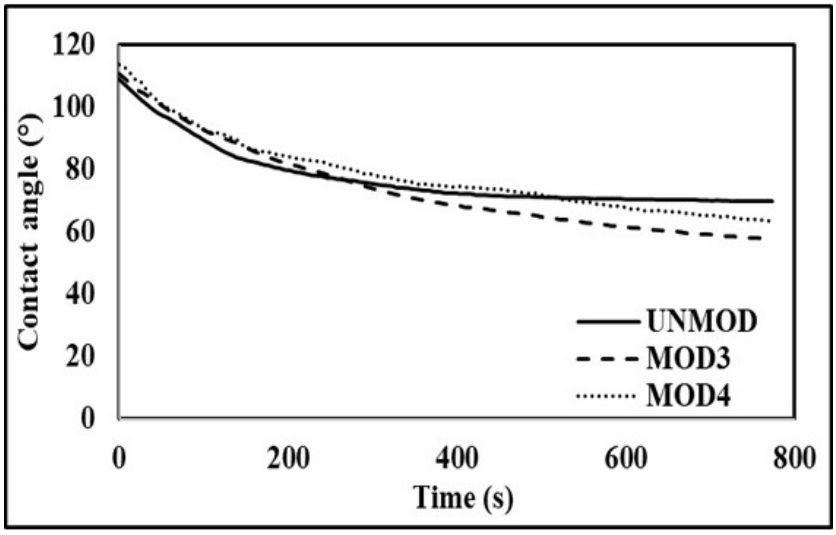

Figure 4. 2 : Contact angle of UNMOD, MOD3, and MOD4 samples

4.4.3. Effect of modified biocoke on Anode Properties

4.4.3.1. Green and baked anode densities

The biocoke and additive contents of the anodes produced during this study are presented in Table 4.1. The standard anode does not contain any biocarbon nor additive. This corresponds to the anodes presently used in the industry and it is used as a reference in this study. Two groups of anodes were manufactured, one containing 3% biocoke and the other containing 4% biocoke. The anodes in each group contained one anode with unmodified biocoke. The biocoke of the other two anodes were modified using 3% and 4% additive.

As can be seen from Figure 4.3, the densities of both green and baked anodes decreased with biocoke addition (B3A0 and B4A0) compared to that of the standard anode (STD). This can be explained by the low density of the biocoke [8]. The densities of anodes containing 3% or 4% biocoke modified with 3% and 4% additive (B3A3, B3A4, B4A3 and B4A4) increased compared to those of the anodes containing corresponding amount of unmodified biocoke (B3A0 and B4A0). This is due to the better wettability of modified biocoke by pitch

compared to the wettability of unmodified biocoke (Figure 4.2). As mentioned before, the better wettability is due to the attachment of additional functional groups to the biocoke surface during its modification (Tables 4.2 and 4.3). The densities of anodes made by replacing 3% of the petroleum coke with modified biocoke (B3A3 and B3A4) were found to be similar. Replacing 4% of petroleum coke reduced the density of both green and baked anodes significantly compared to that of the standard anode without biocoke and this was not improved with the utilization of an additive. It was found that the density of the anodes did not change appreciably when 3% percent of petroleum coke was replaced with modified biocoke.

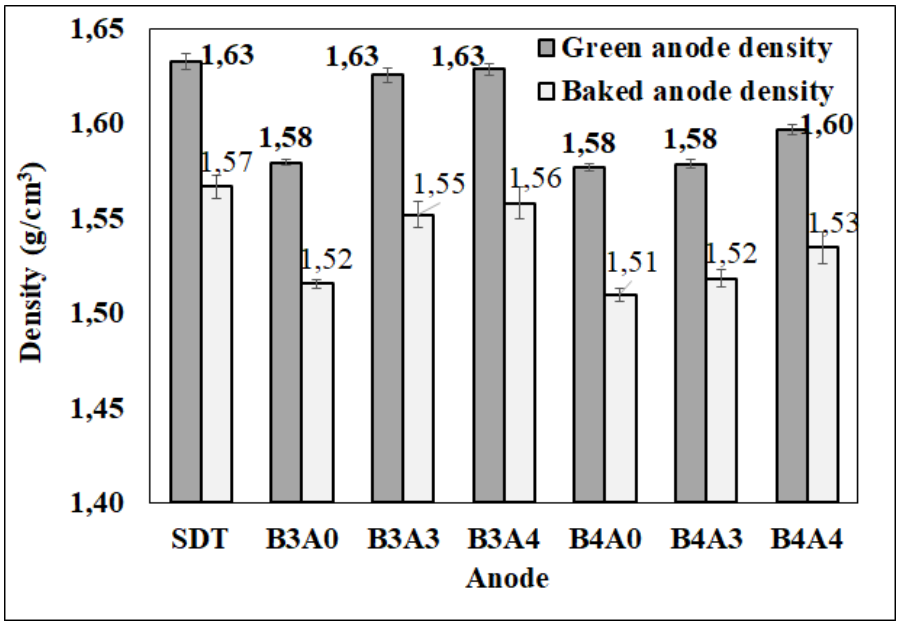

Figure 4. 3 : Green and baked anode densities for all the anodes (error bars indicate standard deviation).

4.4.3.2. Air and CO_2 reactivities

- ***Air reactivity***

During electrolysis, the air infiltrating from the top of the cell reacts with anode carbon, which results in overconsumption of carbon [35-37]. The effects of replacing part of the petroleum coke with biocoke and biocoke modification on air reactivity were investigated. The results are shown in Figure 4.4a. As it can be seen from this figure, the air reactivity increases with increasing anode density for the anodes containing 4% unmodified and modified biocoke (B4A0, B4A3, and B4A4). These results are in agreement with the results of Xianai at al. [16] which claims the reactivity is reaction controlled. As the density increases (the porosity decreases), the amount of carbon in contact with air increases. For the anodes containing 3% of modified and unmodified biocoke, the reverse trend was observed (B3A0, B3A3, and B3A4). The air reactivity of these anodes decreased with increasing density. Increasing density decreases the porosity. In that case the gas can't diffuse through the anode and reacts less with the carbon. This is a characteristic of a diffusion-controlled reaction. It is not clear why the mechanism might change with the increase of additive content by 1%. The non-homogeneity of the anodes might also have played a role. Air reactivity of all the anodes were lower than that of the standard anode with the exception of B4A4. Therefore, replacing 3% of the petroleum coke with modified biocoke is feasible in terms of air reactivity.

- ***CO_2 reactivity***

A reaction takes place between the CO_2 produced during the electrolysis and anode as shown in Equation 4.1 and anode. CO_2 infiltrates through pores of the anodes and reacts with carbon [35-37]. This reaction also results in carbon overconsumption. The results of

these tests are illustrated in Figure 4.4b. The CO_2 reactivity of anodes made with 3% and 4% of unmodified biocoke (B3A0 and B4A0) was higher compared to that of standard anode. However, the modification of biocoke with additive decreased the CO_2 reactivity of anodes (the CO_2 reactivity of B3A3 and B3A4 compared to B3A0 as well as the CO_2 reactivity of B4A3 and B4A4 compared to that of B4A0). Increasing additive content decreased the reactivity. It was also observed that the CO_2 reactivity decreased with increasing density. This is due to the decrease in porosity with increasing anode density. The CO_2 reactivity is diffusion controlled. The diffusion of the gas, hence its contact with anode carbon decreases as the porosity decreases. Similar trend was observed for standard anodes by Lu at al. [38]. The CO_2 reactivity was higher for all cases compared to that of the standard anode. However, this increase was less severe when only 3% of the petroleum coke was replaced with biocoke. In this case, the utilization of 4% additive gave the lowest CO_2 reactivity.

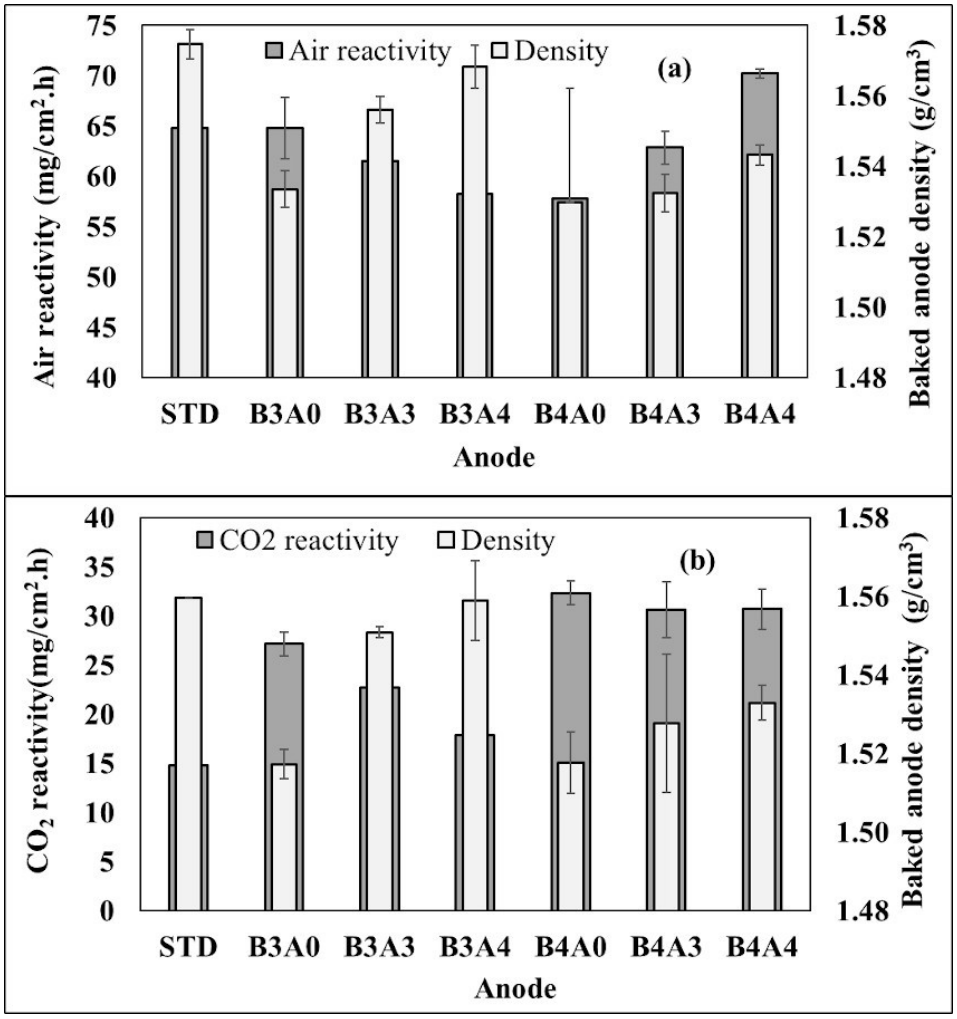

Figure 4.4: Density and (a) Air (b) CO_2 reactivity of all the anodes

(error bars indicate standard deviation)

The slight differences in densities shown in Figures 4.3 and 4.4 are due to the differences in the densities of the samples used to carry out the tests. However, these differences are within the range of the standard error.

4.4.3.3. Electrical resistivity

Electrical resistivity affects the power consumption, consequently, the cost of the production. There are several parameters that can affect electrical resistivity such as porosity, anode cracking, non-homogeneity of anodes and raw materials, and interaction between dry

aggregate particles and pitch [39]. The results, which are presented in Figure 4.5, indicates that the resistivity of the anodes containing 3% and 4% unmodified biocoke (B3A0 and B4A0) is higher than that of the standard anode both for green and baked anodes. The modification of biocoke reduced the electrical resistivity of the anodes except for B4A3 green anode compared to those of the anodes containing unmodified biocoke. This is due to the functional groups grafted on the surface of biocoke during modification, which increase the wettability of biocoke. This was shown by the XPS and the wettability test results as mentioned previously. Pitch can diffuse better into the biocoke decreasing the porosity, thus the electrical resistivity of the anode decreases. The results clearly show that replacing 3% or 4% of petroleum coke with modified biocoke does not increase the electrical resistivity both for green and baked anodes, therefore, the electrical energy and the cost of production will not be affected.

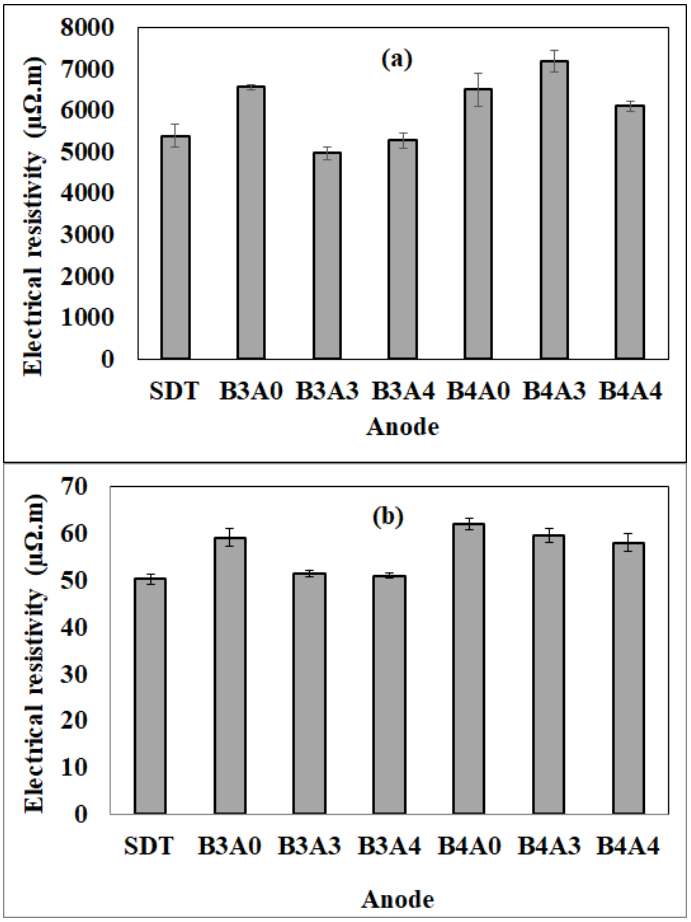

Figure 4. 5: Electrical resistivity of (a) green and (b) baked anodes (error bars indicate standard deviation).

4.4.3.4. Bending strength

The three-point bending tests were carried out to measure the bending strength of the anodes. The results are presented in Figure 4.6. It can be seen from this figure that the addition of unmodified biocoke (B3A0 and B4A0) decreased the bending strength of resultant anodes. It is also shown that the bending strength of the anodes made with modified biocoke is higher than that made with unmodified one. These results can be explained with the improvement of biocoke wettability with modification. It can be seen from the results that the replacing 3% of petroleum coke with biocoke modified with 3% additive (B3A3) has slightly higher

bending strength than even that of the standard anode. Increasing the percentage of biocoke decreased the bending strength, Therefore, 3% biocoke seem to be a good choice.

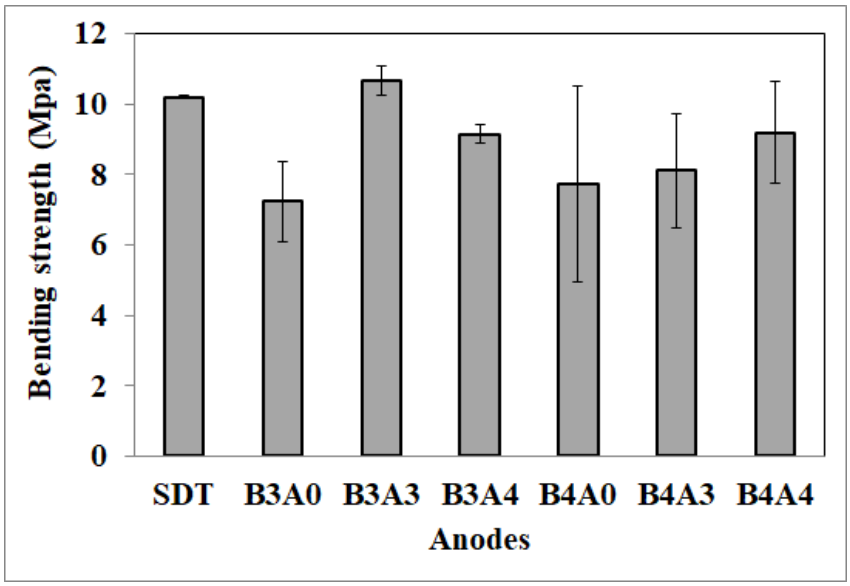

Figure 4.6: Bending strength of all the anodes

4.5. Conclusions

The aim of the study was to reduce the GHG emissions of aluminum industry and add value to the wood industry by-products by replacing a small part of the petroleum coke used in anode production with biocoke without deteriorating the anode properties. Since the properties of biocoke are different than those of the calcined petroleum coke, the addition of biocoke deteriorates the anode properties.

In a previous study, the UQAC carbon group found that by replacing part of the small particle fraction of the petroleum coke with 3% biocoke, it was possible to maintain the anode properties similar to those without petroleum coke. In the current study, similar trials with another petroleum coke did not prevent the deterioration of anode properties. A biocoke modification method was developed to improve biocoke properties. The modification of

biocoke with an additive successfully increased its wettability by increasing the surface functional groups of biocoke as shown by XPS and wettability results. Then, using 3% modified biocarbon with 3% additive, it was possible to produce anodes with similar properties (with some slight differences) compared to the ones made with unmodified biocoke. The above findings suggest that the coke type is likely an important parameter, and testing with other cokes should be carried out.

Utilization of nontoxic and low-cost additive might make the utilization of biocoke in anode production possible for any type of petroleum coke. The financial and environmental effects of this replacement such as reduction in carbon tax (if exists locally), utilization of cheaper raw material, decrease in the amount of calcined coke (decreasing the energy requirement) etc. have to be considered.

4.6. References

[1] Hulse K.L., Anode manufacture : raw materials, formulation and processing parameters. 2000, Sierre [Suisse]: R & D Carbon Ltd. xxxv, 416 p.

[2] Aluminium association of canada, Canadien primary production 2019 [cited 2020 15 july]; Available from: https://www.aluminum.org/sites/default/files/ CanadaPrimaryProduction032019.pdf. [3] Aluminium association of Canada, Une intensité de GES figurant par les plus basses au monde 2018 [cited 2020 15 july]; Available from: https://aac.metrio.net/ indicators/environnement/emissions/emissions_ges.

[4] Edwards L., Backhouse N., Darmstadt H., Dion M.J., Evolution of Anode Grade Coke Quality. Light Metals p. 1207-1212, 2012.

[5] Ng KW., MacPhee JA., Giroux L., Todoschuk Ted. Reactivity of bio-coke with CO_2. Fuel Process Technol, 92(4):801–4, 2011.

[6]https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/forests-forestry/forest-industrytrade/overview-canadas-forest-industry/13311.

[7] Saevarsdottir G., Kvande H., Welch BJ., aluminum production in the times of climate change: the global challenge to reduce the carbon footprint and prevent carbon leakage. JOM, 72(1):296–308, 2020.

[8] Huang X., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., Wettability of bio-coke by coal tar pitch for its use in carbon anodes. Colloids Surf, A., 490:133–44, 2016.

[9] Huang X., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., Interaction of bio-coke with different coal tar pitches. Fuel, 179:179–92, 2016.

[10] Hussein A., A bio-coke for anode production and the manufacturing method thereof, Ph.D. Thesis, Université Laval: Québec, Canada 2014.

[11] Asem H., Fafard M., Ziegler D., Alamdari H., effects of charcoal addition on the properties of carbon anodes. Light Metals, 7(3):1–9, 2017.

[12] Monsen BE., Ratvik AP., Lossius LP., Charcoal in anodes for aluminium production. Light Metals, 929–34, 2010.

[13] Antal MJ., Grønli M., The art, science, and technology of charcoal production. Ind Eng Chem Res, 42(8):1619–40, 2003.

[14] Elkasabi Y., Yetunde Omolayo Y., Spatari S., Continuous calcination of biocoke/ petcoke blends in a rotary tube furnace. ACS Sustainable Chem Eng, 9(2): 695–703, 2021.

[15] Senanu S., Solheim A., Biocarbon in aluminum industry: a review. Light Metals,649–56, 2021.

[16] Huang X., Kocaefe D., Kocaefe Y., Utilization of biocoke as raw material for carbon anode production. Energy Fuels, 1–20, 2018.

[17] Hussein A., Fafard M., Ziegler D., Alamdari H., Effects of charcoal addition on the properties of carbon anodes. Metals, 7(3):98, 2017.

[18] Amara B., Effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone, in Sciences appliquées, Mémoire maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi: Chicoutimi, Canada, 2017.

[19] Oh S-M., Park Y-D., Comparative studies of the modification of coal-tar pitch. Fuel, 78(15):1859–65, 1999.

[20] Lin Q., Li T., Zheng C, Zhao Y, Song S. Carbonization behavior of coal-tar pitch modified with divinylbenzene and optical texture of resultant semi-cokes. J Anal Appl Pyrol,71(2):817–26, 2004.

[21] Rocha VG., Granda M., Santamaría R., Blanco C., Diestre EI., Menéndez R., Improvement of pitch/coke interactions by addition of surface tension modifiers. Carbon 2004:11–6, 2004.

[22] Rocha G., Blanco C., Santamaría R., Diestre EI., Men´endez R., Granda M., Pitch/coke wetting behaviour. Fuel, 84(12):1550–6, 2005.

[23] Ren C., Li T., Song F., Sun X., Lin Q., Influence of additives on the permeability of impregnating coal-tar pitch. Mater Lett, 60(13-14):1570–4, 2006.

[24] Bureau J., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., Morais B., Modification des propriétées du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes. Can J Chem Eng., 96(2):545–53, 2018.

[25] Bureau J., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., Etude de l'amélioration des propriétés anodiques par le brai modifié. Can J Chem Eng., 96(8):1697–706, 2018.

[26] Jiang B., Zhang Y., Zhou J., Zhang K., Chen S., Effects of chemical modification of petroleum cokes on the properties of the resulting activated carbon. Fuel, 87 (10-11):1844–8, 2008.

[27] Ozturk S., Kocaefe D., Bhattacharyay D., Kocaefe Y., Modification of a petroleum coke using an additive and the impact on anode properties. Can J Chem Eng.,96(8): 1707–12, 2018.

[28] Ozturk S., Kocaefe D., Bhattacharyay D., Kocaefe Y., Morais B., Modification of coke by different additives to improve anode properties. Fuel, 211:102–9, 2018.

[29] An American National Standard, ASTM D5502-00 (2005) Standard test methodes for apparent density by physical measurements of manufactured ande and cathode carbon used by the aluminium industry. 2010.

[30] An American National Standard, ASTM D6120-97 (2007) Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature. . 2010.

[31] An American National Standard, ASTM D6559-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA air reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks, 2010.

[32] An American National Standard, ASTM D6558-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA CO2 reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks. 2010.

[33] The International organization for standardization, ISO 12986-1 : 2014: Carbonaceous materials used in the production of aluminium — Prebaked anodes and cathode blocks — Part 1: Determination of bending/shear strength by the three-point method. 2014.

[34] Jung YC., Bhunshan B., Wetting behavior of water and oil droplets in three-phase interfaces for hydrophobicity/philicity and oleophobicity/philicity. Langmuir, 25(24):14165–73, 2009.

[35] Sorlie M., Effect of sulphur on anode reactivity and electrolytic consumption. Light Metals, 659–65, 1994.

[36] Kuang Z., Thonstad J., Sørlie M., Effects of additives on the electrolytic consumption of carbon anodes in aluminium electrolysis. Carbon, 33(10):1479–84, 1995.

[37] Hume SM., Anode reactivity: influence of raw material properties. [2nd ed.]. ed. 1999, Sierre [Suisse]: R & D Carbon Ltd. xi, 433 p.

[38] Lu Y., Effect of pitch propeties on anode properties in Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi Quebec, 2016.

[39] Meier MW., Cracking Behavior of anodes ed. R&D Carbon. Ltd. 1996, Switzerland.

Chapitre 5

Effet du type de coke sur le remplacement partiel du coke par du biocharbon modifié dans les anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire

Avant-propos

État de l'acceptation : Publiée.

Journal : TMS Light Metals.

Lien d'accès : https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-92529-1_108#:~:text=Conclusions,those%20of%20the%20standard%20anodes.

Référence : Amara, B., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Côté, J., and Gilbert, A. (2022). Effect of Coke Type on Partial Replacement of Coke with Modified Biocoke in Anodes Used in Primary Aluminum Production. In *Light Metals 2022* (pp. 818-825). Springer, Cham.

Titre en français : Effet du type de coke sur le remplacement partiel du coke par du biocharbon modifié dans les anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire

Résumé

L'aluminium produit au Québec est le plus vert au monde puisque l'énergie électrique est produite par l'hydroélectricité. Néanmoins, l'industrie de l'aluminium poursuit ses efforts pour la production durable et la réduction des émissions de gaz à effet de serre (GES). En même temps, il s'agit aussi de réduire la qualité des matières premières anodiques, ce qui

nécessite l'identification de nouvelles matières premières. Une option est le remplacement partiel du coke de pétrole par du biocharbon, une matière renouvelable. L'utilisation du biocharbon ajoutera de la valeur aux produits connexes et aidera l'industrie du bois à diversifier ses activités. Cependant, l'addition du biocharbon diminue la qualité de l'anode selon les travaux publiés. Une méthode a été mise au point par les chercheurs de l'UQAC pour rendre cette substitution possible, et elle n'a été testée qu'avec un seul type de coke. Cet article présente l'effet du type de coke sur la qualité de l'anode lorsqu'une partie du coke est remplacée par du biocharbon.

Effect of coke type on partial replacement of coke with modified biocoke in anodes used in primary aluminum production

Belkacem Amara[1], Duygu Kocaefe[1*], Yasar Kocaefe[1], Dipankar Bhattacharyay[2], Jules Côté[3], André Gilbert[4]

[1]Research Chair on Industrial Materials (CHIMI), University Research Centre on Aluminium (CURAL),

Aluminium Research Center (REGAL), University of Quebec at Chicoutimi

555 Boulevard de l'Université, Chicoutimi, Quebec, Canada G7H 2B1

[2] Centurion University of Technology and Management, Odisha, India 752050

[3]Aluminerie Alouette, 400, chemin de la Pointe-Noire, C.P. 1650

Sept-Îles, QC, Canada G4R 5M9

[4]Boisaco Inc., 648, chemin du Moulin, C.P. 250, Sacré-Cœur, QC, Canada G0T 1Y0

[*]Corresponding author

Keywords: Coke type, biocoke modification, additive, anodes properties, wettability, pitch, coke

5.1.Abstract

The aluminum produced in Quebec is the greenest in the world since the electrical energy is produced by hydroelectric power. Nevertheless, aluminum industry continues its efforts for sustainable production and reduction in greenhouse gas (GHG) emissions. At the same time, it is dealing with the reduction in the anode raw-material quality. This necessitates the identification of new raw materials. One option is the partial replacement of petroleum coke with biocoke which is a renewable material. The biocoke utilization will add value to the side products and help wood industry diversify its operations. However, the biocoke

addition decreases the anode quality according to published works. A method was developed to make this substitution possible by the UQAC researchers, and it was tested only with one type of coke. This article presents the effect of coke type on the anode quality when part of the coke is replaced with biocoke.

5.2.Introduction

Aluminum and forest industries are two of the most important industries in Canada and Quebec. Canada produces 2.9 million tonnes of aluminum annually and 90% of this is produced in Quebec. Canada is the 5th global producer and the 2nd global exporter of aluminium. Although Canadian aluminum industry produces the greenest aluminum in the world through the use of hydroelectric power, it produces 2 tonnes of CO_2 equivalent/tonne Al [1]. Anode production (anode baking, oxidation of packing coke, etc.) and anode consumption during electrolysis contribute to the GHG emissions.

Canada has 9% of the world's forests [2]. Canada is the world's largest producer of newsprint and northern bleached softwood kraft pulp, and the second largest producer of softwood lumber. However, due to the development of electronic media, a sharp decline was observed in the paper-based products section of the forestry industry.The production of pulp, news print, and writing paper production decreased by 4.9%, 10.8%, and 14.6%, respectively, only between 2018 and 2019 [3]. Therefore, the forest industry diversified its activities and aligned in the development of new and innovative products. Biocoke can be considered in this category [4].

The objective of the project is to replace some of the petroleum coke, which is the major raw material used in the production of anodes, with biocoke, a renewable material without deteriorating anode properties. Biocoke is produced from the by-products of the wood

industry and is renewable. These by-products emit the same amount of CO_2 already used by the same plant during the growth cycle. Replacing a part of the petroleum coke with biocoke will decrease the CO_2 emissions and transform the wood industry residue to a new product. It will benefit two major industries.

Also, the quality of anode raw materials is decreasing [5]. The potential of biocoke can be exploited as an alternative raw material. Although the structure of biocoke is suitable for anode production [6], its properties are not. It has high porosity, and it is not wetted well by the coal tar pitch. Therefore, the anodes containing biocoke have inferior properties (density, resistivity, mechanical properties, etc.) compared to those of the standard anodes used in industry. There are not many publications reported in the litterature on this topic. Some attempted to make anodes using biocoke and reached the above conclusion [7-9]. Elkasabi et al. [10] calcined the biocoke together with petroleum coke. Based on the average properties of biocoke such as crystalline length, he concluded that a good quality anode can be made with this mixture. However, this is impossible to prove without making an anode and measuring its properties. A review paper by Senanu and Solheim [11] also reports that the anode properties deteriorates with biocoke addition according to the results of various research works with the exception of two publications. One of these references claims that they obtained good quality anodes with the acid-treated biocoke [12]. However, the effect of utilizing acid (HCl) on the environment and health of the workers are not mentioned. The second publication is a study by the research group of the current article (Research Chair on Industrial Materials (CHIMI) of UQAC) [13]. This study showed that up to 3% of the fine fraction of calcined petroleum coke can be replaced by biocoke without deteriorating the quality of the anodes using only one type of coke and pitch.

The continuation of the above work showed that the utilization of 3% biocoke in anodes did not always give positive results when the different raw materials (coke or pitch) were used. Previous studies showed that additives might improve the properties of coke or pitch [14, 15] by adding functional groups onto their surfaces. Based on this previous experience, the biocoke properties were modified using an additive and the anodes produced by replacing a small fraction petroleum coke with a modified biocoke resulted in good quality anodes [16]. However, one type of coke and pitch were also used in this study. This paper presents the effect of coke type on the quality of anodes produced with modified biocoke.

5.3.Materials and methods

5.3.1. Materials used

Biocoke is produced from wood chips. Three different types of petroleum coke, pitch, and biocoke were used as raw materials to produce anodes. All anodes contained the same type of butts, green and baked anode rejects. Anode raw materials were provided by Aluminerie Alouette and wood chips were obtained from Boisaco Inc., two industrial partners of this project.

The biocoke used in this project is produced at the UQAC carbon laboratory by pyrolyzing the wood chips under nitrogen atmosphere up to 1100°C. The biocoke modification was carried out using an additive of generic class of alkyl-phenyl-aldehyde (Alfa Aesar). It is non-toxic, low-cost, and does not contaminate the metal. Table 5.1 presents the abbreviations used for different type of cokes and biocokes used in this study. The properties of cokes are given in Table 5.2.

Table 5. 1: Cokes and biocokes used in the study

Abbreviation	
LSC	Low sulphur coke
HSC	High sulphur coke
Coke mixture	Standard coke used in industry
UNMOD	Unmodified biocoke
MOD3	Biocoke modified using 3% additive

Table 5. 2: Properties of cokes

Property		**HSC**	**LSC**	**Mixture**
Real density (g/cm^3)		2.06	2.07	2.06
Bulk density (g/cm^3)		0.89	0.84	0.891
Ash (%)		0.2	0.15	0.12
Moisture (%)		0.2	0.19	0.07
Impurities	**S (%)**	3.34	2.06	2.06
	Si (ppm)	100	48	48
	Fe (ppm)	200	145	145
	V (ppm)	340	338	338
	Ni (ppm)	200	191	191
	Ca (ppm)	100	42	42
	Na (ppm)	80	22	22

5.3.2. XPS

The surface functional groups of cokes and biocoke were analzed using the X-ray photoelectronic spectrometry (Kratos Axis Ultra DLD). The tests were carried out at the University of Sherbrooke. The analysis area is 300 x 700 µm. The pass-through energy (PE) used for these samples was 160 eV with a deviation of 1 eV to identify the percentage of

contamination. C1s was analyzed using the high-resolution spectra taken with PE of 20 eV and a step size of 0.05 eV. CasaXPS software (version 2.3.23) was used to analyze the data.

5.3.3. Wettability

This test was performed using the Sessile-Drop method to measure contact angles between pitch and three different cokes as well as with unmodified and modified biocokes. Pitch was placed in a graphite crucible. The particle size was smaller than 45 μm. The bed and the crucible containing pitch were heated to 170°C under the nitrogen atmosphere. Once the desired temperature is obtained, a drop of pitch is deposited on the bed by applying a small pressure using nitrogen. The images of the pitch drop were recorded at different times with a data acquisition system. The images were analyzed using the FTA.32 software to obtain the dynamic contact angle as a function of time. Each experiment was repeated a number of times.

5.3.4. Laboratory anode production

Laboratory scale anodes produced without biocoke and with unmodified and modified biocokes. The anode production conditions were similar to those used in industry. After preheating, the dry aggregate (coke/biocoke, butts, and rejected anodes) and the binding phase (pitch) were mixed in known proportions using an intensive mixer to produce an anode paste. Green anodes were obtained by vibrocompacting the paste. Four cores of 50 mm diameter and 130 mm height were taken from each green anode. These were baked to 1100°C.

In this study, nine anodes were produced using three different cokes (HSC, LSC, Mixture) as shown in Table 3. The anodes are referred with the abbreviations shown in the first row of Table 2. First part shows the coke used. “B”, and “A” represent the biocoke and

additive. The number after "B" and "A" represent their percentages. For example, HSC-B3A3 shows that the type of coke used is HSC, 3% of petroleum coke has been replaced by biocoke, and the biocoke was modified with 3% additive.

5.3.5. Characterization of anode properties

First, the density and electrical resistivity of green cores were measured. After baking, density, electrical resistivity, air and CO_2 reactivities, and flexural strength of baked cores were measured according to the standards ASTM D5502-00 [17], ASTM D6120-97 [18], ASTMD6559-00a [19], ASTM-D6558-00a [20], and ISO 12986-1 : 2014 [21], respectively.

Table 5. 3: Anode composition.

Anode	Biocoke (%)	Additive (%)
HSC-B0A0	0	0
HSC-B3A0	3	0
HSC-B3A3	3	3
Mixture-B0A0	0	0
Mixture-B3A0	3	0
Mixture-B3A3	3	3
LSC-B0A0	0	0
LSC-B3A0	3	0
LSC-B3A3	3	3

5.4.Results and discussion

5.4.1. Anode properties

5.4.1.1.Density of green and baked anodes

First, three standard anodes with three different cokes were produced. Then, three anodes with 3% unmodified biocoke and three anodes with 3% biocoke modified with 3% additive using the same three cokes (a total of nine anodes) were manufactured (Table 5.3). These anodes were produced under the conditions similar to those used in industry.

As shown in Figures 5.1a and 5.1b, the densities of green and baked anodes decreased with the addition of unmodified biocoke compared to those of the standard anodes, and increased with the addition of additive compared to those of the anodes made with unmodified biocoke. The densities of the anodes produced with modified biocoke were almost similar to those of the anodes made with corresponding standard coke. The decrease in density with the biocoke addition is due to the low density of biocoke [22]. Increase in density of the anodes made with modified biocoke is due to the modification of the surface chemistry of biocoke, which improved its wettability by pitch. This will be explained in more detail in the sections presenting XPS and wettability results. The anodes made using HSC coke had the highest and those made with the coke mixture had the lowest density both for green and baked standard anodes as well as the anodes containing modified biocoke. High density of the anode increases the available carbon and anode life; therefore, it is desirable. However, too high a density might cause anode cracking because of the volatile release during baking.

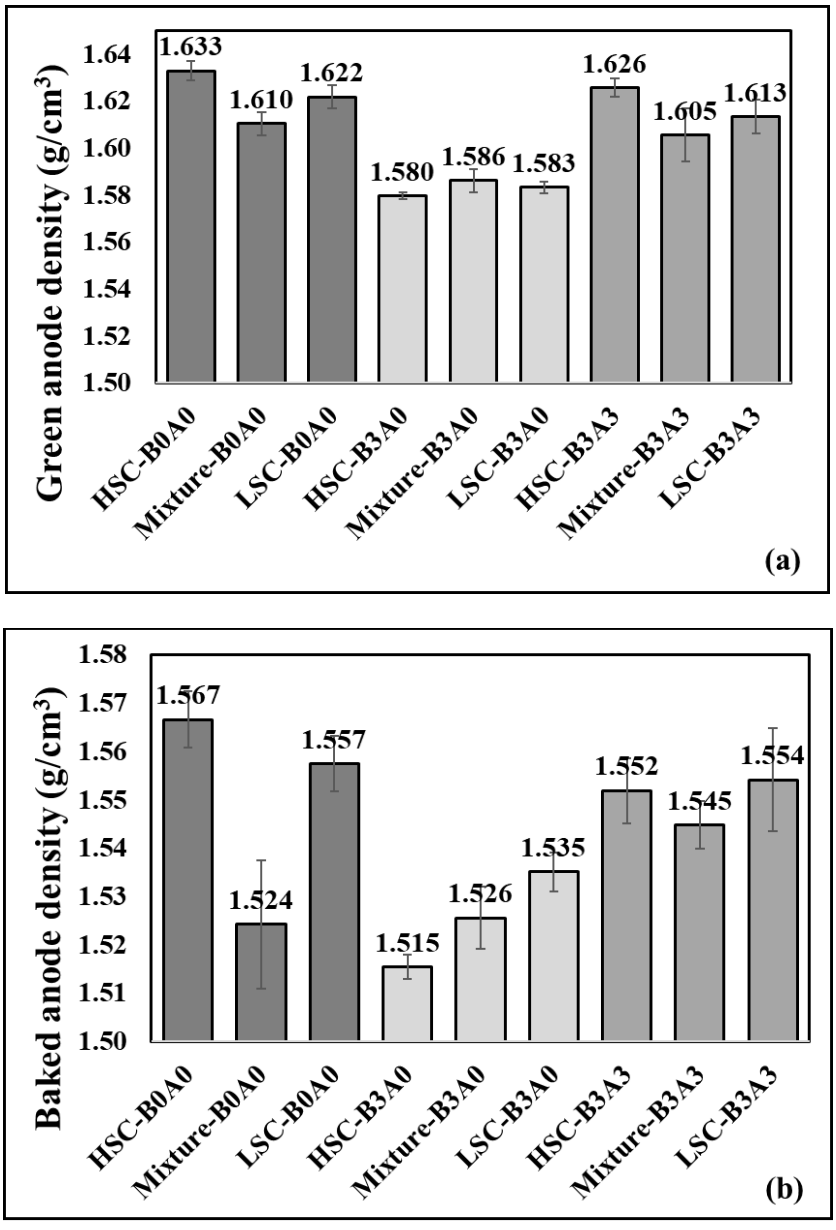

Figure 5. 1: (a) Green and (b) baked anode densities.

5.4.1.2.Electrical resistivity of green and baked anodes

The electrical resistivity of both green (Figure 5.2a) and baked (Figure 5.2b) anodes increased as a result of the partial substitution of each coke with unmodified biocoke and decreased when the modified biocoke was used compared to those made with unmodified coke due to the reasons given previously. The only exception was the electrical resistivity of baked anode containing coke mixture. Its electrical resistivity was slightly higher than the

anode made with unmodified biocoke. But, this difference is not significant since it is in error range. This might be due to formed cracks during baking. The electrical resistivity of the standard anodes made with HSC coke was the lowest and that of the anode made with coke mixture was the highest both for green and baked anodes. Similar trends were observed for the anodes made with modified biocoke addition. A low electrical resistivity reduces the power consumption; hence it is desirable.

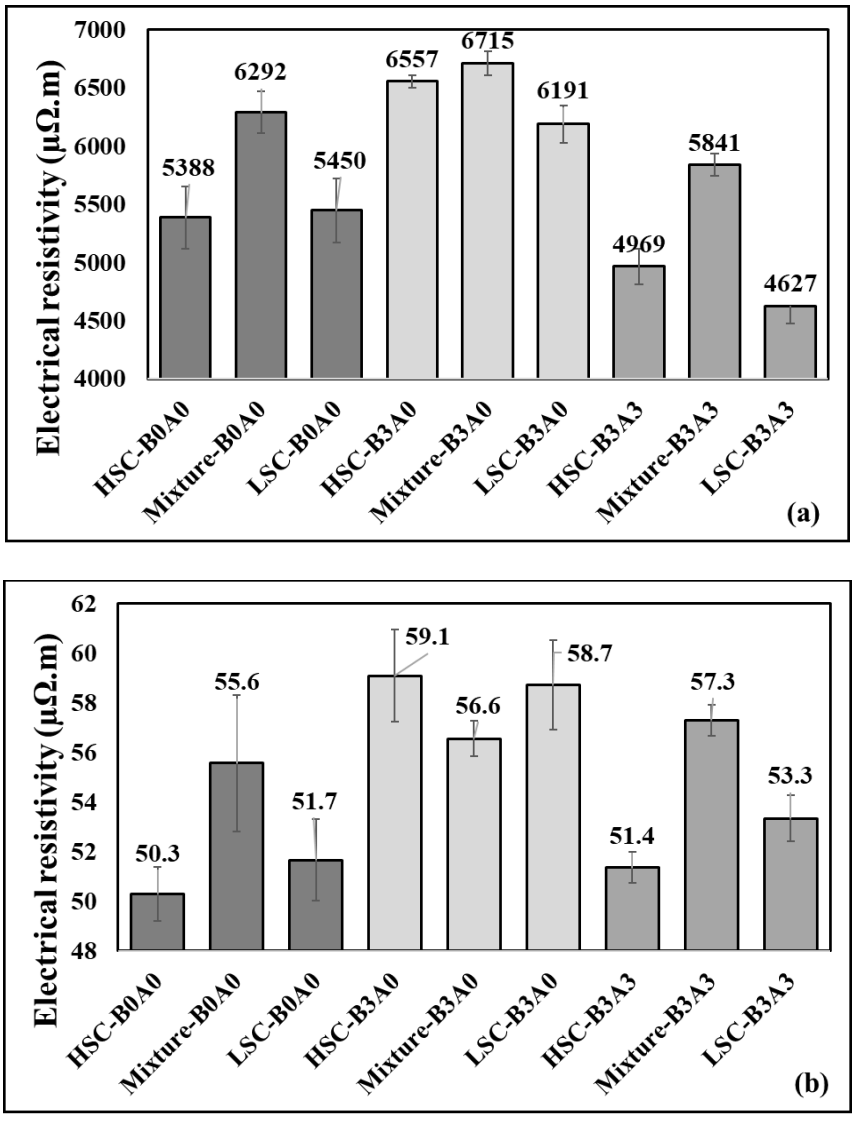

Figure 5. 2: Electrical resistivity of (a) green and (b) baked anodes.

5.4.1.3.Air and CO_2 reactivities

- Air reactivity

The air infiltrating from the top of the cell reacts with the anode and leads to overconsumption of carbon [23]. The effect of partial substitution of different petroleum cokes by modified and unmodified biocoke on air reactivity is shown in Figure 5.3. The air reactivity of the anode containing LSC coke was the lowest for the standard anodes and that of the anode made with the coke mixture was the lowest when modified biocoke was used. The air reactivity of the anodes decreased with increasing density. The results demonstrated that only the partial replacement of LSC with modified biocoke increased air reactivity with respect to the reactivity of the standard anodes. The replacement of 3% of the other two petroleum cokes (HSC and Mixture) with modified biocoke decreased the air reactivity compared to their respective standards. Air reactivity decreases the carbon available for aluminum production, hence high air reactivity is undesirable.

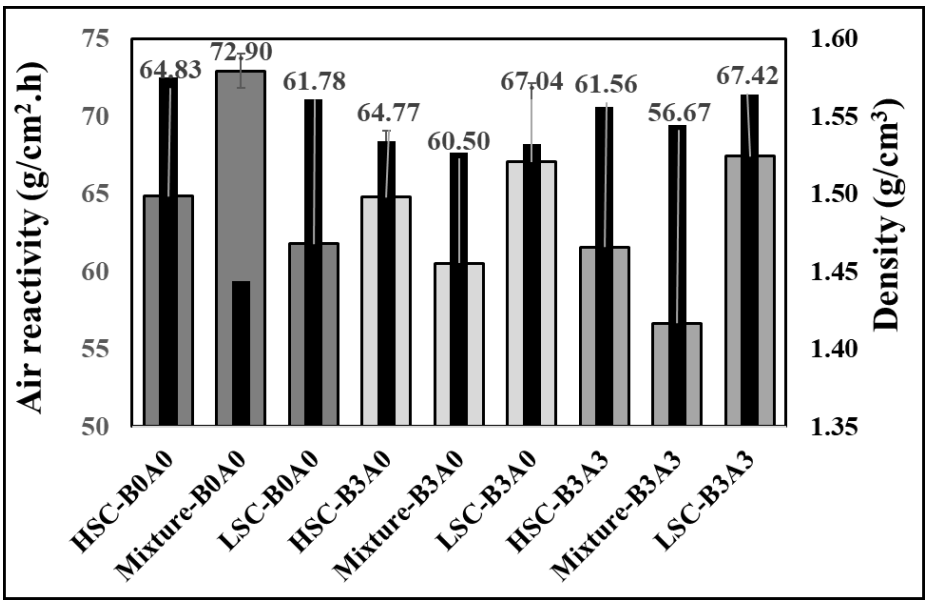

Figure 5. 3: Air reactivity of the anodes.

- **CO_2 reactivity**

Figure 5.4 shows the CO_2 reactivities of anodes and their densities. For the standard anodes and anodes containing modified biocoke, those produced with HSC had the lowest CO_2 reactivity compared to those of the anodes made with LSC and the coke mixture. The reactivity increased with biocoke addition, and decreased when modified biocoke was used compared to those of the anodes containing unmodified biocoke, similar to the tendency observed for air reactivity with the exception of Mixture-B3A3. It is affected by density. When the density is low (porosity is high) the reactivity is high, because the gas can easily diffuse through the anode [23]. However, there were some exceptions. These anodes had high CO_2 reactivity in spite of their high density such as LSC-B3A3. Cracks, which increase the electrical resistivity, might have formed during their production due to the operating conditions of vibrocompactor, baking furnace, etc.. The CO_2 reactivity also depends on the properties of the coke such as porosity and shape factors of the particles which can influence the porosity of the anode. This reaction contributes the anode overconsumption, decreases the life of the anode. Despite the partial replacement of the cokes with modified biocoke, their CO_2 reactivity remains higher than those of the standards.

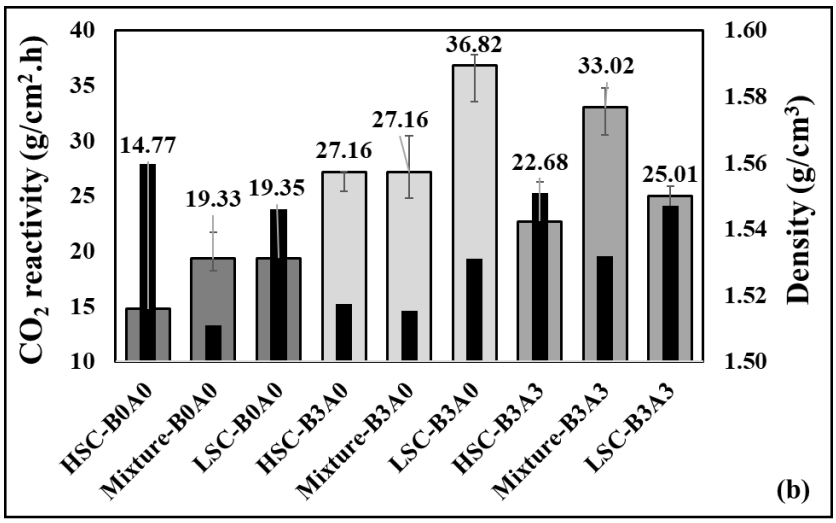

Figure 5. 4: CO_2 reactivity of the anodes.

5.4.1.4.Bending strength

For standard anodes, the bending strength of the anodes produced using HSC is slightly higher compared to that of the coke mixture and LSC as shown in Figure 5.5.

The flexural strength decreased with the addition of biocoke and increased with the modification of biocoke with additive, and they approached those of the standard anodes.

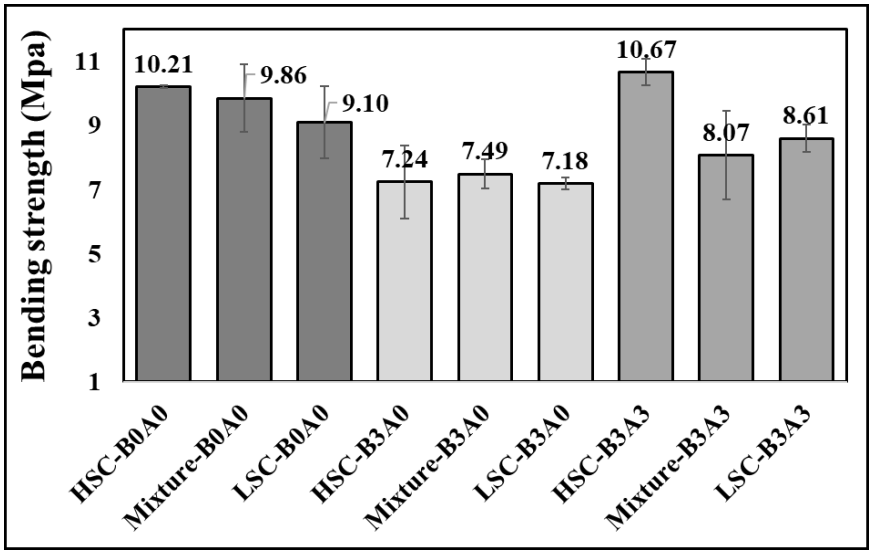

Figure 5. 5: Bending strength of the anodes.

5.4.2. XPS characterization of unmodified and modified biocokes samples

XPS analysis of all the cokes as well as the unmodified and modified biocokes were carried out. The concentration of the different functional groups present on the surface of each sample were determined from this analysis. This test showed the presence of five different functional groups which are; C=C, C-C, C-O, C=O and COO/COON. The results for the concentrations of the functional groups are presented in Table 5.4.

The presence of heteroatoms (O, S, and N) increases the possibility of the formation of bonds between coke and pitch as well as between biocoke and pitch. The total oxygen percentage of the anode made with the coke mixture was the lowest and that of the HSC was the highest (Table 5.4). Similarly, the oxygen content of the surface functional groups followed the same trend. These results explain the reason that the anode made with HSC, in general, had better properties and the one made with the coke mixture had the properties inferior to those of the HSC and LSC anodes.

The surface functional groups and the oxygen content of modified biocoke was higher compared to the those of unmodified biocoke. The surface functional groups of coke and biocoke interact and form bonds. Since modified biocoke has more surface functional groups, it can interact better with the pitch. This increases the wettability such that the pitch could diffuse better into the inter and intra-particle porosity compared to unmodified biocoke. This shows the reason that the anodes made with modified biocoke had better properties compared to those made with unmodified biocoke.

5.4.3. Wettability of HSC, LSC, and coke mixture by pitch

The wettability tests were carried out to investigate the interactions between unmodified and modified biocoke with pitch. Contact angle is an indication of the degree of

interaction between a solid and a liquid. The lower the contact angle is, the better the interaction is. The wettability results are shown in Figure 5.6.

Among the cokes used, the HSC had the lowest and the coke mixture had the highest contact angle (Figure 5.6 a). This agrees with the results that HSC coke had the highest oxygen content (Table 5.4), hence HSC anodes had the best properties. On the other hand, the coke mixture had the lowest oxygen content (Table 5.4) and the anodes made with this coke had inferior properties compared to the anodes made with the two other cokes. Also, increasing sulfur content increases the wettability of coke by pitch [24]. This is another reason for better properties obtained when HSC is used.

Figure 5.6b presents the contact angle vs. time data for unmodified and modified biocoke with pitch. It can be clearly seen from this figure that, modified biocoke had much lower contact angles and higher oxygen content (Table 5.4) compared to the contact angles of unmodified biocoke and oxygen content of unmodified biocoke. These results indicate that the modified biocoke interacts better with pitch and results in better quality anodes compared to the anodes containing unmodified biocoke.

Table 5. 4 : Percentage of different components of HSC, LSC, coke mixture, unmodified biocoke, modified biocoke and pitch.

Sample	Carbon C 1s components (%)					
	Aromatic	Aliphatic	Alcohol éthers	Carbonyl	Carboxyl, imide, ester	Amine, epoxy
	C=C	C-C	C-O	C=O	COO/ COON	CN
HSC	91.1	0	1.7	0.7	0.7	0
LSC	89.6	5.9	0.9	0.9	0.4	0
Coke1	89.4	4.9	1.1	1	0.9	0
Unmodified biocoke	89.8	0	1.5	1.2	1.2	0
Modified biocoke	88.3	0	1.7	2.2	2.2	0
Pitch	66.1	25.8	0.9	0.4	0.4	0.5

	Atomic percentage				
		Heteroatoms			
Sample	C (%)	O (%)	S (%)	N (%)	K (%)
HSC	94.8	3.6	0.9	0.7	-
LSC	96.3	3.3	0.4	-	-
Coke1	97.3	2.5	0.2	-	-
Unmodified biocoke	93.8	4.9	0.1	-	1.1
Modified biocoke	91.9	6.3	-	-	1.2
Pitch	94.8	3.6	0.1	2.2	-

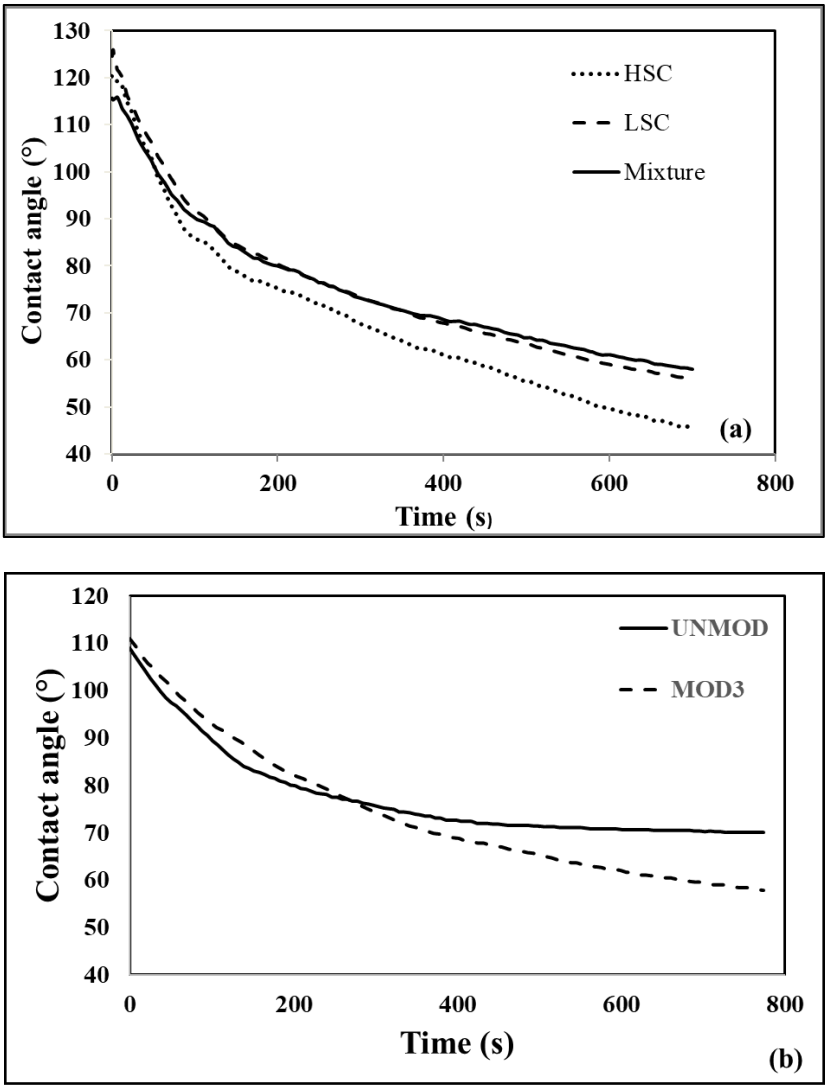

Figure 5. 6: Contact angle of (a) HSC, LSC, and coke mixture, (b) unmodified and modified biocoke.

5.5.Conclusions

Partial replacement of petroleum coke with 3% unmodified biocoke deteriorated the anode properties (density, electrical resistivity, and reactivity). But, biocoke modification with 3% additive resulted in anodes with properties almost similar to those of the standard anodes. The difference between the standard anode properties and the properties of the anodes made with biocoke was more for some properties compared to the others, especially

the CO_2 reactivity. Here, an economic analysis and a choice have to be made. First, biocoke is less expensive compared to the calcined coke. Also, the consideration of carbon tax can make the utilization of biocoke a more attractive choice depending on if it is applied by the government in a given region. In addition, the partial replacement of petroleum coke with biocoke also reduces the GHG emissions coming from the calcination of the replaced amount of coke and its transport.

In the previous studies, the effect of biocoke percentage and additive percentage were studied. The addition of 3% biocoke modified with 3% additive gave the best results. In the present work, the effect of coke type on the anode properties were studied. The results showed that the modification of biocoke make biocoke suitable for its utilization as anode raw material. Up to now, only one additive was considered. The next step is the investigation of different additive types and their effect on anode properties.

5.6. References

[1] https://aluminium.ca/pdf/portrait_alu_cdn_en_October30.pdf

[2] https://www.nrcan.gc.ca/2020-state-canadas-forests-annual-report-overview/22925

[3] https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/forests-forestry/state-canadas-forests-report/how-does-forest-sector-contribut/indicator-production/16410

[4] https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/forests-forestry/forest-industry-trade/overview-canadas-forest-industry/13311

[5] Edwards, L., Backhouse, N., Darmstadt, H. and Dion, M.J., Evolution of Anode Grade Coke Quality. Light Metals, p. 1207-1212, 2012.

[6] Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe,Y. and Bhattacharyay, D., Wettability of bio-coke by coal tar pitch for its use in carbon anodes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 490: p. 133-144, 2016.

[7] Hussein,A. A bio-coke for anode production and the manufacturing method thereof. Ph.D. Thesis, Université Laval, Québec, Canada, 2014.

[8] Asem, H., Fafard, M., Ziegler, D. and Alamdari H., Effects of Charcoal Addition on the Properties of Carbon Anodes. Light Metals 7(3): p.1-9, 2017.

[9] Kocaefe,D., Kocaefe,Y. and Bhattacharyay, D., Wettability of bio-coke by coal tar pitch for its use in carbon anodes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 490: p. 133-144, 2016.

[10] Elkasabi, Y., Yetunde Omolayo, Y., Spatari, S., Continuous calcination of biocoke/petcoke blends in a rotary tube furnace. ACS Sustainable Chem. Eng., 9, p. 695-703, 2021.

[11] Senanu, S. and Solheim, A., Biocarbon in aluminum industry: A Review. Light Metals, p.649-656, 2021.

[12] Hussein, A., Fafard, M., Ziegler, D. and Alamdari, H., Effects of Charcoal Addition on the Properties of Carbon Anodes. Metals, 7 (3), p. 98, 2017.

[13] Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Utilization of Biocoke as a Raw Material for Carbon Anode Production. Energy&Fuels, 32 (8), p. 8537-8544, 2018.

[14] Bureau, J., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Morais, B., Modification des propriétés du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes. Can. J. Chem. Eng., 96 (2), p. 545-553, 2018.

[15] Ozturk, S., Kocaefe, D., Bhattacharyay, D., Kocaefe, Y., Morais, B., Modification of coke by different additives to improve anode properties. Fuel 211, p. 102-109, 2018.

[16] Amara, B., Kocaefe, D., Faouzi, F-E., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Côté, J., Gilbert, A., Modification of biocoke destined for the fabrication of anodes used in primary aluminum production, Fuel, 304, article 121352, 2021.

[17] An American National Standard, ASTM D5502-00 (2005) Standard test methodes for apparent density by physical measurements of manufactured anode and cathode carbon used by the aluminium industry. 2010.

[18] An American National Standard, ASTM D6120-97 (2007) Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature. 2010.

[19] An American National Standard, ASTM D6559-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA air reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks. 2010.

[20] An American National Standard, ASTM D6558-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA CO_2 reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks. 2010.

[21] The International organization for standardization, ISO 12986-1:2014: Carbonaceous materials used in the production of aluminium-Prebaked anodes and cathode blocks-Part 1: Determination of bending/shear strength by the three-point method. 2014.

[22] Huang, X., Kocaefe,D., Kocaefe,Y. and Bhattacharyay, D., Wettability of bio-coke by coal tar pitch for its use in carbon anodes. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 490: p. 133-144, 2016.

[23] Hume, S.M., Anode reactivity : influence of raw material properties. [2nd ed.]. ed. 1999, Sierre [Suisse]: R & D Carbon Ltd. xi, 433 p.

[24] Sarkar A., Effect of coke properties on anode properties. Ph.D. thesis, Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2015.

Chapitre 6

Effet du type de coke sur le remplacement partiel du coke par du biocharbon modifié dans les anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire

Avant-propos

État de l'acceptation : Publié.

Journal : Applied sciences

Lien d'accès : https://constellation.uqac.ca/id/eprint/8205/

Reference : Amara, B., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Côté, J., and Gilbert, A. (2022). Partial Replacement of Petroleum Coke with Modified Biocoke during Production of Anodes Used in the Aluminum Industry: Effect of Additive Type. *Applied Sciences*, *12*(7), 3426.

Titre en français : Effet du type de coke sur le remplacement partiel du coke par du biocharbon modifié dans les anodes utilisées dans la production d'aluminium primaire

Résumé

Afin de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES), le biocharbon modifié avec différents additifs a été utilisé pour remplacer une partie du coke de pétrole. Auparavant, un certain nombre de chercheurs ont tenté de fabriquer des anodes à l'aide de biocharbon. Mais la majorité de ces efforts ont échoué, car la qualité des anodes s'est détériorée avec ce remplacement. La détérioration est due aux faibles interactions entre le brai et le biocharbon par rapport à celles entre le brai et le coke de pétrole. Dans cette étude, une modification chimique du biocharbon a été effectuée à l'aide de trois additifs (A(1), A(2) et A(3)) dans le but d'améliorer les interactions biocharbon-brai pour prévenir la détérioration de la qualité de l'anode. Les résultats de cette étude ont montré que les interactions biocharbon-brai étaient améliorées lorsque le biocharbon était modifié avec A(1) et A(3). Les anodes contenant du

biocharbon modifié avec ces deux additifs avaient des propriétés similaires à celles de l'anode standard (c.-à-d. sans biocharbon). L'utilisation de l'additif A(2) n'a pas montré la même tendance.

Partial replacement of petroleum coke with modified biocoke during production of anodes used in aluminum industry: Effect of additive type

Belkacem Amara[1], Duygu Kocaefe[1*], Yasar Kocaefe[1], Dipankar Bhattacharyay[2], Jules Côté[3] and André Gilbert[4]

1UQAC Research Chair on Industrial Materials (CHIMI), University of Quebec at Chicoutimi, 555, Boulevard de l'Université, Chicoutimi, QC, Canada G7H 2B1

2 Centurion University of Technology and Management, Odisha, India 752050

3 Aluminerie Alouette, 400, chemin de la Pointe-Noire, C.P. 1650

Sept-Îles, QC, Canada G4R 5M9

4 Boisaco Inc., 648, chemin du Moulin, C.P. 250, Sacré-Cœur, QC, Canada G0T 1Y0

6.1. Abstract

In order to reduce greenhouse gas (GHG) emissions, biocoke modified with different additives was used to replace a part of the petroleum coke. Previously, a number of researchers attempted to manufacture anodes using biocoke. But, the majority of these efforts were unsuccessful, because the quality of the anodes deteriorated with this replacement. The deterioration is due to the weak interactions between pitch and biocoke compared to those between pitch and petroleum coke. In this study, a chemical modification of biocoke was carried out using three additives (A(1), A(2), and A(3)) with the aim of improving biocoke-pitch interactions to prevent the deterioration of anode quality. The results of this study showed that biocoke-pitch interactions were improved when the biocoke was modified with A(1) and A(3). The anodes containing biocoke modified with these two additives had properties similar to those of the standard anode (i.e., without biocoke). The utilization of additive A(2) did not show the same trend.

Keywords: Carbon anodes; modified biocoke; coke; pitch; additive types; aluminum production.

6.2. Introduction

Aluminum is produced from alumina (Al_2O_3) electrolytically using carbon anodes. Anode production in Canada is approximately 1.5 million tonnes per year [1]; and around 0.44 tonnes of carbon is consumed and about 2 tonnes of CO_2 (equivalent) is generated per tonne of aluminum [1, 2]. It is desired that anodes have high density, low electrical resistivity, and low air and CO_2 reactivities. They should also have good mechanical properties [3], which are important since anodes have to withstand different manipulations while they are placed in and removed from the baking furnace and the electrolysis cell. High density anodes contain more carbon available for aluminum production. They also have lower porosity so that air and CO_2 cannot penetrate easily into the interior of the anode and react with carbon. High density anodes have lower electrical resistivity which decreases the energy consumption due to Joule effect. Thus, the utilization of good quality anodes decreases the cost, emission of GHG, power and carbon consumption, hence increases aluminum production.

The quality of raw materials and the operating parameters of different processes (mixing, compacting, cooling, and baking) used during the anode production influence anode properties [4]. A carbon anode is composed mainly of petroleum coke and coal tar pitch [5]. Unfortunately, the quality of these raw materials is deteriorating continuously [6].

Along with the aluminum industry, the forest industry is considered one of the most important industries in Quebec and in Canada. Canada has 9% of the world's forests [7] and is ranked first in pulp and paper production. But, their use declined significantly due to advances in digital media [8]. As a result, the forest industry wants to diversify its activities by

emphasizing the development of new and innovative products. The utilization of biocoke, produced via the pyrolysis of wood residue, to replace a part of petroleum coke, which is one of the major raw materials needed in anode production, can be a great opportunity for the wood industry. It is inexpensive, sulfur-free, renewable, abundant, and freely available [9]. During anode production, biocoke also produces CO_2, just like petroleum coke. However, wood is a renewable material. CO_2 produced during the biocoke production does not contribute to GHG emissions because a similar amount of CO_2 was used by the trees during photosynthesis to produce O_2. Thus, the partial replacement of petroleum coke with biocoke would potentially reduce the GHG emitted during carbon anode production [10]. Since biocoke is not wetted well by pitch, it does not enter into the pores of biocoke, which is highly porous. This decreases significantly the anode density. Consequently, the addition of biocoke deteriorates anode properties as reported in the literature [9,11, 12-16]. It was suggested that only a part of the fine fraction of coke should be replaced by biocoke since the effect of porosity is much less for this fraction. In addition, during the calcination of biocoke, the amount of many heteroatom-rich functional groups (C-N/C-O/C-S, C-O/CSO_2, and COOH) present on the biocoke surface decreases [9]. The heteroatoms facilitate the interactions of coke/biocoke with pitch. Therefore, the decrease of heteroatoms decreases the interaction of biocoke with pitch [11]. Earlier, our carbon research group at UQAC (Research Chair on Industrial Materials (CHIMI)) modified petroleum coke using additives to improve the weak interaction of calcined biocoke with pitch [17]. The results showed that two of the six additives used enriched the surface of coke and, thus, improved the interaction of coke with pitch. Also, there are a number of attempts to modify the biocoke as reported in the literature. Hussein et al. [15] reported that good quality anodes were produced with acid-treated

biocoke. However, the utilization of acid (HCl) has harmful effects on health and environment, which was not considered in the study. There is no other study reported in the literature, which claims that they produced anodes using modified biocoke without deteriorating their properties, except the work of the authors of the present study. Elkasabi et al. [18] concluded that good-quality anodes can be produced using biocoke based on the average properties of a calcined mixture of non-modified biocoke and coke without producing any anodes. This is not reliable unless the effect of using this mixture on anode properties are tested.

The research group of the authors (CHIMI) is the first who modified biocoke using environment-friendly additives and produced anodes with properties similar to those of the industrial anodes. They published numerous articles on this subject. Most of the other studies obtained anodes with deteriorated properties as mentioned above.

The first study carried out by the authors of the current article was on the wettability of non-modified biocoke by coal tar pitch. This study showed that biocoke is well-wetted by pitch. Also, biocoke's anisotropic and lamellar structure is suitable for partially replacing the coke used in anode production [9]. Then, they studied the interaction mechanism of three different pitches with non-modified biocoke. The FTIR and XRD analyses of biocoke indicated that the surface functional groups can form covalent and hydrogen bonds with pitch and the crystalline length of biocoke increases with increasing pyrolysis temperature [11].

In their next study, anodes were made using biocoke, and the particle size of the biocoke to be used in anode production was established as less than 45 μm [13]. Biocoke is very porous, which decreases the anode density. Therefore, particle size of biocoke should be small and

only the fine fraction of petroleum coke should be partially replaced by biocoke to eliminate the large pores and to reduce the porosity effect.

In the following study, anodes were produced using a different coke than the one used in the previous study. But, the results were not as good. The only difference between this study and the previous one was the type of coke used since the biocoke and the pitch were the same. This showed that not all cokes can be directly replaced with biocoke, because the surface chemical composition of biocoke and its compatibility with pitch are very important. Thus, biocoke was modified with an environment-friendly additive which significantly improved the anode properties. They were similar to those of the anodes manufactured without biocoke [16]. This result showed that the utilization of chemically-modified biocoke in anode production results in good quality anodes.

Subsequently, the effect of the coke type on the properties of anode containing biocoke was investigated in more detail. Anodes were produced with three different cokes. The pitch, biocoke, and the additive were the same as the ones used in previous studies. This study showed that any type of coke can be replaced with the modified biocoke and good quality anodes can be obtained. However, one type of additive was used in this study [19].

Finally, the effect of additive type was also investigated, which is the subject of the current paper. For this study, three environment-friendly additives were identified, and the results are presented. There is no other study which investigated the effect of different parameters of biocoke utilization in anode production in such detail. Thus, the current paper constitutes the last part of a group of novel studies that the authors of this article have carried out.

6.3. Materials and methods

6.3.1. Materials

In this study, petroleum coke, biocoke, butts, green and baked anode rejects (dry aggregate), and pitch (binder) were used as raw materials to produce carbon anodes. Biocoke was produced from wood chips. The same raw materials were used for all the anodes. Only the additives were different. Anode raw materials were supplied by Alu-minerie Alouette whereas the wood chips (65% black spruce and 35% fir) were supplied by Boisaco Inc.

Biocoke is produced in the carbon laboratory of UQAC (CHIMI) by heating wood chips up to 1100°C under nitrogen atmosphere at a heating rate of 7°C/h. Different heating rates were tested. In the range of heating rates used, this parameter did not make a significant difference in anode quality. However, a heating rate of 7°C/h, which resulted in slightly better-quality biocoke, consequently slightly better-quality anodes, was used. Also, biocoke was kept at the maximum temperature for eight hours (holding time). The biocoke modification was carried out using three different additives that were obtained from Alfa Aesar, (A(1), A(2), and A(3)). Table 6.1 presents the abbreviations for the additives and biocokes used. In order to respect the confidentiality agreement between the research group and the partners, the names of the additives are not disclosed.

Table 6. 1 Additives and biocokes used in this study.

Abbreviation	
UMBC	Unmodified biocoke
BCM- A(1)	Biocoke modified with 3 % A(1)
BCM- A(2)	Biocoke modified with 3 % A(2)
BCM- A(3)	Biocoke modified with 3 % A(3)

6.3.2. XPS

The surface functional groups of coke and biocokes were determined using X-ray photoelectronic spectrometry (Kratos Axis Ultra DLD) at the University of Sherbrooke. CasaXPS software (version 2.3.23) was used for the data analysis. The sample area was 300 μm x 700 μm. The passing energy (EP) and the deviation were 160 eV and 1 eV, respectively, which helped determine the percentage of contamination. C1s was analyzed with high-resolution spectra obtained with 20 eV PE and a 0.05 eV pitch size.

6.3.3. Wettability

Wettability (contact angle) is a measure of the degree of interaction between a solid and a liquid (the solid is unmodified or modified biocoke, and the liquid is pitch in this case). Dynamic contact angles were measured using the sessile-drop method. The pitch and coke/biocoke were placed in their respective crucibles. The fine solid particles were packed to form a bed. The particle size of biocoke was 45 μm. The pitch crucible was positioned above the coke/biocoke crucible. All were heated to 170°C under a nitrogen atmosphere in a furnace. After this temperature is reached, a drop of pitch is placed on the bed by applying a slight gas pressure to the line going to the pitch crucible. The change in contact angle, which is the angle at the triple point (interface of biocoke, pitch, and nitrogen), with time (dynamic contact angle) was measured by capturing images of the pitch drop at different times using a data acquisition system. The FTA.32 software was used to analyze the images. The lower the contact angle is, the better the wettability is. The details of the equipment are given elsewhere [4].

6.3.4. Laboratory anode production

Anodes were produced in the laboratory under the conditions similar to those used in the industry. Preheated dry aggregate was mixed with liquid pitch in an intensive mixer in desired

proportions to produce anode paste. This paste is vibro-compacted to produce green anodes. These were cored: four cores of 50 mm-diameter and 130 mm-height were obtained from each anode. Then, the cores were baked to 1100°C followed by 8 h of holding time.

In this study, five anodes were produced. Biocoke modification was performed using three different additives: A(1), A(2), and A(3). Based on the previous study of the authors, 3% of the petroleum coke was replaced with biocoke since this percentage of biocoke utilization resulted in anodes with properties similar to those of the standard anode [13]. Anodes were identified as given in Table 6.2. "B" and "A" represent biocoke and additive, respectively. Their percentages are given right after. For example, B3A(1)3 indicates that 3% of petroleum coke was replaced with biocoke that was modified with 3% additive A(1).

Table 6. 2. Composition of anodes.

Anode	Percent biocoke (%)	Additive	Percent additive (%)
B0-A(0)0*	0	0	0
B3-A(0)0	3	0	0
B3-A(1)3	3	1	3
B3-A(2)3	3	2	3
B3-A(3)3	3	3	3

*: Standard anode.

6.3.5. Measurement of anode properties

The different properties of anodes were measured from the anode cores. The standards used were ASTM D5502-00 [20] (density before and after baking), ASTM D6120-97 [21] (electrical resistivity before and after baking), ASTMD6559-00a [22] (air reactivity), ASTM-D6558-00a [23] (CO_2 reactivity), and ISO 12986-1: 2014 [24] (bending strength).

6.4. Results and discussion

6.4.1. Density

As it was mentioned previously, five anodes were manufactured under conditions similar to those used in industry. The standard anode (B0-A(0)0) does not contain any biocoke and additive. It is used as a reference anode. Subsequently, four anodes containing modified or unmodified biocoke were manufactured (one anode with unmodified biocoke and three anodes with modified biocokes, see Table 6.2).

The addition of 3% unmodified biocoke resulted in a decrease in both green and baked anode (B3-A(0)0) densities compared to those of the standard anode (B0-A(0)0) as shown in Figure 6.1. This decrease is due to the low density and the non-wettability of biocoke by pitch [9]. This is also reported by other researchers. Monsen et al. [16] found that the density of the charcoal (biocoke) is much lower than that of the petroleum coke due to its porous structure. In addition, the open pores of the biocoke was not filled when it is mixed with pitch. Consequently, this decreases the anode density and affects unfavorably other anode properties. The densities of green and baked anodes containing biocoke modified with additives A(1) and A(3) (B3-A(1)3 and B3-A(3)3) approached those of the standard anode. Modification of biocoke with A(2) resulted in a significant decrease in anode densities (B3-A(2)3).

Biocoke has high porosity, and pitch cannot penetrate into the pores since it does not wet well the biocoke. Figure 6.2 presents the contact angles of unmodified biocoke and biocokes modified using three additives. As it can be seen from this figure, the biocoke modified with A(1) followed by the one modified with A(3) have the lowest contact angles, which means that pitch wets these modified biocokes better than it wets the unmodified biocoke. The

contact angle of the biocoke modified with A(2) is the highest. Its wettability by pitch decreased even in comparison to the wettability of the unmodified biocoke.

Table 6.3 presents the XPS analysis results. The increase in the density of anodes manufactured with biocoke modified with additives A(1) and A(3) is due to the fixation of additional functional groups (C-O, C=O, and COO/ COON) on the surface of the modified biocokes obtained from the convolution of C1s peak. This improved the wettability of biocoke by pitch as shown in Figure 6.2. As it can be seen from Table 6.3, some of the C=C groups of biocoke modified with A(2) and A(3) converted to C-C. The aromaticity (presence of C=C) groups increases the C/H ratio, which is an indication of higher density [5]. This conversion is lower for A(3), which resulted in a slight decrease in the wettability of biocoke modified with this additive compared to that of the biocoke modified with A(1). The amount of C=C of biocoke modified with A(3) was lower than that of the unmodified biocoke but higher than that of the biocoke modified with A(2). It seems the decrease in C=C group of biocoke modified with A(3) was compensated by an increase in oxygen containing (heteroatoms) surface functional groups. It is well-known that the heteroatoms increase the wettability by facilitating the formation of hydrogen [11,25,26] and covalent [26] bonds between pitch and coke/biocoke. However, the transformation of C=C group to a C-C group was quite high for A(2). Thus, the green and baked anodes containing biocoke modified with this additive (B3-A(2)3) have the lowest density. This table also presents the total percentages of different elements including those present in C1s, O1s, and S2p 3/2 peaks. Presence of heteroatoms such as O, N, S, etc. are important for the wettability of modified and non-modified biocokes by pitch. This facilitates the penetration of pitch into the pores of biocoke, which has a highly porous structure, and thus helps increase the anode density. It

can be seen that the total oxygen percentage of modified biocokes is higher than that of the unmodified biocoke.

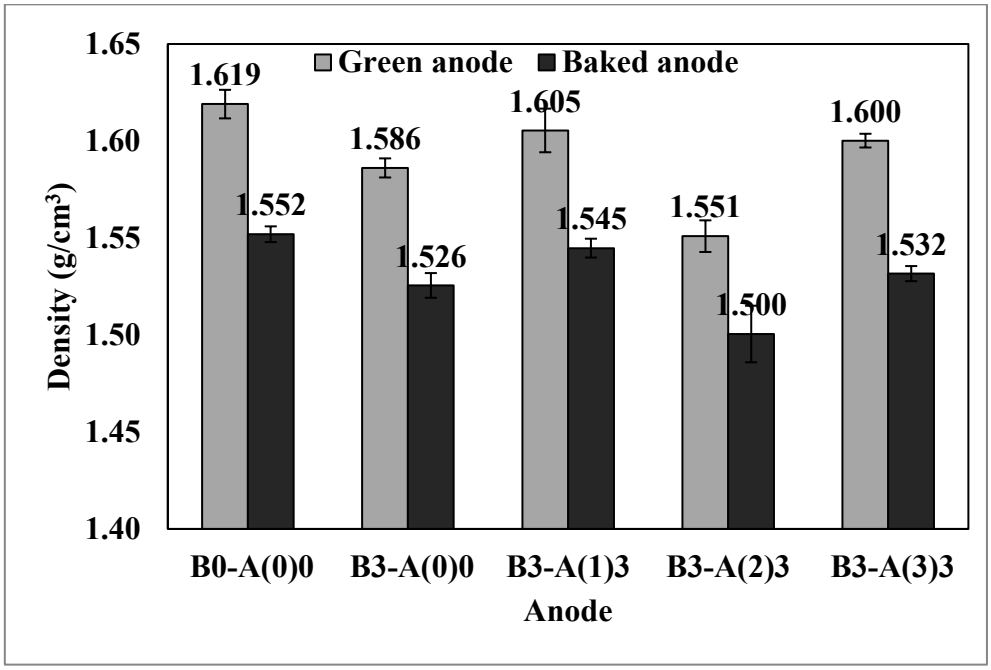

Figure 6. 1. Density of green and baked anodes produced without biocoke (standard) and with unmodified and modified biocoke.

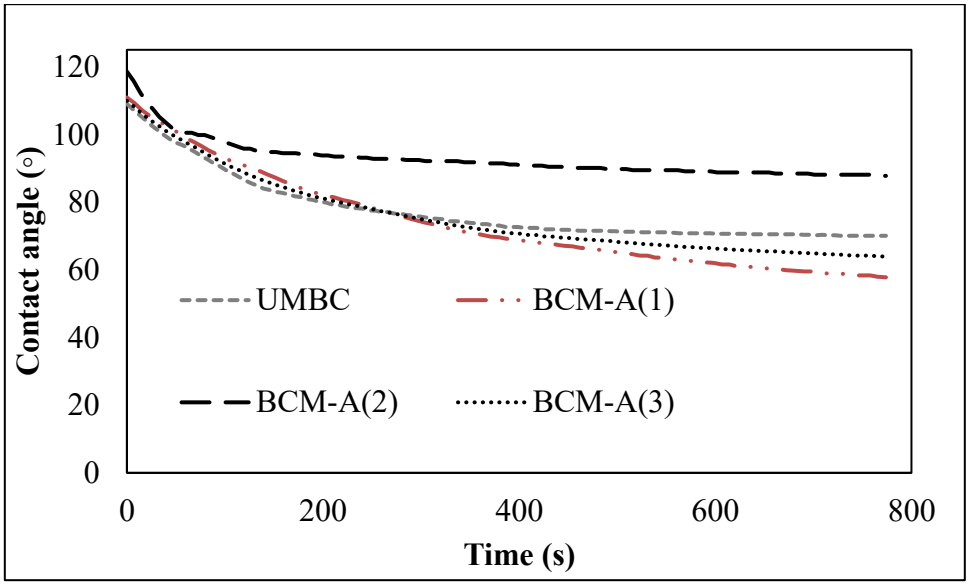

Figure 6. 2. Contact angle of modified and unmodified biocokes.

Table 6. 3. Atomic percentages of the coke, pitch and unmodified/modified biocokes.

Sample	Carbon C 1s components (%)					
	Aromatic	**Aliphatic**	**Ether alcohol**	**Carbonyl**	**Carboxyl, imide, ester**	**Amine, epoxy**
	C=C	C-C	C-O	C=O	COO/ COON	CN
UMBC	89.8	0	1.5	1.2	1.2	-
BCM- A(1)	88.3	0	1.7	2.2	2.2	-
BCM- A(2)	56.24	25.43	5.41	1.7	2.07	-
BCM- A(3)	73.06	9.82	4.82	2.09	1.34	
Pitch	66.1	25.8	0.9	0.4	0.4	0.5
Coke	89.4	4.9	1.1	1	0.9	-

Simple	Atomic percentage				
		Heteroatoms			
	C (%)	**O (%)**	**S (%)**	**N (%)**	**K (%)**
UMBC	93.8	4.9	0,1	-	1.1
BCM- A(1)	91.9	6.3	-	-	1.2
BCM- A(2)	92.41	7.59	-	-	-
BCM- A(3)	92.18	7.82	-	-	-
Pitch	94.8	3.6	0,1	2.2	-
Coke	97.3	2.5	0.2	-	-

6.4.2. Electrical resistivity

The specific electrical resistivities of green and baked anodes are given in Figure 3. Replacing 3% of coke with unmodified biocoke increased the electrical resistivity of green anode compared to that of the standard anode. However, the increase in the resistivity of the corresponding baked anode was not significant. Also, the change in the resistivity of the anodes produced with biocoke modified using A(1) and A(3) was quite small both for green and baked anodes. Modifying the biocoke with A(3) even decreased the resistivity of the green anode (B3-(A3)3) slightly compared to the resistivity of the standard anode. This was not the case for the corresponding baked anode. The quality of coke used in anodes is decreasing. Therefore, industry mixes cokes of different origin to get a mixture with

containing reasonable amount of impurities which affect the reactivity of coke [6]. Thus, blending in industrial scale results in non-homogeneity of the coke. Slight changes in properties are expected even if they are produced under similar conditions and using the same raw materials. On the other hand, the resistivities of the anode containing biocoke modified with A(2) were high both for green and baked anodes (B3-A(2)3). Use of anodes with high electrical resistivity increases the power consumption during electrolysis. These results can be explained based on the anode density. Anodes with low density have high resistivities since they are more porous compared to high-density anodes. Air in the pores of low-density anodes increases the resistivity. The enrichment of the surface functional groups of biocoke with the additives increases the wettability of biocoke by pitch, thus facilitates the penetration of pitch into the pores. Consequently, this lowers the electrical resistivity (Figure 6.2 and Fable 6.3).

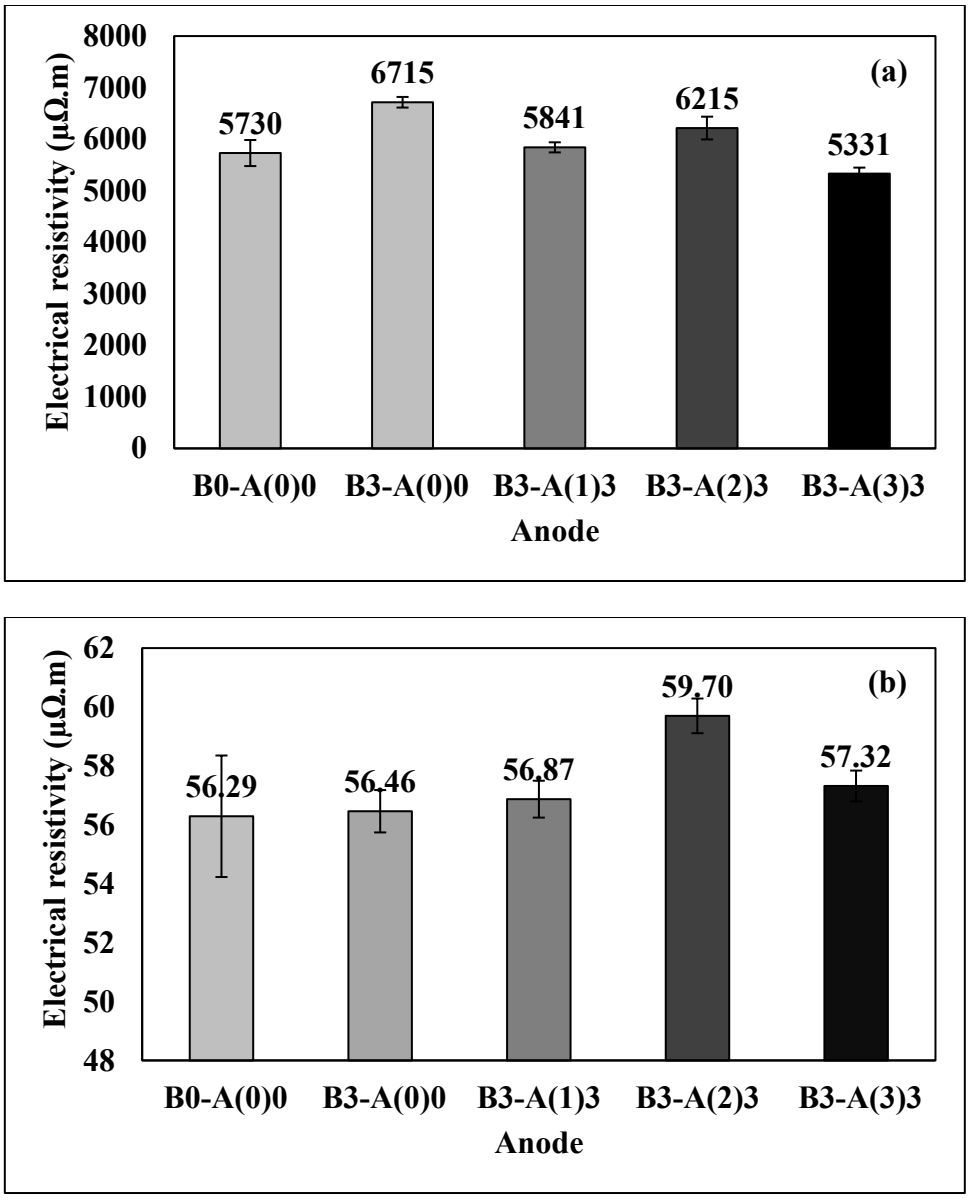

Figure 6. 3. Electrical resistivity of anodes before (a) and after (b) baking.

6.4.3. Air and CO_2 reactivities

❖ **Air Reactivity**

During the production of aluminum, air can infiltrate from the top of the electrolysis cells and react with the anode top and sides in spite of the presence of anode cover. This reaction produces CO_2, which results in the over-consumption of the anode [3, 27-30], because carbon consumed by this reaction can't be used to produce aluminum (carbon loss).

Air reactivity results are given in Figure 6.4 for all anodes. As shown in this figure, air reactivity generally increased with increasing anode density for anodes containing 3% unmodified and modified biocoke B3-A(0), B3-A(2), and B3-A(3) with the exception of B3-A(1)3. These results are in agreement with the literature [5, 30] which states that air reactivity is a surface reaction. A higher density provides a greater surface for reaction. The air reactivity of the anode B3-A(1)3 does not seem to fit this trend. This type of behavior is quite common when heterogeneous industrial materials are used. In general, the addition of biocoke (modified or unmodified) reduced the air reactivity. Modification of biocoke with A(1) decreased the air reactivity most.

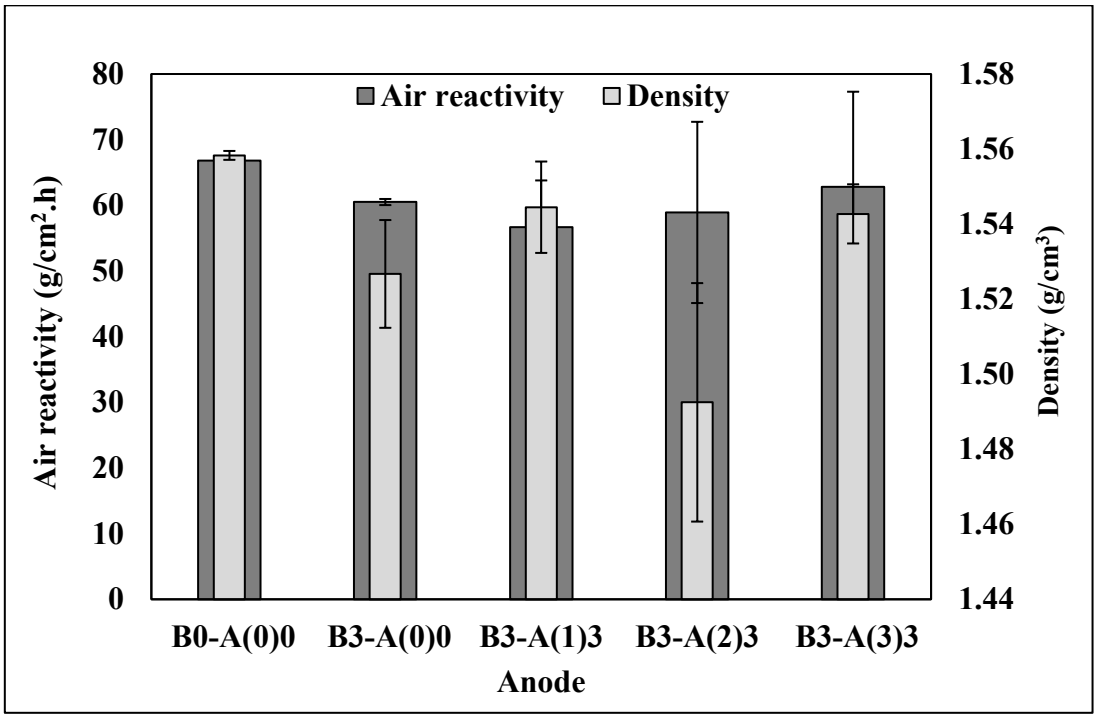

Figure 6. 4. Air reactivity of anodes.

❖ **Carbon dioxide (CO_2) reactivity**

Carbon dioxide (CO_2) is produced during the electrolysis due to the reaction of oxygen in alumina with anode carbon. Produced carbon dioxide infiltrates into the pores of the anode and reacts with the carbon producing carbon monoxide (CO) [27]. This is called the

Boudouard reaction ($CO_2 + C \rightarrow 2CO$). This side reactions consumes carbon which otherwise could be used to produce aluminum [3, 27-29]. The CO_2 reactivities of the anodes are presented in Figure 6.5. The addition of biocoke and additives increases the CO_2 reactivity compared to that of the standard anode. This might be due to the lower densities (higher porosities) of the anodes containing biocoke which permits the diffusion of CO_2 into the interior of the anode and/or possibly the impurities present in biocoke. Anodes containing biocoke modified with A(1) has the highest CO_2 reactivity (B3A(1)3). Among the anodes containing biocoke, the utilization of A(3) gave the lowest reactivity (B3-A(3)3). This is in agreement with the XPS results. Biocoke modified with A(3) has the highest and biocoke modified with A(1) has the lowest oxygen content (heteroatom) which increases the wettability of biocoke by pitch and hence improves the properties.

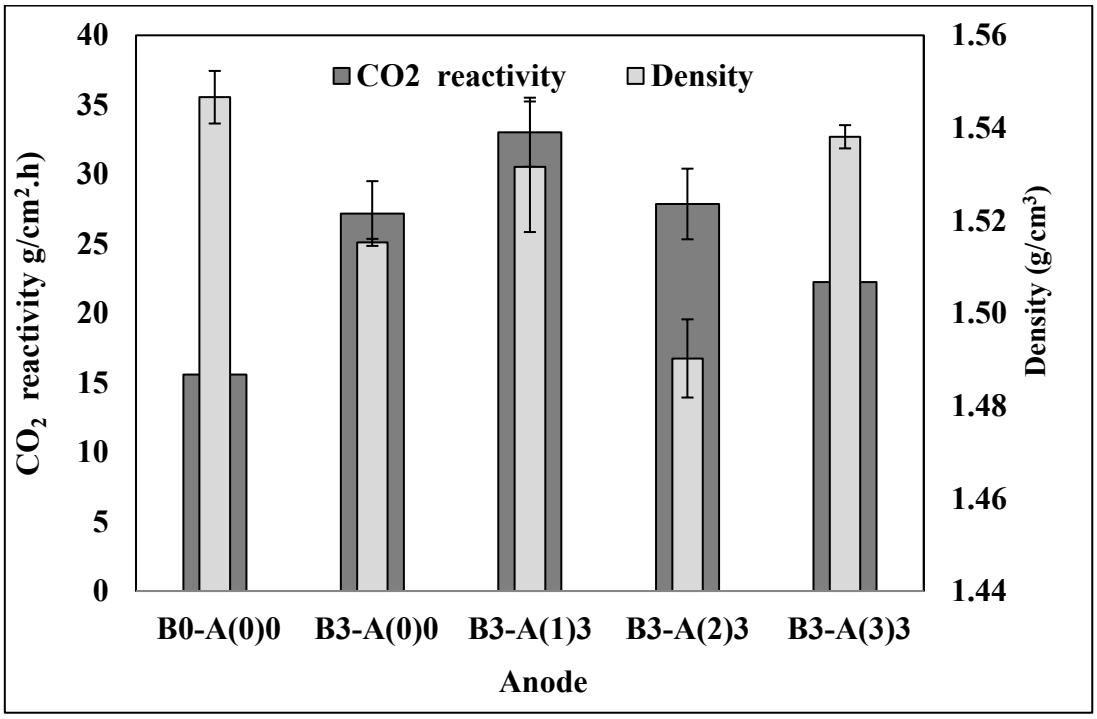

Figure 6. 5. CO_2 reactivity of anodes.

6.4.4. Bending Strength

The bending strength indicates if the anode can withstand the manipulations during its placement and removal in and out of the baking furnace as well as the electrolysis cell. The results are given in Figure 6.6. As it can be seen from this figure, the modification of biocoke with A(1) and A(3) (B3-A(1)3 and B3-A(3)3) increased the bending strength of anode compared to that of the standard anode (B0-A(0)0) whereas the modification of biocoke with A(3) reduced it (B3-A(3)3). This is in agreement with the wettability and the XPS results explained previously.

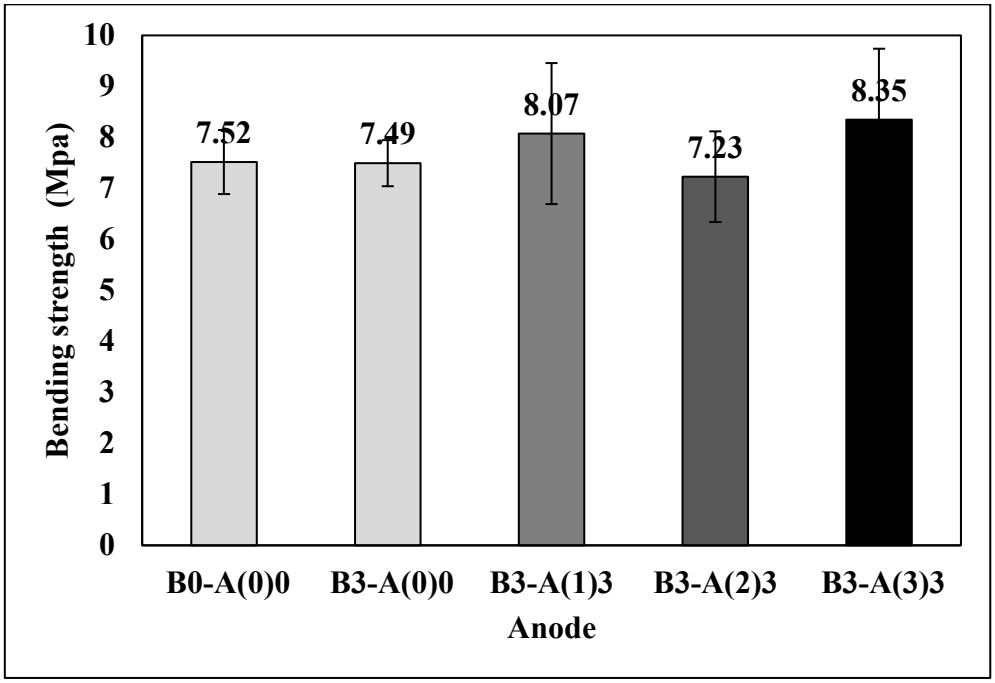

Figure 6. 6. Bending strength of anodes.

6.5. Conclusions

The use of biocoke is one of the possible solutions to reduce greenhouse gas emissions during the production of aluminum. But, its use deteriorated the properties of anodes. Modification of biocoke with a chemical additive improved the interaction of biocoke with pitch and helped maintain the properties for carbon anodes with the exception of CO_2

reactivity. In this study, three additives were used for biocoke modification. The interaction of each additive with biocoke brought changes on the surface, either by enriching the surface functional groups and transforming the existing ones shown by the XPS results. Only additives A(1) and A(3) improved the interaction of biocoke with pitch. The opposite effect was observed for additive A(2). The modification of biocoke with the additives A(1) and A(3) led the production of anodes with most properties close to those of the standard anode or even better in some cases.

However, it may not be possible to maintain all the properties of anodes. In this case, the CO_2 reactivities of anodes were slightly increased. It must be noted that although the CO_2 reactivity is slightly higher than that of the standard anode, it is significantly lower than that of the anode made with unmodified biocoke. However, the advantages of reducing GHG emissions and carbon tax as well as the disadvantage of increase in CO_2 reactivity should be evaluated together via an economic analysis. Also, this study was carried out using 3% biocoke and 3% additive. Different combinations of these percentages should also be studied. In addition, the wood chips used to produce biocoke were a mixture of black spruce and fir. The preliminary chemical analysis by XRF of biocoke showed that it has very high calcium and phosphorous content. Calcium affects the reactivity of the anode. Phosphorous decreases the current efficiency, thus, it is controlled strictly in the plant. The utilization of different species might improve the results. Since the reactivities are affected by the presence of some impurities, the impurity content of the wood chips and their effect on the air and CO_2 reactivities must also be studied.

6.6. References

[1] Saevarsdottir, G., Halvor K., and Barry J. W. Aluminum production in the times of climate change: The global challenge to reduce the carbon footprint and prevent carbon leakage. JOM 72.1 296-308, 2020.

[2] Aluminium association of canada. Une intensité de GES figurant par les plus basses au monde. 2018 [cited 2021 10 December]; Available from: https://aac.metrio.net/indicators/environnement/emissions/emissions_ges.

[3] Charette, A., Kocaefe Y. S., and Kocaefe D. Le carbone dans l'industrie de l'aluminium. Les presses de l'aluminium, Canada, 2012.

[4] Amara, B., Effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone. Diss. Université du Québec à Chicoutimi, 2017.

[5] Hulse, K.L., Anode manufacture : raw materials, formulation and processing parameters, Sierre [Suisse]: R & D Carbon Ltd, 2000.

[6] Edwards, L., Backhouse, N., Darmstadt, H., and Dion, M.J., Evolution of Anode Grade Coke Quality. Light Metals, p. 1207-1212, 2012.

[7] The 2020 State of Canada's Forests Annual Report: An overview 2020 [cited 2022 02 February]https://www.nrcan.gc.ca/2020-state-canadas-forests-annual-report-overview/22925.

[8] Overview of Canada's forest industry. [cited 2022 02 February] https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/forests-forestry/forest-industry-trade/overview-canadas-forest-industry/13311.

[9] Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y. and Bhattacharyay, D., Wettability of bio-coke by coal tar pitch for its use in carbon anodes. Colloids and surfaces A physicochemical and engineering aspects, 490: p. 133-144, 2016

[10] Burgess, J.M., Biomass and renewables as alternative energy sources andreductants in the minerals industry. Fremantle, p. 9-13, 2004.

[11] Huang, X., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., and Bhattacharyay, D., Interaction of bio-coke with different coal tar pitches. Fuel, 179: p. 179-192, 2016.

[12] Huang, X., Kocaefe, D., Bhattacharyay, D., Kocaefe, Y., and Morais, B., Characterization of carbon anode materials by image analysis. Light Metals, p 859-864, 2016.

[13] Huang, X., Kocaefe, D., and Kocaefe, Y., Utilization of Biocoke as a Raw Material for Carbon Anode Production. Energy and Fuels, 32(8): p. 8537-8544, 2018.

[14] Hussein, A., A bio-coke for anode production and the manufacturing method thereof. Université Laval: Québec. 2014

[15] Hussein, A., Fafard, M., Ziegler, D., and Alamdari, H., Effects of Charcoal Addition on the Properties of Carbon Anodes. Metals, 7(3): p. 98, 2017.

[16] Monsen, B.E., Ratvik, A.P. and Lossius, L.P., Charcoal in anodes for aluminium production. Light Metals, p. 929-934, 2010.

[17] Ozturk, S., Kocaefe, D., Bhattacharyay, D., Kocaefe, Y., and Morais, B., Modification of coke by different additives to improve anode properties. Fuel, 211: p. 102-109, 2018.

[18] Elkasabi, Y., Yetunde Omolayo, Y. and Spatari, S., Continuous calcination of biocoke/petcoke blends in a rotary tube furnace. ACS Sustainable Chem. Eng., 9, p. 695-703, 2021.

[19] Amara. B., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Côté, J. and Gilbert, A., Effect of Coke Type on the Partial Replacement of Coke with Modified Biocoke in Anodes Used in Primary Aluminum Production. Light Metals, p. 818-825, 2022.

[20] An American National Standard, ASTM D5502-00 (2005) Standard test methodes for apparent density by physical measurements of manufactured anode and cathode carbon used by the aluminium industry, 2010.

[21] An American National Standard, ASTM D6120-97 (2007) Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature, 2010.

[22] An American National Standard, ASTM D6559-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA air reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks, 2010.

[23] An American National Standard, ASTM D6558-00 (Reapproved 2005), Standard test method for determination of TGA CO_2 reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks. 2010.

[24] The International organization for standardization, ISO 12986-1 : 2014: Carbonaceous materials used in the production of aluminium — Prebaked anodes and cathode blocks — Part 1: Determination of bending/shear strength by the three-point method. 2014.

[25] Suriyapraphadilok U., Characterization of Coal- and Petroleum-derived Binder Pitches and the Interaction of Pitch/coke Mixtures in Pre-baked Carbon Anodes. Thèse de doctorat, Pennsylvania State University, 2008, p354.

[26] Kocaefe D., Sarkar A., Das S., Amrani S., Bhattacharyay D., Sarkar D., Kocaefe Y.S., Morais B., et Gagnon M., Review of different techniques to study the interactions between coke and pitch in anode manufacturing. TMS Light Metals, p. 1045-1050, 2013.

[27] Hume, S.M., Anode reactivity : influence of raw material properties. [2nd ed.]. ed. 1999, Sierre [Suisse]: R & D Carbon Ltd.

[28] Kuang, Z., Thonstad, J., and Sørlie, M., Effects of additives on the electrolytic consumption of carbon anodes in aluminium electrolysis. Carbon, 33(10): p. 1479-1484, 1995.

[29] Sørlie, M., Effect of sulphur on anode reactivity and electrolytic consumption. Light Metals, p. 659-665, 1994.

[30] Amara, B., Faouzi, F. E., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Côté, J., and Gilbert, A., Modification of biocoke destined for the fabrication of anodes used in primary aluminum production. Fuel, 2021. 304. P. 121352.

Chapitre 7

Conclusions et recommandations

7.1.Conclusions

Durant la réalisation de ce projet de doctorat, l'intérêt a été porté sur le biocharbon dans le but de réduire les gaz à effet de serre durant la production des anodes et de l'aluminium. Le biocharbon est considéré comme un bon matériau qui pourrait remplacer une partie du coke de pétrole utilisé dans la recette d'une anode en carbone. L'utilisation du biocharbon dans la recette des anodes en carbone est survenue suite à la dégradation des propriétés du coke de jour en jour. Selon la littérature, le biocharbon est connu comme un matériau peu coûteux, sans soufre et abondamment disponible dans le monde entier et la calcination diminue son interaction avec le brai. Afin d'améliorer son interaction avec le brai, une modification chimique a été abordé dans ce projet. A ce propos, plusieurs anodes ont été produites avec des pourcentages en biocharbon modifié on non modifié différents. Trois différents cokes (CHTS, CBTS et mélange de coke) et additifs chimiques ont été utilisés dans la réalisation de ce projet.

Les principaux résultats obtenus au cours de ce projet sont mentionnés dans les points suivant:

- ✓ Le test d'XPS a révélé l'efficacité de la modification chimique du biocharbon grâce à l'augmentation de certain groupements chimiques (hétéroatomes et les aromatiques) qui joue un rôle très important dans l'interaction du brai avec le biocharbon.

- ✓ Le test de mouillabilité a révélé que le biocharbon modifié avait une meilleure interaction avec le brai en le comparant au biocharbon non modifié. Cela a permis de valoriser le biocharbon grâce à la modification chimique avec l'additif mais aussi, la possibilité de l'utilisation du biocharbon modifié dans la fabrication de l'anode.
- ✓ Il a été constaté que le choix de l'additif et son pourcentage jouent un rôle très important lors de son interaction avec la surface du biocharbon en raison des changements en terme de groupements fonctionnels chimiques (hétéroatomes et aromatiques) apporté par cet additif comme le montre le test d'XPS dans le cas des trois additif A(1) et A(2) et A(3). Une faible mouillabilité a été observée dans le cas du biocharbon modifié avec l'additif 2 (mouillabilité inferieur que le biocharbon non modifié).
- ✓ Cette étude a rejoint la littérature qui dit que la substitution partielle du coke de pétrole par du biocharbon non modifié détériore généralement l'ensemble des propriétés des anodes en carbone.
- ✓ Il a été constaté que les anodes fabriquées avec 3% de biocharbon modifié avec 3% d'additif en général avaient de meilleures propriétés par rapport à celles fabriquées avec du biocharbon non modifié (pour n'importe quel type de coke). Le CHTS a donné des meilleures propriétés des anodes.
- ✓ Les résistances à la flexion étaient quasi similaires à celles des anodes standards et voir meilleur dans certains cas.
- ✓ Il n'est pas possible de conserver toutes les propriétés similaires à celles de l'anode standard qui ne contient pas de biocharbon. Par exemple, la réactivité de l'air est diminuée, mais la réactivité du CO_2 est légèrement augmentée avec la modification

par rapport à celles de l'anode standard. En outre, la densité des anodes crues et cuites contenant du biocharbon était légèrement inférieure à celles de l'anode standard.

- ✓ Les effets financiers et environnementaux de ce remplacement tels que la réduction de l'empreinte de carbone entrante, l'utilisation de matières premières moins chères, la diminution de la quantité de coke calciné (diminution des besoins énergétiques), etc. doivent être pris en compte.
- ✓ Les résultats de mouillabilité et les résultats XPS étaient en accord et ils ont montré si le biocharbon modifié avec un additif spécifique a un potentiel de produire des anodes avec des propriétés similaires à celles des anodes standards. Les résultats XPS ont donné une explication détaillée sur l'enrichissement des groupes fonctionnels des groupe fonctionnels sur la surface du biocharbon, donc ils expliquent le changement de mouillabilité du biocharbon par le brai. Ainsi, un simple test de mouillabilité semble être un moyen suffisant pour évaluer la modification du biocharbon puisque l'instrument XPS n'est pas toujours disponible.

Pour finir, dans cette étude, l'ensemble des objectifs fixés ont été atteints avec succès. Ce projet a démontré l'importance de l'utilisation du biocharbon modifié comme matière première dans la recette de l'anode en carbone est cela peu importe le coke de pétrole utilisé. Il a permis aussi de mieux comprendre que la nature et le pourcentage de l'additif jouent un rôle très important dans la modification chimique du biocharbon. Il n'est pas possible de maintenir toutes les propriétés des anodes similaires à celles de l'anode standard.

7.2.Recommandations

Suite à la réalisation de cette étude, une série de recommandations pour des travaux futures est établie ci-dessous :

- ✓ L’utilisation de différentes sortes de bois pour la production du biocharbon afin de voir l’effet de la nature du bois utilisé sur les propriétés du biocharbon et celles des anodes.
- ✓ Il serait bien d’étudier l’impact de la variation du pourcentage de brai et voir son effet sur les différentes propriétés des anodes en carbone.
- ✓ La détermination de l’effet du pourcentage des différents additifs utilisés serait intéressante afin d’évaluer leurs impacts sur les propriétés du biocharbon ainsi que celle des anodes.
- ✓ Il est recommandé de réaliser quelques anodes avec et sans biocharbon modifié à l’échelle industrielle afin de valider les résultats de cette étude pour que le biocharbon modifié soit inclus dans la recette des alumineries.