



MÉMOIRE
PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE

PAR
Alexandre Gagnon
B. Ing.

FACTEURS INFLUENÇANT LA CONSOMMATION ANODIQUE

Décembre 2011

REMERCEMENTS

Je désire remercier mon directeur de maîtrise, Monsieur André Charette pour son support, ses conseils et ses encouragements tout au long de ce projet.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'égard de Madame Marie-Josée Chollier qui a agi à titre de co-directrice. Ce travail a été rendu possible grâce à son encadrement efficace, sa rigueur scientifique, sa disponibilité et par l'aide qu'elle m'a apportée tout au long du projet.

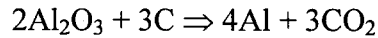
Je remercie Monsieur Gabriel Savard, Monsieur Claude Boulanger et Monsieur Ghyslain Bouchard qui ont effectués avec soin certaines manipulations en laboratoire ainsi que tous les gens qui ont apporté de près ou de loin une contribution à la réalisation de ce travail.

Un bon mot aussi pour les évaluateurs des présentations et des rapports d'étapes, vos commentaires ont été fort appréciés.

Merci au FQRNT, au CRSNG, à Rio Tinto Alcan ainsi qu'à tous ceux qui ont permis le support financier de ce projet.

RÉSUMÉ

Le procédé Hall-Héroult permet de produire de l'aluminium à partir de l'électrolyse de l'alumine. Durant cette électrolyse, les anodes de carbone sont consommées suivant la réaction :



La consommation par électrolyse est de 333 kgC/t Al, pour un rendement Faraday de 100 %. Cependant, les données industrielles montrent que la consommation de carbone est nettement supérieure à cette valeur (approximativement de 400 à 450 kgC/t Al). Les contributions suivantes font augmenter la quantité de carbone consommé :

- la réaction de l'anode avec l'air ;
- la réaction de l'anode avec le CO_2 émis durant l'électrolyse de l'alumine.
- le poussierage, qui est principalement causé par la différence de réactivité des différentes structures du carbone qui composent l'anode (coke et brai).

Il existe peu de travaux sur la caractérisation de la partie la plus sensible l'anode, la phase liante (constituée du brai et de fines particules de coke) et sur l'interaction entre les particules de coke et la phase liante, en fonction du degré de calcination du coke. Par ailleurs, il n'y a pas de consensus dans la littérature en ce qui concerne l'effet du degré de calcination du coke sur la consommation / réactivité des anodes. Différentes procédures de calcination du coke, fabrication/cuisson des anodes de laboratoire et méthodes de détermination de la consommation des anodes sont rapportées dans la littérature. Pour permettre d'identifier la source des divergences de conclusions sur l'effet du niveau de calcination du coke sur la réactivité des anodes, les points suivants ont été investigués :

- vérification de la validité de la calcination semi-industrielle;
- identification de l'effet du protocole de fabrication/cuisson des anodes de laboratoire sur leur réactivité;
- comparaison des méthodes de mesure de la consommation des anodes;
- documentation de l'effet du niveau de calcination du coke sur le contact coke-brai et sur les oxygènes de surface.

De plus, une méthode permettant de caractériser le comportement de la phase liante de l'anode en réactivité a l'air a été développée.

À la lumière de ce travail, il apparaît que le mode de calcination du coke, le protocole de fabrication/cuisson des anodes de laboratoire et la méthode de mesure de consommation/réactivité choisie ont un impact sur les résultats obtenus.

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES TABLEAUX	8
LISTE DES FIGURES	9
NOMENCLATURE	11
CHAPITRE 1 MISE EN CONTEXTE	3
1.1 PROBLÉMATIQUE	3
1.2 Étude bibliographique.....	3
1.3 Effet du niveau de calcination du coke sur la consommation anodique	4
1.4 Effet du niveau de calcination du coke sur la réactivité des anodes.....	4
1.5 Généralités sur le procédé Hall-Héroult.....	6
1.6 Généralités sur les anodes de carbone	8
1.7 Coke de pétrole	9
1.7.1 Fabrication du coke cru (vert)	9
1.7.2 Calcination du coke	10
1.8 Brai de houille (de charbon)	11
1.9 Mégot recyclé.....	12
1.10 Cuisson des anodes	13
1.11 La consommation théorique et excédentaire des anodes.....	13
1.12 Notions fondamentales sur les réactions solide/gaz	14
1.12.1 Réaction de l'anode avec l'air	16
1.12.2 Réaction de l'anode avec le CO ₂	17
1.13 Consommation sélective de la phase liante et poussierage.....	17
CHAPITRE 2 PARTIE EXPÉRIMENTALE	19
2.1 Les différentes méthodes de mesure de la consommation des anodes.....	19

2.1.1	Réactivité à l'air (Méthode Alcan)	19
2.1.2	Réactivité au CO ₂ (méthode R&D Carbon)	20
2.1.3	Test de consommation anodique	21
2.2	Mesure de la réactivité de la phase liante de l'anode par Analyse thermogravimétrique (ATG) sous air	22
2.2.1	Fabrication de matériel représentant la phase liante de l'anode	23
2.2.2	Description de la méthode de mesure par ATG	23
2.2.3	Essais préliminaires	24
2.3	Méthodes de Caractérisation	25
2.3.1	Densité en vrac (VBD)	25
2.3.2	Autres méthodes	25
CHAPITRE 3 ÉTUDE DE L'EFFET DU NIVEAU DE CALCINATION DU COKE SUR SES PROPRIÉTÉS		26
3.1	Effet du niveau de calcination du coke sur la consommation des anodes	26
3.2	Effet de la température de calcination du coke sur ses propriétés	27
3.2.1	Effet sur la porosité du coke	28
3.2.2	Effet de la température de calcination du coke sur son paramètre cristallin	32
3.2.3	Effet de la température de calcination du coke sur la surface BET	35
3.2.4	Effet de la température de calcination du coke sur les groupements oxygénés présents en surface et effet sur la mouillabilité	36
3.2.5	Effet de l'impact du niveau de calcination du coke sur le contact coke-brai (test de mouillabilité)	37
3.2.6	Effet de la granulométrie du coke calciné en laboratoire la désulfuration et le L _c .	39
3.2.7	Effet de la cuisson du coke vert sur la désulfuration et sur le L _c .	40
CHAPITRE 4		43
4.1	Influence de la procédure de fabrication/cuisson des anodes sur leur réactivité	43
4.1.1	Effet de la durée du palier de cuisson	44
4.1.2	Effet de la présence de mégot dans l'agregat	47
4.1.3	Réactivité au CO ₂ des électrodes de laboratoire suite à une cuisson industrielle	48
CHAPITRE 5 COMPARAISON DES MÉTHODES DE MESURE DE LA RÉACTIVITÉ DES ANODES		51
5.1	Comparaison des méthodes de mesure de la consommation anodique	51
5.2	Test de réactivité au CO₂	52
5.3	Thermogravimétrie des pâtes et du coke	54
5.3.1	Effet de la calcination du coke sur son oxydation à l'air	54
5.3.2	Mesure de la réactivité à l'air, cokes calcinés vs cokes cuits	56
5.3.3	Impact de la Cuisson du coke sur SA surface spécifique	57
5.3.4	Impact de la cuisson du coke sur son L _c	58
5.3.5	Impact de la cuisson du coke sur sa désulfuration	59
5.3.6	Mesure de la réactivité à l'air du coke cuit	60

5.3.7	Impact de la Cuisson du coke sur sa surface spécifique	61
5.3.8	Impact de la cuisson du coke sur son L_c	62
5.3.9	Mesure de la réactivité à l'air des pâtes (phase liante)	63
5.3.10	Impact de la cuisson du la phase liante sur sa surface spécifique	65
5.3.11	Impact de la cuisson de la phase liante sur son L_c	66
5.3.12	Impact de la désulfuration sur la réactivité des pâtes (phase liante)	68
5.4	Effet du niveau de calcination du coke sur la consommation anodique	69
CHAPITRE 6 CONCLUSIONS		71
6.1	Calcination du coke à l'échelle semi-industrielle	71
6.2	Mégot	71
6.3	Cuisson des anodes	71
6.4	Dosage des oxygènes de surface et mouillabilité	72
6.5	Réactivité à l'air du coke	72
6.6	Réactivité à l'air du coke cuit	72
6.7	Réactivité à l'air des pâtes	73
6.8	Conclusion	74
BIBLIOGRAPHIE		75

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Essais de calcination du coke.....	27
Tableau 2 : Désignation du coke selon son niveau de calcination	34
Tableau 3 : Essais sur les méthodes de fabrications des anodes.....	43
Tableau 4 : Essais sur les méthodes de mesure de la réactivité	51
Tableau 5 : Comparatif entre la sous-calcination et la forte calcination	74

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Cellule d'électrolyse de l'alumine.....	8
Figure 2 :	Unité de cokéfaction	10
Figure 3 :	Four rotatif de calcination du coke.....	11
Figure 4 :	Procédé de fabrication du brai de houille	12
Figure 5 :	Consommation nette et brute pour les usines précuites.....	14
Figure 6 :	Étapes des réactions solide/gaz	15
Figure 8 :	Attaque de la phase liante et poussierage	18
Figure 9 :	Test de réactivité à l'air.....	20
Figure 10 :	Cuve d'électrolyse expérimentale	22
Figure 11 :	Impact de la masse de coke sur la perte de masse lors d'oxydation à l'air (360 °C), pour des cokes calcinés à différentes températures (Tc).....	24
Figure 12 :	Influence du niveau de calcination du coke sur le volume cumulatif des pores dans le coke	29
Figure 13 :	Influence du niveau de calcination du coke sur la distribution des pores dans le coke.....	30
Figure 14 :	Volume cumulatif des pores dans le coke lors de calcination industrielle et semi-industrielle	31
Figure 15 :	Distribution des pores dans le coke lors de calcination industrielle et semi-industrielle	31
Figure 16 :	Impact de la température de calcination du coke sur la VBD et le contenu en soufre	32
Figure 17 :	Arrangement structural du carbone	33
Figure 18 :	Impact de la température de calcination du coke son paramètre cristallin	34
Figure 19 :	Impact de la température de calcination du coke sur la surface BET.....	35
Figure 20 :	Présence de groupements oxygénés sur un coke calciné à différents niveaux	37
Figure 21 :	Mesure de la mouillabilité du coke calciné à différents niveaux par deux types de brai	38
Figure 22 :	Impact de la granulométrie du coke sur la désulfuration lors de la calcination.....	39
Figure 23 :	Impact de la granulométrie du coke sur le L_c	40
Figure 24 :	Impact de la cuisson sur la perte de soufre du coke	41
Figure 25 :	Impact de la cuisson sur le L_c du coke	42
Figure 26 :	Comparaison des niveaux de cuisson laboratoire vs industrielle	44
Figure 27 :	Impact de la température de calcination du coke sur la réactivité au CO_2 des anodes cuites à 1100 °C, palier de cuisson de 5 heures	45
Figure 28 :	Impact de la température de calcination du coke sur la réactivité au CO_2 des anodes cuites à 1100 °C, palier de cuisson de 19 heures	46
Figure 29 :	Comparaison des résultats de réactivité au CO_2 pour paliers de 5 heures et de 19 heures....	47
Figure 30 :	Comparaison des résultats de réactivité au CO_2 pour des électrodes avec et sans mégot	48
Figure 31 :	Réactivité au CO_2 des électrodes avec mégot cuites dans un four industriel	49
Figure 32 :	Réactivité au CO_2 des électrodes sans mégot cuites dans un four industriel.....	50
Figure 33 :	Réactivité au CO_2 des électrodes faites de coke calciné à différentes températures	53
Figure 34 :	Facteurs influençant la vitesse d'oxydation du coke	54
Figure 35 :	Influence de la température de calcination du coke sur sa vitesse d'oxydation	55
Figure 36 :	Influence de la surface spécifique et du L_c sur la vitesse d'oxydation du coke.....	56
Figure 37 :	Comparaison de la réactivité du coke calciné avec celle du coke cuit	57
Figure 38 :	Comparaison de la surface spécifique du coke calciné avec celle du coke cuit	58
Figure 39 :	Comparaison de l'paramètre cristallin du coke calciné avec celui du coke cuit	59
Figure 40 :	Comparaison du contenu en soufre du coke calciné avec celui du coke cuit	60
Figure 41 :	Influence de la cuisson du coke sur sa réactivité.....	61
Figure 42 :	Influence de la surface spécifique du coke cuit sur sa réactivité.....	62
Figure 43 :	Influence du L_c coke cuit sur sa réactivité.....	63
Figure 44 :	Comparaison de l'ordre de grandeur de la réactivité.....	64
Figure 45 :	Réactivité des pâtes selon le niveau de calcination du coke.....	65
Figure 46 :	Surface spécifique des pâtes en fonction du niveau de calcination du coke	66

Figure 47 :	Paramètre cristallin des pâtes en fonction du niveau de calcination du coke	67
Figure 48 :	Paramètre cristallin des pâtes en fonction du niveau de calcination du coke	68
Figure 49 :	Teneur en soufre des pâtes en fonction du niveau de calcination du coke	69
Figure 50 :	Mesure de la surconsommation anodique des électrodes selon le niveau de calcination du coke	70

NOMENCLATURE

E_a	Énergie d'activation	(kJ/mol)
L_c	Paramètre cristalin	(Å)
M_0	Masse initiale	(g)
M_1	Masse après oxydation	(g)
M_2	Masse après nettoyage	(g)
m_s	Masse de solide	(g)
P_f	Volume de porosité fermée	(cm ³)
P_i	Volume de porosité intersitielle	(cm ³)
P_o	Volume de porosité ouverte	(cm ³)
r	Vitesse de réaction	(%/min)
S_{BET}	Surface spécifique B.E.T.	(m ² /g)
T	Température	(°C)
V_s	Volume du solide	(cm ³)
VBD	Densité vibrée	(g/cm ³)

CHAPITRE 1

MISE EN CONTEXTE

1.1 PROBLÉMATIQUE

Le niveau de calcination du coke est l'une des caractéristiques importantes évaluées lors du choix d'un coke pour la fabrication des anodes. Les propriétés du coke et la performance des anodes sont affectées par le niveau de calcination du coke. Des niveaux de calcination élevés augmentent la densité vibrée du coke (VBD) (jusqu'à désulfuration du coke). Depuis des années, la tendance a été de calciner le coke à des niveaux élevés de manière à atteindre une VBD élevée et donc des densités d'anodes aussi élevées que possible.

Plus récemment, des essais industriels effectués avec du coke sous-calciné tendent à montrer que ce dernier permet de réduire la consommation anodique.

Toutefois, les conclusions des études effectuées à l'échelle laboratoire sur le sujet sont divergentes, ce qui fait que la pratique de la sous-calcination n'est pas encore généralisée. Dans ces études, la réactivité de l'anode est caractérisée par des méthodes différentes. De plus, le coke calciné à divers niveaux est aussi obtenu par des méthodes différentes, ce qui peut modifier ses propriétés. Le niveau de cuisson des anodes peut également varier d'une étude l'autre. Ces différents facteurs peuvent être à l'origine du manque de consensus sur le sujet.

Aussi, le présent ouvrage porte sur l'étude de l'impact du niveau de calcination du coke sur la réactivité des anodes en fonction des méthodes d'évaluation de la performance des anodes et du niveau de cuisson de celles-ci. L'effet de la méthode de calcination du coke sur les principales caractéristiques du coke calciné a également été traité.

1.2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'effet « pur » du degré de calcination du coke sur la performance des anodes a été étudié par différents auteurs.

Tout d'abord, la performance de l'anode peut être déterminée par le biais de tests d'électrolyse de l'alumine effectués en laboratoire sur des carottes d'anodes industrielles ou d'anodes de laboratoire. À de faibles densités de courant, c'est la réactivité du coke de l'agrégat qui est mesurée, tandis qu'à des densités de courant plus élevées, c'est plutôt la réactivité de la matrice (ultrafines + brai) qui est mesurée [Hume S. M. et al., (1992)]¹.

Une deuxième approche consiste à déterminer la réactivité par réaction chimique au gaz (CO_2 , O_2) (méthode R&D carbone, méthode Alcan). Ces méthodes caractérisent la totalité de l'anode : coke de l'agrégat et matrice (ultrafines + brai). Elles introduisent la notion de « perte » et de « poussière », la « poussière » étant une mesure de l'hétérogénéité de l'anode. Il est communément adopté que la « poussière » est minimisée en réduisant la réactivité entre la phase liante (constituée par les ultrafines et le brai) et le coke de l'agrégat.

1.3 EFFET DU NIVEAU DE CALCINATION DU COKE SUR LA CONSOMMATION ANODIQUE

[Brown J. A. et al., (1963)]² ont utilisé trois coques différents (chacun ayant un niveau de soufre différent) et des niveaux de calcination (L_c) compris entre 17 et 43 Å. Ils ont observé que la consommation des anodes précuites et Söderberg de laboratoire diminue quand le degré de calcination du coke ou la densité réelle du coke diminue.

[Thonstad J., (1964)]³ a fabriqué des anodes de laboratoire en remplaçant le coke calciné par du brai précalciné à 500 °C. Ces anodes, bien que poreuses, n'ont pas été sujettes au poussierage durant le test d'électrolyse.

[Nguyen Q. C., (1985)]⁴ a utilisé du coke vert (cru) pour faire des anodes précuites de laboratoire. Les anodes fabriquées à partir de ce coke présentaient une consommation anodique moins importante - et proche de la consommation théorique - que celle des anodes de référence (101 et 106 % respectivement).

[Belitskus D., (1991)]⁵ a étudié l'effet du degré de calcination du coke sur la consommation anodique. Il n'a pas observé d'effet du degré de calcination du coke sur la consommation anodique.

1.4 EFFET DU NIVEAU DE CALCINATION DU COKE SUR LA RÉACTIVITÉ DES ANODES

[Nguyen Q. C., (1985)]⁴ a utilisé du coke vert (cru) pour faire des anodes précuites de laboratoire. La réactivité à l'air et au CO₂ de ces anodes était nettement plus basse que celle des anodes de référence. Les propriétés de l'anode cuite telles que la densité apparente et la résistivité électrique étaient également nettement meilleures.

[Dreyer C. et al., (1996)]⁶ ont étudié deux familles de cokes (bas et haut S), calcinés à différentes températures, en fonction de la température de cuisson des anodes. Ils ont observé que le résidu de la réactivité des anodes de chacune des deux familles est d'autant plus faible que le degré de calcination du coke est élevé, et ce tant qu'il n'y a pas désulfuration. À l'intérieur d'une même famille, la température optimale de cuisson est d'autant plus faible que le niveau de calcination du coke est élevé. Ces auteurs ont tiré comme conclusion que, du point de vue de la réactivité, il est préférable d'utiliser des cokes très calcinés et de cuire les anodes jusqu'à la température où commence la désulfuration.

[Steward N. I., (1997)]⁷ a étudié l'effet de la calcination des cokes sur la réactivité au CO₂ des anodes Söderberg. Chacun des cokes/mélanges de cokes étudiés (cinq au total) a été calciné entre 1000 et 1450 °C. Le résidu augmente (environ de 2,5 %) et le niveau de poussière diminue (environ de 0,5 %) quand le degré de calcination du coke augmente ($1000 < T_c \text{ (°C)} < 1450$). La désulfuration des anodes se produit à partir de 1300 °C. Or, l'auteur n'observe pas d'augmentation de réactivité des anodes dans la zone de cuisson correspondante.

[Samanos B. et al., (2001)]⁸ ont étudié l'effet de la sous-calcination du coke sur la réactivité des anodes. Plus le degré de sous-calcination du coke est important, plus le poussierage des anodes diminue. D'autre part, l'anode doit être cuite à une température suffisamment élevée pour minimiser la perte.

[Müftüoğlu T. et al., (1990)]⁹ ont étudié l'effet de la calcination du coke sur la réactivité des anodes en utilisant un coke avec $20,2 < L_c (\text{\AA}) < 28,8$. Ces auteurs ont trouvé que la réactivité au CO_2 des anodes précuites (sans mégots) est améliorée et le poussérage est diminué lorsque le coke est calciné à plus basse température. Par contre, il n'est pas avantageux de calciner le coke à plus basse température lorsque des mégots sont introduits dans l'anode (augmentation de la perte et de la poussière). Il est à noter que les mégots ont été introduits dans toutes les fractions granulométriques, ce qui rend plus réactive la phase liante formée par le brai et particules ultrafines de coke.

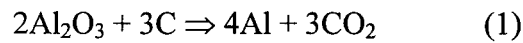
Pour ce qui à trait aux procédés d'obtention du coke calciné, il existe quatre principales approches : la calcination industrielle, la calcination « semi-industrielle », la calcination flash et la calcination dans un four de laboratoire. Chacune de ces techniques conduit à l'obtention de coke possédant des niveaux de calcinations (L_c) voulus; cependant, pour un même L_c , les autres caractéristiques du coke peuvent différer.

Les auteurs précédemment mentionnés ont utilisé des matériaux, des méthodes de fabrication et des techniques d'analyse différentes. Ces différences pourraient être à l'origine des divergences obtenues dans la littérature.

1.5 GÉNÉRALITÉS SUR LE PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

Depuis la découverte de Paul Héroult et de Martin Hall, et du dépôt de leur brevet, la production industrielle d'aluminium est assurée par le procédé Hall-Héroult. Bien que des améliorations techniques aient été apportées, le principe de production de l'aluminium est resté le même. La figure 1 présente une cuve d'électrolyse de l'alumine.

De l'alumine (Al_2O_3) est dissoute dans un bain principalement constitué de cryolithe (Na_3AlF_6) à environ 960°C . Un courant continu est appliqué entre une cathode d'aluminium liquide et une anode de carbone, ce qui permet, dans une certaine plage de voltage, l'électrolyse de l'alumine. L'aluminium est réduit à la cathode alors qu'il y a formation de gaz carbonique à l'anode. L'anode est consommée tout au long de l'électrolyse (équation 1).



Selon cette équation, la consommation de carbone par électrolyse est de 334 kgC/t Al . Cependant, les données industrielles montrent que la consommation de carbone est nettement supérieure à cette valeur; elle se situe généralement entre 400 et 450 kgC/t Al .

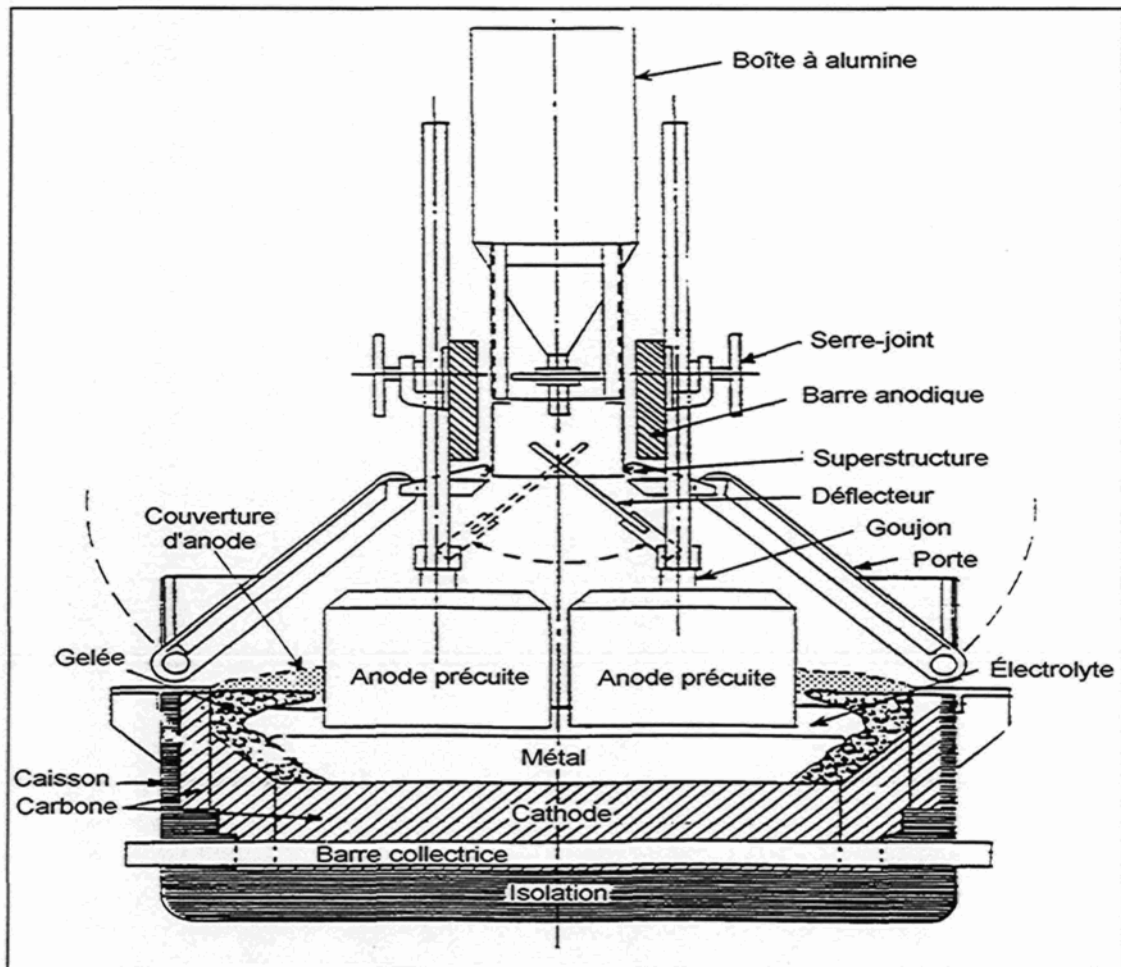


Figure 1 : Cellule d'électrolyse de l'alumine

1.6 GÉNÉRALITÉS SUR LES ANODES DE CARBONE

Les anodes précuites, utilisées dans le procédé Hall-Héroult, sont composées d'un mélange de trois constituants. Il s'agit du coke de pétrole ($\approx 68\%$), du brai de houille ($\approx 15\%$) et de mégot recyclé ($\approx 17\%$). Le brai de houille agit comme liant dans ce mélange. Les proportions et la granulométrie peuvent varier selon le type de technologie utilisée et selon les propriétés des matières premières.

1.7 COKE DE PÉTROLE

1.7.1 FABRICATION DU COKE CRU (VERT)

Le coke utilisé par l'industrie de l'aluminium est obtenu par traitement thermique des fractions lourdes de la distillation du pétrole. Le procédé menant à l'obtention du coke vert est appelé cokéfaction retardée (delayed coking). Les deux principales réactions impliquées lors de la cokéfaction sont le craquage et la polymérisation. Ce procédé génère quatre produits : des gaz légers, du naphta, du diesel et du coke vert. Le procédé est opéré afin de maximiser les produits liquides (haute valeur monétaire) et minimiser la production de coke (basse valeur monétaire).

Les cokes verts recherchés par l'industrie de l'aluminium doivent respecter une certaine granulométrie, être résistants mécaniquement, contenir peu d'impuretés et être homogènes. Ces propriétés peuvent varier en fonction des caractéristiques (provenance) du pétrole utilisé, du type procédé et de l'opération du procédé.

La figure 2 représente, de façon simplifiée, une unité de cokéfaction typique. La sousverse de la colonne de distillation sous vide est amenée à une tour de fractionnement. La sousverse de la tour de fractionnement alimente un échangeur de chaleur dans lequel la température passe de 350 °C à 500 °C. Par la suite, le mélange est dirigé vers deux réacteurs en parallèle. Ces réacteurs fonctionnent en alternance. Pendant qu'un réacteur accumule du coke, l'autre est vidé. Les gaz issus des réactions sont acheminés vers la tour de fractionnement [March et al., (1997)]¹⁰.

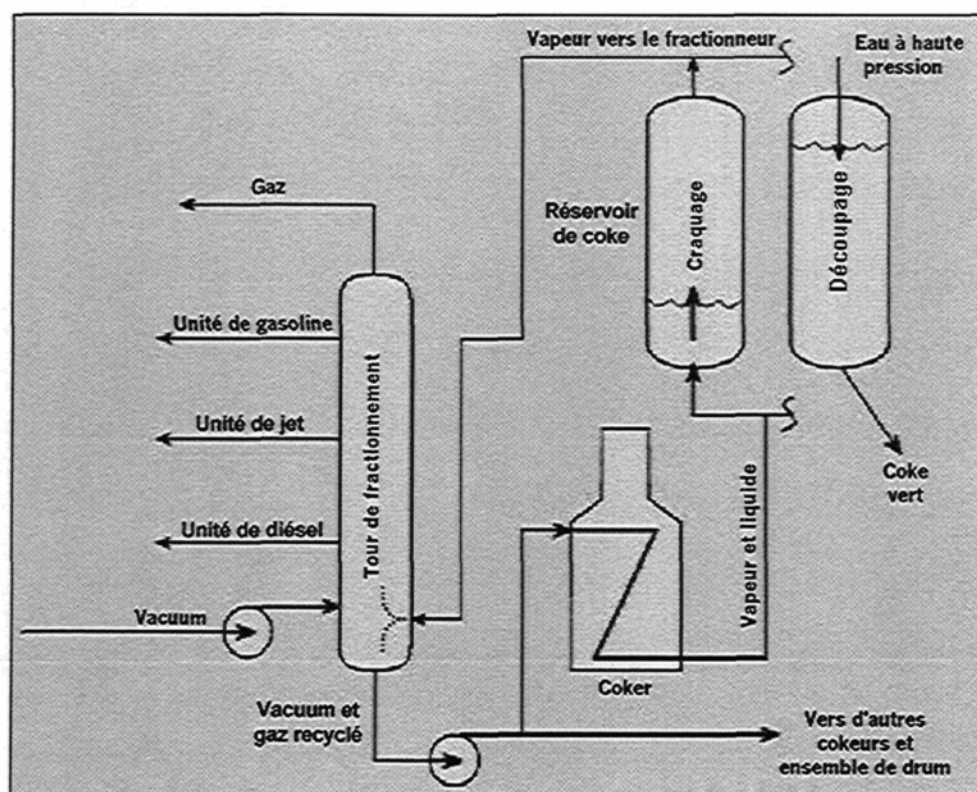


Figure 2 : Unité de cokéfaction

Le coke vert ou cru produit, est très peu structuré et contient des matières volatiles et de l'eau. Un deuxième traitement thermique est nécessaire afin d'obtenir un coke ayant les propriétés désirées pour la fabrication d'anodes ; il s'agit de la calcination.

1.7.2 CALCINATION DU COKE

Cette opération a pour but d'éliminer l'excès d'eau et les matières volatiles en plus d'augmenter le paramètre cristallin du coke. Ceci permet de réduire la propension du coke à rétrécir et à se fissurer et d'améliorer les propriétés physiques du coke.

Il existe trois principaux modes de calcination : par four à sole, par four à chambre et par four rotatif, ce dernier étant le plus largement utilisé. La température de

calcination du coke se situe autour de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le coke entre dans le four et rencontre les gaz de combustion à contresens (Figure 3). Dans la zone 1, l'humidité et les matières volatiles sont dégagées du coke. Lorsque la température est suffisamment élevée, les matières volatiles dégagées brûlent. La zone 2 est pourvue d'un dispositif permettant d'injecter de l'air afin d'optimiser la réaction de combustion des matières volatiles. Dans la zone 3, le coke est acheminé vers la sortie du four où il sera refroidi rapidement.

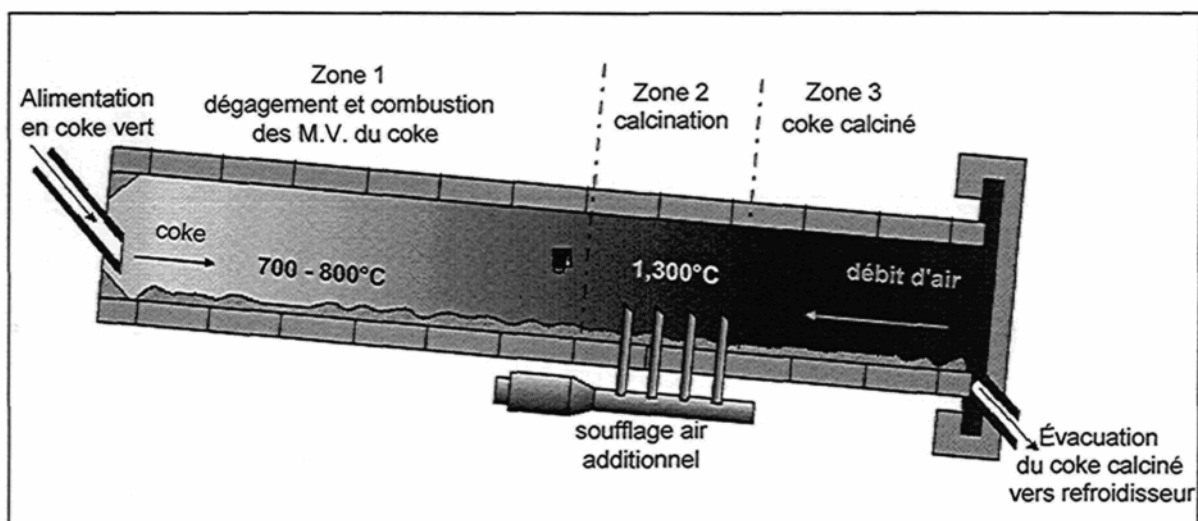


Figure 3 : Four rotatif de calcination du coke

Ce traitement thermique améliore les propriétés physiques du coke. Le paramètre cristallin, la densité et la conductivité électrique augmentent; la propension du coke à rétrécir est minimisée [Hume S. M., (1993)]¹¹.

1.8 BRAI DE HOUILLE (DE CHARBON)

Le brai de houille est le sous-produit obtenu lors de la fabrication du coke métallurgique. Il est constitué d'une multitude de composés aromatiques de masse moléculaire se situant entre 300 et 3000 g/mol. La figure 4 présente les grandes étapes de la fabrication du brai de houille.

Lorsque l'on procède à la cokéfaction du charbon (1000-1300 °C), il y a dégagement des goudrons. Par la suite, une distillation flash permet une séparation grossière entre les composés légers et les composés lourds. Les produits de la distillation flash sont introduits dans une colonne à plateaux. La fraction lourde, récupérée en bas de la colonne, est utilisée comme liant. Tout comme le coke de pétrole, les propriétés du brai peuvent varier en fonction des caractéristiques (provenance) du charbon utilisé, du type de procédé et de l'opération du procédé [Marsh H. et al., (2000)]¹².

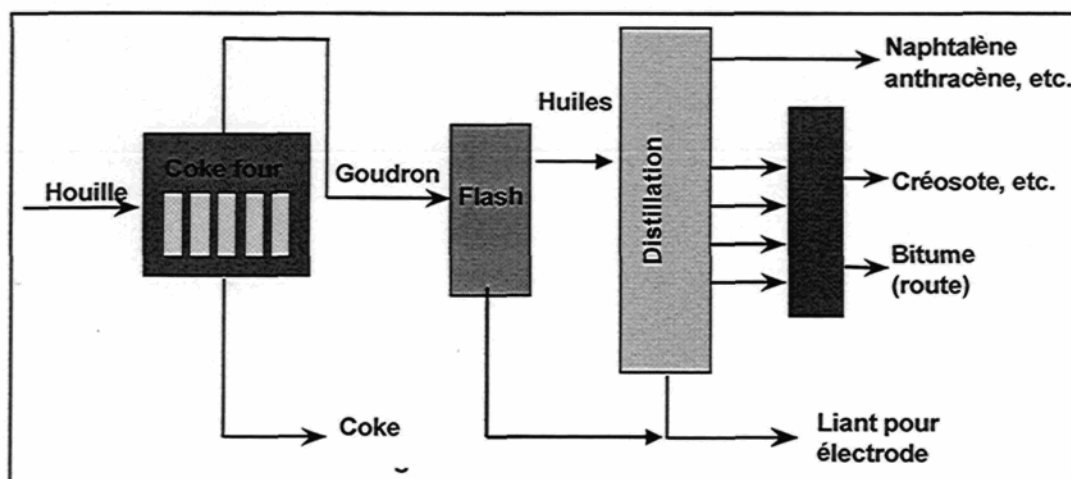


Figure 4 : Procédé de fabrication du brai de houille

1.9 MÉGOT RECYCLÉ

Les anodes précuites ne sont pas consommées entièrement lors de l'électrolyse. Le mégot récupéré après électrolyse est nettoyé du bain solidifié en surface. Par la suite, la tige d'anode et la fonte de scellement sont récupérées. Le mégot nettoyé est broyé et réintroduit dans les fractions grossières de l'agrégat des anodes.

Les mégots peuvent être plus ou moins contaminés par la cryolithe. Lors de son passage dans la cuve d'électrolyse, l'anode s'imprègne d'une certaine quantité de bain. Même si le nettoyage de surface est fait de façon consciencieuse, les niveaux de

contaminants sont élevés dans les mégots. Certaines de ces impuretés catalysent les réactions de l'anode avec l'air et le CO_2 .

1.10 CUISSON DES ANODES

L'anode crue (verte) doit subir un traitement thermique appelé cuisson pour lui donner les propriétés mécaniques et physiques recherchées. L'anode avant cuisson est fortement hétérogène parce que le brai n'a pas les mêmes propriétés que les autres constituants. La cuisson va permettre au brai de se cokéfier et donc de s'approcher de la structure des autres constituants de l'anode. Le brai établira des liens avec le coke lors de sa cokéfaction. Ces liens amélioreront la capacité de l'anode à conserver son intégrité en plus d'augmenter sa conductivité électrique.

1.11 LA CONSOMMATION THÉORIQUE ET EXCÉDENTAIRE DES ANODES

Les contributions suivantes font augmenter la quantité de carbone consommé :

- La réaction de l'anode avec l'air. Les parties de l'anode non immergées dans le bain s'oxydent au contact de l'oxygène de l'air.
- La réaction de l'anode avec le CO_2 émis durant l'électrolyse de l'alumine. Cette réaction se produirait surtout dans la masse de l'anode où la surface de contact est très grande.
- Le poussierage qui est principalement causé par la différence de réactivité des différentes structures du carbone qui composent l'anode (coke et brai).
- La perte de rendement Faraday (perte d'efficacité due à la réoxydation de l'aluminium produit à la cathode).

La consommation électrolytique additionnée aux contributions mentionnées précédemment est appelée consommation nette de carbone. La figure 5 schématise les différentes contributions de la consommation anodique.

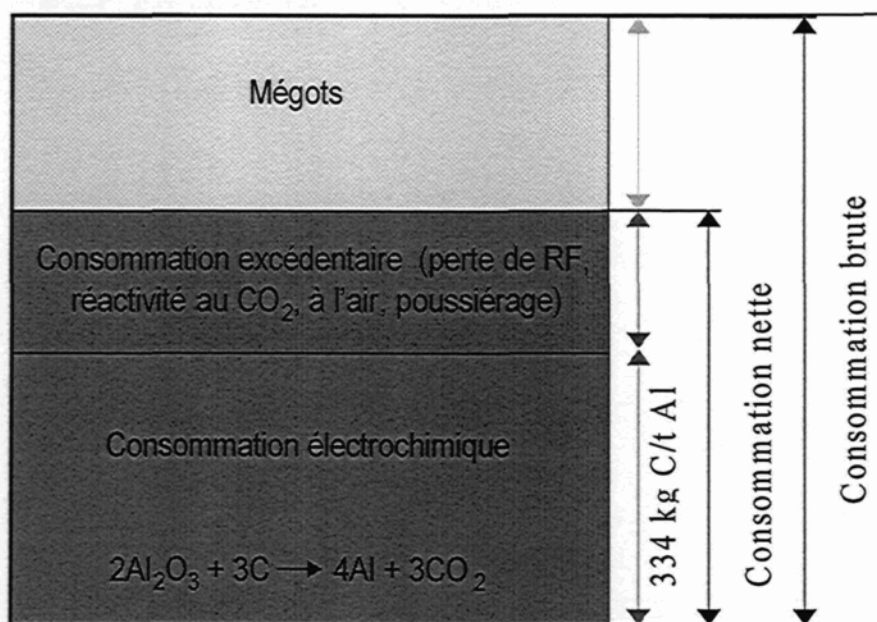


Figure 5 : Consommations nette et brute pour les usines précurseuses

À titre indicatif, une augmentation de 1 % de la consommation anodique (soit environ 4 kgC/t Al) représente un coût évalué à environ 1\$CAN/tAl, seulement pour l'excès de carbone utilisé. Pour une usine produisant 400000 tAl/année, la dépense supplémentaire se chiffre à 400000 \$/année, sans compter les impacts négatifs à d'autres égards (opération en usine, augmentation des gaz à effet de serre et émission de composés soufrés, ...).

La consommation excédentaire de carbone dépend des matières premières (coke, brai), du procédé de fabrication des anodes, et des conditions d'opération en salle de cuves.

1.12 NOTIONS FONDAMENTALES SUR LES RÉACTIONS SOLIDE/GAZ

Les réactions solide/gaz peuvent être décrites par une série de sept étapes. La figure 6 représente ces étapes.

- La diffusion des réactifs du milieu ambiant à la surface du solide.
- La diffusion des réactifs à l'intérieur des pores du solide.
- L'adsorption des réactifs sur le solide.
- La réaction avec le solide.
- La désorption des produits.
- La diffusion des produits vers l'extérieur des pores.
- La diffusion des produits de l'extérieur des pores vers le milieu ambiant.

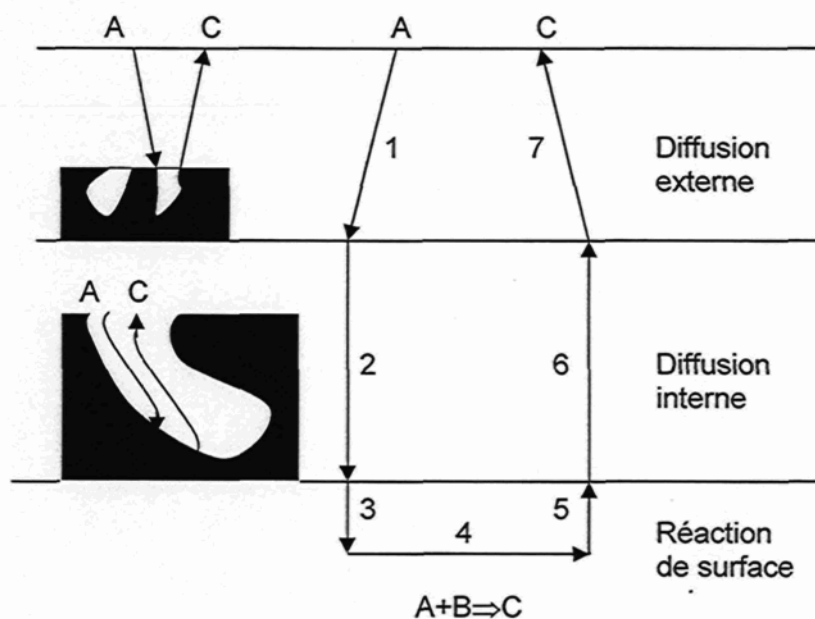


Figure 6 : Étapes des réactions solide/gaz

L'étape limitant la vitesse globale de réaction est déterminée par les conditions dans lesquelles se produit la réaction solide-gaz. La courbe de la vitesse de réaction globale en fonction de la température peut être divisée en trois parties [Walker P. L. et al., (1959)]¹³. Dans la zone A, c'est la réaction chimique elle-même qui limite la réaction globale. La loi d'Arrhenius prévaut dans cette zone. Dans la zone B, c'est la diffusion à

l'intérieur des pores qui limite la vitesse globale de réaction. Dans la zone C, c'est le transfert de masse entre le milieu et la surface du solide qui limite la réaction globale. La figure 7 [Hume S. M., (1993)]¹¹ montre ces trois zones.

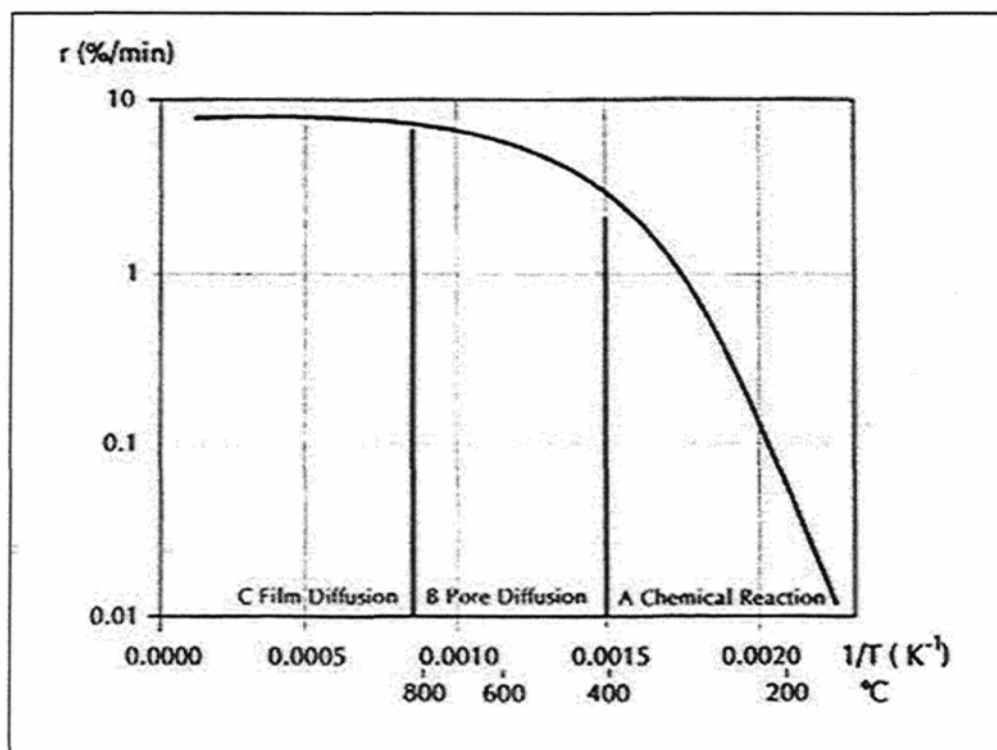


Figure 7 : Les différents régimes des réactions solide/gaz

1.12.1 RÉACTION DE L'ANODE AVEC L'AIR

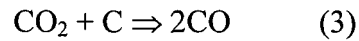
La partie de l'anode non immergée dans le bain est soumise à la réaction du carbone avec l'air.



La température de la zone non immergée des anodes en cuve se situe entre 400 et 700 $^{\circ}C$. Pour cette gamme de températures, la thermodynamique indique la possibilité de réalisation de cette réaction. Les conditions rencontrées dans les cuves d'électrolyse sont celles du régime chimique et de la diffusion dans les pores.

1.12.2 RÉACTION DE L'ANODE AVEC LE CO₂

Le CO₂ généré lors de l'électrolyse s'infiltré dans le corps de l'anode où la réaction de « Boudouard » se produit :



L'enthalpie libre de cette réaction est négative à partir de 700 °C. C'est le cheminement dans les pores des réactifs et des produits qui limite la vitesse globale de réaction.

1.13 CONSOMMATION SÉLECTIVE DE LA PHASE LIANTE ET POUSSIÉRAGE

Après la cuisson de l'anode, une certaine hétérogénéité entre les constituants de l'anode demeure. La structure et la composition du mégot, du coke et de la phase liante (coke fin + brai) sont différentes. La phase liante est la plus réactive et donc plus sensible à l'attaque du CO₂ et de l'air. Elle est donc consommée préférentiellement. Suite à l'attaque préférentielle de la phase liante par les gaz oxydants, les grains de coke et de mégot se détachent et tombent dans le bain. C'est le phénomène de poussierage. La figure 8 illustre ce phénomène.

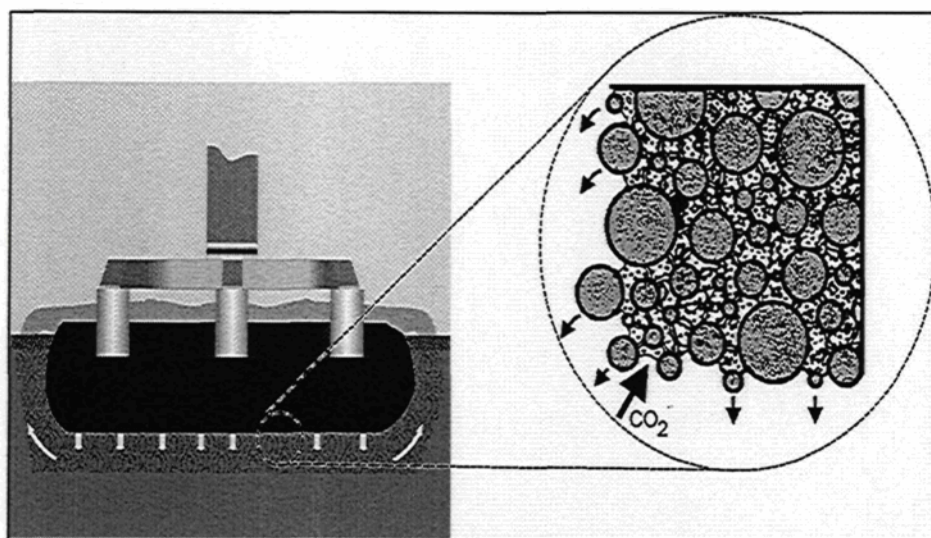


Figure 8 : Attaque de la phase liante et poussierage

CHAPITRE 2

PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1 LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE MESURE DE LA CONSOMMATION DES ANODES

Il existe différentes méthodes d'évaluation de la performance des anodes. Les méthodes mentionnées sont reconnues et utilisées dans l'industrie. Une méthode adaptée à la mesure de la phase liante a été développée.

2.1.1 RÉACTIVITÉ À L'AIR (MÉTHODE ALCAN)

Des carottes d'anodes de 50 mm de diamètre et de 60 mm de longueur sont pesées (M0) et sont placées dans un four. La montée en température de 20 à 200 °C est effectuée sans argon. De 200 à 525 °C, un débit de 3,33 L/min d'argon est injecté dans le four afin de minimiser l'oxydation. Lorsque la température atteint 525 °C, de l'air est injecté à un débit de 3,33L/min pendant quatre heures. Par la suite, l'échantillon est ramené à 200 °C sous argon et de 200 à 20 °C sans apport d'argon. L'échantillon et les poussières récupérées sur la plaque sont pesés (M1). L'échantillon est placé dans un culbuteur pendant 20 minutes. Après son passage dans le culbuteur, l'échantillon est nettoyé à l'air et pesé (M2). La partie la plus réactive de l'échantillon est consommée directement par la combustion, ce qui provoque le détachement de particules (poussiérage). Par différence de masse, on évalue la perte directe de carbone par

combustion (perte), la perte par poussierage (poussière) et la masse de carbone résiduelle (résidu). La figure 9 schématise un échantillon soumis au test de réactivité.

$$\text{Perte (\%)} = (M_0 - M_1) / M_0 \times 100$$

$$\text{Poussière (\%)} = ((M_1 - M_2) / M_0) \times 100$$

$$\text{Résidu (\%)} = (M_2 / M_0) \times 100$$

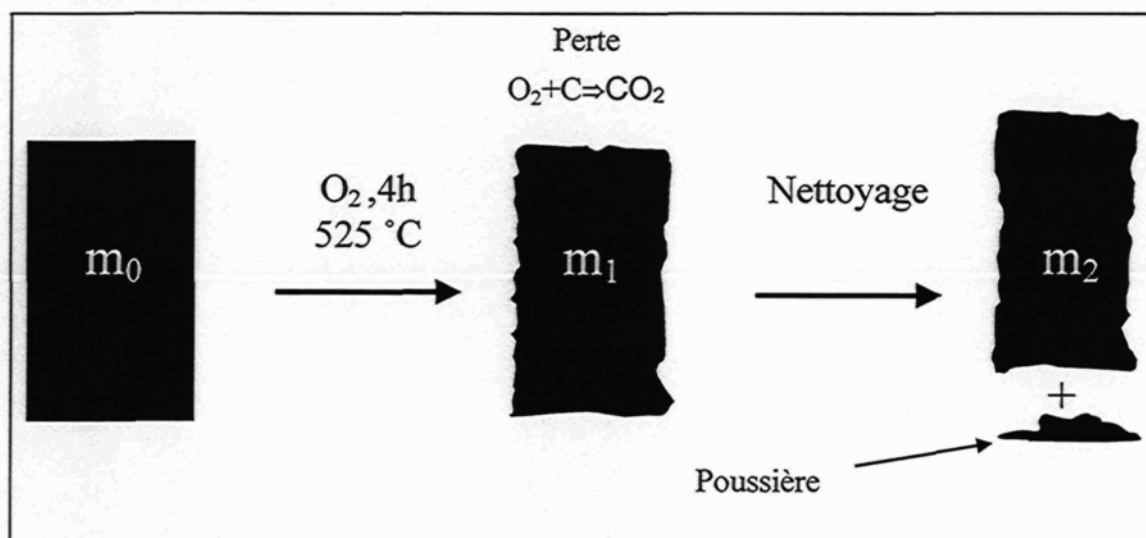


Figure 9 : Test de réactivité à l'air

2.1.2 RÉACTIVITÉ AU CO_2 (MÉTHODE R&D CARBON)

Des carottes d'anodes de 50 mm de diamètre et de 60 mm de longueur sont pesées (M_0) et sont placées dans un four. La montée en température de 20 à 400 °C est effectuée sans azote. De 400 à 960 °C, un débit de 3,33 L/min d'argon est injecté dans le four afin de minimiser l'oxydation. Lorsque la température atteint 960 °C, le CO_2 est injecté à un débit de 3,33 L/min pendant sept heures. Par la suite, l'échantillon est ramené à 400 °C sous azote et de 400 à 20 °C sans apport d'azote. L'échantillon et les poussières récupérées sur la plaque sont pesés (M_1). L'échantillon est placé dans un

culbuteur pendant 20 minutes. Après son passage dans le culbuteur, l'échantillon est nettoyé à l'air et pesé (M2). La partie la plus réactive de l'échantillon est consommée directement par la combustion, ce qui provoque le détachement de particules (poussiérage). Par différence de masse, on évalue la perte directe de carbone par combustion, la perte par poussierage et le résidu. La figure 9 présente le test d'oxydation à l'air. Pour le test d'oxydation au CO₂, le principe est le même.

$$\text{Perte (\%)} = (M0 - M1) / M0 \times 100$$

$$\text{Poussière (\%)} = ((M1 - M2) / M0) \times 100$$

$$\text{Résidu (\%)} = (M2 / M0) \times 100$$

2.1.3 TEST DE CONSOMMATION ANODIQUE

Pour ce test, on utilise une reproduction à petite échelle d'une cuve d'électrolyse, où les variables d'opération sont contrôlées. Une électrode de 38 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur est placée dans un bain de cryolithe fondue contenant de l'alumine. Deux séries d'essais sont réalisées, une série à 0,8 A/cm² et une série à 0,3 A/cm². À de faibles densités de courant, c'est la réactivité du coke de l'agrégat qui est mesurée, tandis qu'à des densités de courant plus élevées, c'est plutôt la réactivité de la matrice (ultra-fines + brai) qui est mesurée [Hume S. M. et al., (1992)]¹⁴. L'anode est pesée avant et après électrolyse et le pourcentage de cendres est déterminé. Cette méthode permet de comparer la consommation théorique à la consommation expérimentale de l'anode par bilan de masse. La figure 10 schématise une cuve expérimentale d'électrolyse.

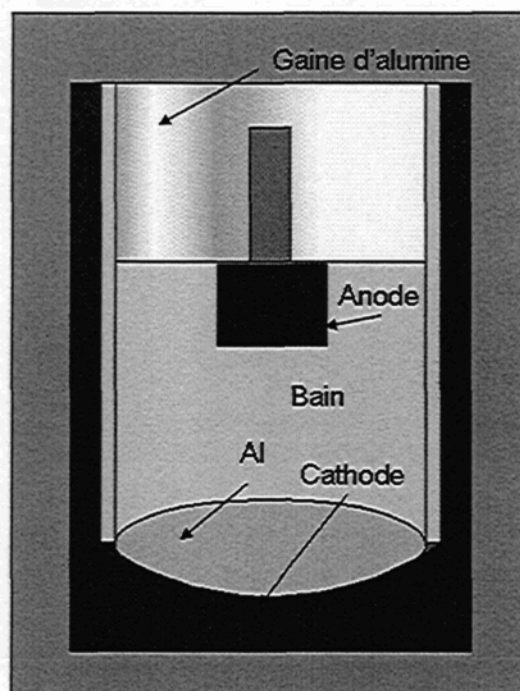


Figure 10 : Cuve expérimentale d'électrolyse

2.2 MESURE DE LA RÉACTIVITÉ DE LA PHASE LIANTE DE L'ANODE PAR ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG) SOUS AIR

Les constituants de l'anode, au niveau macroscopique, sont le coke et la phase liante, elle-même constituée de brai et de fines particules de coke. Lors de la cuisson de l'anode, le brai se transforme et sa structure s'approche de celle du coke calciné. Plus le coke est calciné à haute température, plus l'écart structurel entre le brai cuit et le coke est grand. Il n'existe pas de méthode standardisée pour mesurer la réactivité de la phase liante. Les méthodes de mesure de la réactivité globale de l'anode pourraient sous-estimer la réactivité de la phase liante en la masquant par celle du coke. L'analyse par thermogravimétrie permet d'évaluer la réactivité de la phase liante et de ses constituants, séparément.

2.2.1 FABRICATION DE MATÉRIEL REPRÉSENTANT LA PHASE LIANTE DE L'ANODE

La phase liante de l'anode est constituée d'un mélange de brai et de particules fines et ultra-fines (-200 et -450 mesh) de coke. Une pâte constituée de 50 % de brai et 50 % de coke est fabriquée de façon à simuler cette partie de l'anode. Soixante grammes de brai sont broyés dans un mortier contenant soixante grammes de coke. Lorsque le thermocouple placé dans le mélange de coke et de brai indique 165 °C, le contenu est mélangé à l'aide d'une scopule d'acier. Par la suite, le mélange est transféré dans un creuset d'alumine et est placé dans une étuve à 230 °C. Un creuset de graphite est renversé sur de creuset d'alumine, puis le tout est placé au four. La cuisson est effectuée en respectant un taux de montée en température et le maintien d'un plateau pouvant avoir différentes durées. Le rendement en cokéfaction est déterminé par différence de masse. Finalement, la pâte cuite est broyée et tamisée. Ce matériel peut être soumis à divers essais.

2.2.2 DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DE MESURE PAR ATG

La mesure de la réactivité du coke et de la phase liante par ATG s'effectue à l'aide d'un appareil TGA 701. Une masse de pâte broyée représentant la phase liante de l'anode est placée dans un creuset. Le creuset est placé dans la chambre de l'appareil qui est sous atmosphère d'argon. Il est possible de tester dix-neuf échantillons à la fois. La montée en température s'effectue sous argon. Une fois la température cible atteinte, l'argon est coupé et l'air est injecté dans la chambre. L'échantillon est pesé périodiquement, tout au long de ce processus.

2.2.3 ESSAIS PRÉLIMINAIRES

Des essais préliminaires ont été effectués sur du coke afin de déterminer la masse d'échantillon nécessaire afin de minimiser le transfert de masse dû à la géométrie du creuset. Le graphique 1 permet de constater que la masse de quatre grammes minimise l'impact de la géométrie du creuset.

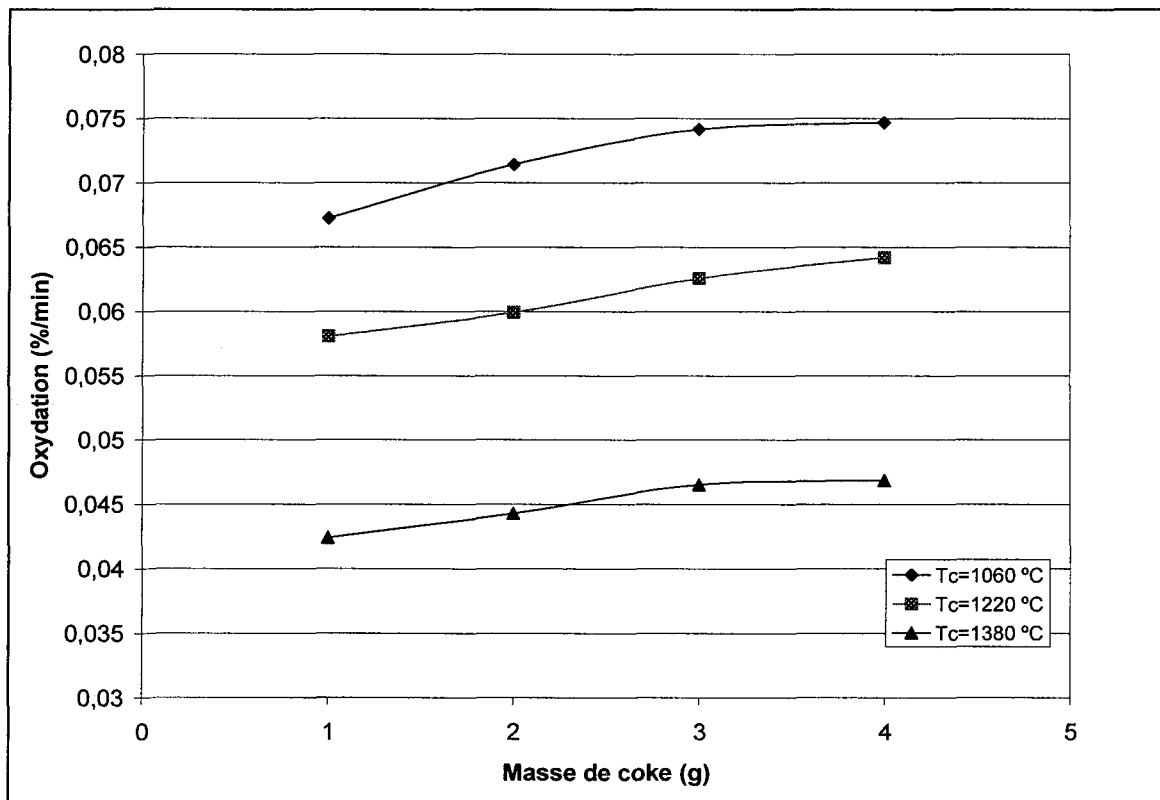


Figure 11 : Impact de la masse de coke sur la perte de masse lors d'oxydation à l'air (360 °C), pour des coques calcinés à différentes températures (Tc)

Par la suite, les résultats obtenus sur une série d'échantillons de quatre grammes ont été utilisés pour tracer les courbes d'Arrhenius. À titre de comparaison, [Tran et al., (2007)]¹⁵ trouvent des valeurs entre 147 et 154 kJ/mol et [Boero, (1987)]¹⁶ 153 kJ/mol. L'énergie d'activation (E_a) obtenue pour les coques de la présente étude couvre une plage située entre 147 et 174 kJ/mol.

2.3 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

2.3.1 DENSITÉ EN VRAC (VBD)

La densité en vrac est une mesure indirecte de la porosité globale du coke. La portion -4 +14 mesh de l'échantillon est réduite par broyage à -20 + 35 mesh. Par la suite, la fraction est déversée, à débit contrôlé, dans un cylindre gradué. Le rapport de la masse de coke sur le volume donne la densité en vrac. La densité en vrac est inversement proportionnelle au volume des pores ouverts et fermés présents dans le coke.

$$VBD = \frac{m_s}{V_s + P_o + P_f + P_i} (g / cm^3)$$

m_s = masse de solide (g)

V_s = volume du solide (cm^3) (4)

P_o = volume de porosité ouverte (cm^3)

P_f = volume de porosité fermée (cm^3)

P_i = volume de porosité interstitielle (cm^3)

2.3.2 AUTRES MÉTHODES

- Dosage des éléments par XRF
- Détermination du L_c par XRD
- Détermination de la surface spécifique BET
- Évaluation de la porosité par porosimètre au mercure
- Évaluation du contact brai-coke par mouillabilité
- Détermination des oxygènes de surface par titrage
- Réactivité des matériaux carbonés par ATG

CHAPITRE 3

ÉTUDE DE L'EFFET DU NIVEAU DE CALCINATION DU COKE SUR SES PROPRIÉTÉS

3.1 EFFET DU NIVEAU DE CALCINATION DU COKE SUR LA CONSOMMATION DES ANODES

Depuis plusieurs années, la cible de calcination du coke destiné à la fabrication d'anode est en hausse. Ce traitement thermique à haute température permet d'améliorer certaines propriétés du coke : la densité en vrac, la réactivité et la conductivité électrique. Une limite est tout de même présente; il s'agit de la température de désulfuration du coke. Le soufre quitte alors le coke, ce qui crée de la porosité. L'augmentation de la porosité entraîne une augmentation de la quantité de brai nécessaire à la fabrication d'anode. De plus, la calcination à haute température a un impact négatif sur la réactivité des anodes. La proportion de coke contenant un niveau plus élevé de soufre est en hausse. Ces types de coke ne se comportent pas de la même façon lors de la calcination. Le soufre contenu dans ces types de coke a tendance à quitter la matrice à plus basse température [Dreyer C. et al., (1996)]⁶. Pour pallier ces problèmes, des plages de calcination plus basses ont été investiguées. L'effet de l'introduction de coke sous-calciné ($L_c < 25 \text{ Å}$) sur la consommation des anodes a été démontré lors d'un essai en usine où une baisse de la consommation anodique a été constatée [Samanos B. et al., (2001)]⁸. Toutefois, comme il n'existe pas de consensus dans la littérature (études effectuées en laboratoire) quant à l'effet du niveau de

calcination du coke sur la consommation des anodes, la pratique de la sous-calcination n'est pas généralisée.

Tableau 1 : Essais de calcination du coke

Type de calcination	Variables	Paramètres étudiés	Page
Calcination semi-industrielle	Température de calcination entre 1060°C et 1380°C	Porosité	28-32
		L _c	32-34
		Surface BET	35
		Oxygène de surface	36-37
		Mouillabilité	37-39
		Désulfuration	32
Calcination industrielle à 1275°C	NA	Porosité	30-31
		L _c	34
Calcination laboratoire à 1100 palier de 5 h	Granulométrie du coke (de +4mesh à -325mesh)	Désulfuration	39
		L _c	39-40
Simulation du procédé de cuisson des anodes sur du coke seul palier de 5h	Température de cuisson 900°C et 1100°C	Désulfuration	40-41
		L _c	40-42

3.2 EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION DU COKE SUR SES PROPRIÉTÉS

Du coke provenant d'une même source a été calciné à cinq températures dans un four rotatif semi-industriel, afin de reproduire les conditions industrielles de calcination. La production obtenue en calcination semi-industrielle a été comparée avec les résultats de calcination industriel typique. En plus, un four format laboratoire a été utilisé pour faire subir un traitement thermique au coke vert afin de comparer cette méthode à la calcination industrielle et semi-industrielle.

3.2.1 EFFET SUR LA POROSITÉ DU COKE

Le coke contient deux types de pores : des pores ouverts et des pores fermés. Les pores ouverts donnent accès à l'extérieur du grain de coke alors que les pores fermés sont enfermés à l'intérieur du grain. Un coke de qualité devrait contenir peu de pores fermés.

La porosité du coke peut être caractérisée à l'aide d'un porosimètre à mercure. La quantité de mercure ayant pénétré l'échantillon est mesurée en fonction de la pression appliquée. Il existe une relation entre la pression appliquée et le diamètre des pores [Washburn (1921)]¹⁷. La combinaison de l'équation de Washburn et du volume de mercure ayant pénétré l'échantillon permet de déterminer la distribution des pores ouverts.

La distribution des pores est un indicateur de l'évolution du coke lors de sa calcination. Les pores sont créés par le dégagement des volatils lors de la calcination.

Le volume cumulatif des pores et la distribution de volume en fonction du rayon des pores sont présentés dans les figures 12 et 13. Le chiffre suivant « ANA » pour analyse sur le graphique réfère à la température de calcination du coke. La taille et le volume total des porosités observées dans le coke varient avec le niveau de calcination du coke. La L'augmentation du niveau de calcination du coke provoque une hausse de la population de pores à plus faible diamètre. Ce phénomène est observable dans la portion 100 à 1000 Å de la figure 13. [Perruchoud et al., (2000)]¹⁸ ont observé que, lors de la désulfuration, la porosité augmente de façon générale et que la quantité de porosités dans la plage 100 et 1000 Å augmente significativement par rapport au niveau de

calcination avant désulfuration. Dans le cas de la calcination à 1380 °C, cette tendance est retrouvée (Figure 13).

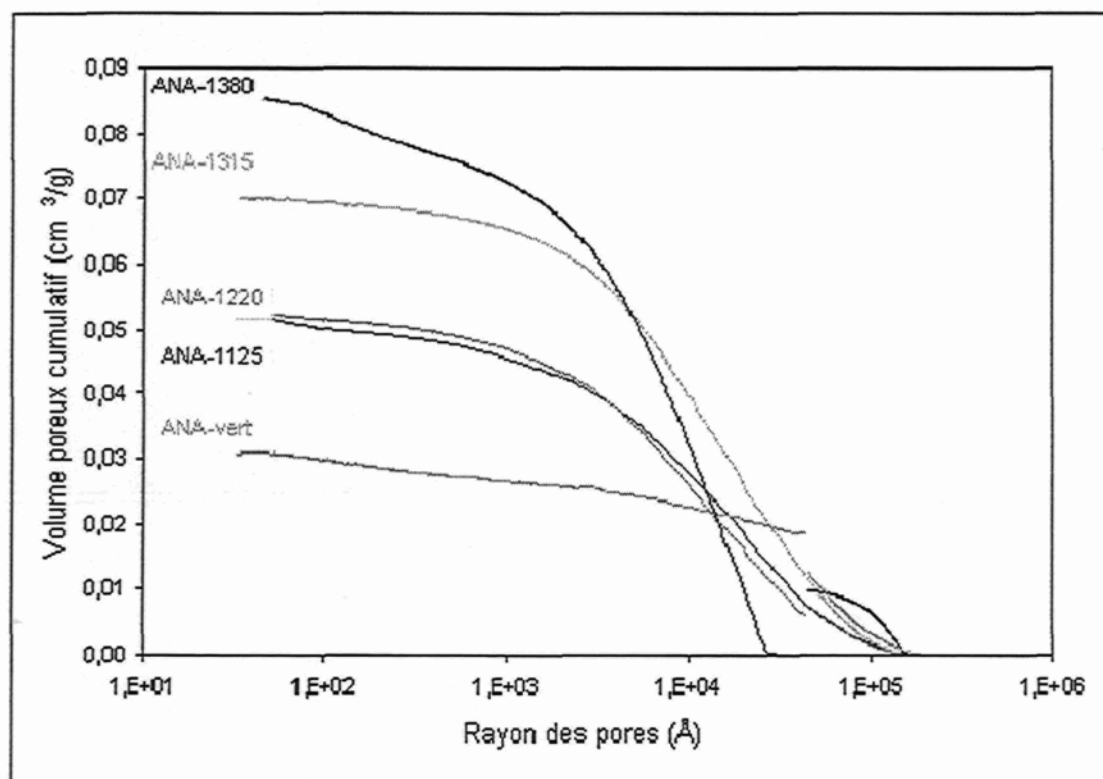


Figure 12 : Influence du niveau de calcination du coke sur le volume cumulé des pores dans le coke (calcination semi-industrielle)

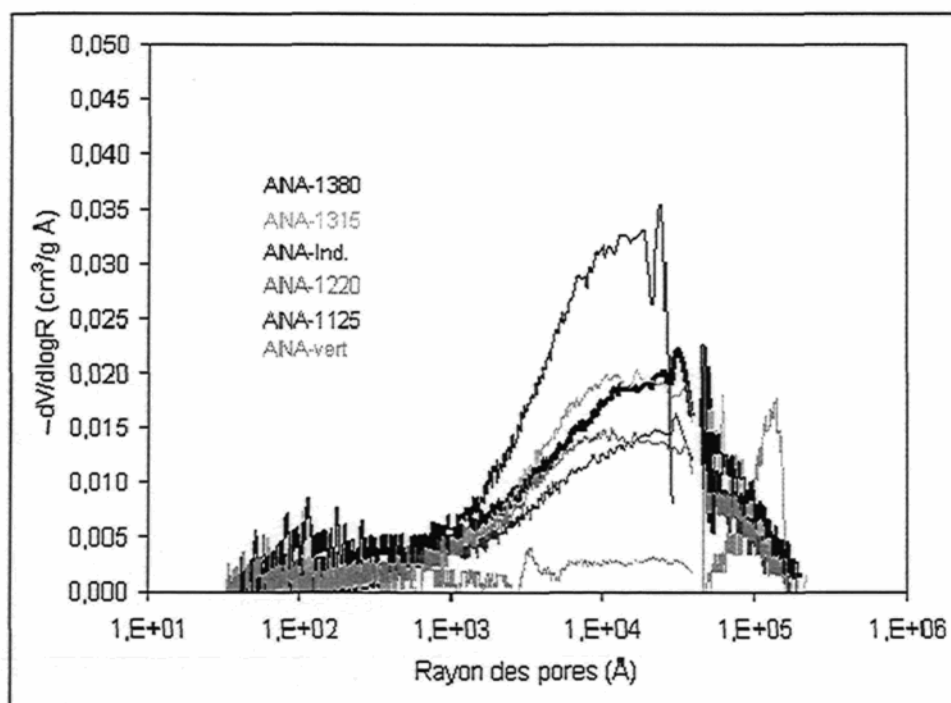


Figure 13 : Influence du niveau de calcination du coke sur la distribution des pores dans le coke (calcination semi-industrielle)

Les figures 14 et 15 représentent les résultats obtenus lors d'une calcination industrielle en parallèle avec la calcination semi-industrielle à 1315 °C. Le même type de porosité est retrouvé dans les deux cas.

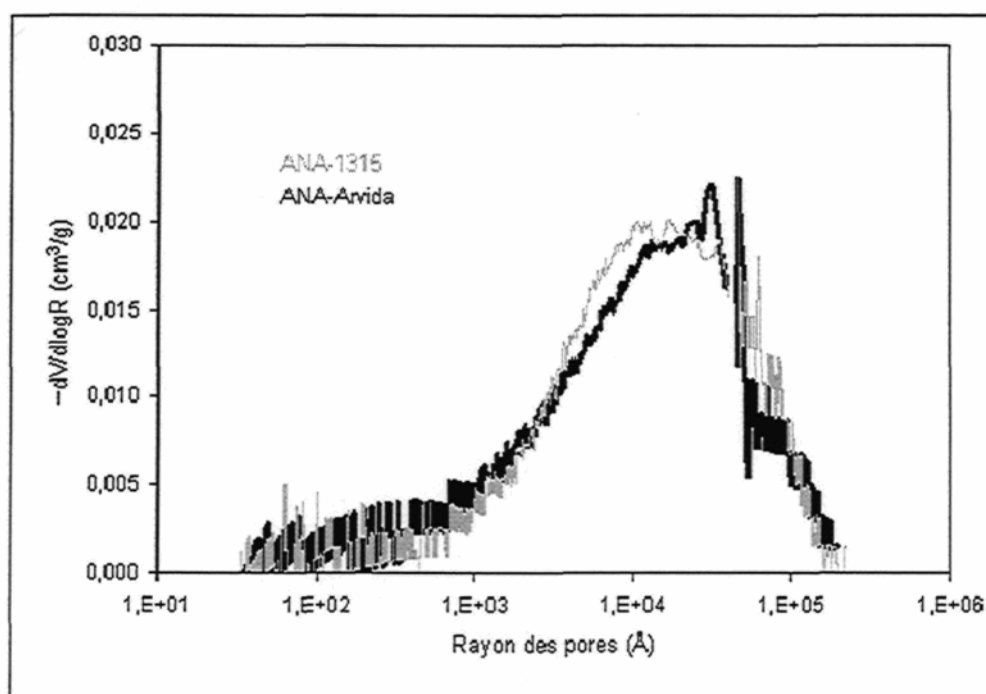


Figure 14
Volume cumulé des pores dans le coke lors de calcinations industrielle et semi-industrielle

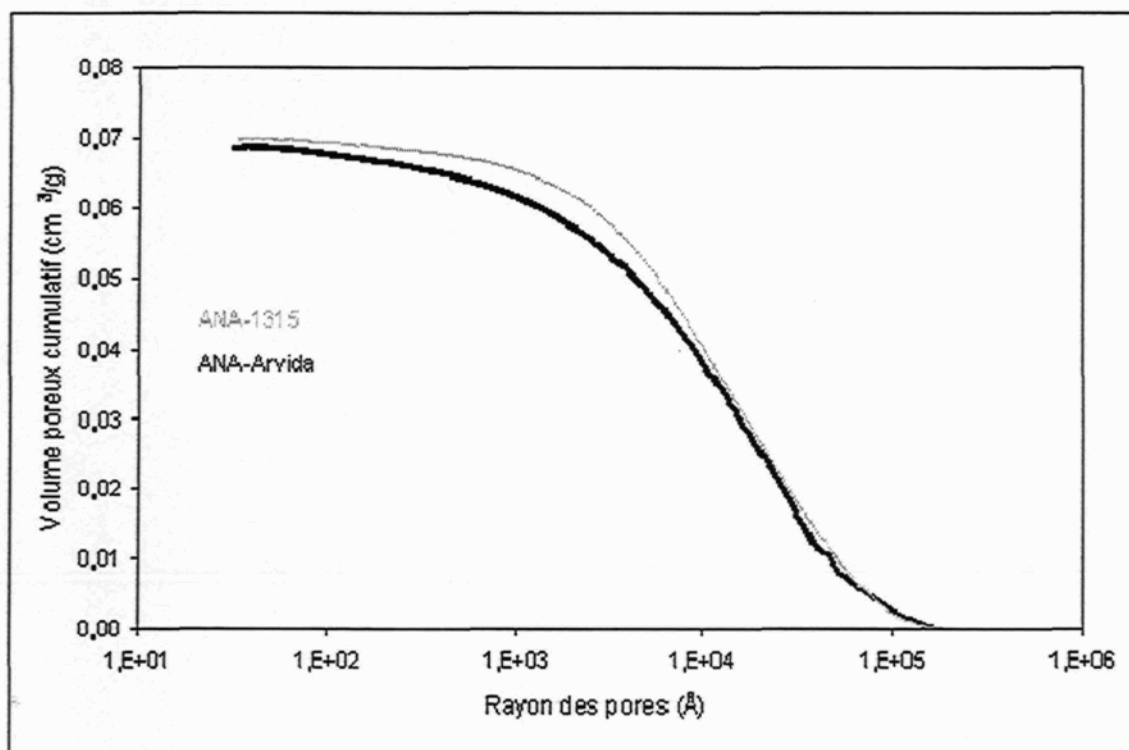


Figure 15 : Distribution des pores dans le coke lors de calcinations industrielle et semi-industrielle

La VBD (densité vibrée) du coke augmente aussi avec la température de calcination mais seulement pour les quatre premiers niveaux de calcination (1060°C à 1315°C). Lors de la calcination à 1380 °C, il se produit une désulfuration du coke créant des porosités dans le coke provoquant la perte de VBD (Figure 16). Lors des calcinations entre 1060 et 1315 °C, l'effet positif du traitement thermique sur la VBD est supérieur à l'effet négatif de la création de porosités engendré par la perte de soufre.

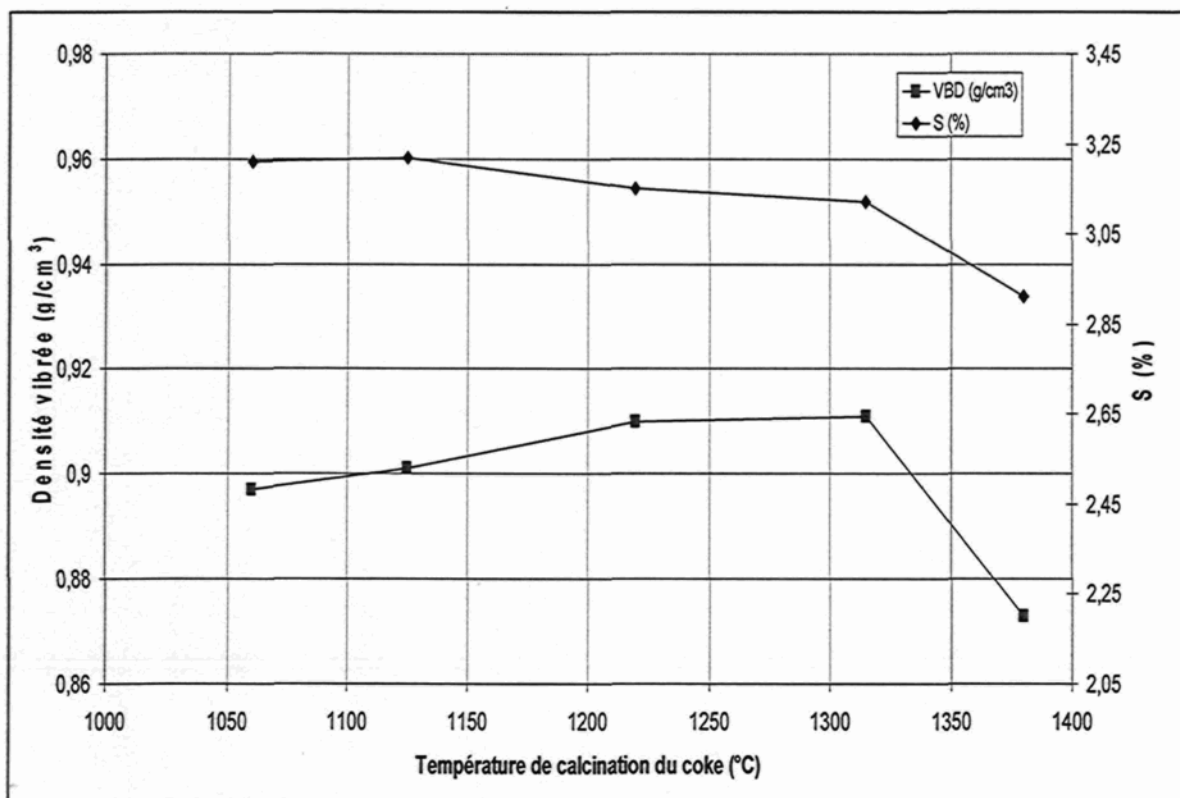


Figure 16 : Impact de la température de calcination du coke sur la VBD et le contenu en soufre (calcination semi-industrielle)

3.2.2 EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION DU COKE SUR SON PARAMÈTRE CRISTALLIN

La température de calcination du coke a un impact sur son niveau d'arrangement cristallin. Le L_c est une mesure de l'épaisseur moyenne des sous-ensembles constituant le coke. Plus le coke est calciné à haute température, plus le paramètre cristallin est grand, et plus le L_c est élevé. On obtient cette valeur par diffraction de rayons X; généralement, l'unité est le Angström (Å).

Le L_c est utilisé pour mesurer le niveau de calcination du coke. Les cibles de calcination standards sont généralement autour de 28 Å. La figure 17 est une représentation schématique de l'arrangement structural du carbone lors du traitement

thermique. Le traitement thermique augmente l'ordre de l'arrangement du carbone qui tend vers le graphite lors du traitement à haute température.

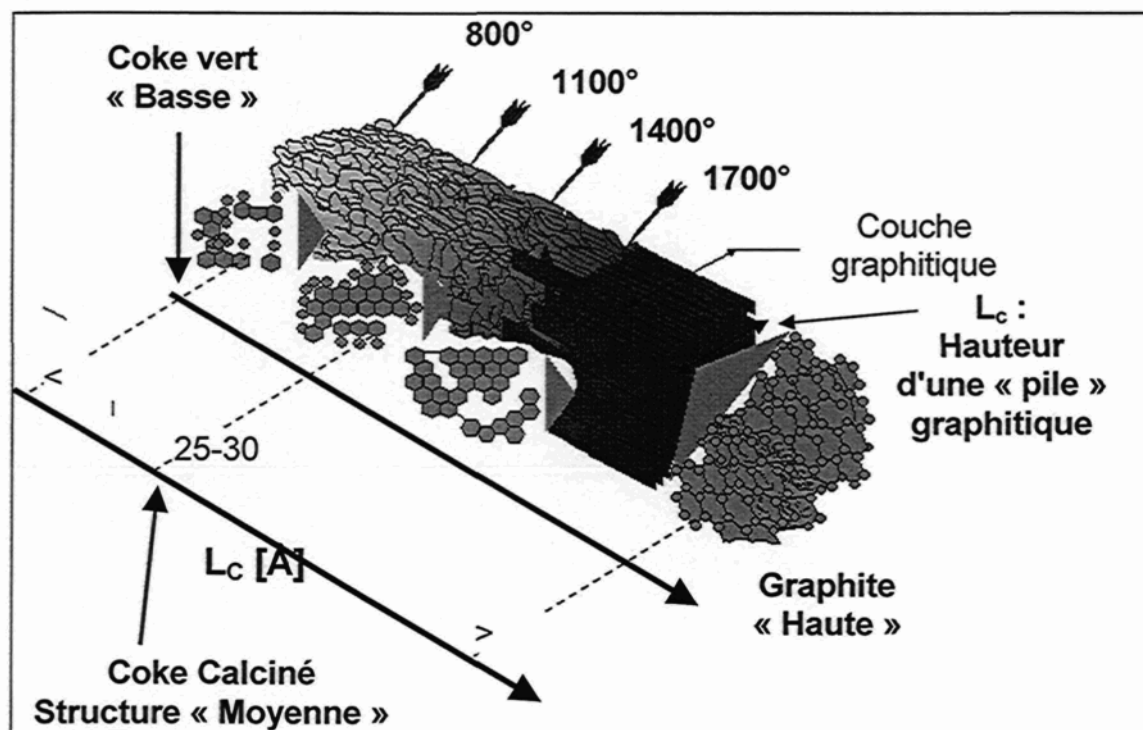


Figure 17 : Arrangement structural du carbone

La figure 18 présente le L_c obtenu pour chaque température de calcination semi-industrielle et un point de référence pour la calcination industrielle. Les températures ont été choisies de façon à couvrir les différentes zones de calcination du coke indiquées dans le tableau 1.

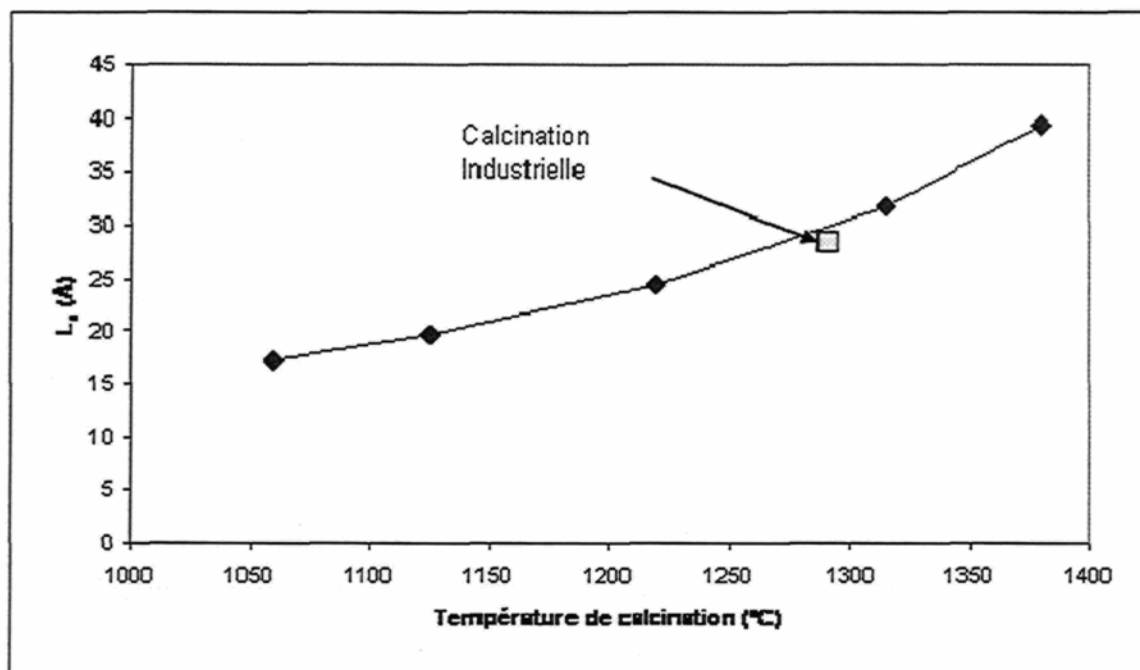


Figure 18 : Impact de la température de calcination du coke sur son paramètre cristallin

Tableau 2 : Désignation du coke selon son niveau de calcination

	L_c (Å)
Coke fortement calciné	>33
Coke standard	25 à 33
Coke sous-calciné	20 à 25
Coke très sous-calciné	<20

On observe que le L_c du coke augmente avec l'augmentation de la température de calcination (Figure 18). La relation entre le L_c et la température n'est pas linéaire. La calcination industrielle se retrouve tout près de la courbe. Le coke le plus près de la calcination industrielle est le coke calciné à 1315 °C. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [Belitskus (1991)]⁵, [Rhede (1967)]¹⁹, [Hardin et al., (1993)]²⁰. Le recours au coke calciné à l'échelle semi-industrielle est donc convenable en raison de sa proximité avec la calcination industrielle.

3.2.3 EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION DU COKE SUR LA SURFACE BET

La surface BET est liée aux porosités ouvertes du coke qui est influencée par le niveau de calcination de celui-ci. La figure 19 nous montre que la surface BET diminue avec l'augmentation du niveau de calcination du coke. La surface BET est plus grande pour du matériel fin (-325mesh). La surface BET du coke vert pour le -325 mesh a aussi été mesurée mais n'apparaît pas sur le graphique la valeur obtenue est de $2,70 \text{ m}^2/\text{g}$.

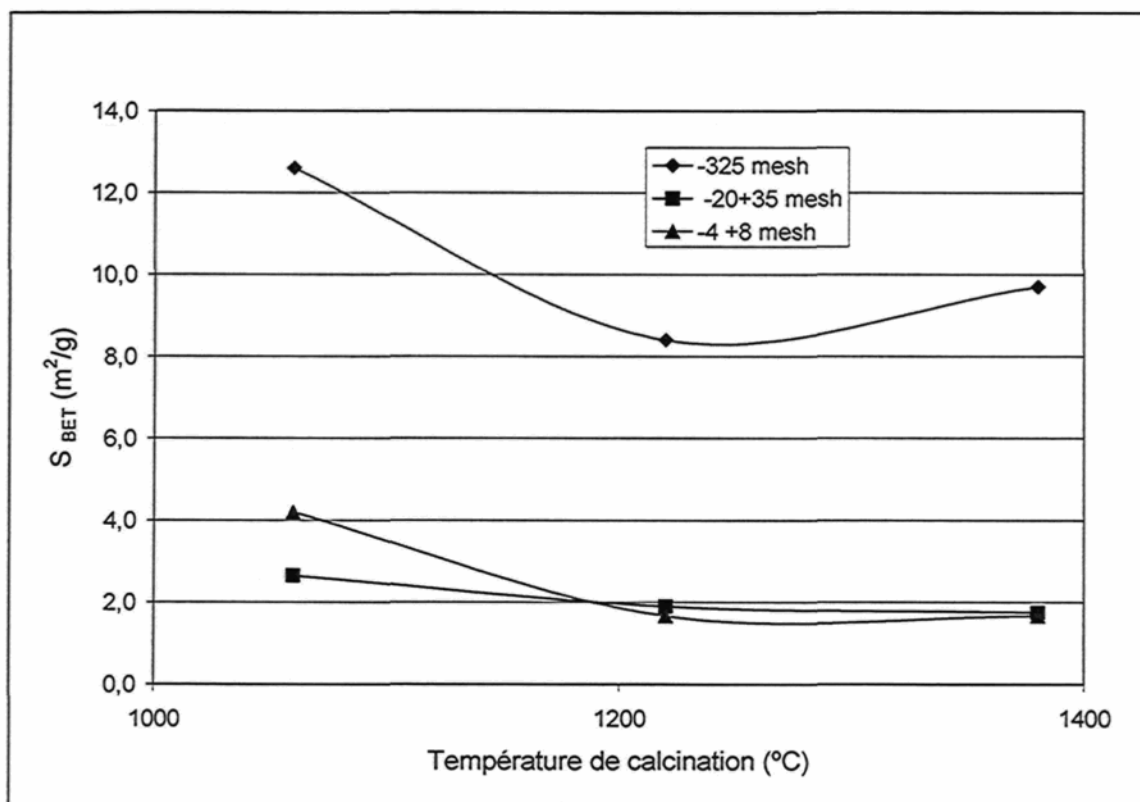


Figure 19 : Impact de la température de calcination semi-industrielle du coke sur la surface BET

3.2.4 EFFET DE LA TEMPÉRATURE DE CALCINATION DU COKE SUR LES GROUPEMENTS OXYGÉNÉS PRÉSENTS EN SURFACE ET EFFET SUR LA MOUILLABILITÉ

Le type et la quantité de groupements oxygénés à la surface du coke diffèrent selon les niveaux de calcination. Certains auteurs ont démontré que ces groupements ont un impact sur le contact entre les matériaux carbonés et le brai [Lahaye et al., (1977)]²¹, [Adams et al., (2004)]²².

Les groupements fonctionnels présents en surface des particules de coke peuvent être évalués par titration [Boehm (1977)]²³. Un échantillon de coke est placé dans 50 ml de solution de 0,05N de trois bases (NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH). Le caractère basique différent de chacune des ces bases conduit à la neutralisation de différents groupement acide se trouvant à la surface du coke. Le NaHCO_3 permet de neutraliser les groupements carbonyles, le Na_2CO_3 réagit avec les carbonyles et lactones et le NaOH neutralise les groupements carbonyles, lactone et phénolique[Boehm.(1994)]²⁴, [Contescu et al., (1996)]²⁵. Les échantillons sont agités avec les différentes bases pendant vingt-quatre heures puis titrés à l'aide d'une solution de HCl 0,05N.

La figure 20 présente les résultats de titration de coke calciné à deux niveaux. La concentration surfacique de groupements oxygénés est supérieure pour le coke calciné à température plus élevée. Le mégot possède la plus grande quantité de groupements oxygénés.

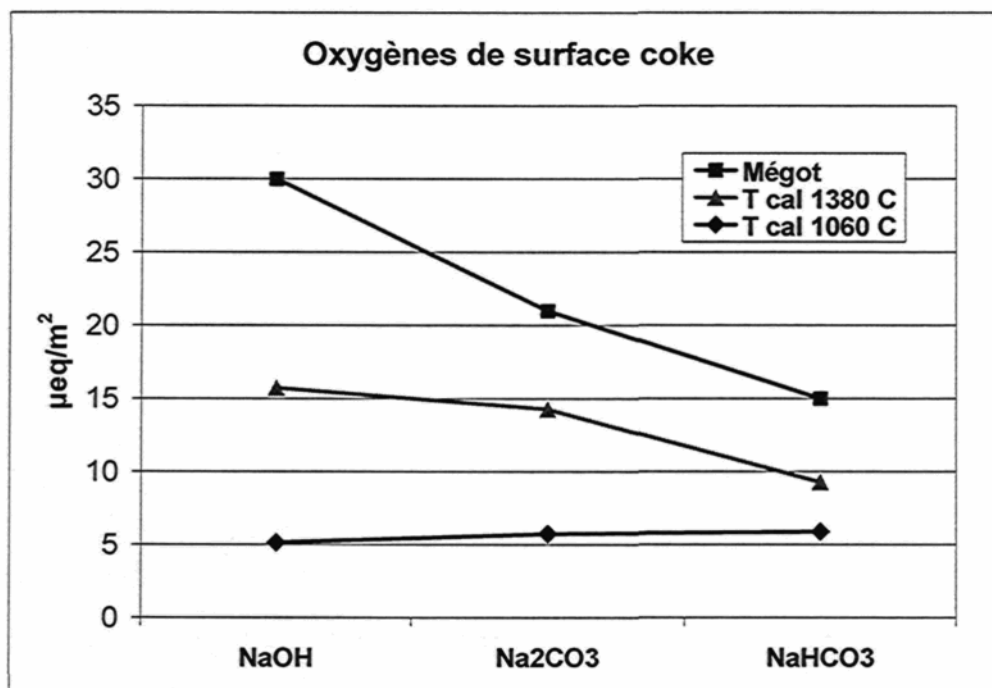


Figure 20 : Présence de groupements oxygénés sur un coke calciné (semi-industriel) à différents niveaux

3.2.5 EFFET DE L'IMPACT DU NIVEAU DE CALCINATION DU COKE SUR LE CONTACT COKE-BRAI (TEST DE MOUILLABILITÉ)

L'influence du niveau de calcination du coke sur le contact brai-coke est évaluée par des essais de mouillabilité. Il s'agit de mesurer l'aptitude du brai à imprégner le coke lors de l'étape de malaxage. L'essai de mouillabilité consiste à placer un échantillon de forme cylindrique sur un lit de coke de granulométrie fixe et d'introduire le tout dans une étuve. Durant la montée en température, une caméra permet de déterminer la hauteur de l'échantillon de brai tout au long de la montée en température. L'évolution de l'angle de contact permettra de déterminer le point « P1 », il s'agit de la température au moment où l'angle est égal à zéro. Le point « P2 » est la température à laquelle l'échantillon a complètement pénétré le lit de coke. La différence entre P1 et P2 (Delta

P) permet de d'évaluer le comportement du brai par rapport au coke et inversement[Couderc et al., (1986)]²⁶.

Les résultats obtenus montrent que pour les températures de calcination entre 1060 et 1380 °C, le brai se comporte de façon similaire. Pour le coke vert, le brai ne pénètre pas bien le lit de coke. Il n'est pas possible de mesurer l'effet du niveau de calcination du coke sur sa mouillabilité avec ce type d'essais. Les résultats obtenus par [Adams et al., (2004)]²² pour le mégot et le coke calciné sont comparables à ceux obtenus lors de ce projet. De plus, ces auteurs avancent que la présence d'un plus grand nombre de groupements de surface pourrait expliquer l'amélioration de l'imprégnation du brai sur le mégot. Nos résultats sur la mouillabilité du coke en fonction du niveau de calcination (Figure 21) ne nous permettent pas d'abonder en ce sens. Il est possible que la mouillabilité ne soit pas une mesure assez sensible ou qu'une plus grande concentration de groupements oxygénés soit nécessaire pour avoir un effet notable.

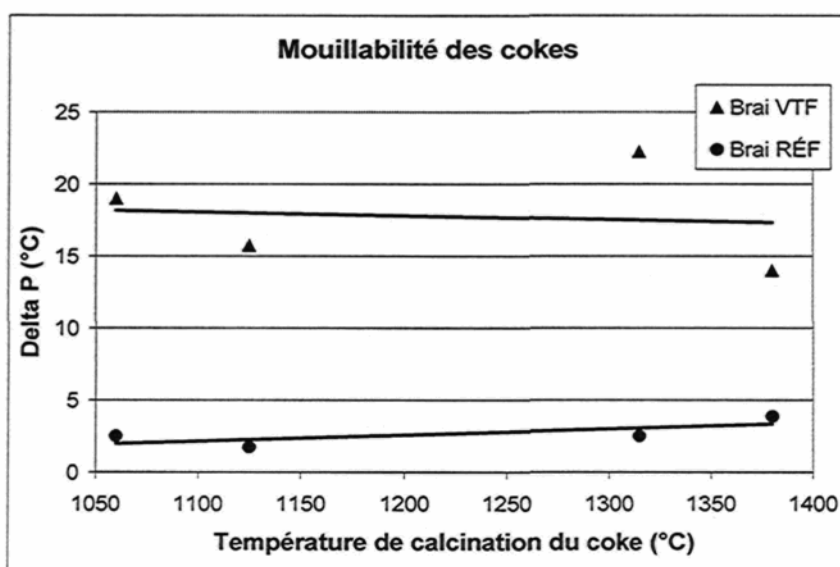


Figure 21 : Mesure de la mouillabilité du coke calciné (semi-industriel) à différents niveaux par deux types de brai

L'augmentation de la concentration en groupements oxygénés sur le coke calciné plus fortement n'influe pas significativement sur sa mouillabilité sur les deux types de brai utilisé.

3.2.6 EFFET DE LA GRANULOMÉTRIE DU COKE CALCINÉ EN LABORATOIRE LA DÉSULFURATION ET LE L_c .

Du coke vert a été calciné en laboratoire afin de vérifier l'impact de la granulométrie sur la perte de soufre et sur le L_c . Plus la taille des particules est petite, plus la perte en soufre est grande (Figure 22). Ceci est en accord avec le fait que les petites particules ont une plus grande surface spécifique (Figure 19). Le L_c obtenu lors de la calcination du coke -325 mesh est significativement plus bas que pour les échantillons de plus grande dimension (Figure 23).

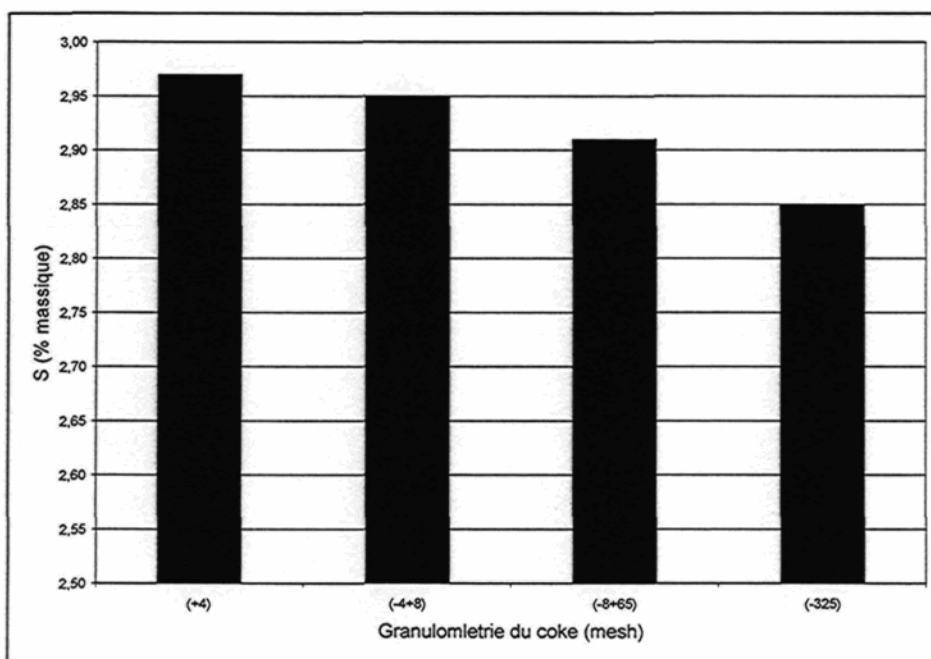


Figure 22 : Impact de la granulométrie du coke sur la désulfuration lors de la calcination laboratoire

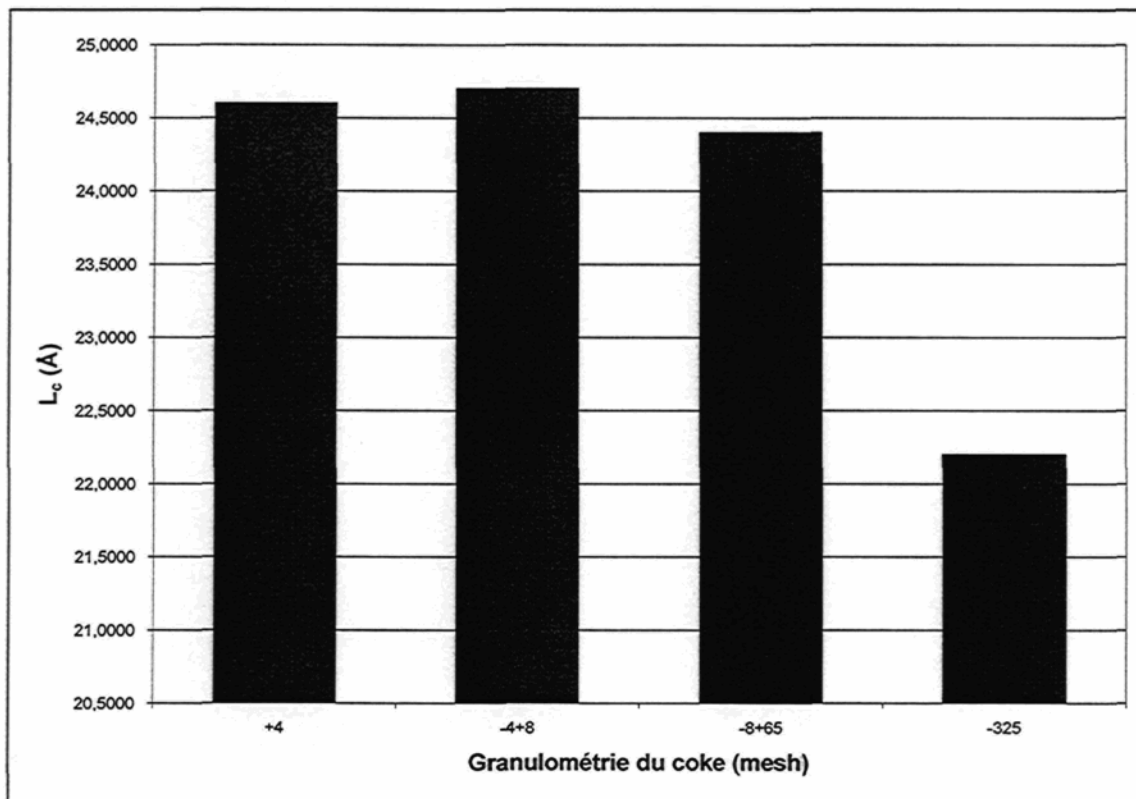


Figure 23 : Impact de la granulométrie du coke calciné en laboratoire sur le L_c

3.2.7 EFFET DE LA CUISSON DU COKE VERT SUR LA DÉSULFURATION ET SUR LE L_c .

Du coke calciné a aussi été cuit afin de vérifier les transformations subies lors de la cuisson de l'anode. Les figures 24 et 25 présentent le niveau de soufre et le L_c dans les échantillons lors d'une calcination semi-industrielle et suite à une cuisson laboratoire à 900 et 1100 °C palier de cinq heures.

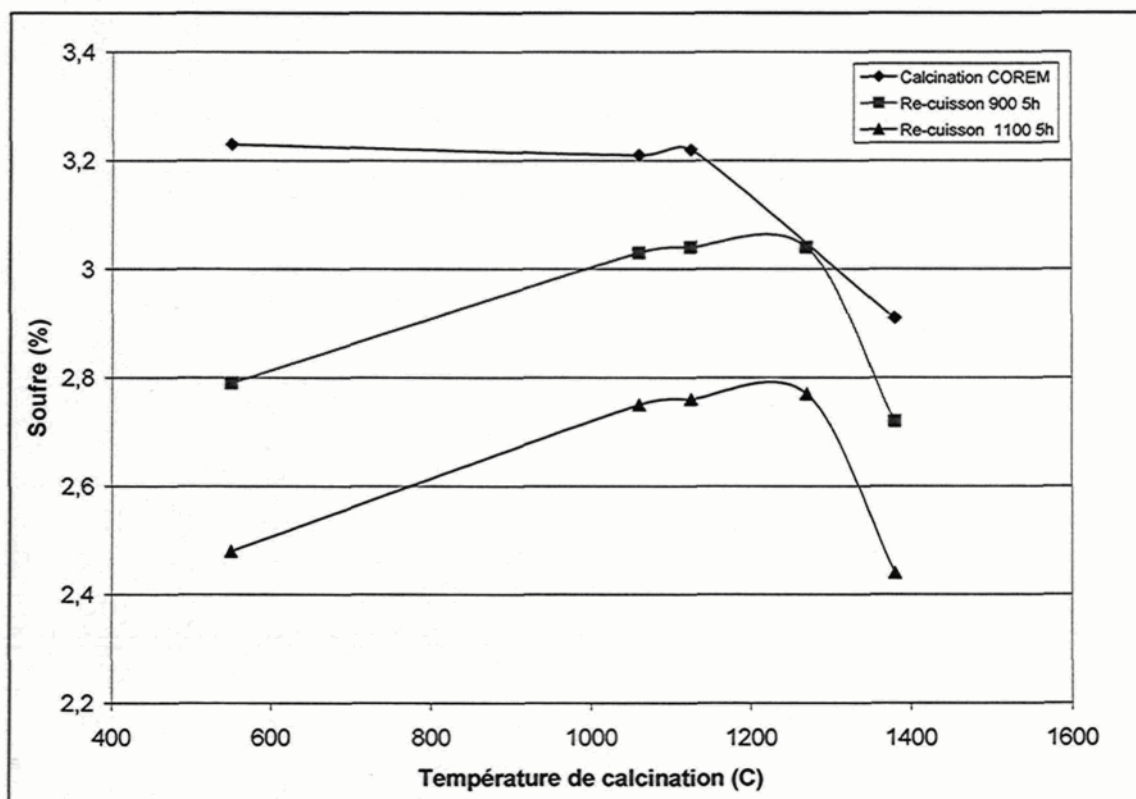


Figure 24 : Impact de la cuisson en laboratoire sur la perte de soufre du coke

Le coke calciné a été cuit pendant cinq heures à 900 °C et 1100 °C. L'augmentation de la température de cuisson du coke provoque une augmentation de la désulfuration du coke. La cuisson a aussi un impact sur le paramètre cristallin. Moins la température de calcination du coke est élevée, plus le L_c évolue lors du traitement thermique de cuisson. Plus le traitement thermique de cuisson est grand, plus le L_c du coke augmente.

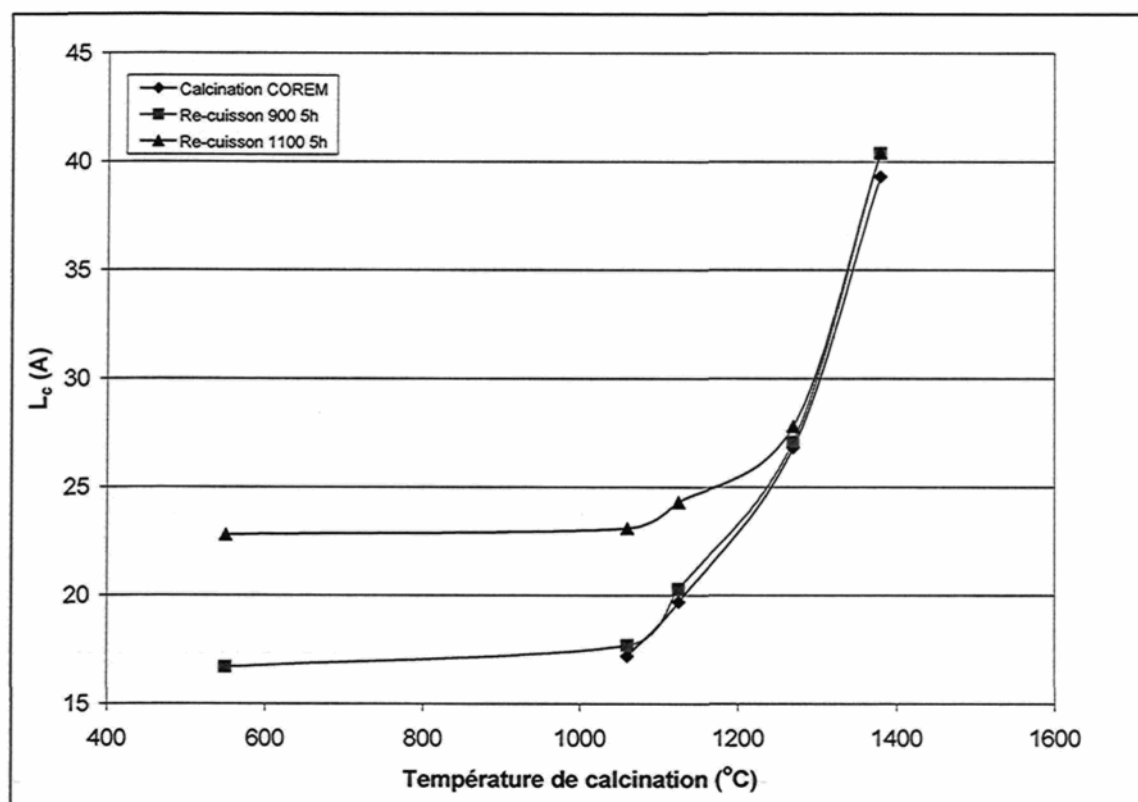


Figure 25 : Impact de la cuisson en laboratoire sur le L_c du coke

CHAPITRE 4

INFLUENCE DE LA MÉTHODE DE FABRICATION SUR LA RÉACTIVITÉ DES ANODES

4.1 INFLUENCE DE LA PROCÉDURE DE FABRICATION/COISSON DES ANODES SUR LEUR RÉACTIVITÉ

Dans le but de vérifier l'effet du protocole de cuisson sur la réactivité des anodes, différentes procédures de fabrication et de cuisson des anodes (durée et température du palier) ont été investiguées. Les résultats obtenus en laboratoire et en usine seront comparés à ceux de la littérature.

Tableau 3 : Essais sur les méthodes de fabrications des anodes

Type de cuisson	Variables	Paramètres étudiés	Page
Cuisson laboratoire 1100°C	Durée de palier 5h et 19 h, anodes avec et sans mégot	L_c	44-47
		Réactivité au CO_2	44-47
Cuisson industrielle	Température de cuisson selon la position (1009°C à 1195°C), anode avec et sans mégot	L_c	44
		Réactivité au CO_2	48-50

Le L_c des anodes cuites dans un four industriel se situe entre 26,8 Å et 31,4 Å. Les résultats obtenus pour la cuisson en laboratoire se retrouvent dans la moitié inférieure de la plage industrielle. Cependant, la cuisson longue (palier de dix-neuf heures) à 1100 °C permet d'obtenir des L_c légèrement plus élevés que la cuisson courte (palier de cinq heures) (Figure 26).

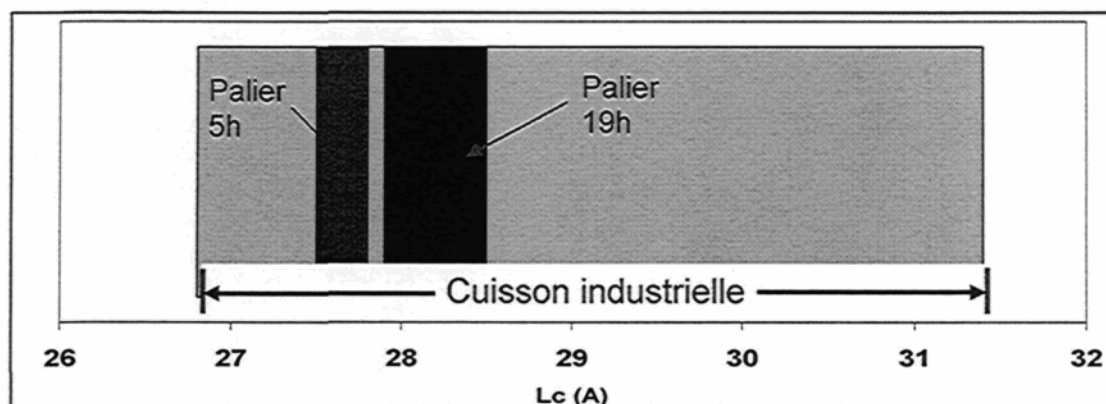


Figure 26 : Comparaison des niveaux de cuisson laboratoire vs industrielle

4.1.1 EFFET DE LA DURÉE DU PALIER DE CUISSON

La figure 27 présente les résultats d'oxydation au CO_2 d'anodes de laboratoire cuites à un palier de cinq heures. Les anodes ont été fabriquées avec du coke calciné à 1125 °C et 1270 °C. Les valeurs pour la poussière et la perte sont plus faibles pour les anodes faites de coke calciné à 1270 °C. La réactivité des anodes diminue donc lorsque le niveau de calcination du coke augmente.

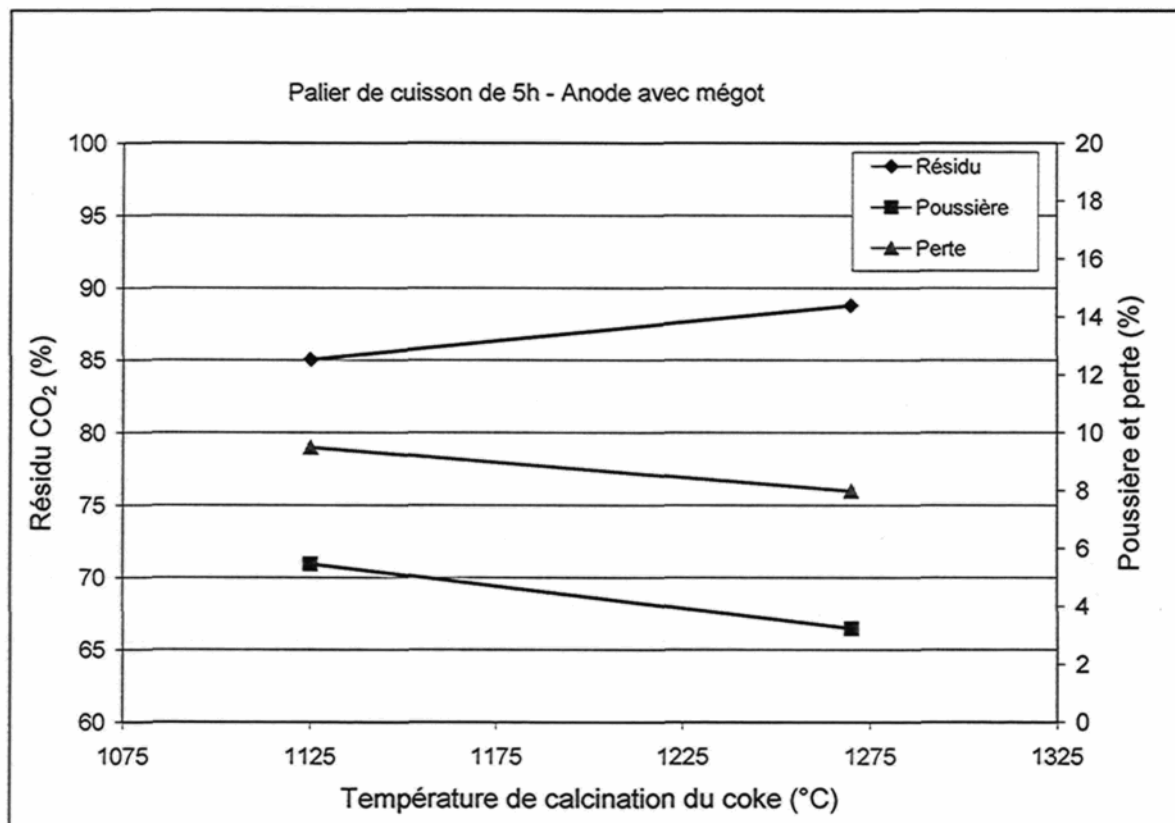


Figure 27 : Impact de la température de calcination du coke (semi-industriel) sur la réactivité au CO₂ des anodes cuites en laboratoire à 1100 °C, palier de cuisson de 5 h

Un lot d'anodes a été cuit avec un palier de dix-neuf heures. Les résultats ne montrent pas de différence significative entre les anodes faites de coke calciné à 1125 °C et celles calcinées à 1270 °C (Figure 28).

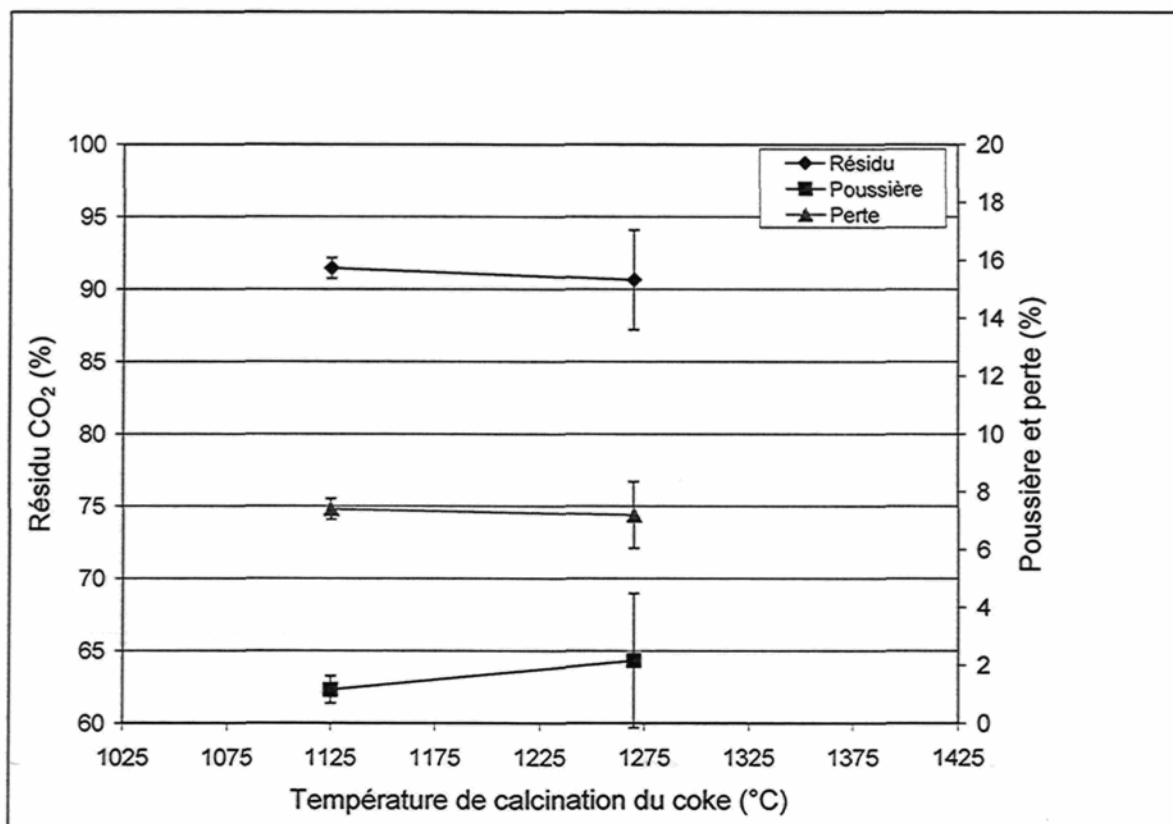


Figure 28 : Impact de la température de calcination du coke sur la réactivité au CO₂ des anodes cuites en laboratoire à 1100 °C, palier de cuisson de 19 h

La figure 29 permet de comparer les deux protocoles de cuisson. Elle présente la variation de la perte et de la poussière entre les deux paliers de cuisson. Une diminution de la perte et du poussiérage est obtenue lors de cuisson avec un palier de dix-neuf heures. L'effet est plus marqué pour les anodes faites de coke calciné à 1125 °C.

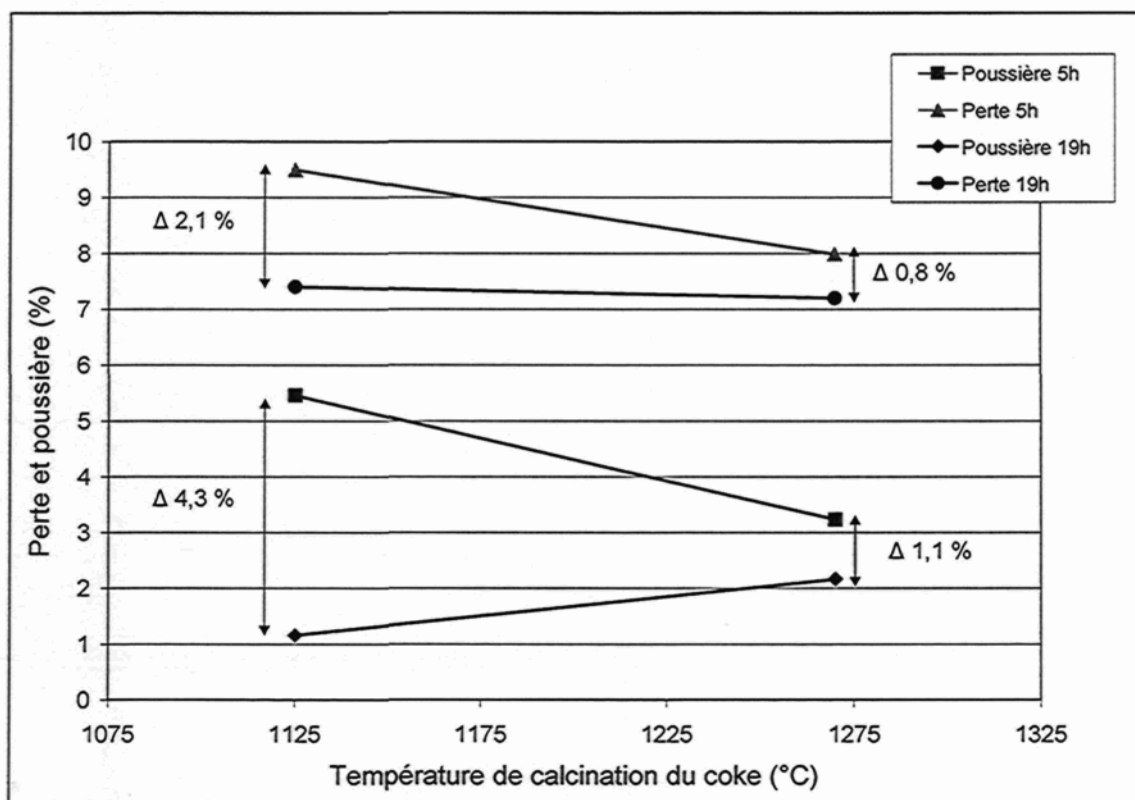


Figure 29 : Comparaison des résultats de réactivité au CO_2 pour paliers de 5h et de 19h de cuisson en laboratoire

En laboratoire, l'augmentation du niveau de cuisson de l'anode permet de réduire l'effet du coke sous-calciné (plus réactif) sur la réactivité au CO_2 de l'anode.

4.1.2 EFFET DE LA PRÉSENCE DE MÉGOT DANS L'AGRÉGAT

Des électrodes ont été fabriquées sans mégot afin de vérifier l'effet de celui-ci sur la réactivité des anodes. La figure 30 présente les résultats obtenus. La taille de l'écart-type pour les paramètres « poussière » et de « résidus » obtenus avec les électrodes contenant des mégots montre qu'il est difficile de conclure sur l'effet de la présence de mégot sur la réactivité du coke calciné à différentes températures. Pour les anodes faites de coke calciné à 1125 °C et 1270°C, la perte mesurée lors du test de réactivité est supérieure lorsque des mégots sont présents dans l'agrégat.

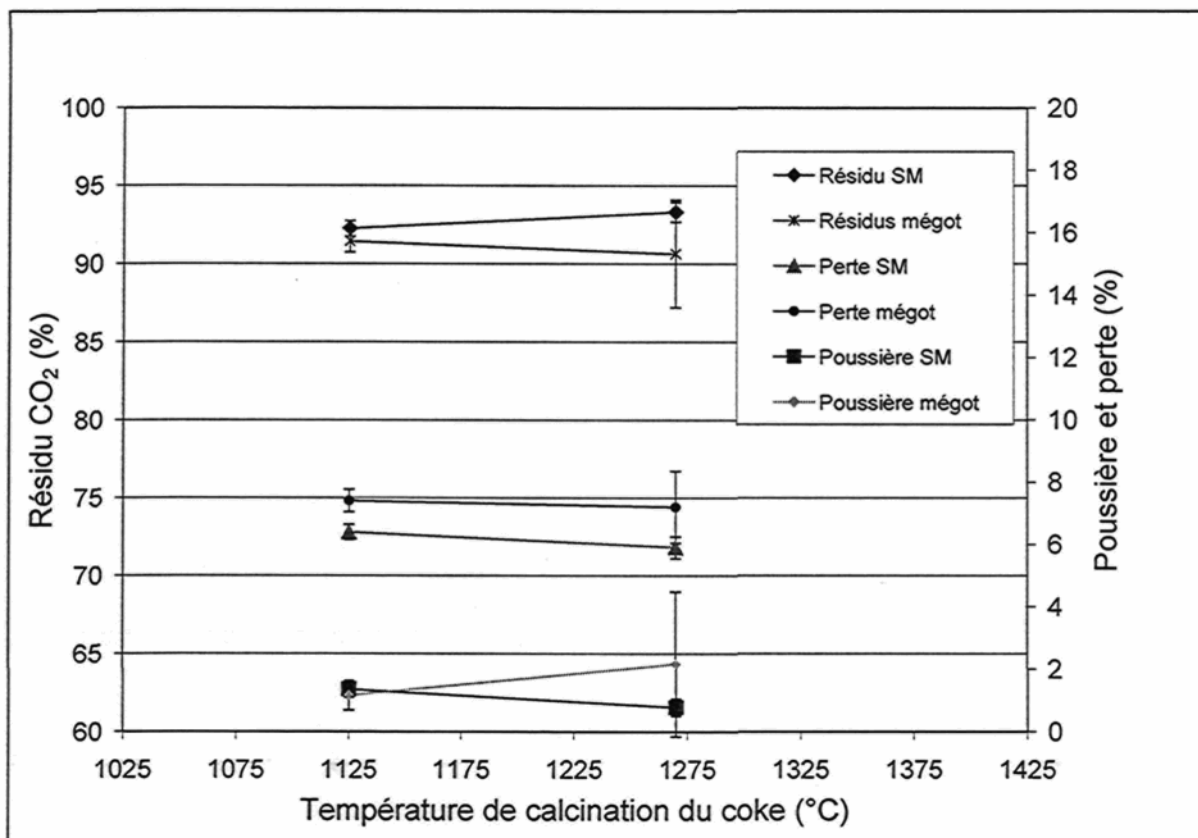


Figure 30 : Comparaison des résultats de réactivité au CO_2 pour des électrodes avec et sans mégot (SM) cuites en laboratoire

4.1.3 RÉACTIVITÉ AU CO_2 DES ÉLECTRODES DE LABORATOIRE SUITE À UNE CUISSON INDUSTRIELLE

Lors de la cuisson dans un four industriel, la gamme de L_c est souvent plus étendue qu'en laboratoire (Figure 26). La plage occupée par les résultats de poussierage est aussi plus étendue. La figure 31 présente les résultats obtenus lors d'un essai de cuisson d'anodes de laboratoire dans un four industriel. Pour des niveaux de L_c de l'anode comparables à ceux obtenus en laboratoire, les anodes faites de coke sous-calciné sont moins sujettes au poussierage. L'augmentation du niveau de cuisson inhibe l'effet bénéfique de la sous-calcination sur le poussierage.

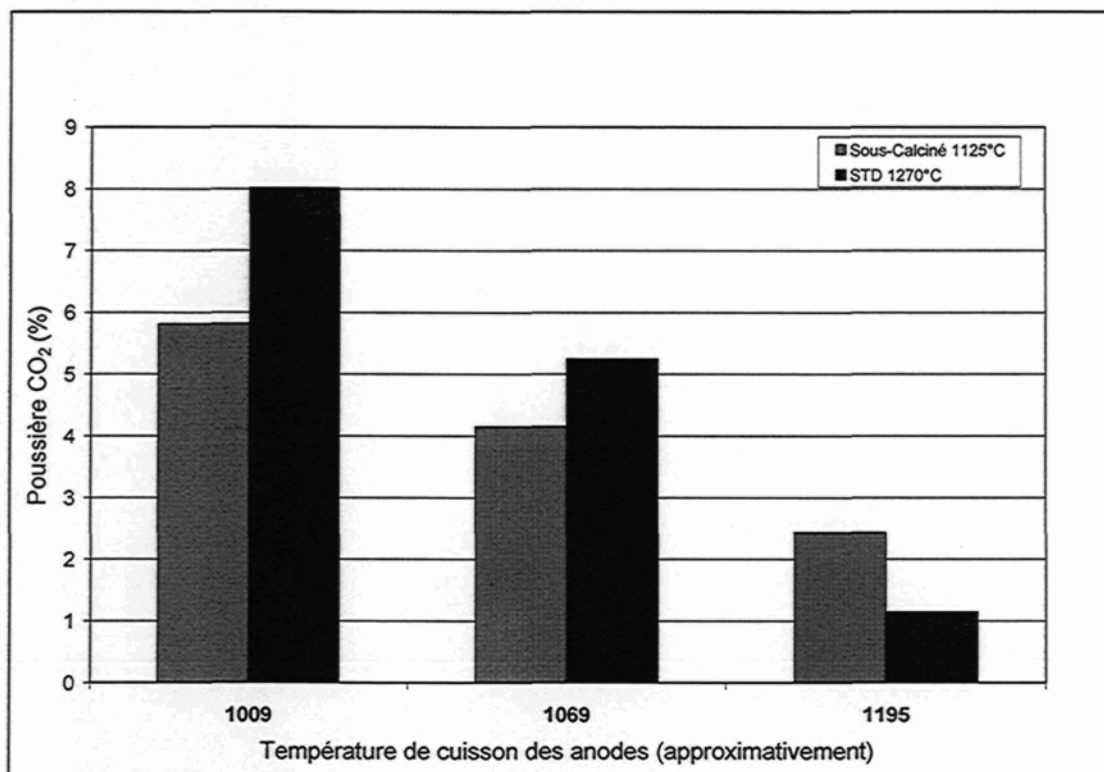


Figure 31 : Réactivité au CO₂ des électrodes avec mégot cuites dans un four industriel

La figure 32 présente les résultats de poussérage des électrodes fabriquées sans mégot et cuites dans un four industriel. La tendance au poussérage est la même que pour les anodes avec mégot.

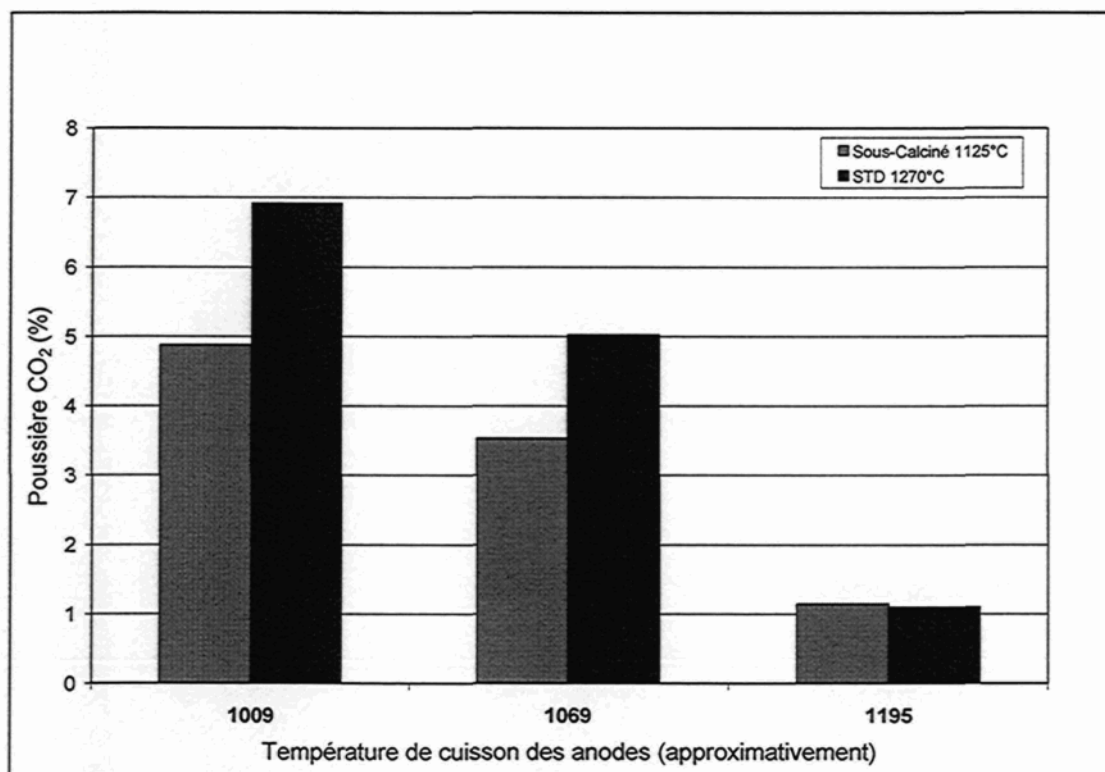


Figure 32 : Réactivité au CO₂ des électrodes sans mégot cuites dans un four industriel

CHAPITRE 5

COMPARAISON DES MÉTHODES DE MESURE DE LA RÉACTIVITÉ DES ANODES

5.1 COMPARAISON DES MÉTHODES DE MESURE DE LA CONSOMMATION ANODIQUE

Des anodes format laboratoire ont été fabriquées à partir de mégots et d'un coke calciné à différents niveaux entre ($17 < L_c (\text{\AA}) < 39$). Les anodes ont été évaluées à l'aide de trois méthodes :

- test de réactivité au CO_2 et à l'air,
- thermogravimétrie sur des pâtes et du coke,
- test de consommation anodique.
-

Tableau 4 : Essais sur les méthodes de mesure de la réactivité

Type de mesure	Matériel mesuré	Page
Réactivité au CO_2	Anodes faites de coke calciné (semi-industriel) à des températures entre 1060°C et 1380°C . Cuisson 1100°C palier de 5h.	52-53 60-61
Thermogravimétrie sous air	Coke calciné (semi-industriel) entre 1060°C et 1380°C .	55
	Coke calciné (semi-industriel) ayant subi une cuisson laboratoire simulant la cuisson d'anode 1100°C 5h ou 19h	56-57
Thermogravimétrie sous air	Pâte (phase liante) faite de coke	63-65

	calciné (semi-industriel) ayant subi une cuisson laboratoire (1100°C 5h ou 19h) simulant la cuisson d'anode	
Thermogravimétrie sous air	Brai ayant subi une cuisson laboratoire (1100°C 5h ou 19h) simulant la cuisson d'anode	
Consommation anodique sur cellule expérimentale d'électrolyse (0,3A/cm ² et 0,8A/cm ²)	Anodes faites de coke vert, de coke calciné (semi-industriel) à 1060°C et à 1380°C	

5.2 TEST DE RÉACTIVITÉ AU CO₂

Des électrodes pressées ont été fabriquées avec du coke calciné à cinq niveaux différents. La figure 33 montre que le niveau de calcination du coke a une influence sur le résultat obtenu avec cette méthode. La perte et le poussérage diminuent avec l'augmentation du niveau de calcination du coke, pour un même niveau de cuisson.

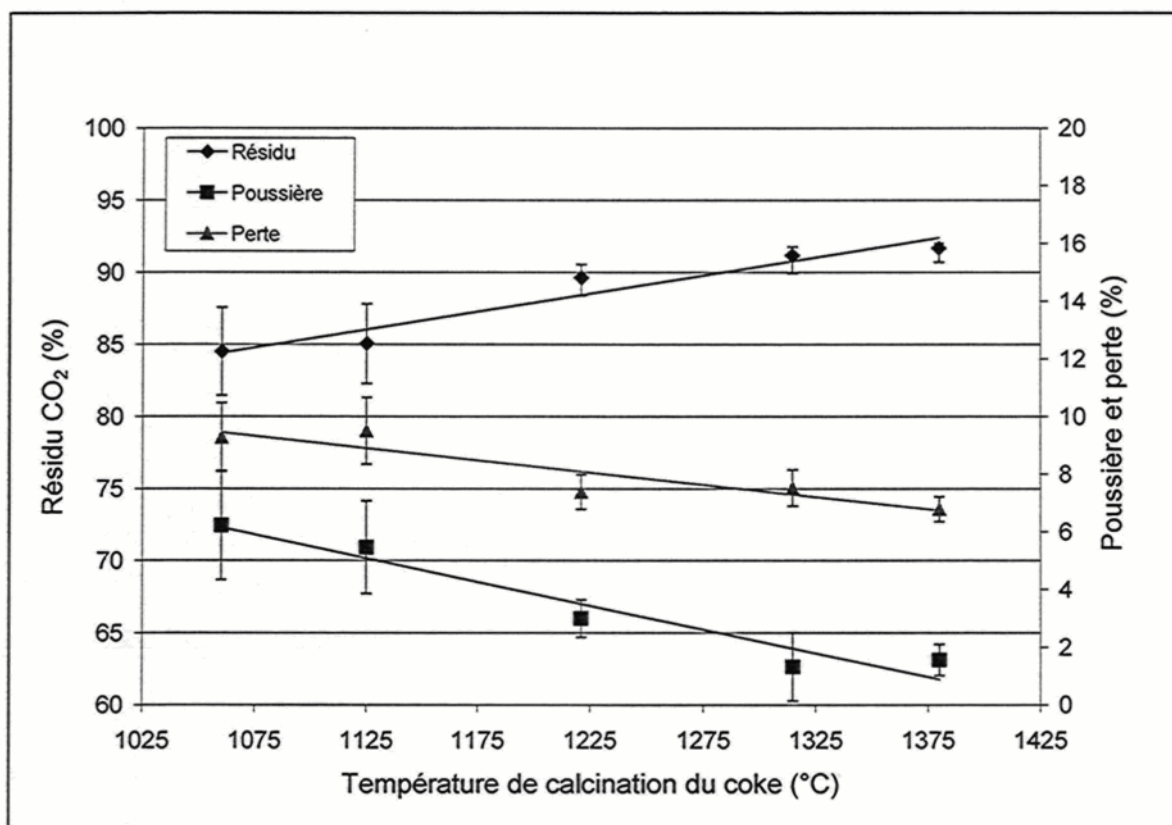


Figure 33 : Réactivité au CO₂ des électrodes faites de coke calciné à différentes températures cuites en laboratoire

Dans l'industrie, on associe la diminution du poussierage à une réduction de la différence de réactivité entre la phase liante (brai et particule fines de coke) et le reste d'agréat de l'anode. Comme les résultats de la figure 33 montrent une augmentation du résidu avec l'augmentation du niveau de calcination, il est possible que cette méthode ne possède pas une résolution suffisante pour quantifier ce phénomène ou que la cuisson en laboratoire ne soit pas totalement représentative de la cuisson industrielle. Pour ces raisons, une investigation sur les méthodes d'analyse et de fabrication a été entreprise.

5.3 THERMOGRAVIMÉTRIE DES PÂTES ET DU COKE

5.3.1 EFFET DE LA CALCINATION DU COKE SUR SON OXYDATION À L'AIR

Le niveau de calcination du coke a une influence sur sa vitesse d'oxydation avec l'oxygène de l'air. [Hume S. M., (1993)]¹¹ observe que, pour des coques ayant les mêmes niveaux d'impuretés mais un L_c différent, la réactivité du coke à l'air diminue avec l'augmentation du L_c entre 24 et 32 Å. [Tran et al., (2007)]¹⁵ ont observé que, pour un même coke ayant subi un traitement thermique en laboratoire entre 1000 et 1300 °C, plus la température du traitement thermique est élevée moins la surface spécifique est grande et moins la réactivité à l'air est grande. La réactivité du coke en fonction du niveau de calcination a déjà été expliquée par [Fisher et al., (1985)]²⁷ comme étant gouvernée par le paramètre cristallin dans la zone de basse calcination, puis par la porosité dans la zone de plus forte calcination (figure 34).

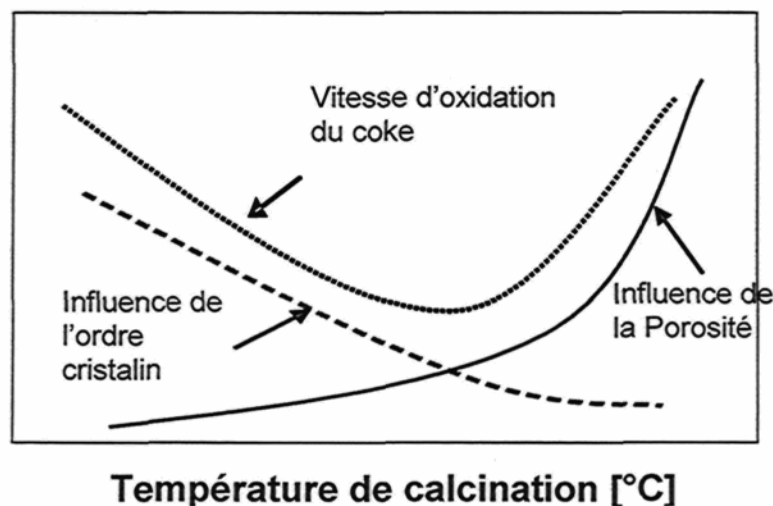


Figure 34 : Facteurs influençant la vitesse d'oxydation du coke

La figure 35 présente l'influence de la température de calcination du coke sur sa vitesse d'oxydation à 460 °C. La tendance observée par [Fisher et al., (1985)]²⁷ (Figure 34) est retrouvée à la figure 35.

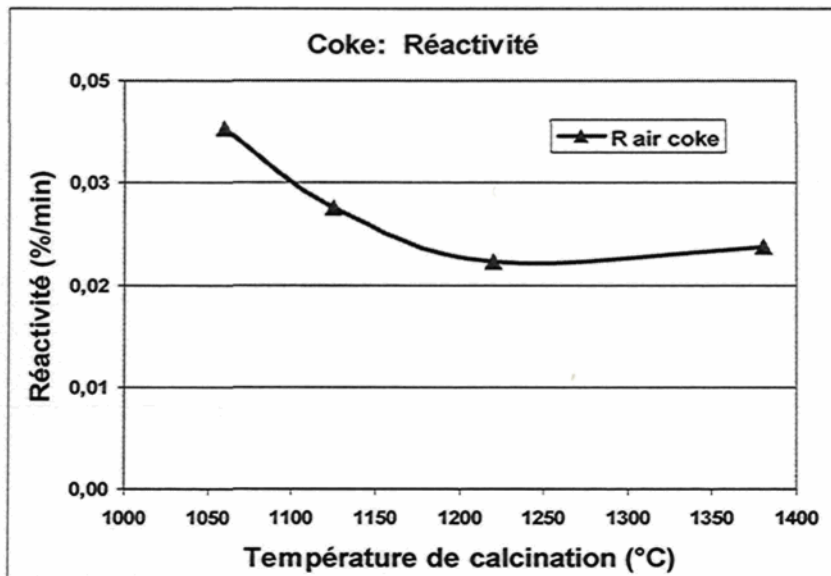


Figure 35 : Influence de la température de calcination (semi-industrielle) du coke sur sa vitesse d'oxydation

Les mesures de porosité effectuées sur le coke calciné montrent la même tendance que [Fisher et al., (1985)]²⁷. Cependant, en plaçant la surface spécifique et le L_c sur un même graphique, on observe que la surface à elle seule pourrait expliquer la tendance de la réactivité (Figure 36). Par contre, pour les températures entre 1060 °C et 1220 °C, la réactivité diminue lorsque le paramètre cristallin augmente.

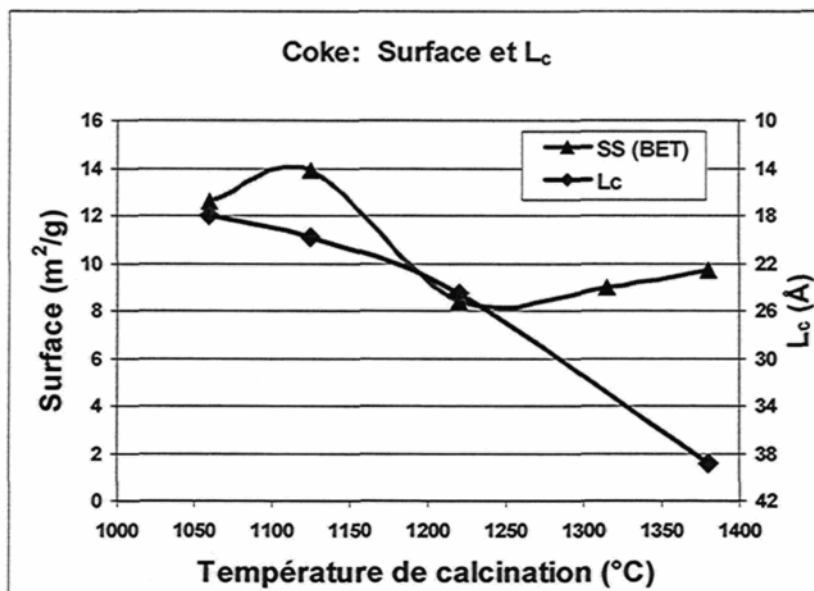


Figure 36 : Influence de la température de calcination (semi-industrielle) du coke sur sa surface spécifique et son L_c

5.3.2 MESURE DE LA RÉACTIVITÉ À L'AIR, COKES CALCINÉS VS COKES CUITS

Le graphique 37 présente la réactivité du coke calciné et la réactivité des cokes cuits à différents paliers (cinq heures et dix-neuf heures à 1100°C). La cuisson du coke modifie considérablement le comportement de celui-ci. La réactivité du coke cuit est plus basse que celle du coke calciné et la tendance générale est inversée. La baisse de réactivité à l'air pour les cokes ayant subi un traitement thermique a été aussi observée par [Boero, (1987)]¹⁶.

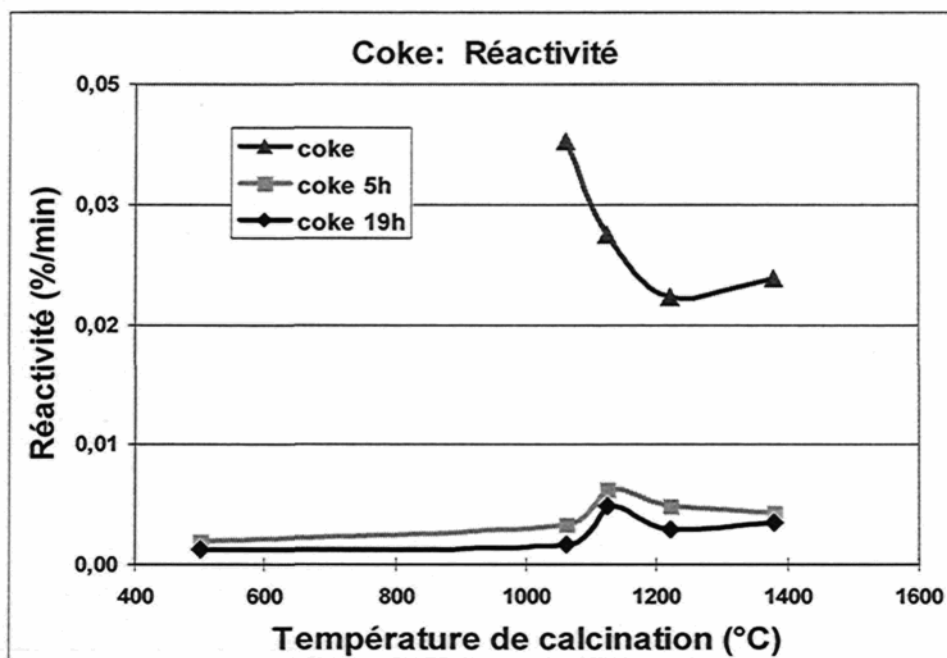


Figure 37 : Comparaison de la réactivité du coke calciné (semi-industriel) avec celle du coke cuit

5.3.3 IMPACT DE LA CUISSON DU COKE SUR SA SURFACE SPÉCIFIQUE

La cuisson réduit la surface spécifique du coke, particulièrement celle du coke calciné à 1060 °C et 1125 °C (Figure 38). Le coke calciné à 1125 °C a développé la surface spécifique la plus grande, un problème d'opération étant survenu lors de la calcination de ce coke. Les résultats obtenus lors d'essais réalisés avec ce coke ont été conservés. La tendance générale de la surface spécifique du coke cuit est inversée par rapport à celle du coke calciné c'est-à-dire que le coke sous-calciné à la possibilité d'évolué lors de la cuisson et passe de la plus grande à la plus petite surface BET.

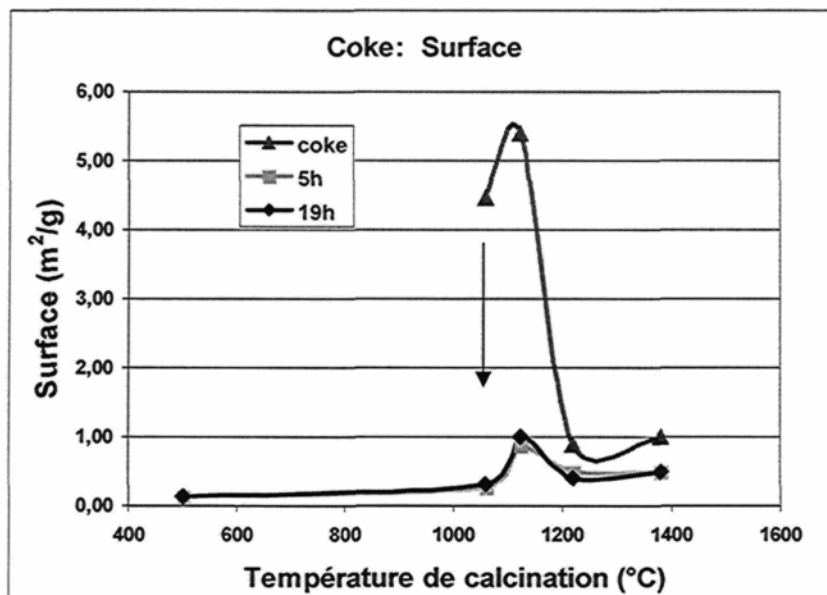


Figure 38 : Comparaison de la surface spécifique du coke calciné (semi-industriel) avec celle du coke cuit

5.3.4 IMPACT DE LA CUISSON DU COKE SUR SON L_c .

La cuisson du coke provoque une augmentation du paramètre cristallin pour le coke calciné ($T_{\text{cal.}} < 1380^{\circ}\text{C}$). Les cokes moins fortement calcinés continuent à évoluer lors de la cuisson de l'anode. Pour une même durée de cuisson, on note une faible variation du L_c des cokes pour des températures de calcinations inférieures à 1380°C (Figure 39).

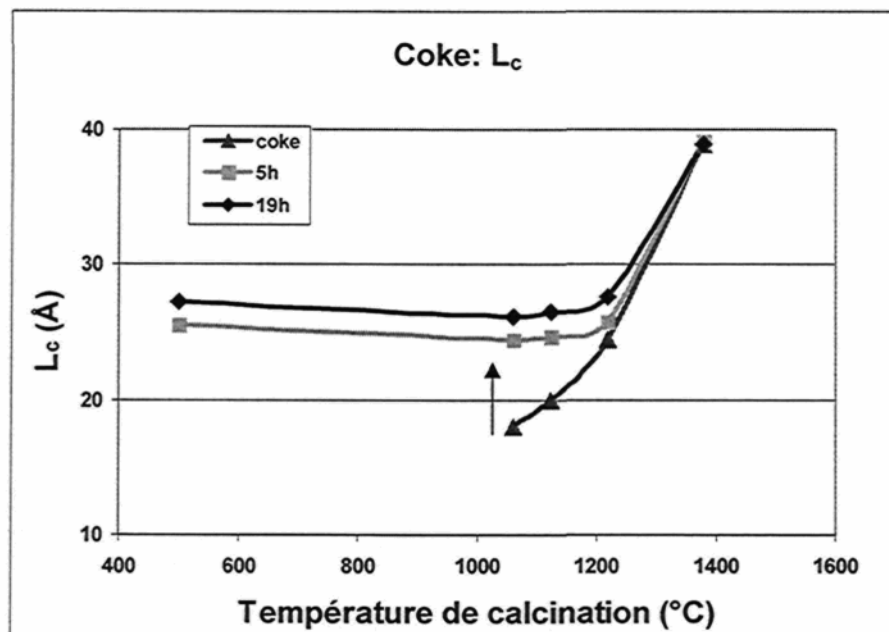


Figure 39 : Comparaison du paramètre cristallin du coke calciné (semi-industriel) avec celui du coke cuit 5h et 19h en laboratoire

5.3.5 IMPACT DE LA CUISSON DU COKE SUR ÇA DÉSULFURATION

La figure 40 présente le pourcentage de soufre contenu dans le coke calciné et le pourcentage de soufre dans le coke cuit (palier de cinq heures). Il existe une désulfuration du coke lors de la calcination et cette désulfuration se poursuit durant la cuisson. La désulfuration subie par le coke et le coke cuit ne semble pas avoir d'impact négatif sur la réactivité.

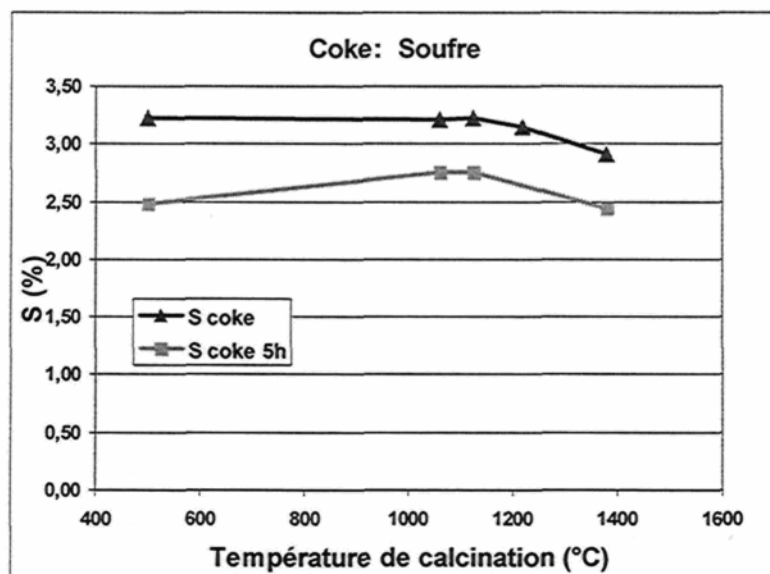


Figure 40 : Comparaison du contenu en soufre du coke calciné (semi-industriel) avec celui du coke cuit 5h simulant la perte de soufre lors de la cuisson

5.3.6 MESURE DE LA RÉACTIVITÉ À L'AIR DU COKE CUIT

La réactivité du coke cuit (Figure 41) a une tendance différente de celle du coke calciné (Figure 35). En excluant le coke calciné à 1125 °C, la réactivité passe par un maximum à 1220 °C pour la cuisson avec palier de cinq heures. Pour la cuisson avec palier de dix-neuf heures, le maximum est observé au niveau de calcination maximale, à l'exception du point à 1125 °C. L'augmentation de la durée de cuisson diminue la réactivité du coke.

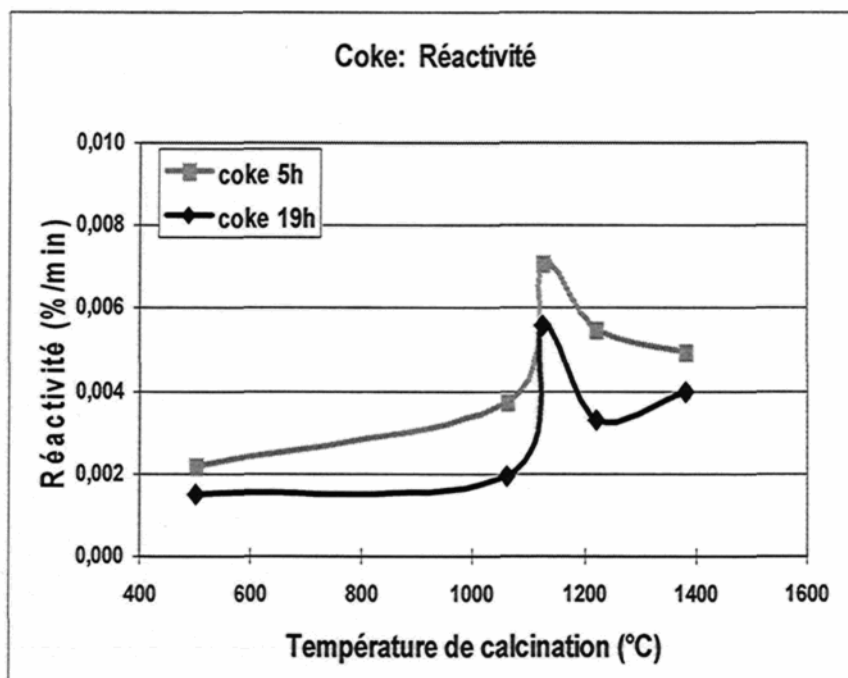


Figure 41 : Influence de durée de cuisson laboratoire du coke sur sa réactivité à l'air

5.3.7 IMPACT DE LA CUISSON DU COKE SUR SA SURFACE SPÉCIFIQUE

La surface spécifique suit une tendance comparable pour les deux durées de cuisson (Figure 42). Le coke calciné à 1125 °C possède une surface spécifique supérieure aux autres cokes. La surface spécifique du coke cuit est fortement influencée par la calcination et faiblement influencée par la durée de la cuisson (les cuissons avec palier de cinq heures et avec palier de dix-neuf heures génèrent une surface semblable, pour un même niveau de calcination). La surface spécifique du coke cuit a un impact majeur sur sa réactivité.

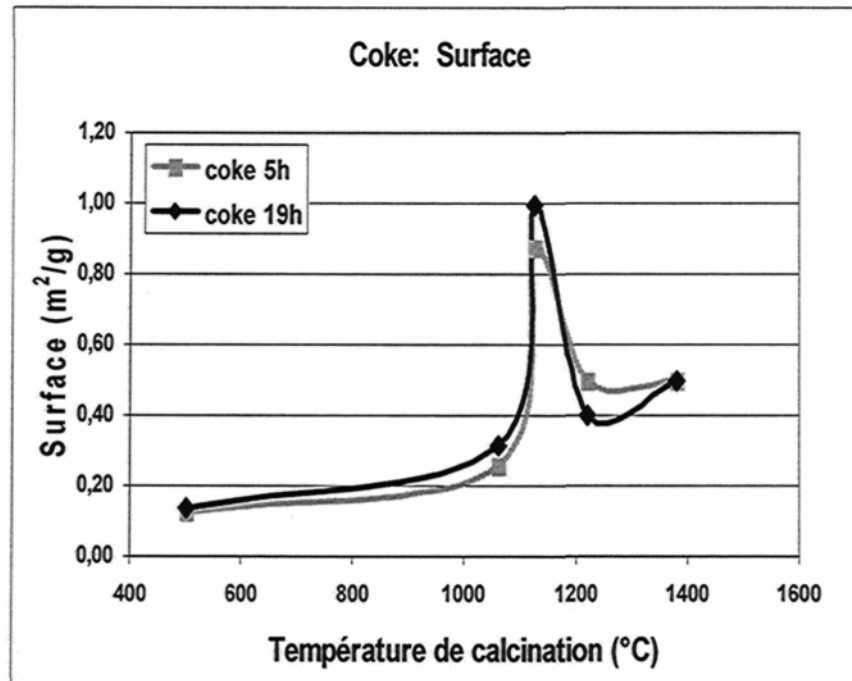


Figure 42 : Influence de la durée de cuisson (laboratoire) et de la température de calcination (semi-industrielle) du coke sur sa surface spécifique

5.3.8 IMPACT DE LA CUISSON DU COKE SUR SON L_c

La cuisson du coke nivelle la valeur de L_c pour le coke calciné $T_{cal} < 1380\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figure 43). Le coke calciné à $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$ a subi un fort traitement thermique lors de sa calcination et est peu sensible au traitement thermique de la cuisson. Le coke cuit avec un palier de dix-neuf heures possède un L_c supérieur au coke cuit avec un palier de cinq heures (excepté pour le coke calciné à $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$). L'augmentation de la durée de cuisson provoque une augmentation du paramètre cristallin. La tendance de la réactivité du coke cuit est nettement différente de celle du L_c .

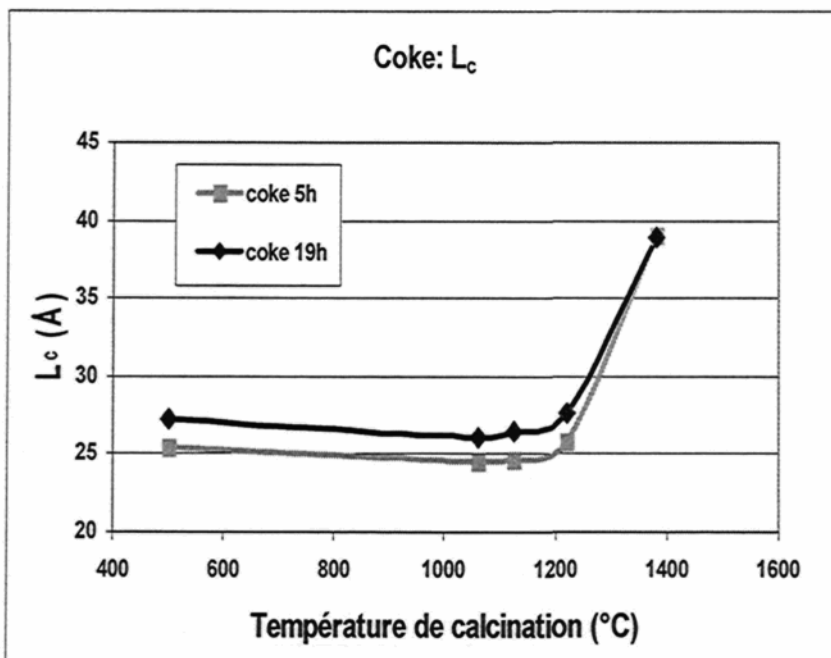


Figure 43 : Influence de la durée de cuisson (laboratoire) et de la température de calcination (semi-industriel) du coke sur son L_c

5.3.9 MESURE DE LA RÉACTIVITÉ À L'AIR DES PÂTES (PHASE LIANTE)

Longtemps, on a essayé de prévoir le comportement de l'anode à partir des propriétés du coke calciné. La figure 44 permet de constater que, du point de vue de la tendance et de l'ordre de grandeur, la réactivité des pâtes ne peut être considérée comme une combinaison de la réactivité du coke calciné et du brai. Elle s'approche plutôt d'une combinaison de la réactivité du coke cuit et du brai. Lors de la cuisson, le brai et le coke subissent des transformations qui viennent influencer le comportement du composite.

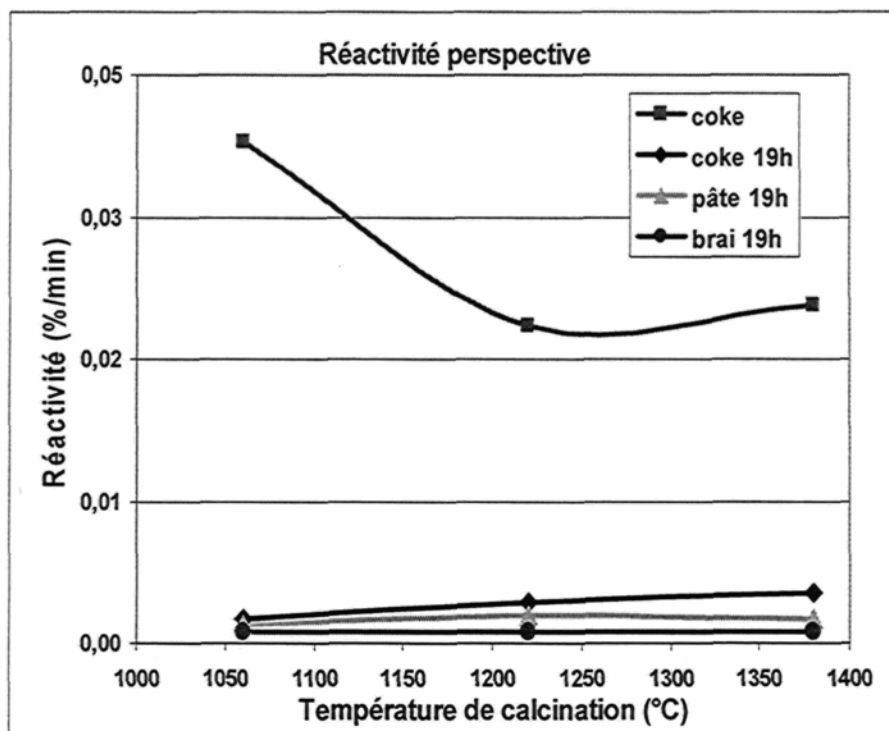


Figure 44 : Comparaison de l'ordre de grandeur de la réactivité à l'air

La figure 45 présente la réactivité des pâtes en fonction du niveau de calcination du coke pour les deux durées de cuisson. La réactivité des pâtes passe par un maximum pour le coke calciné à 1220 °C. La réactivité des pâtes est plus élevée pour la cuisson courte durée (palier de cinq heures), tel qu'attendu.

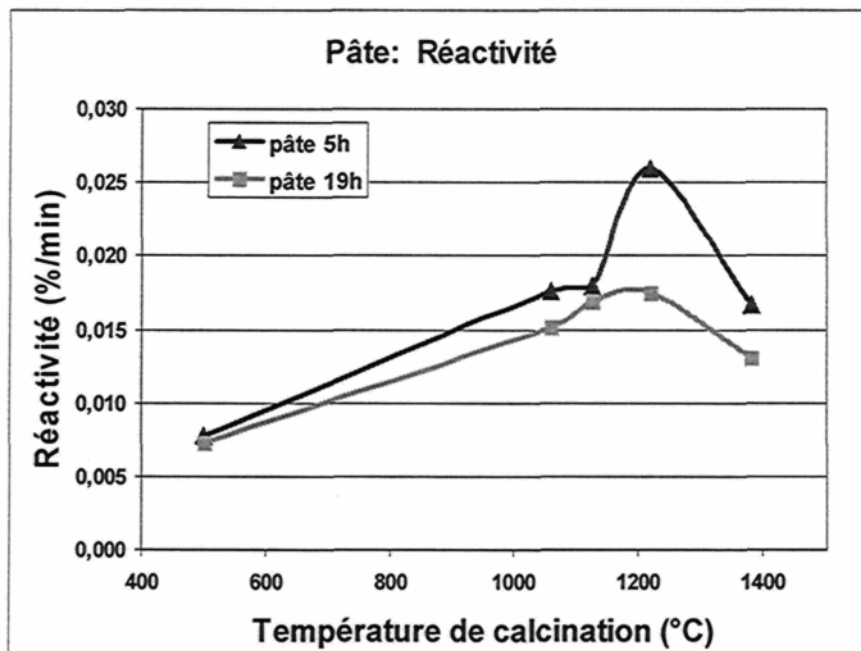


Figure 45 : Réactivité à l'air des pâtes selon le niveau de calcination (semi-industriel) du coke

5.3.10 IMPACT DE LA CUISSON DU LA PHASE LIANTE SUR SA SURFACE SPÉCIFIQUE

La figure 46 présente la surface spécifique obtenue après cuisson des pâtes. La surface spécifique des pâtes augmente avec l'augmentation du niveau de calcination du coke pour la cuisson de cinq heures. La surface spécifique passe par un maximum pour la pâte faite de coke calciné à 1220 °C et cuite avec un palier de dix-neuf heures. La plus grande surface spécifique observée sur le coke calciné à 1125 °C et sur le coke 1125 °C cuit ne transparait pas dans la pâte faite avec ce coke.

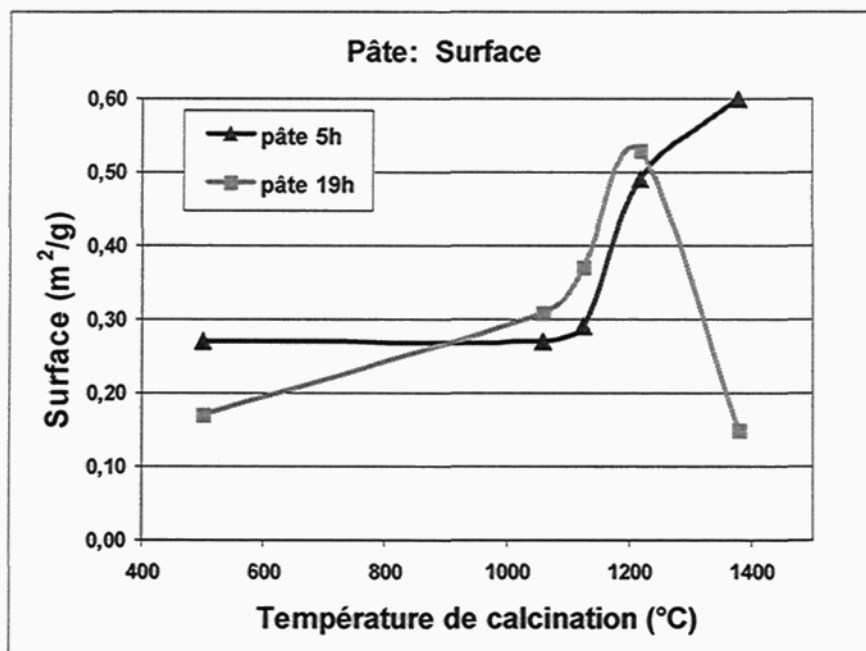


Figure 46 : Surface spécifique des pâtes en fonction du niveau de calcination (semi-industriel) du coke pour deux paliers de cuisson laboratoire

5.3.11 IMPACT DE LA CUISSON DE LA PHASE LIANTE SUR SON L_c

Pour une même durée de cuisson, les pâtes ont un L_c similaire, excepté celles faites de coke calciné à 1380 °C (Figure 47). L'augmentation de la durée de cuisson permet d'obtenir un L_c plus élevé. La tendance de la réactivité et la tendance du L_c des pâtes ne sont pas complètement similaires.

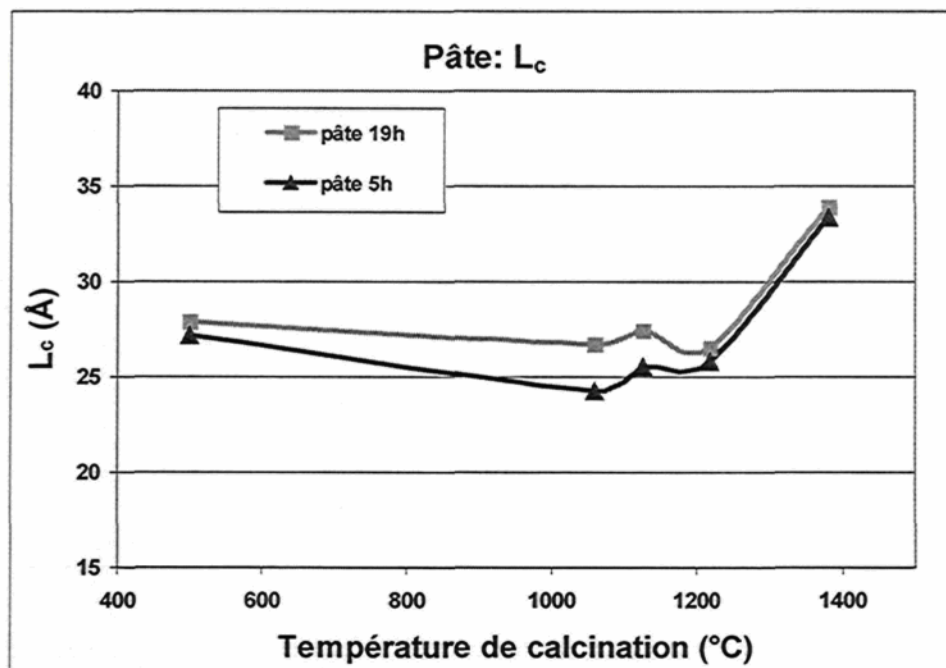


Figure 47 : Paramètre cristallin des pâtes en fonction du niveau de calcination (semi-industriel) du coke pour deux paliers de cuisson laboratoire

La différence entre le L_c obtenu lors de la cuisson du coke et du brai seul et le L_c obtenu lors de la cuisson de la pâte est présentée à la figure 48. Les pâtes faites de coke vert, de coke sous-calciné et de coke fortement calciné développent un arrangement cristallin plus grand que la somme des contributions de leurs constituants prise individuellement. Il semblerait que le coke sous-calciné $<1220^\circ\text{C}$ et le coke fortement calciné $>1220^\circ\text{C}$ permettraient au brai de développer une structure plus organisée que lorsqu'il est en contact avec du coke calciné à 1220°C . La tendance obtenue est similaire à celle de la réactivité à l'air des pâtes (Figure 45).

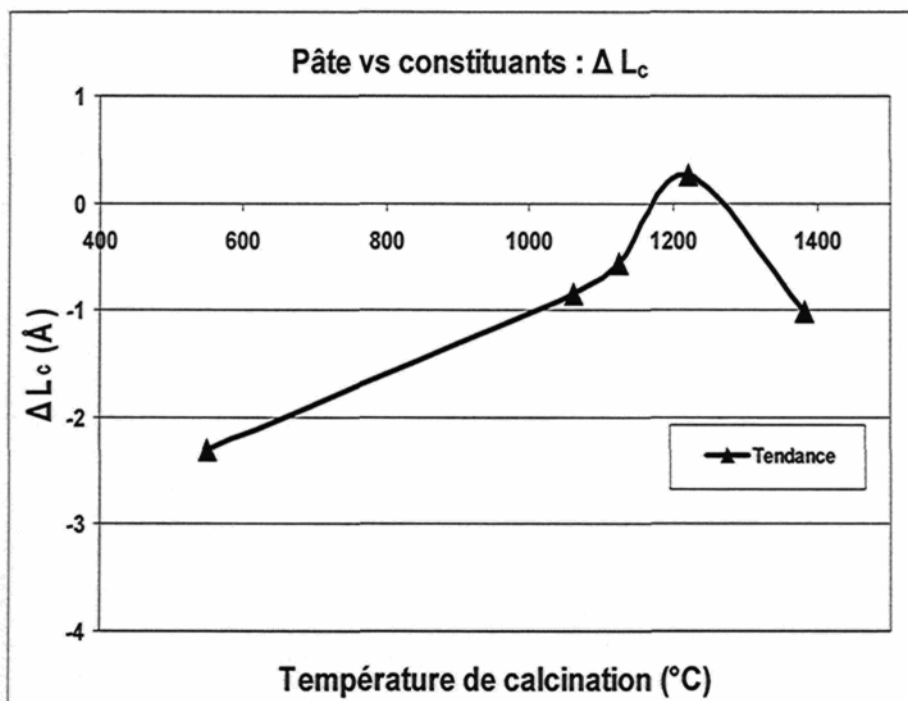


Figure 48 : Paramètre cristallin des pâtes en fonction du niveau de calcination (semi-industriel) du coke

5.3.12 IMPACT DE LA DÉSULFURATION SUR LA RÉACTIVITÉ DES PÂTES (PHASE LIANTE)

Une augmentation de la durée de cuisson (palier de cinq heures à dix-neuf heures) provoque une perte en soufre (Figure 49). La perte en soufre est généralement associée à une augmentation de la porosité qui, à son tour, augmente la réactivité. Malgré le départ d'une certaine quantité de soufre lors de la cuisson plus longue, la réactivité des pâtes n'est pas augmentée drastiquement (Figure 45). Le traitement thermique semble apporter une compensation en réorganisant le matériau.

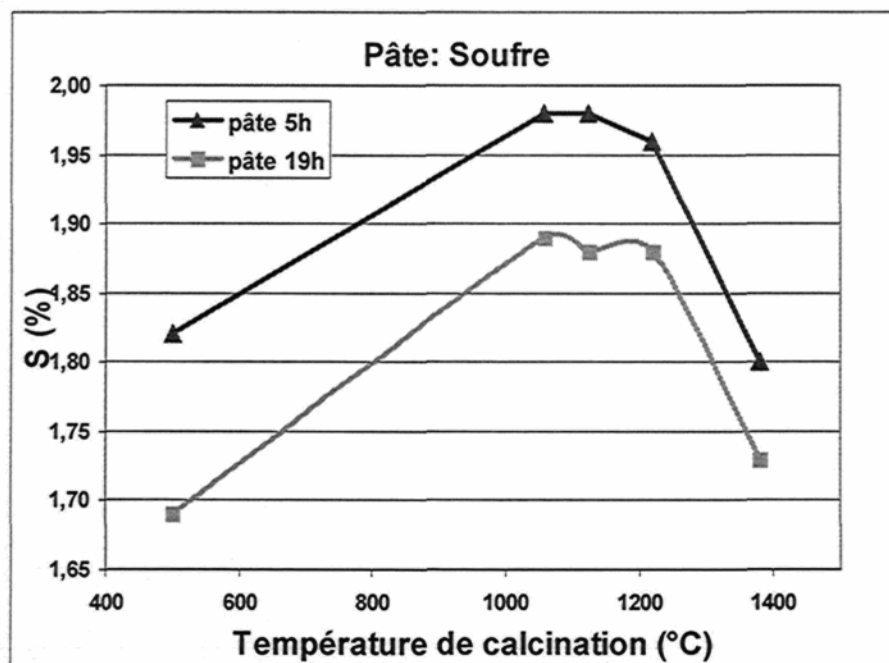


Figure 49 : Teneur en soufre des pâtes en fonction du niveau de calcination (semi-industriel) du coke pour deux paliers de cuisson

5.4 EFFET DU NIVEAU DE CALCINATION DU COKE SUR LA CONSOMMATION ANODIQUE

Les essais de consommation anodique à densité de courant standard ($0,8 \text{ A/cm}^2$) ne permettent pas de constater une différence entre les anodes faites de coke sous-calciné et les anodes de coke calciné à plus haute température. Des anodes fabriquées à partir de coke vert ont été utilisées. L'électrolyse de ces anodes présente une surconsommation plus faible que les anodes faites de coke calciné. La figure 50 permet de constater ce phénomène pour une densité de courant de $0,8 \text{ A/cm}^2$.

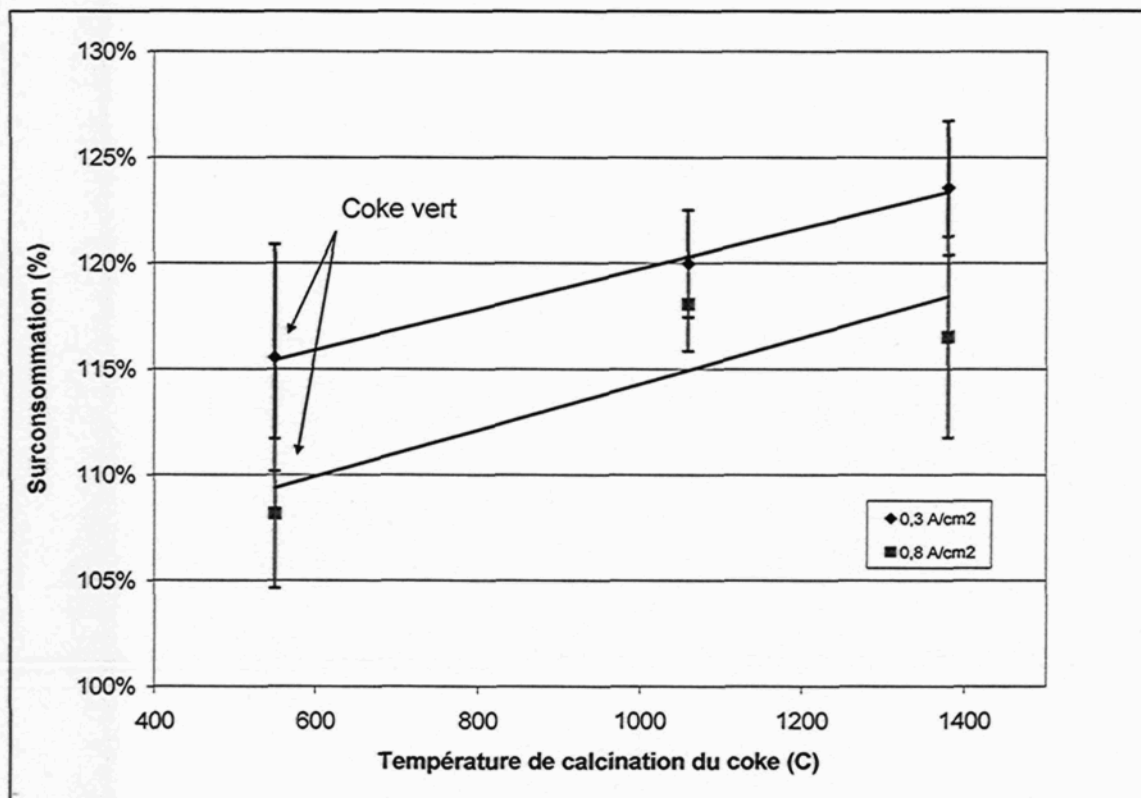


Figure 50 : Mesure de la surconsommation anodique des électrodes selon le niveau de calcination (semi-industriel) du coke

CHAPITRE 6

CONCLUSIONS

6.1 CALCINATION DU COKE À L'ÉCHELLE SEMI-INDUSTRIELLE

La calcination effectuée par [Lagacé (2010)]²⁸ en laboratoire et la calcination semi-industrielle effectuée dans la présente étude montrent un comportement très différent pour ces deux méthodes de calcination. Les résultats de réactivité des anodes obtenus par les différents auteurs sont influencés par le mode de traitement thermique du coke avant la fabrication d'anode.

La calcination du coke à l'échelle semi-industrielle permet d'obtenir du coke s'approchant de celui calciné à l'échelle industrielle. Le recours à ce type de calcination pour obtenir le coke nécessaire aux investigations en laboratoire est approprié.

6.2 MÉGOT

La présence de mégots dans les électrodes de laboratoire dégrade légèrement la réactivité au CO_2 des anodes, et ce qu'il s'agisse d'une cuisson en laboratoire ou industrielle.

6.3 CUISSON DES ANODES

La cuisson laboratoire à 1100 °C avec palier de dix-neuf heures permet d'obtenir un niveau de cuisson (L_c) dans la plage de la cuisson industrielle. Une température plus élevée et/ou un palier plus long permettraient d'obtenir un niveau de cuisson

correspondant à la moyenne de la cuisson industrielle. Toutefois, la cuisson en laboratoire ne permet pas de retrouver les tendances observées lors de la cuisson industrielle pour les essais de réactivité au CO_2 .

6.4 DOSAGE DES OXYGÈNES DE SURFACE ET MOUILLABILITÉ

L'augmentation de la concentration des oxygènes de surface du coke n'influence pas de manière sensible sa mouillabilité. L'hypothèse selon laquelle l'amélioration de la réactivité des cokes sous-calcinés passe par un meilleur contact initial entre le brai et le coke semble devoir être écartée (pour les niveaux de calcination étudiés).

6.5 RÉACTIVITÉ À L'AIR DU COKE

La réactivité des cokes calcinés passe par un minimum. La surface spécifique et le L_c influencent la réactivité des cokes calcinés. Des essais supplémentaires seraient nécessaires afin de pouvoir discriminer l'effet du L_c de celui de la surface spécifique. La calcination entraîne une désulfuration du coke ($T_{\text{cal.}} \geq 1380^\circ\text{C}$), mais cette dernière ne semble pas affecter sa réactivité.

6.6 RÉACTIVITÉ À L'AIR DU COKE CUIT

La surface spécifique influence la réactivité des cokes cuits. La cuisson réduit de façon marquée la réactivité des cokes. Une augmentation de la durée de la cuisson provoque une hausse du L_c , ce qui entraîne une baisse de réactivité. La cuisson entraîne une désulfuration du coke mais cette dernière ne semble pas affecter sa réactivité. Le comportement du coke cuit s'approche plus du comportement du coke de la phase liante de l'anode après sa cuisson.

6.7 RÉACTIVITÉ À L'AIR DES PÂTES

La réactivité des pâtes passe par un maximum. Pour la cuisson (palier cinq heures), la surface spécifique pourrait expliquer la tendance de la réactivité. Ce n'est pas le cas pour la cuisson dix-neuf heures. Le paramètre cristallin pourrait contribuer à la baisse de réactivité observée pour les pâtes faites de coke calciné à 1380 °C. L'augmentation des interactions entre le brai et le coke (sous-calciné ou fortement calciné) crée une courbe de tendance s'approchant de celle observée pour la réactivité à l'air des pâtes. Ce phénomène pourrait expliquer le comportement des pâtes soumises à l'oxydation à l'air. La réactivité de la pâte est plus près d'une combinaison coke cuit / brai que d'une combinaison coke calciné / brai. La cuisson entraîne une désulfuration des pâtes mais cette dernière ne semble pas affecter leur réactivité.

La sous-calcination et la forte calcination offrent la possibilité de diminuer la réactivité de la phase liante. Cependant, pour diminuer la réactivité globale de l'anode (phase liante et reste de l'agrégat coke), une étude de l'effet de la cuisson sur la réactivité des fractions grossières serait nécessaire. S'il s'avérait que le coke sous-calciné cuit ainsi que les pâtes sont moins réactives sur toute leur distribution granulométrique, la sous-calcination pourrait procurer des avantages aux niveaux économique et technique. Le tableau 2 dresse une liste qualitative permettant de comparer la sous-calcination à la forte calcination.

Tableau 5 : Comparatif entre la sous-calcination et la forte calcination

	Sous-calcination	Forte calcination
VBD du coke	-	--
Usure réfractaire	+	-
Consommation gaz	+	-
Réactivité phase liante	+	+

6.8 CONCLUSION

Cette étude a permis de constater que la méthodologie employée lors de la conduite d'essais en laboratoire a une influence sur les résultats obtenus; le mode de calcination du coke, l'ajout de mégot aux anodes, la cuisson des électrodes et le type d'analyse choisis par l'expérimentateur peuvent conduire à des résultats divergents. Le développement d'une méthode de caractérisation des pâtes et ses constituants par réactivité à l'air a permis d'étudier le comportement de la phase liante de l'anode de façon plus spécifique.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ HUME S., WELCH B.J., UTLEY M.R. «The Influence of Low Current Densities on Anode Performance», *Light Metals*, (1992), pp. 687-692.
- ² BROWN J. A.; RHEDEY P. «Study of Petroleum Coke Aggregate for Carbon Electrodes – Effect of Degree of Calcination of Petroleum Coke Aggregate on Laboratory Baked Anode Consumption», rapport A-RR-897-63-19, (1963).
- ³ THONSTAD J. «On the Anode Gas Reactions in Aluminum Electrolysis», J. Electrochem. Soc., 111 Vol. 8, pp. 959-965, (1964).
- ⁴ NGUYEN Q. C. «Properties of Laboratory Green Coke Anodes», *Light Metals*, (1985), pp. 903-913.
- ⁵ BELITSKUS D. «Effects of Petroleum Coke Calcination Temperature and Anode Baking Temperature on Anodes Properties», *Light Metals*, (1991), pp. 557-563.
- ⁶ DREYER C., SAMANOS B., VOGT F. «Coke Calcination Levels and Aluminum Anode Quality», *Light Metals*, (1996), pp. 535-542.
- ⁷ Ref interne
- ⁸ SAMANOS B., DREYER C. «Impact of Coke Calcination Level and Anode Baking Temperature on Anode Properties», *Light Metals*, (2001), pp. 681-688.
- ⁹ MÜFTÜOĞLU T., FERNANDEZ R. «The Effects of Feedstock and Coke Calcination Degree on the Properties of Bench-Scale Anodes», *Light Metals*, (1990), pp. 511-519.
- ¹⁰ MARSH H., HEINTZ E.A., RODRIGUEZ-REINOSO F. «Introduction to Carbon Technologies», *Alicante Universidad*, (1997), p 696.

-
- ¹¹ HUME S.M. «Anode Reactivity: Influence of Raw Material Properties», *R&D Carbon*, (1993), pp. 433
- ¹² MARSH H., RODRIGUEZ-REINOSO F. «Science of Carbon Materials», *Alicante Universidad*, (2000), pp. 674
- ¹³ WALKER P.L., RUSINKO F., AUSTIN L.G. «Gas Reactions of Carbon», *Advance Catalysis*, (1959), pp. 133-221.
- ¹⁴ HUME S., WELCH B.J., UTLEY M.R. «The Influence of Low Current Densities on Anode Performance», *Light Metals*, (1992), pp. 687-692
- ¹⁵ TRAN K.N., BHATIA S.K. «Air Reactivity of Petroleum Coke: Role of Inaccessible Porosity», *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007) vol. 46. pp.3265-3274
- ¹⁶ BOERO J.F.R. «The Reaction of Petroleum Cokes with Air», *Carbon*, (1987), pp. 477-483
- ¹⁷ WASHBURN E.W. «Dynamics of capillary flow», *Phys. Rev.* (1921) pp. 374
- ¹⁸ PERRUCHOUD R.C., MEIER M.W., FISCHER W.K. «Coke Characteristics from the Refiners to the Smelters», *Light Metals*, (2000), pp.459-465
- ¹⁹ RHEDEY P. «Structural Changes in Petroleum Coke During Calcination», *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, (1967), pp. 1084-1091
- ²⁰ HARDIN E., BEILHARZ C.L., MELVIN L.L. «A Comprehensive Review of the Effect of Coke Structure and Properties when Calcined at Various Temperatures», *Light Metals*, (1993), pp. 501-508.
- ²¹ LAHAYE J., AUBERT J-P. «Interaction Between a Coke and a Tar. 1. Influence of the Surface Chemical Function of Coke», *FUEL*, (1977), pp. 185-187

-
- ²² ADAMS A.N., SCHOBERT H.H. «Characterization oh the Surfaces Properties of the Anode Raw Materials», *Light Metals*, (2004), pp. 495-498
- ²³ BOEHM H.P. «Chemical Identification of Surface Groups», *FUEL*, (1977), pp. 185-187
- ²⁴ BOEHM H.P., « Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbon», *Carbon*, (1994), pp. 759-769
- ²⁵ CONTESCU A., CONTESCU C., PUTYERA K., SCHWARZ J.A., « Surface Acidity of Carbon Characterisatized by their Continuous pK Distribution and Boehm Titration», *Carbon* (1997), Vol 35 No 1, pp-83-94
- ²⁶ COUDERC P., HYVERNAT P., LEMARCHAND J.L. « Correlation Between Ability of Pitch to Penetrate Coke and the Physical Characteristics ok Prebaked Anodes for the Aluminium Industry», *FUEL*, (1986), pp. 281-287
- ²⁷ FISHER W.K., PERRUCHOUD R.: «Influence of Coke Calcination Parameters on Petroleum Coke Quality», *Light Metals*, (1985),pp.811-826
- ²⁸ LAGACÉ C. « Réactivité de l'anode et désulfurisation : effet du niveau de calcination du coke», présentation dans le cadre d'un projet de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi (2010).