

Table des matières

| | |
|--|------|
| Résumé..... | II |
| Abstract..... | VI |
| Remerciements..... | IX |
| Table des matières..... | XI |
| Liste des figures | XV |
| Liste des tableaux..... | XX |
| Nomenclature | XXII |
| Chapitre 1 | 1 |
| Introduction..... | 1 |
| 1.1. Généralités..... | 1 |
| 1.2. Problématique..... | 3 |
| 1.3. Objectifs | 4 |
| 1.4. Méthodologie | 5 |
| 1.5. Apport scientifique du travail..... | 6 |
| 1.6. Portée du mémoire | 6 |
| Chapitre 2..... | 8 |
| Revue de littérature | 8 |
| 2.1. Introduction | 8 |
| 2.2. Anode | 8 |
| 2.2.1. Coke | 8 |
| 2.2.2. Brai..... | 12 |
| 2.2.3. Mégots..... | 13 |
| 2.2.4. Rejets crus et cuits | 15 |
| 2.2. Le soufre dans le coke | 16 |

| | | |
|--------|---|----|
| 2.3. | Composés soufrés inorganiques | 16 |
| 2.4. | Composés soufrés organiques | 16 |
| 2.4.1. | Les thiols | 17 |
| 2.4.2. | Thiophènes | 18 |
| 2.5. | Effets du soufre | 19 |
| 2.5.1. | Effet du soufre sur la densité apparente, la porosité et la résistivité électrique .. | 19 |
| 2.5.2. | L'effet du soufre sur la réactivité | 21 |
| 2.6. | Effets du soufre sur le comportement des impuretés présentes dans le coke..... | 25 |
| 2.6.1. | Effet du sodium sur les réactivités à l'air et au CO ₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre | 25 |
| 2.6.2. | Effet du calcium sur les réactivités à l'air et au CO ₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre | 27 |
| 2.6.3. | Effet du fer sur les réactivités à l'air et au CO ₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre | 28 |
| 2.6.4. | Effet du vanadium sur les réactivités à l'air et au CO ₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre | 30 |
| 2.6.5. | Effet du nickel sur les réactivités à l'air et au CO ₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre | 31 |
| 2.7. | Effets du soufre sur le comportement des impuretés présentes dans l'anode en carbone | 34 |
| 2.7.1. | Effet du sodium sur les réactivités à l'air et au CO ₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre | 35 |
| 2.7.2. | Effet du calcium sur les réactivités à l'air et au CO ₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre | 38 |
| 2.7.3. | Effet du fer sur la réactivité à l'air et au CO ₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre | 40 |
| 2.7.4. | Effet du nickel sur les réactivités à l'air et au CO ₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre | 41 |
| 2.7.5. | Effet du vanadium sur les réactivités à l'air et au CO ₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre | 42 |

| | |
|--|-----|
| Chapitre 3..... | 45 |
| Matériels et méthodes | 45 |
| 3.1 Introduction | 45 |
| 3.2 Matériels..... | 47 |
| 3.3 Méthodes | 49 |
| 3.3.1. Caractérisation des cokes | 49 |
| 3.3.2. Production et caractérisation des anodes | 68 |
| Chapitre 4..... | 87 |
| Résultats et discussion | 87 |
| 4.1. Introduction | 87 |
| 4.2. Caractérisation des cokes | 87 |
| 4.2.1. Densité réelle | 87 |
| 4.2.2. Densité en vrac..... | 88 |
| 4.2.3. Forme des particules | 90 |
| 4.2.4. Densité apparente..... | 91 |
| 4.2.5. Porosité totale..... | 92 |
| 4.2.6. Porosité ouverte | 93 |
| 4.2.7. Porosité fermée | 96 |
| 4.2.8. Teneur en soufre | 96 |
| 4.2.9. Mouillabilité..... | 97 |
| 4.3. Production et caractérisation des anodes..... | 99 |
| 4.3.1. Densité | 99 |
| 4.3.2. Résistivité électrique..... | 106 |
| 4.3.3. Teneur en soufre | 113 |
| 4.3.4. Réactivité à l'air | 120 |
| 4.3.5. Réactivité au CO ₂ | 124 |
| 4.3.6. Analyse XPS | 129 |

| | |
|--------------------------------------|-----|
| Chapitre 5..... | 136 |
| Conclusions et recommandations | 136 |
| 5.1. Conclusions | 136 |
| 5.2. Recommandations | 139 |
| Références bibliographiques..... | 141 |
| Annexes..... | 146 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 2. 1 : Vue macroscopique et microscopique des cokes de pétrole; a) Coke anisotrope, b) Coke spongieux, c) Coke isotrope. | 10 |
| Figure 2. 2: Catégories de fissures : (a) fissurations sur les côtés, (b) fissurations verticales, (c) fissurations horizontales [26]. | 16 |
| Figure 2. 3 : Thiophène. | 18 |
| Figure 2. 4: La réactivité à l'air et au CO ₂ en fonction de la teneur en soufre dans les anodes dans le cas d'ajout de S élémentaire [1]. | 23 |
| Figure 2. 5: Évolution de la R _{air} et la R _{CO₂} dans le cas de l'ajout du DBT [1]. | 24 |
| Figure 2. 6 : Variation de la R _{air} et la R _{CO₂} en fonction de la teneur en S dans le cas de l'ajout du CHTS [1]. | 24 |
| Figure 2. 7: Effet du sodium sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de soufre [40]. | 26 |
| Figure 2. 8: Effet du sodium sur la réactivité du coke au CO ₂ avec et sans ajout de soufre [40]. | 26 |
| Figure 2. 9 : Effet du calcium sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de..... | 27 |
| Figure 2. 10 : Effet du calcium sur la réactivité au CO ₂ du coke avec et sans ajout de soufre [40, 42]. | 28 |
| Figure 2. 11 : Effet du fer sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de soufre [43]. | 29 |
| Figure 2. 12 : Effet du fer sur la réactivité au CO ₂ du coke avec et sans ajout de soufre [43]. | 29 |
| Figure 2. 13: Effet du vanadium sur la réactivité au CO ₂ du coke avec et sans ajout de soufre [44]. | 30 |
| Figure 2. 14: Effet du nickel sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de soufre [44]. | 31 |
| Figure 2. 15 : Effet du nickel sur la réactivité au CO ₂ du coke avec et sans ajout de soufre [44]. | 31 |
| Figure 2. 16 : Effet du catalyseur sur l'anode durant l'électrolyse [40]. | 34 |
| Figure 2. 17 : Effet de la teneur en Na sur réactivité au CO ₂ des anodes en carbone [48]. | 37 |

| | |
|--|----|
| Figure 2. 18 :Effet de la teneur en Fe sur réactivité au CO ₂ des anodes en carbone [48]. | 40 |
| Figure 2. 19 : Effet de la teneur en Ni sur réactivité au CO ₂ des anodes en carbone [48]. | 42 |
| Figure 2. 20: Effet de la teneur en V sur réactivité au CO ₂ des anodes en carbone [48]. | 43 |
| Figure 3. 1: Organigramme de la caractérisation des cokes, de la fabrication et de la caractérisation des anodes. | 46 |
| Figure 3. 2 : Vues microscopiques des particules du CHTS et CBTS. | 49 |
| Figure 3. 3: Pycnomètre à eau. | 50 |
| Figure 3. 4 : Schéma représentatif de la méthode du pycnomètre à eau. | 52 |
| Figure 3. 5: Pycnomètre à hélium. | 53 |
| Figure 3. 6 : Schéma du pycnomètre à hélium. | 56 |
| Figure 3. 7: Dispositif de mesure de la densité en vrac. | 62 |
| Figure 3. 8 : Dispositif de prise d'image. | 62 |
| Figure 3. 9: Porosité totale (pores ouverts et fermés). | 64 |
| Figure 3. 10 : Angle de contact de brai sur un lit de coke [8]. | 67 |
| Figure 3. 11 : a) Système de mouillabilité à l'UQAC, b) Diagramme schématique du système de mouillabilité à l'UQAC. | 68 |
| Figure 3. 12 : (a) Position des carottes dans l'anode. (b) Plan des carottes pour les différents tests. | 70 |
| Figure 3. 13 : (a) Tamiseur, (b) Mélangeur, (c) Vibro-compacteur, (d) Système de carottage, (e) Four de cuisson. | 72 |
| Figure 3. 14 : Instruments pour la mesure de la densité des anodes de laboratoire (a) Balance électronique, (b) Pied à coulisse numérique, (c) Équerre. | 73 |
| Figure 3. 15: Détermination (a) de la longueur moyenne et (b) du diamètre moyen de l'échantillon. | 74 |
| Figure 3. 16 : (a) Anodes de laboratoire. (b) Appareil de mesure de la résistivité électrique. | 76 |
| Figure 3. 17 : Schéma du dispositif de mesure de la chute de tension. | 78 |
| Figure 3. 18: (a) Four, (b) Schéma du système d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air et au CO ₂ des échantillons d'anode. | 82 |
| Figure 3. 19 : Positions des échantillons dans l'anode selon les axes x, y et z. | 84 |

| | |
|--|-----|
| Figure 3. 20 : Équipement de la spectrométrie photoélectrique induit par rayon X de l'Université d'Alberta. | 85 |
| Figure 4. 1: Densité réelle du CHTS et CBTS. | 88 |
| Figure 4. 2 : Densité en vrac du CHTS et CBTS. | 89 |
| Figure 4. 3: Rugosité des grosses particules de cokes. | 90 |
| Figure 4. 4 Rugosité des particules moyennes de cokes. | 90 |
| Figure 4. 5: Images de particules (a) grosses et (b) moyennes des cokes analysées. | 91 |
| Figure 4. 6 : Images de particules (a) grosses et (b) moyennes des cokes analysées. | 91 |
| Figure 4. 7 : Densité apparente du CHTS et CBTS. | 92 |
| Figure 4. 8 : Porosité totale du CHTS et du CBTS. | 93 |
| Figure 4. 9 : Densité au pycnomètre à hélium du CHTS et CBTS. | 94 |
| Figure 4. 10 : Taux de pores ouverts pour le CHTS et CBTS. | 95 |
| Figure 4. 11 : Pourcentage de pores fermés du CHTS et CBTS. | 96 |
| Figure 4. 12 : Évolution de l'angle de contact avec le temps pour des particules de coke comprises entre 100 à 125 μ m. | 98 |
| Figure 4. 13 : Évolution de l'angle de contact avec le temps pour des particules de coke inférieures à 45 μ m. | 98 |
| Figure 4. 14 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du taux du coke CHTS. | 100 |
| Figure 4. 15 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du taux du coke CHTS. | 101 |
| Figure 4. 16 : Taux de perte de soufre dû à la cuisson en fonction de la teneur en soufre ajouté. | 102 |
| Figure 4. 17 : Taux de perte en matière volatiles dû à la cuisson en fonction de la teneur en soufre ajouté. | 102 |
| Figure 4. 18 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du soufre élémentaire ajouté. | 103 |
| Figure 4. 19 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du soufre élémentaire ajouté. | 104 |
| Figure 4. 20 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du DBT ajouté. | 105 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4. 21 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du DBT ajouté..... | 105 |
| Figure 4. 22 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du taux du coke CHTS..... | 107 |
| Figure 4. 23 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du taux du coke CHTS..... | 107 |
| Figure 4. 24 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du soufre élémentaire ajouté. | 109 |
| Figure 4. 25 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du soufre élémentaire ajouté. | 109 |
| Figure 4. 26 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du DBT ajouté..... | 111 |
| Figure 4. 27 : a) Anode crue, b) Échantillon d'anode crue après ajout de DBT..... | 111 |
| Figure 4. 28 : a) Anode crue, b) Échantillon d'anode crue sans ajout de DBT. | 112 |
| Figure 4. 29 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du DBT ajouté..... | 112 |
| Figure 4. 30 : a) Carotte cuite avec DBT, b) Base supérieure de la carotte cuite, c) Base inférieure de la carotte cuite..... | 113 |
| Figure 4. 31 : Distribution de la teneur en soufre (adimensionnelle) dans l'anode selon les directions x, y et z. | 114 |
| Figure 4. 32 : Teneur moyenne en soufre des six anodes. | 115 |
| Figure 4. 33 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode crue en fonction du soufre élémentaire ajouté. | 116 |
| Figure 4. 34 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode crue en fonction du DBT ajouté..... | 117 |
| Figure 4. 35 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode cuite en fonction du soufre élémentaire ajouté. | 117 |
| Figure 4. 36 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode cuite en fonction du DBT ajouté..... | 118 |
| Figure 4. 37 : Teneur moyenne en soufre en fonction du pourcentage de soufre ajouté (cas des anodes avec soufre élémentaire)..... | 119 |

| | |
|---|-----|
| Figure 4. 38 : Teneur moyenne en soufre en fonction du pourcentage de soufre s ajouté (cas des anodes avec DBT). | 119 |
| Figure 4. 39 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction du taux de CHTS. | 121 |
| Figure 4. 40 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité. | 121 |
| Figure 4. 41 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la teneur en soufre (soufre élémentaire ajouté). | 122 |
| Figure 4. 42 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité (soufre élémentaire ajouté). | 123 |
| Figure 4. 43 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la teneur en soufre (DBT ajouté). | 123 |
| Figure 4. 44 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité | 124 |
| Figure 4. 45 : Évolution de la réactivité totale au CO ₂ en fonction du taux de CHTS. .. | 125 |
| Figure 4. 46 : Évolution de la réactivité totale au CO ₂ en fonction de la densité. | 125 |
| Figure 4. 47 : Évolution de la réactivité totale au CO ₂ en fonction de la teneur en soufre (soufre élémentaire ajouté). | 126 |
| Figure 4. 48 : Évolution de la réactivité totale au CO ₂ en fonction de la densité (soufre élémentaire ajouté). | 127 |
| Figure 4. 49 : Évolution de la réactivité totale au CO ₂ en fonction de la teneur en soufre (DBT ajouté). | 128 |
| Figure 4. 50 : Évolution de la réactivité totale au CO ₂ en fonction de la densité (DBT ajouté). | 128 |
| Figure 4. 51 : Spectre XPS pour l'anode standard (cuite). | 131 |
| Figure 4. 52 : Spectre de dévolution de S 2p pour l'échantillon de l'anode standard. ... | 132 |
| Figure 4. 53 : Évolution du pourcentage thiol et du thiophène en fonction du pourcentage du soufre ajouté. | 132 |
| Figure 4. 54 : Évolution du pourcentage du produit Py+Pr en fonction du pourcentage du soufre ajouté. | 133 |
| Figure 4. 55 : Évolution du pourcentage des liaisons C=C et C-C en fonction du pourcentage du soufre ajouté. | 133 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 2. 1: Comparaison entre le coke isotrope et le coke anisotrope. | 9 |
| Tableau 2. 2 : Types de cokes selon la teneur en soufre [3]. | 10 |
| Tableau 2. 3 : Propriétés générales du coke[7]. | 11 |
| Tableau 2. 4 : Propriétés générales du brai de houille [7]. | 13 |
| Tableau 2. 5 : Effets des mégots sur les propriétés des anodes[22]. | 15 |
| Tableau 2. 6 : Thiols à chaînes ouverte et fermée. | 17 |
| Tableau 2. 7: Dérivés du thiophène. | 18 |
| Tableau 2. 8: Propriétés des anodes après l'ajout du soufre élémentaire dans le brai [31]. | 19 |
| Tableau 2. 9: Propriétés des anodes après l'ajout du DBT dans le brai [31]. | 20 |
| Tableau 2. 10: Propriétés des anodes avec substitution des particules fines du CHTS [31]. | 20 |
| Tableau 2. 11: Effet des impuretés sur la réactivité du coke avec ou sans ajout de soufre. | 33 |
| Tableau 2. 12 : Effet du soufre sur l'activité catalytique des impuretés et leurs impacts sur la réactivité des anodes. | 44 |
| Tableau 3. 1: Propriétés de CHTS et CBTS | 47 |
| Tableau 3. 2: Propriétés du brai. | 48 |
| Tableau 3. 3: Facteurs de forme mesurés [55]. | 63 |
| Tableau 3. 4: Anodes fabriquées et leur composition. | 69 |
| Tableau 3. 5 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres C1s [37, 60-62]. | 85 |
| Tableau 3. 6 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres O1s [37, 60-62]. | 86 |
| Tableau 3. 7 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres N1s [37, 60-62]. | 86 |
| Tableau 3. 8 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres S 2p [63]. | 86 |

| | |
|--|-----|
| Tableau 4. 1 : Pourcentages atomiques de différents composants dans différents échantillons d'anodes..... | 134 |
| Tableau 4. 2 : Pourcentages des liaisons C=C, C-C et des hétéroatomes dans les différents échantillons d'anodes..... | 134 |
| Tableau 4. 3 : Pourcentage de pyridine (Py), des cyanures(CN) et le pyrrole (Pr) dans les différents échantillons d'anodes. | 134 |
| Tableau 4. 4 : Pourcentages des liaisons C=O, C-O et des hétéroatomes dans les différents échantillons d'anodes. | 135 |
| Tableau 4. 5: Pourcentage de thiol et thiophène dans les différents échantillons d'anodes. | 135 |

Nomenclature

A : Surface (cm^2).

CBTS : Coke à basse teneur en soufre.

CET : Coefficient d'expansion thermique (K^{-1}).

CHTS : Coke à haute teneur en soufre.

CNTS : Coke à teneur en soufre normale.

COS : Oxysulfure de carbone.

d : Diamètre (cm).

DBT : Dibenzothiophene.

h : Hauteur (cm).

HSC : High sulfur coke.

l : Largeur (cm).

L : Longueur (cm).

LSC : Low sulfur coke.

n : Nombre de mole.

P : Pression (psi).

QI : Quinoline insoluble.

R : Constante des gaz parfait ($8,314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

R_{air} : Réactivité à l'air ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$).

R_{CO_2} : Réactivité au CO_2 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$).

RE : Résistivité électrique ($\mu\Omega \cdot \text{m}$).

T : Température ($^{\circ}\text{C}$).

TI : Toluène insoluble.

v : volume (cm^3).

w : masse (g).

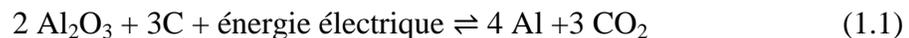
ρ : densité (g/cm^3).

Chapitre 1

Introduction

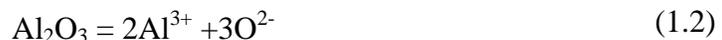
1.1. Généralités

L'aluminium est un métal malléable de couleur blanche argentée et c'est le troisième élément le plus abondant dans la croûte terrestre. Il se trouve toujours oxydé et en association avec d'autres éléments, mais principalement dans la bauxite sous forme d'alumine (Al_2O_3). En 1886, deux chercheurs Hall et Héroult ont mis au point une technique permettant de produire de l'aluminium à partir d' Al_2O_3 qui se résume suivant l'équation (1.1) :



Les principales étapes du procédé sont:

- ❖ L'alumine est dissoute dans un bain fluoré d'électrolyses entre 950°C et 1000°C suivant la réaction 1.2 (simplifiée):



- ❖ L'aluminium se forme à la cathode, où il coalesce dans une nappe d'aluminium liquide, selon la réaction:



- ❖ À l'anode en carbone, le dioxyde de carbone gazeux se dégage sous forme de bulles qui s'échappent dans l'atmosphère :



La qualité des anodes en carbone est un des facteurs importants pour le bon fonctionnement de la cuve d'électrolyse. Cette qualité est liée à la composition de la

matière première et au procédé de fabrication. De façon générale, les anodes en carbone sont préparées à partir de quatre matières premières: les mégots qui sont les restes d'anciennes anodes après leurs utilisations dans l'électrolyse, les rejets d'anodes crues et cuites, le brai utilisé comme agent liant et le coke qui représente la partie majoritaire de ces constituants.

La production des anodes se déroule en plusieurs étapes. Les matières premières pour la fabrication des anodes sont les agrégats secs (coke de pétrole calciné, mégots et anodes recyclées (crues et cuites)) et le brai de houille comme agent liant. Au début, les agrégats sont broyés et tamisés. Une certaine granulométrie de ces agrégats est utilisée pour la production des anodes. Les agrégats secs sont préchauffés. Une fois le brai est liquéfié, il est ajouté aux agrégats secs préchauffés dans le mélangeur pour avoir la pâte d'anode. Ensuite, cette pâte est transférée vers l'étape de compactage où s'effectue la prise en forme des anodes. À cette étape les anodes sont à l'état crues (ou vertes). Enfin, ces anodes crues sont acheminées vers un four de cuisson, à une température allant de 1050 à 1200°C afin d'éliminer la matière volatile présente dans le brai et d'obtenir la qualité finale des anodes qui sont alors dites anodes cuites [2].

Comme évoqué plus haut, la qualité des matières premières est importante. Ces matières premières présentent plusieurs impuretés qui influencent la consommation des anodes ainsi que tout le procédé d'électrolyse.

Dans la suite, l'accent est porté sur le coke qui est le constituant majoritaire des anodes sur la réactivité de ces dernières ainsi que sur leurs durées de vie dans les cuves d'électrolyses.

Dans ce projet, l'effet de la teneur en soufre dans le coke et dans les anodes sur la réactivité des anodes ont été étudiés. D'autre part, la résistivité électrique et la densité apparente ont été aussi mesurées.

1.2. Problématique

Le bon fonctionnement d'une aluminerie dépend de plusieurs paramètres parmi lesquels, la bonne qualité des anodes en carbone qui ont un rôle très important dans la stabilité des cuves d'électrolyse [3].

Pour ce qui est des anodes en carbone, elles sont composées d'une phase liante qui est le brai et d'une phase dispersée qui est l'agrégat sec dont le coke constitue la fraction majeure. À ce sujet, le coke, issu de la distillation des parties lourdes du pétrole, contient plusieurs impuretés organiques et inorganiques parmi elles le soufre. Lossius et al. [4] ont classifiés le coke selon le niveau de soufre. La teneur normale de soufre dans le coke de pétrole est comprise entre 2 et 3%. Les cokes à haute teneur en soufre (CHTS) et à basse teneur en soufre (CBTS) ont des teneurs en soufre de plus de 3% et de moins de 2%, respectivement.

À ce propos, le soufre qui se trouve à différentes teneurs dans le coke est considéré comme l'une des impuretés les plus importantes qui affectent la qualité des anodes. À cet effet, le soufre présent dans les anodes est la partie résiduelle après la calcination du coke et la cuisson des anodes. Le coke de pétrole est calciné à température d'environ 1200°C. Durant la phase de cuisson d'anodes, l'émission de soufre est faible si la température maximum de cuisson est inférieure à la température de calcination du coke. Si la température de cuisson est supérieure à 1200°C, le soufre est émis sous forme de matière volatile qui augmente la porosité des anodes favorisant ainsi la réactivité des anodes à

l'air et au CO₂ pendant l'électrolyse [5]. De ces observations, une question se pose sur la relation entre la teneur en soufre et la réactivité des anodes.

Lors du procédé d'électrolyse, le soufre présent dans les anodes se manifeste et il affecte la réactivité des anodes par des réactions secondaires. Jusqu'à une certaine concentration, le soufre dans l'anode aide à diminuer les réactivités [1]. D'autre part, des rejets atmosphériques contenant des composés soufrés tels que SO₂ et COS affectent et contribuent à la dégradation de l'environnement, du milieu du travail et de la santé du personnel. Donc, on utilise des systèmes d'épurations pour éliminer l'émission du soufre à l'environnement. Par conséquent, il faut balancer les avantages et désavantages de la teneur en soufre dans le coke et dans l'anode.

1.3. Objectifs

Le principal objectif de ce travail de recherche est d'étudier l'impact auquel contribue le soufre dans la réactivité des anodes en carbone. Afin de réaliser ce projet, les objectifs spécifiques suivants ont été fixés :

- Fabriquer des anodes en mélangeant des cokes de différents teneurs en soufre aussi bien en ajoutant le soufre organique et inorganique.
- Déterminer des méthodes d'ajouts de soufre.
- Mesurer les propriétés des anodes (densité, résistivité électrique, réactivité à l'air et au CO₂).
- Déterminer l'effet des mélanges de cokes et de l'ajout de soufre sur la réactivité des anodes.

À long terme, ce projet va permettre de :

- Réduire les rejets atmosphériques,

- Prolonger la durée de vie des anodes,
- Réduire les coûts d'opération des alumineries,
- Utiliser des cokes à différente teneur en soufre dans la production des anodes.

1.4. Méthodologie

Afin de pouvoir répondre à la problématique posée et ainsi atteindre les objectifs de ce travail, la démarche de ce projet est effectuée suivant deux parties. La première partie est la recherche bibliographique. La deuxième partie est le suivi de la réactivité à l'air et au CO₂ des anodes en carbone avec une variation de la teneur dans ces dernières. En premier lieu pour la revue de littérature, les recherches sont basées sur les points suivant :

- Le coke de pétrole et ses types.
- Le soufre dans l'anode.
- La réactivité des anodes en carbone durant l'électrolyse.
- L'effet du soufre sur les propriétés des anodes en carbone.
- La relation entre le soufre et la réactivité des anodes.

Afin de se prononcer sur l'effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone, la deuxième partie de ce projet est une étude à l'échelle du laboratoire, cette étude se déroule en divers étapes.

Le coke est la première source de soufre et la matière première majoritaire dont se compose l'anode en carbone. Comme première étape, les deux types de coke sont caractérisés pour connaître leurs propriétés physiques (porosité, le facteur de forme, densité réelle, densité apparente et densité en vrac) et chimique (teneur en soufre).

Pour ce qui est de la seconde étape, deux séries d'anodes sont fabriquées. La première série consiste à fabriquer des anodes avec un mélange de deux cokes à haute et basse

teneur en soufre (CBTS et CHTS) avec divers ratios. En ce qui concerne la deuxième série d'anodes, elles sont faites avec du coke à faible teneur en soufre mais avec un ajout de soufre par diverses sources.

Une fois toutes les anodes sont fabriquées, des tests de caractérisation avant et après cuisson sont réalisés sur les anodes elles-mêmes et sur des échantillons prélevés de celles-ci. À la fin de la partie expérimentale, un suivi du test de la réactivité à l'air et au CO_2 permet de déterminer l'effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone.

1.5. Apport scientifique du travail

Dans le monde de l'aluminium, de nombreuses exigences sont demandées pour les anodes en carbone. Ces exigences se résument en une bonne densité, une faible résistivité et une faible réactivité à l'air et au CO_2 . Pour avoir une faible réactivité, de nombreux paramètres contribuent, parmi eux la teneur en soufre. Ce projet a pour but de voir l'effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone. Cet effet du soufre a été étudié pour les anodes utilisées dans la technologie de Söderberg, mais pas pour les anodes précuites, ce qui fait originalité de ce projet. Ce travail a permis de déterminer la perte en teneur en soufre après cuisson avec et sans ajout de soufre, et de voir l'effet du soufre sur la réactivité à l'air et au CO_2 des anodes en carbone. Finalement, ce projet permettra d'orienter les prochaines études qui auront pour but de porter des améliorations sur ce sujet.

1.6. Portée du mémoire

Dans la réalisation de ce projet, un plan approprié a été défini. Ce plan est divisé en cinq grands chapitres. Le premier chapitre représente l'introduction générale, plusieurs points ont été abordés. Il contient des généralités sur la production de l'aluminium primaire et la

production des anodes précuites, le problème abordé, les différents objectifs tracés pour reprendre à la problématique et une méthodologie pour atteindre les objectifs définis auparavant. Dans le chapitre deux, une revue de littérature des différentes études qui sont liées à ce projet comme les formes du soufre, les effets du soufre est réalisée. Pour ce qui du chapitre trois, il a touché aux différentes matières premières, la production des anodes au laboratoire et aux différentes méthodes de caractérisations utilisées pour le coke et les anodes. En ce qui concerne le chapitre quatre, les différents résultats ainsi que leur discussion sont présentés dans ce dernier. En fin, dans le chapitre cinq, les conclusions sur les différents résultats présentés dans le chapitre quatre ont été sorties. Dans ce même chapitre, quelques recommandations sont mentionnées pour être comme travaux futurs afin de porter un plus à ce projet.

Chapitre 2

Revue de littérature

2.1. Introduction

Cette section présente un résumé sur les travaux les plus récents qui se rapportent sur les différentes propriétés du coke de pétrole calciné, l'effet de différentes propriétés de coke sur les propriétés d'anode en carbone, l'effet du soufre sur le comportement du coke et des anodes mais aussi les différents paramètres qui affectent la réactivité à l'air et au CO₂ des anodes en carbone.

2.2. Anode

Les anodes en carbone résultent d'un mélange de différentes matières premières. Ces matériaux sont répartis en deux phases. La première phase est une phase dispersée. Cette phase regroupe tous les agrégats secs qui sont le coke de pétrole, les anodes recyclées (crués et cuites) et les mégots. Pour la deuxième phase, dite liante, elle est seulement composée de brai de houille.

2.2.1. Coke

Le coke de pétrole, à la fois vert ou calciné, est un produit de la décomposition thermique des parties lourdes du pétrole. On peut distinguer sur le marché différents types de coke selon la structure [6] et la teneur en soufre [4]. 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 [6]. Le coke isotrope, est obtenu par la décomposition thermique des résines

et les asphaltènes (les parties lourdes du pétrole) [7]. Ce type de coke est caractérisé par la forme sphérique de ses particules (plus des particules fines) qui sont denses [8], par sa teneur en soufre et en impuretés métalliques (en particulier le V et Ni) et de son coefficient d'expansion thermique ($CET > 5,5 \times 10^{-6}/K$) élevés [6]. Le coke anisotrope est un coke obtenu par la cokéfaction des parties lourdes aromatiques du pétrole [7, 9]. Ce type de coke est caractérisé par sa faible teneur en soufre et en impuretés métalliques et son faible coefficient d'expansion thermique ($CET < 2 \times 10^{-6}/K$) [6], mais aussi par un meilleur ordre structural après calcination, cela est dû à l'arrangement en parallèle des lamelles [8]. L'étude comparative entre les deux types de coke isotrope et anisotrope est résumée dans le tableau 2.1 [9].

Tableau 2. 1: Comparaison entre le coke isotrope et le coke anisotrope.

| Type de coke | Origine | Graphitisation | Densité volumique | CET | Réactivité | Densité réelle |
|-------------------|---------------------|----------------|-------------------|-------|------------|----------------|
| Anisotrope | résidus aromatique | facile | petite | petit | faible | haute |
| Isotrope | résidus asphaltique | difficile | haute | grand | haute | faible |

Pour ce qui est du troisième type de coke selon la structure, c'est le coke spongieux. Ce type de coke dérive des résidus paraffinique-nafténicos [7]. Les propriétés de ce coke varient avec le procédé de son obtention mais aussi de sa structure [7]. Pour ce qui est de sa dureté et sa densité, elles augmentent avec la diminution de la teneur en asphalte [7]. Le CET du coke spongieux varie dans l'intervalle $3,5-4,8 \times 10^{-6}/K$ [6]. Ce type de coke

est utilisé dans la fabrication des anodes dans le monde de l'aluminium [6, 7]. Les trois types de coke selon la structure sont représentés sur la figure 2.1. Pour chaque type de coke les vues macroscopique et microscopique sont données respectivement en haut et en bas.

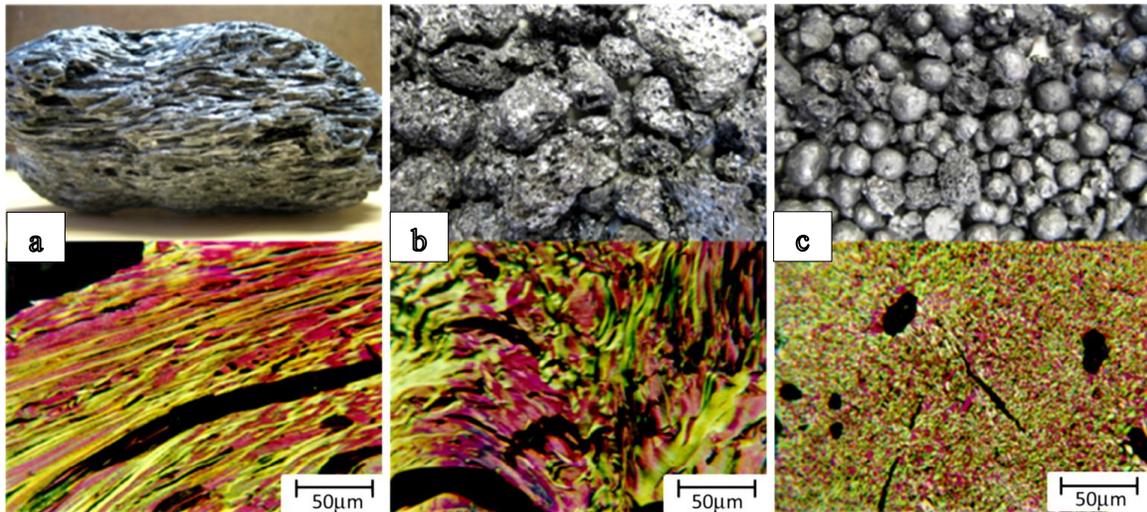


Figure 2. 1 : Vue macroscopique et microscopique des cokes de pétrole; a) Coke anisotrope, b) Coke spongieux, c) Coke isotrope.

Dans le marché, trois types de coke spongieux se distinguent selon la teneur en soufre; coke haute teneur en soufre (CHTS), coke à basse teneur en soufre (CBTS) et le coke à moyenne teneur en soufre (CMTS) [4]. Le tableau 2.2 suivant résume les types de cokes et leurs intervalles de teneur en soufre.

Tableau 2. 2 : Types de cokes selon la teneur en soufre [4].

| Type de coke | Teneur en soufre |
|--------------|------------------|
| CHTS | $S > 3\%$ |
| CMTS | $2 < S < 3\%$ |
| CBTS | $S < 2\%$ |

Les valeurs des propriétés du coke sont généralement aux alentours des celles données par le tableau 2.3 [8].

Tableau 2. 3 : Propriétés générales du coke [8].

| 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 |

Ce composé représente la majeure partie des anodes en carbone, il affecte la qualité des anodes. À ce propos, plusieurs auteurs [10-15] se sont intéressés à améliorer la qualité de ce dernier et ainsi à améliorer la qualité des anodes.

2.2.2. Brai

Le brai est un produit de couleur noir, il est solide à la température ambiante et devient fluide à une température supérieure à son point de ramollissement [16]. Ce dernier est un hydrocarbure de haute aromaticité (hydrocarbure polycyclique). Il présente une structure complexe qui est due à la présence de composés polycycliques aromatique et hétérocycliques [7]. A propos, la structure du brai est déterminée par les méthodes chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse [17]. D'après la littérature, le brai est obtenu à partir de la distillation du goudron de houille. Depuis 1681, il est possible d'obtenir le brai à partir du goudron de houille obtenu au cours de la fabrication du coke métallurgique [7, 8].

D'après Amrani et al. [18], le brai représente 50% de la masse du goudron de houille. Plusieurs solvants sont utilisés pour caractériser le brai. Parmi ces solvants il y a la quinoline, et le toluène. Ces solvants permettent de savoir si le brai contient des composés qui ne sont pas soluble dans ces derniers. Ces particules ne sont ni solubles dans le toluène (TI), ni dans la quinoline (QI). On retrouve aussi la β -résine (TI-QI) et les mésophases [8]. La concentration des différentes particules joue un rôle très important dans la pénétration du brai dans les pores des particules de coke durant la fabrication des anodes [9]. Plusieurs auteurs se sont intéressés pour améliorer la qualité du brai toute en améliorent ses propriétés [19-22]. Les différentes propriétés du brai utilisé dans la fabrication des anodes sont résumées dans le tableau 2.4

Tableau 2. 4 : Propriétés générales du brai de houille [8].

| Propriété | Méthodes | Unités | Intervalle | |
|-----------------------------------|---------------|--------------------|------------|---------|
| Contenu en eau | ISO 5939 | % | 0,0-0,2 | |
| Distillation 0-270°C | AKK 109 | % | 0,1-0,6 | |
| Distillation 0-360°C | AKK 109 | % | 3-8 | |
| Point de ramollissement (Mettler) | ASTM D3104-87 | °C | 110-115 | |
| Viscosité à 140°C | ASTM D4402-87 | cP | 3000-12000 | |
| Viscosité à 160°C | ASTM D4402-87 | cP | 1000-2000 | |
| Viscosité à 180°C | ASTM D4402-87 | cP | 200-500 | |
| Densité dans l'eau | ISO 6999 | kg/dm ³ | 1.30-1.33 | |
| Valeur de cokéfaction | ISO 6998 | % | 50-60 | |
| Insoluble dans la quinoléine | ISO 6791 | % | 7-15 | |
| Insoluble dans le toluène | ISO 6376 | % | 26-34 | |
| Contenu en cendres | DIN 51903 | % | 0,1-0,2 | |
| Éléments | S | ISO 12980 | % | 0,3-0,6 |
| | Na | ISO 12980 | ppm | 10-400 |
| | K | ISO 12980 | ppm | 10-50 |
| | Mg | ISO 12980 | ppm | 5-30 |
| | Ca | ISO 12980 | ppm | 20-80 |
| | Cl | ISO 12980 | ppm | 100-300 |
| | Al | ISO 12980 | ppm | 50-200 |
| | Si | ISO 12980 | ppm | 50-200 |
| | Fe | ISO 12980 | ppm | 50-300 |
| | Zn | ISO 12980 | ppm | 100-500 |
| Pb | ISO 12980 | ppm | 100-300 | |

2.2.3. Mégots

Durant la production de l'aluminium les anodes en carbone se consomment dans environ 25 jours [23] avant d'être retirées de la cellule d'électrolyse. Une fois retirées, elles sont nettoyées dans le but d'éliminer la contamination à cause du contact avec le bain électrolytique [9]. Cette partie d'anode qui reste est nommée mégot. Ces derniers sont utilisés dans les matières premières qui entrent dans la composition des anodes en

carbone, et cela après qu'ils soient réduits sous forme granulaire avec différentes tailles de particules. À ce propos, la qualité des mégots est très importante à savoir. Comme le coke et le brai, les mégots affectent la qualité des anodes et ceci tout en affectant les propriétés physico-chimiques et mécaniques des anodes [23, 24]. La qualité des mégots permet essentiellement de se projeter sur la qualité des anodes dans lesquelles ils sont utilisés [25]. Dans le cas où les mégots sont de mauvaise qualité, il y aura une augmentation de la réactivité des anodes en raison de la teneur en Na élevée et une détérioration des propriétés mécaniques des anodes [25].

Les mégots d'anode sont classés en catégories durs et mous [9, 25]. La qualité des mégots durs est similaire à celle des anodes d'origine alors que les mégots mous sont plus sévèrement attaqués au cours de l'électrolyse [9, 25]. Les mégots mous ont des plus grandes porosité et perméabilité, ce qui augmente la réactivité et diminue la densité ainsi que la résistance mécanique des anodes [9, 25]. Ces derniers sont ensuite concassés et broyés pour en faire des particules de différentes tailles similaires à celles qui sont présentes dans le coke. La quantité des mégots est un paramètre très important qui affecte les propriétés de l'anode. À ce propos, Belitskus [24] a déterminé l'effet des mégots sur la densité des anodes après cuisson. Il a montré que la densité des anodes cuites a augmentée de 1,46 à 1,50 g/cm³ et cela en augmentant le taux des mégots de 0 à 40%. Ces résultats corrént bien avec l'étude de Fischer and Perruchoud [23].

Les différents effets des mégots sur les propriétés des anodes sont résumés dans le tableau 2.5 [23].

Tableau 2. 5 : Effets des mégots sur les propriétés des anodes [23].

| Mégots d'anodes Propriétés d'anode | Durs | | Mous | | Effet |
|---|------------------|-----------------|------------------|-----------------|--------------------|
| | Bien nettoyés | Mal nettoyés | Bien nettoyés | Mal nettoyés | |
| Densité apparente | ++ | ++ | + | + | ++ Très positif |
| Force mécanique | ++ | ++ | + | + | + Positif |
| Perméabilité | ++ | ++ | | | Neutre |
| Réactivité au CO ₂ | | - | - | -- | - Négatif |
| Réactivité à l'air | | - | -- | --- | -- Très négatif |
| Température d'inflammation | | - | -- | --- | --- Catastrophique |
| Pureté | - | -- | - | -- | |

2.2.4. Rejets crus et cuits

Les anodes en carbone sont composées des différentes matières premières. À côté du coke, du brai et des mégots, on retrouve les rejets des anodes. Les rejets sont différents des mégots qui sont issus des parties restantes de l'anode après son utilisation dans l'électrolyse. L'origine des rejets provient des anodes qui sont jugées non conformes aux exigences de l'usine.

Les rejets des anodes sont repartis en deux catégories; les rejets crus et cuits. Les rejets crus sont les anodes à l'état crus qui présentent des imperfections, pour ce qui est des rejets cuits, ils sont issus des anodes cuites jugées non conformes. Ces dernières sont ensuite concassées et broyées pour en faire des particules de différentes tailles similaires à celles dans le coke. Parmi les critères qui peuvent dire des anodes qu'elles sont non conformes, on retrouve le paramètre de fissuration, ce paramètre a fait l'étude de Amrani et al. [18]. Les types de fissures sont donnés par la figure 2.2. Comme les mégots, le but d'utiliser les rejets crus et cuits dans la composition de l'anode est d'améliorer la qualité des anodes, de réduire le coût mais aussi de ne pas nuire à l'environnement.

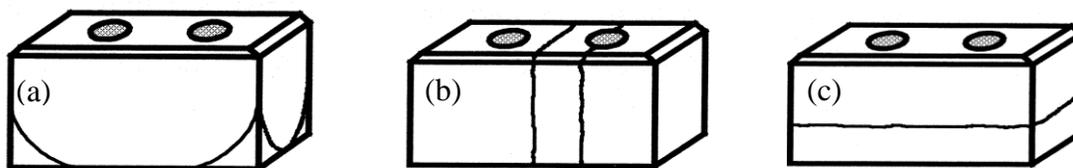


Figure 2. 2: Catégories de fissures : (a) fissurations sur les côtés, (b) fissurations verticales, (c) fissurations horizontales [26].

2.2. Le soufre dans le coke

Le coke de pétrole cru ou calciné est un produit de couleur noire, produit par la décomposition thermique (cokéfaction différée ou retardée) [9] à haute pression des parties lourdes du pétrole, et pour cette raison, le coke contient plusieurs composés de nature organique et inorganique qui contribuent à ses propriétés physico-chimiques.

À ce propos, dans les composés organiques et inorganiques qui entrent dans la structure du coke, il y a les composés soufrés. Ces composés se trouvent à différents pourcentages pouvant aller jusqu'à 10% [8, 27].

2.3. Composés soufrés inorganiques

Les composés soufrés inorganiques représentent une petite partie du soufre total présent dans le coke. Ils se trouvent sous trois formes des sulfates de formule générale $M_2(SO_4)_n$ (M est un ion métallique) [28], des sulfites de formule ionique SO_3^{2-} [28] mais aussi sous forme de sulfure S^{-2} .

2.4. Composés soufrés organiques

Appelés aussi composés organosulfurés, ils sont plus réponsus dans le coke avec un pourcentage important. Ils peuvent être à chaine ouverte ou fermée. La structure des composés soufrés organiques présents dans le coke n'est pas connue. Il n'y a pas de méthode chimique ou analytique définie afin de déterminer la structure de ces derniers.

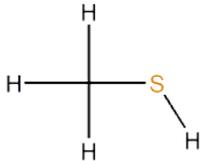
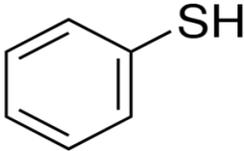
Mais des hypothèses sont faites à partir des composés présents dans le pétrole. D'après Meyers [28], les composés organosulfurés présents dans le pétrole sont les sulfures organiques.

Les sulfures organiques, ce sont des composés où le soufre à un degré d'oxydation de -2, auquel un ou plusieurs radicaux ou plus est combiné. Ces composés peuvent se présenter comme: allyliques, cycliques et aromatiques [28]. Ils désignent généralement le groupe fonctionnel constitué de deux atomes de soufre liés par une liaison covalente simple. Les sulfures organiques présents dans le pétrole sont: les thiols et les thiophènes [28].

2.4.1. Les thiols

Nommés parfois les mercaptans, ils possèdent un groupe fonctionnel S-H attaché à un atome de carbone d'une chaîne ouverte (groupe alkyle) ou fermée (cyclique ou aromatique) [28]. Des exemples de thiols à chaîne ouverte et fermée sont donnés par le tableau 2.6.

Tableau 2. 6 : Thiols à chaînes ouverte et fermée.

| Thiols | Forme chimique |
|--------------|--|
| Méthanethiol |  |
| Thiophenol |  |

2.4.2. Thiophènes

Le thiophène est un composé organique hétérocyclique aromatique de la classe des métalloles. C'est un liquide limpide incolore ayant une odeur qui rappelle celle du benzène. Le thiophène présenté sur la figure 2.3 est souvent trouvé naturellement dans le pétrole à des concentrations de quelques pourcents [29].

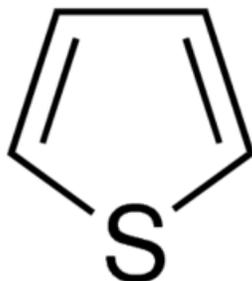


Figure 2. 3 : Thiophène.

Selon Meyers [28], les thiophènes et les dérivées du thiophène sont les plus répandus dans la fraction lourde du pétrole brut et par conséquent dans le coke de pétrole. Certains des dérivés du thiophène sont présentés dans le tableau 2.7.

Tableau 2. 7: Dérives du thiophène.

| Dérivés du thiophène | Forme chimique | Références |
|------------------------------|----------------|------------|
| Dibenzothiophene (DBT) | | [29-31] |
| 4,6-Dimethyldibenzothiophene | | |

2.5. Effets du soufre

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude des effets du soufre sur les différentes propriétés physico-chimiques des anodes. Parmi ceux-ci, au cours de l'étude de Sorlie et al. [1], plusieurs effets du soufre ont été remarqués sur les propriétés physico-chimiques des anodes que ce soit densité apparente, porosité, résistivité électrique et réactivité à l'air et au CO₂. Ces remarques ont été faites après l'ajout de soufre avec trois méthodes différentes qui seront discutées dans la section suivante. Les trois méthodes sont : l'ajout du soufre élémentaire dans le brai, l'ajout du dibenzothiophene (DBT) dans le brai et enfin substitution de certaines particules fine de coke de teneur en soufre normal par d'autre avec une teneur en soufre élevée.

2.5.1. Effet du soufre sur la densité apparente, la porosité et la résistivité électrique

L'évolution de la densité apparente, de la porosité ainsi que de la résistivité électrique des anodes dépend de la méthode d'ajout du soufre comme c'est montré dans les tableaux 2.8, 2.9 et 2.10.

Tableau 2. 8: Propriétés des anodes après l'ajout du soufre élémentaire dans le brai [1].

| % de S ajouté dans le brai | Densité de l'anode avant cuisson (kg/m³) | Densité de l'anode après cuisson (kg/m³) | Résistivité électrique (μΩ.m) | % de porosité |
|-----------------------------------|--|--|--------------------------------------|----------------------|
| 0,0 | 1621 | 1438 | 75,7 | 27,1 |
| 1,0 | 1608 | 1479 | 72,2 | 25,3 |
| 3,0 | 1612 | 1538 | 68,6 | 22,1 |
| 5,0 | 1600 | 1541 | 69,4 | 21,7 |

Tableau 2. 9: Propriétés des anodes après l'ajout du DBT dans le brai [1].

| % de S ajouté dans le brai | Densité de l'anode avant cuisson (kg/m³) | Densité de l'anode après cuisson (kg/m³) | Résistivité électrique (μΩ.m) | % de porosité |
|-----------------------------------|--|--|--------------------------------------|----------------------|
| 0,00 | 1642 | 1448 | 78,8 | 26,1 |
| 2,54 | 1638 | 1448 | 79,5 | 26,2 |
| 4,99 | 1646 | 1436 | 81,2 | 26,5 |
| 7,24 | 1658 | 1437 | 81,7 | 26,9 |
| 9,21 | 1661 | 1421 | 83,0 | 27,5 |
| 16,74 | 1682 | 1420 | 85,9 | 27,4 |

Tableau 2. 10: Propriétés des anodes avec substitution des particules fines du CHTS [1].

| % des particules fines de coke au pourcentage en S élevée | Densité de l'anode avant cuisson (kg/m³) | Densité de l'anode après cuisson (kg/m³) | Résistivité électrique (μΩ.m) | % de porosité |
|--|--|--|--------------------------------------|----------------------|
| 0,0 | 1642 | 1448 | 78,8 | 26,1 |
| 10,0 | 1640 | 1454 | 78,3 | 25,3 |
| 25,0 | 1636 | 1451 | 78,6 | 25,7 |
| 50,0 | 1634 | 1443 | 81,1 | 25,5 |
| 75,0 | 1627 | 1434 | 85,5 | 25,6 |
| 100,0 | 1617 | 1445 | 89,7 | 24,1 |

Les résultats ci-dessus montrent une variation différente que ce soit pour la densité, la résistivité électrique ainsi que la porosité. Cette variation est expliquée dans le cas du soufre élémentaire par la faible pénétration du brai dans la particule pour la densité avant cuisson mais après cuisson c'est dû à l'augmentation de la polymérisation du brai. En revanche dans le cas du DBT, l'évolution de la densité avant cuisson est expliquée par la bonne pénétration du brai dans les pores des particules de coke, alors qu'après cuisson, cette variation est due au rendement de cokéfaction du mélange DBT-brai. Dans le cas de l'augmentation du pourcentage de particules fines du CHTS, c'est plutôt la densité réelle du coke fin qui explique le comportement de la densité apparente de l'anode. Enfin, les

résultats ci-dessus montrent aussi que, si la densité est élevée, la porosité et la résistivité sont en général faibles et vice versa [1].

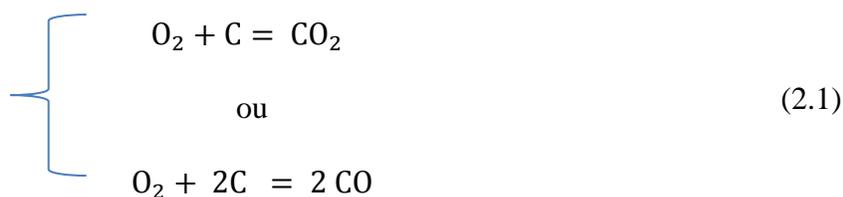
2.5.2. L'effet du soufre sur la réactivité

La réactivité des anodes en carbone peut être affectée par plusieurs paramètres qui sont : la température de calcination du coke, la température de cuisson des anodes, la température de la cuve d'électrolyse ainsi que les impuretés présentes dans l'anode [3, 32].

Le soufre, autant qu'une impureté, joue un rôle très important sur la réactivité des anodes durant le procédé d'électrolyse. Il agit comme un inhibiteur qui permet d'arrêter certaines réactions qui auront lieu au cours du procédé d'électrolyse [33]; parmi ces réactions, on trouve la réaction du carbone avec l'air et le CO_2 .

1) Réactivité à l'air

Au cours de l'électrolyse, des réactions secondaires ont lieu telles que la réaction de l'anode avec l'air, et cette réaction a lieu sur la surface de l'anode en contact avec l'air et provoque une surconsommation de l'anode [1, 8, 27, 34]. En présence du sodium dans l'anode, le rendement de cette réaction augmente [8, 27, 34]. Cette réaction est donnée par l'équation (2.1).



Le test de réactivité à l'air est mesurée à une température de 525°C [1, 8, 27]. Pour estimer la valeur de la réactivité à l'air, l'équation (2.2) donnée par l'ASTM D6559-00a (2005) est utilisée [35].

$$DR_a = \frac{1000W_d}{3A} \quad (2.2)$$

où

DR_a : Réactivité à l'air pendant les 3 heures de la mesure ($\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ h}$).

W_d : Perte totale de masse pendant le test (g).

A : Surface apparente (cm^2).

2) Réactivité au CO_2

Une autre réaction qui a lieu au cours de l'électrolyse est la réaction entre l'anode et le dioxyde de carbone. Cette réaction se déroule à la surface de contact de l'anode avec l'électrolyte, où le CO_2 (produit par le procédé Hall-Héroult) s'infiltrer à travers les pores de cette dernière [1, 8, 27, 34]. Cette réaction est donnée par l'équation (2.3) :



La réactivité est mesurée à une température de 960°C [1, 8, 27]. Pour estimer la valeur de la réactivité au CO_2 , l'équation (2.4) donnée par l'ASTM D6558-00a (2005) est utilisée [36].

$$DR_c = \frac{1000W_d}{7A} \quad (2.4)$$

où

DR_c : Réactivité au CO_2 pendant les 7 heures de la mesure ($\text{mg}/\text{cm}^2 \text{ h}$)

W_d : Perte totale de masse pendant le test (g).

A: Surface apparente (cm^2).

En 1994, l'effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone a été le sujet de l'étude de Sorlie et al. [1]. Trois méthodes d'ajout de soufre ont été utilisées. La première consistée dans l'ajout du soufre élémentaire dans le brai. Pour ce qui est de la seconde, elle consistée dans l'ajout de DBT dans le brai. En fin, la troisième méthode était de substituer les particules fines du coke normale par du coke à haute teneur en soufre (6,9% S). Dans le cas de l'addition du soufre élémentaire dans le brai, le soufre fait diminuer la réactivité de l'anode avec l'air et le CO_2 pour des teneurs de 1,24% - 1,34% dans l'anode. La figure 2.4 montre la diminution de la réactivité à l'air et au CO_2 de l'anode [1].

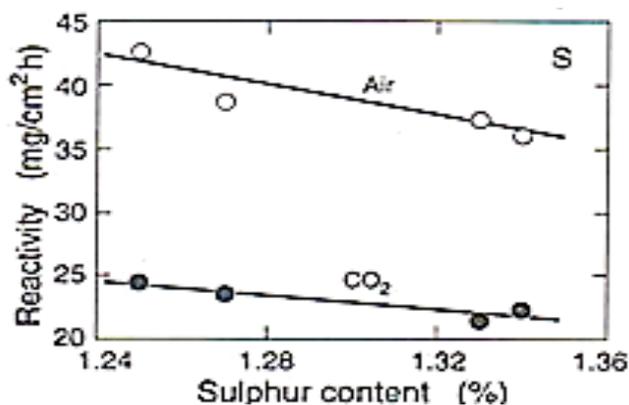


Figure 2. 4: La réactivité à l'air et au CO_2 en fonction de la teneur en soufre dans les anodes dans le cas d'ajout de S élémentaire [1].

Dans le cas de l'ajout du DBT dans le brai, la réactivité au CO_2 (R_{CO_2}) décroît avec la teneur en soufre de l'anode, mais pour ce qui est de la réactivité à l'air (R_{air}) elle diminue dans un intervalle de teneur en soufre compris entre 1,19% et 1,28%. Puis, elle croît avec l'augmentation de la teneur en S comme montré à la figure 2.5 [1].

Pour ce qui est de l'ajout de soufre par la dernière méthode, la R_{CO_2} diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en S de 1,0% à 3,0 % dans l'anode. En

revanche, R_{air} diminue d'abord dans un intervalle de 1,2% à 1,3%, puis elle croît avec l'augmentation de la teneur en S. La figure 2.6 montre les variations de la R_{air} et la R_{CO_2} en fonction de la teneur en S [1].

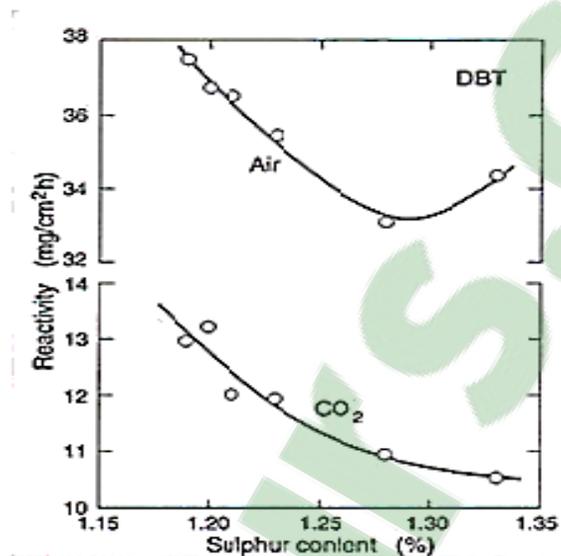


Figure 2. 5: Évolution de la R_{air} et la R_{CO_2} dans le cas de l'ajout du DBT [1].

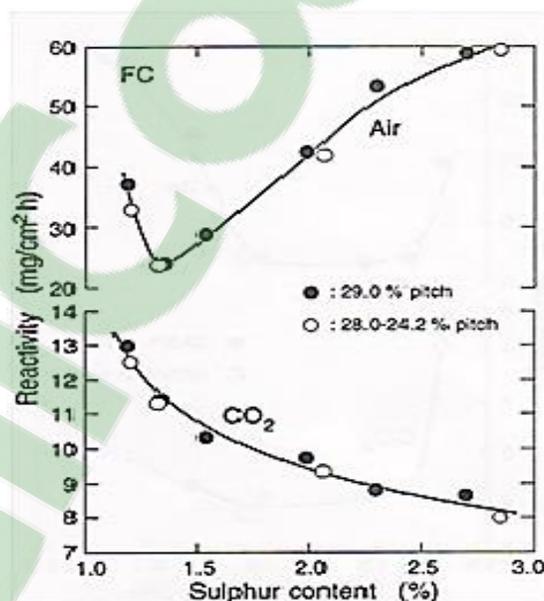


Figure 2. 6 : Variation de la R_{air} et la R_{CO_2} en fonction de la teneur en S dans le cas de l'ajout du CHTS [1].

2.6.Effets du soufre sur le comportement des impuretés présentes dans le coke

Les anodes en carbone sont constituées d'environ 65% de coke de pétrole [37]. Il présente plusieurs impuretés; le Na, le Ca, le Fe, le V, le Ni et le S [38]. Ces impuretés représentent des catalyseurs pour la réactivité du coke avec l'air et le CO₂ à l'exception du soufre qui est un inhibiteur. Afin de connaître l'effet de ces impuretés sur les réactivités du coke, plusieurs études ont été faites.

2.6.1. Effet du sodium sur les réactivités à l'air et au CO₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre

Dans le but de connaître l'effet du sodium sur la réactivité du coke, Hume et al. [39] ont étudiés cet effet en faisant amendement de Na avec de l'acétylacétonate de sodium (Naac) avec et sans ajout d'un excès de soufre.

D'après Hume et al. [39], les réactivités du coke à l'air et au CO₂ sont favorisées par l'augmentation de la concentration du Na. Cependant, en présence du soufre, seul la réactivité à l'air diminue comme présenté aux figures 2.7 et 2.8.

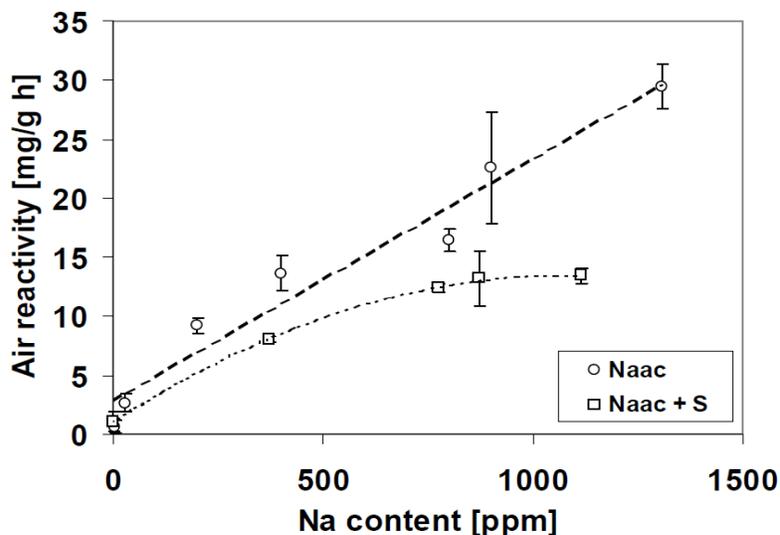


Figure 2. 7: Effet du sodium sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de soufre [40].

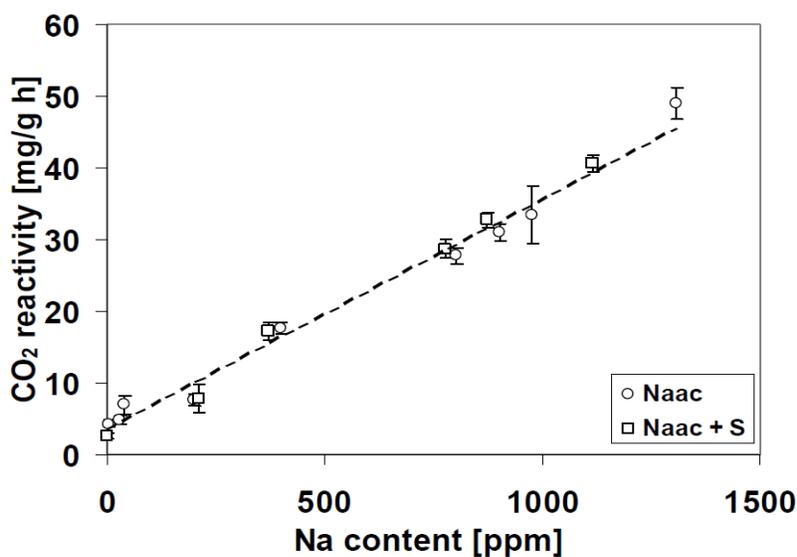


Figure 2. 8: Effet du sodium sur la réactivité du coke au CO₂ avec et sans ajout de soufre [40].

Selon les figures 2.7 et 2.8, les réactivités à l'air et au CO₂ du coke évoluent linéairement avec l'augmentation de la quantité de Na dans le coke; mais, avec un ajout de soufre, seul l'évolution de la réactivité à l'air est affectée. Ces résultats permettent de conclure qu'il y a une réaction entre le sodium et le soufre qui entraîne la formation d'un composé stable

qui ralentit la réaction avec l'air à la température à laquelle elle se produit. Cependant, à plus haute température, soit celle de la réactivité au CO_2 , le soufre n'a plus d'impact.

2.6.2. Effet du calcium sur les réactivités à l'air et au CO_2 du coke avec ou sans ajouts de soufre

Afin de connaître l'effet du calcium sur la réactivité du coke, Engvoll et al. [40], ont étudié cet effet en faisant un amendement de Ca avec de l'acétylacétonate de calcium (Caac) avec et sans ajout d'un excès de soufre.

Les résultats obtenus par Engvoll et al. [41] montrent que les réactivités à l'air et au CO_2 du coke croissent avec l'augmentation de la concentration du Ca. Cependant, en présence du soufre, seul la réactivité au CO_2 garde la tendance de croissance en fonction du calcium mais la réaction est nettement plus faible comparativement au cas en absence du soufre comme montré aux figures 2.9 et 2.10.

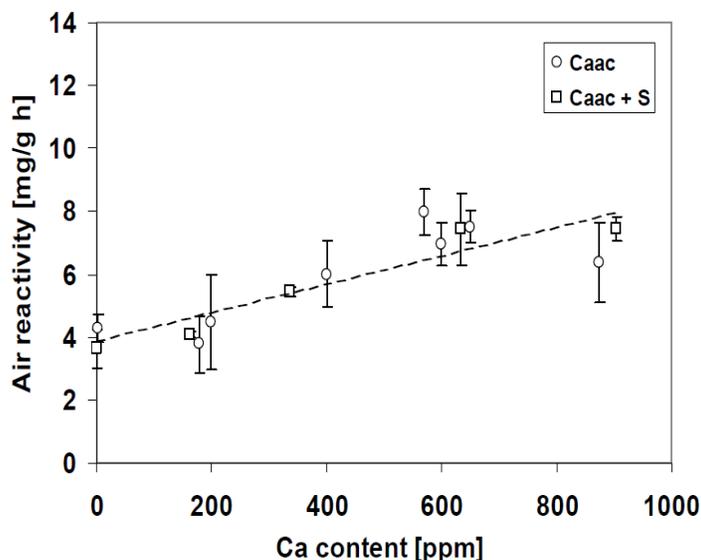


Figure 2. 9 : Effet du calcium sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de soufre [40, 42].

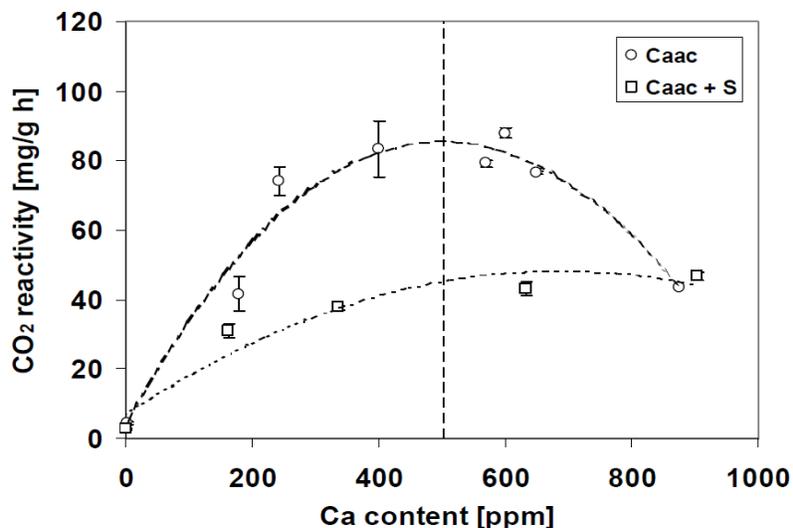


Figure 2. 10 : Effet du calcium sur la réactivité au CO₂ du coke avec et sans ajout de soufre [40, 42].

D'après ces résultats, il est possible de supposer qu'il y a la formation de composé stable qui met en jeu le calcium et le soufre à des températures au voisinage de 960°C.

2.6.3. Effet du fer sur les réactivités à l'air et au CO₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre

Afin de connaître l'effet du fer sur la réactivité du coke, Eidet et al. [43] ont étudié cet effet en faisant amendement de Fe avec de Oxyde de fer(III) et son isomère (Fe₂O₃ et Fe₃O₄) avec et sans ajout d'un excès de soufre.

Les résultats des réactivités à l'air et au CO₂ du coke sont représentés aux figures 2.11 et 2.12.

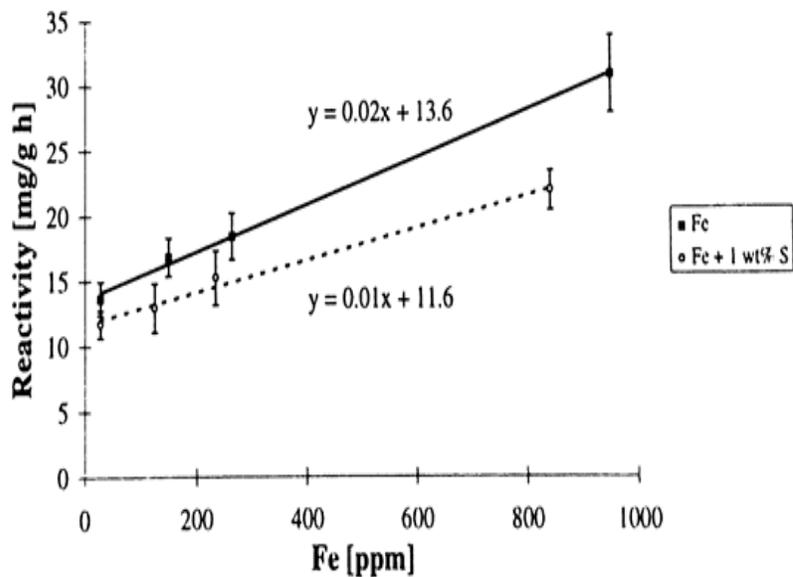


Figure 2. 11 : Effet du fer sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de soufre [43].

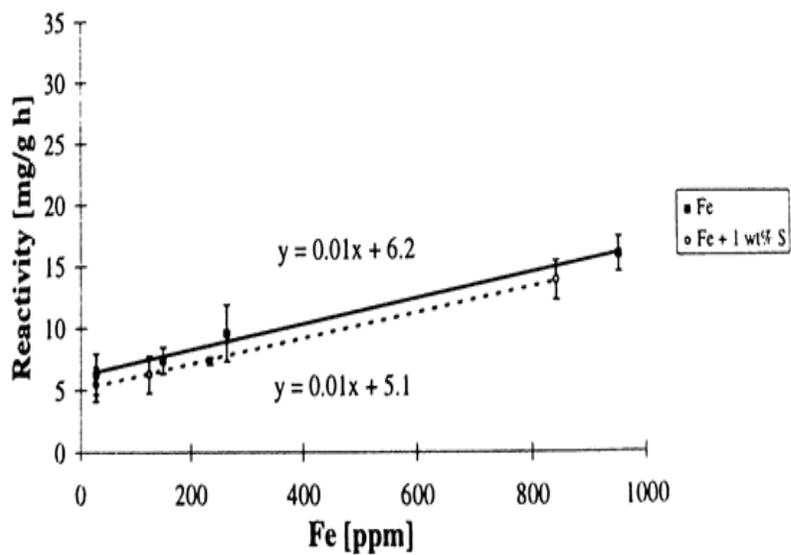


Figure 2. 12 : Effet du fer sur la réactivité au CO₂ du coke avec et sans ajout de soufre [43].

D'après ces résultats, suite à l'ajout du soufre de 1%, l'effet du fer sur les réactions de gazéifications du coke a diminué. Ce qui mène à conclure qu'il y a formation de composé stable qui met en jeux le fer et le soufre.

2.6.4. Effet du vanadium sur les réactivités à l'air et au CO₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre

Le vanadium est la seconde impureté la plus répandue dans le coke de pétrole après le soufre [44, 45]. Il possède plusieurs degrés d'oxydation, il peut donc se présenter sous différentes formes; mais d'après Fan [45], les formes oxydées sont les plus répandues. Parmi elles, on trouve beaucoup plus l'oxyde de vanadium (V) de formule chimique V₂O₅.

Comme les autres impuretés, le vanadium a un impact sur la réactivité à l'air du coke même en présence du soufre [45]. Ce qui a conduit Eidet et al. [44] à conclure que l'effet du soufre est significatif sur le vanadium durant le test de réactivité à l'air.

La figure 2.13 présente l'effet du soufre sur le comportement du vanadium durant le test de la réactivité au CO₂. Lors de l'ajout du soufre, le taux de diminution de la réactivité au CO₂ décroît d'une manière plus significative, ce qui conduit à la formation de composé stable entre le vanadium et le soufre.

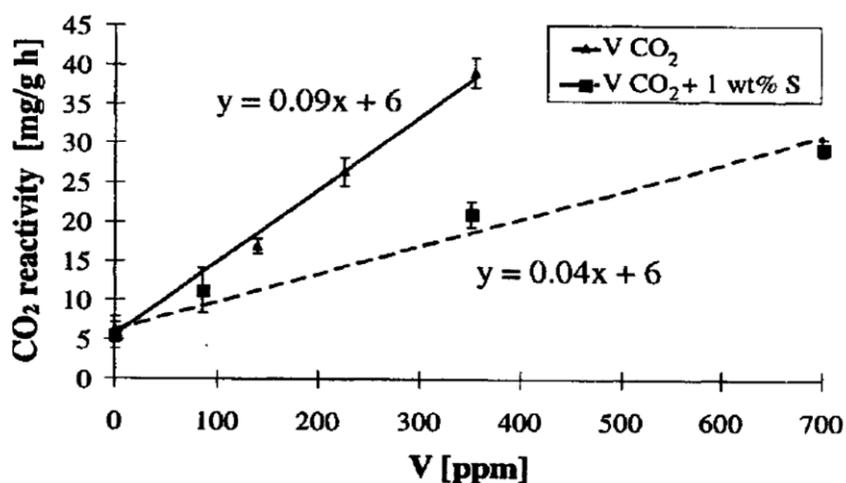


Figure 2. 13: Effet du vanadium sur la réactivité au CO₂ du coke avec et sans ajout de soufre [44].

2.6.5. Effet du nickel sur les réactivités à l'air et au CO₂ du coke avec ou sans ajouts de soufre

Comme les autres impuretés, le nickel est présent dans les différentes matières premières qui constituent l'anode. Cet élément favorise les réactivités du coke comme montré aux figures 2.14 et 2.15.

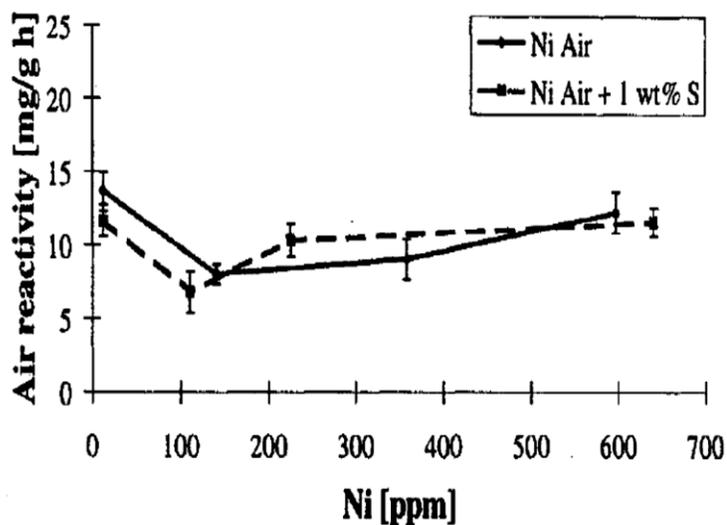


Figure 2. 14: Effet du nickel sur la réactivité à l'air du coke avec et sans ajout de soufre [44].

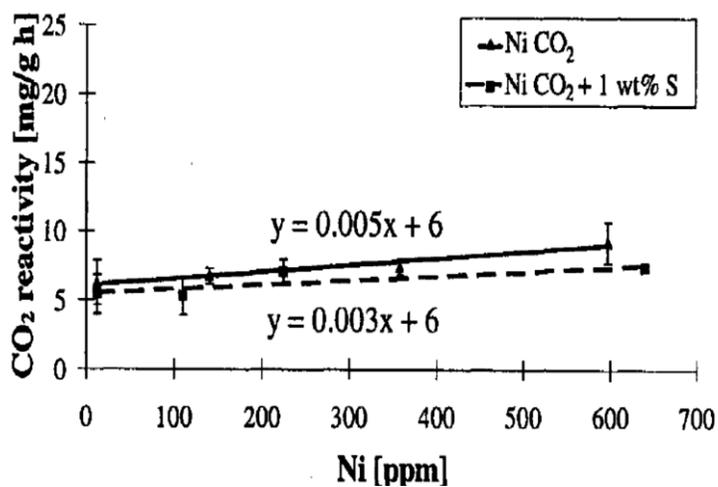


Figure 2. 15 : Effet du nickel sur la réactivité au CO₂ du coke avec et sans ajout de soufre [44].

D'après les résultats obtenus par Eidet et al. [44], le soufre présente une efficacité uniquement dans l'intervalle de 10 ppm à 110 ppm pour la R_{air} .

Ce n'est pas le cas pour R_{co_2} qui montre une certaine diminution en ajoutant du soufre et avec l'augmentation de la concentration du Ni. Cela peut mener à conclure qu'il y a formation de composé stable résultant de la réaction entre le soufre et le nickel.

Le tableau 2.11 résume l'effet des impuretés sur la réactivité à l'air et au CO_2 du coke de pétrole avec ou sans ajout de soufre.

Tableau 2. 11: Effet des impuretés sur la réactivité du coke avec ou sans ajout de soufre.

| Impureté | Effet sans ajout de soufre | Effet avec ajout de soufre (1%)* | Références |
|-----------------|--|---|-------------------|
| Na | Évolution linéaire de la réactivité à l'air et au CO ₂ avec l'augmentation de la concentration du Na dans le coke | Réduction de la réactivité à l'air. Absence d'effet sur la réactivité au CO ₂ . | [39, 40] |
| Ca | Augmentation linéaire de la réactivité à l'air avec la quantité de Ca. La réactivité au CO ₂ croît dans l'intervalle 0 à 500 ppm en calcium et décroît dans l'intervalle 500 à 900 ppm en calcium. | Absence d'effet sur la réactivité à l'air. Réduction importante de la réactivité au CO ₂ . | [39, 40] |
| Fe | Évolution linéaire de la réactivité à l'air et au CO ₂ avec l'augmentation de la concentration du Fe dans le coke | Réduction de la réactivité à l'air et au CO ₂ | [43] |
| V | Augmentation de la réactivité à l'air et au CO ₂ avec la concentration du vanadium dans le coke. | Absence d'effet de S sur la réactivité à l'air. Réduction importante de la réactivité au CO ₂ . | [44] |
| Ni | La réactivité à l'air décroît dans l'intervalle 0 à 150 ppm en nickel et croît dans l'intervalle 150 à 600 ppm nickel. Augmentation linéaire de la réactivité à l'air avec la quantité de Ni. | Une baisse légère de la réactivité au CO ₂ . Diminution de la réactivité à l'air dans l'intervalle de 10 ppm à 110 ppm. | [44] |

* Le soufre est ajouté sous forme de dibenzothiophène (DBT).

2.7.Effets du soufre sur le comportement des impuretés présentes dans l'anode en carbone

Au cours de la production de l'aluminium primaire, l'anode en carbone se consomme au fur et à mesure dans le procédé d'électrolyse. Le carbone (qui est l'élément chimique majoritaire dans l'anode) est utilisé pour la production de l'aluminium selon le mécanisme de la réaction (1.1). Parallèlement à cette réaction, qui fait partie intégrante du procédé, il existe d'autres réactions dites secondaires (comme celles de la réactivité à l'air et au CO_2) qui ont lieu dans le procédé mais sont indésirables car elles favorisent la consommation de l'anode. Ces dernières sont catalysées par les impuretés présentes dans l'anode. Parmi ces impuretés, on trouve, en plus du soufre, le Na, le Ni, le V, le Fe et le Ca. Comme mentionné avant, ces impuretés catalysent les réactions des anodes avec l'air et le CO_2 , ce qui mène à la consommation rapide de l'anode [40, 46]. Il en résulte que, si le taux des impuretés augmente, la vitesse de consommation de l'anode augmente au détriment de sa durée de vie. La figure 2.16 illustre ce qui se produit dans l'anode en présence des catalyseurs.



Figure 2. 16 : Effet du catalyseur sur l'anode durant l'électrolyse [40].

Ces impuretés proviennent des différentes matières premières dont se composent les anodes en carbone (coke de pétrole, brai, mégots, rejet crus et cuits). Afin de mieux

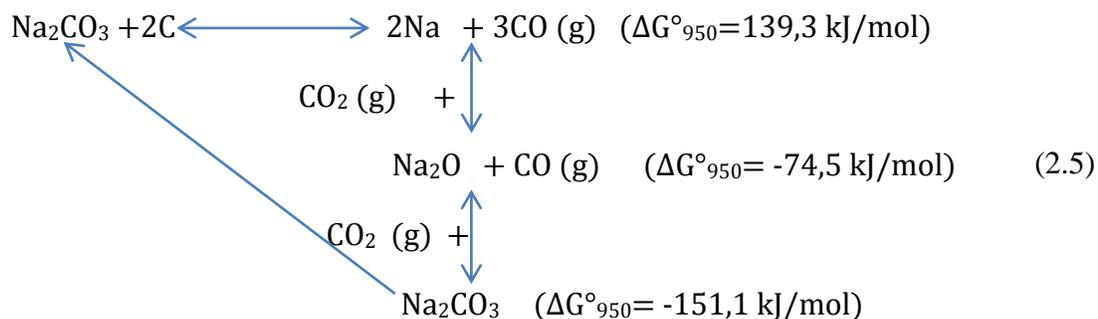
comprendre l'influence du soufre sur le comportement des impuretés, en premier lieu, il est question de décrire l'effet de ces impuretés sur la réactivité des anodes.

2.7.1. Effet du sodium sur les réactivités à l'air et au CO₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre

Le sodium est un catalyseur des réactions de l'anode en carbone avec l'air et le CO₂. Il provient généralement des mégots qui sont en contact avec le bain électrolytique qui contient du sodium sous forme de Na₃AlF₆ et NaF [39]. Selon la littérature, le sodium se présente aussi sous la forme de carbonate de sodium (Na₂CO₃) [40].

Au cours de l'électrolyse, le carbonate de sodium rentre dans des réactions en chaînes qui ne s'arrête pas jusqu'à la fin du procédé. La contribution du sodium pour les réactivités à l'air et au CO₂ sont données par les réactions (2.5) et (2.6) proposées dans la littérature [40].

❖ Réaction catalytique C-CO₂



densité de l'anode est élevée, sa porosité sera basse, ce qui a pour effet la diminution de la diffusion du CO_2 . Si la densité est élevée, la réactivité au CO_2 diminue. Le même phénomène est observé quand la teneur en soufre augmente. Pour cette raison, quatre cas ont été étudiés pour chaque impureté:

- A. LSHD (basse teneur en soufre , haute densité),
- B. LSLD (basse teneur en soufre , basse densité),
- C. HSHD (haute teneur en soufre, haute densite),
- D. HSLD (haute teneur en soufre , basse densite).

D'après Kocafe et al. [48], le sodium présente un bon catalyseur pour la R_{CO_2} . Cependant, l'effet de Na sur la réactivité diminue avec l'augmentation de la teneur en soufre comme montré à la figure 2.17. Ceci pourrait être expliqué par l'effet de compensation du soufre sur la réactivité. Ces résultats montrent que, l'association d'une haute teneur en soufre et d'une haute densité donne une basse de la réactivité au CO_2 .

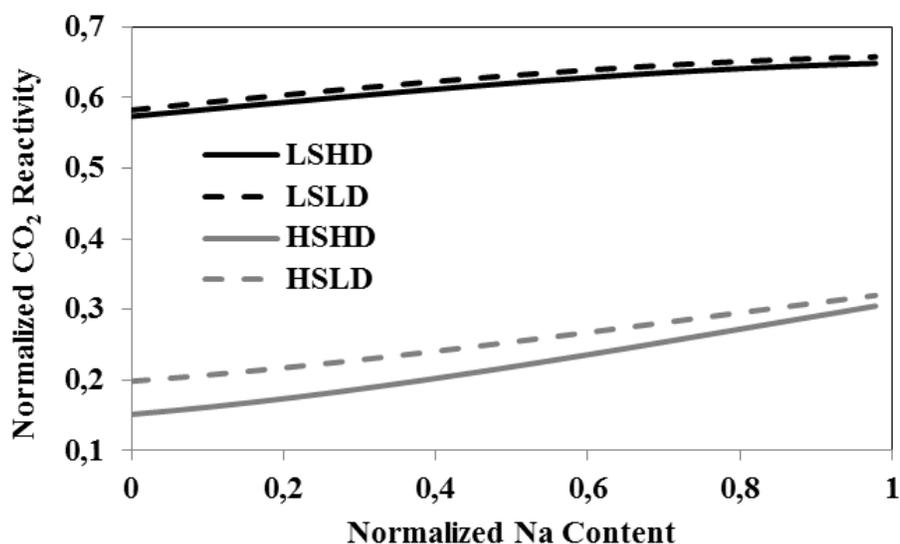


Figure 2. 17 : Effet de la teneur en Na sur la réactivité au CO_2 des anodes en carbone

[48].

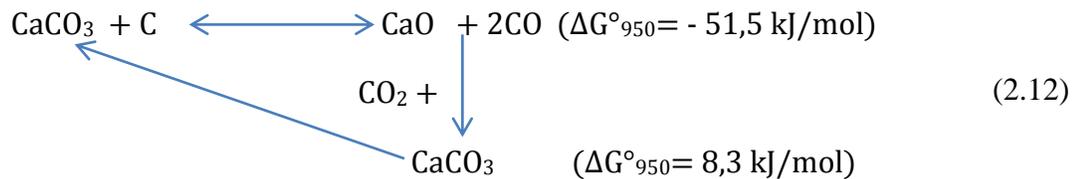
Cela mène à conclure que le soufre empêche le comportement catalytique du Na en formant des $\text{Na}_x\text{S}_z\text{O}_y$ à partir des Na_xO_y .

2.7.2. Effet du calcium sur les réactivités à l'air et au CO_2 de l'anode avec ou sans ajout de soufre

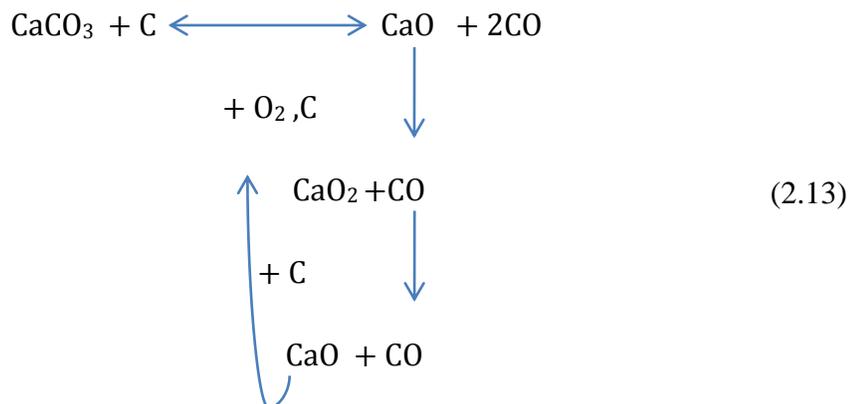
Le calcium est l'une des impuretés présente dans l'anode. Il provient des différentes sources de coke, de brai et aussi des mégots. Selon la littérature, la forme sous laquelle le calcium est répandu dans l'anode est le carbonate de calcium (CaCO_3); mais à côté de CaCO_3 , le Ca peut se présenter sous forme du fluorure de calcium (CaF_2) qui vient du bain électrolytique [40, 49, 50].

Pendant l'électrolyse, le carbonate de calcium rentre dans des réactions en chaines qui ne s'arrête pas jusqu'à la fin du procédé. La contribution du calcium pour la réactivité à l'air et au CO_2 est présentée par les réactions (2.12) et (2.13) proposées dans la littérature.

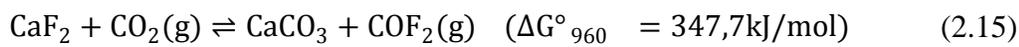
❖ Réaction catalytique C- CO_2



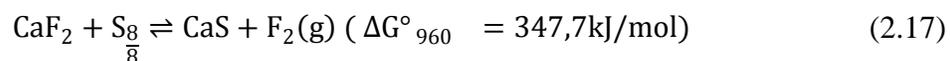
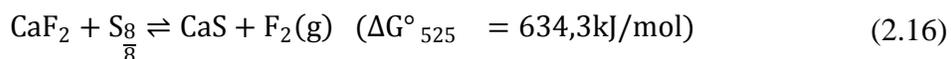
❖ Réaction catalytique C-O₂



Dans ces deux mécanismes, les composés qui rentrent dans le cycle de réaction, c.-à-d. CaO et CaCO₃, sont obtenus par la réaction du CaF₂ avec O₂ et CO₂ [40] comme les montrent les réactions (2.14) et (2.15) proposées dans la littérature.



Dans le cas d'un excès de soufre, le cycle de la réaction catalytique du Ca est inhibé par le soufre en formant un composé stable qui est le sulfure de calcium de formule CaS [40, 42], cela peut s'expliquer par la réaction (2.16) et (2.17) [40]:



En conclusion, le soufre empêche la formation du composé CaO qui est le produit intermédiaire que la réaction du CaCO₃ et CaF₂ donne avec la matrice de carbone en présence du CO₂ ou de l'O₂.

2.7.3. Effet du fer sur la réactivité à l'air et au CO₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre

Selon Eidet et al. [43], le fer se présente sous forme d'oxyde de fer (II, III) de formule chimique Fe₃O₄. D'après Zhi-jie [49], le fer est un élément qui favorise les réactions de gazéifications des anodes en carbone [51]. Il provient de différentes matières premières qui constituent l'anode en carbone et du procédé.

Il semble que le soufre assiste l'activité catalytique de Fe. La raison a été étudiée par Eidet et al. [43]. Au cours de la cuisson de l'anode, la plupart des formes de Fe se converti en Fe métallique. Seulement FeS demeure en cours de cuisson. Ils ont observé que lorsque des anodes cuites sont chauffés à 960°C dans le bain électrolytique, FeS peut se casser et produire un catalyseur Fe actif qui à son tour augmente la réactivité de l'anode au CO₂. Cela a été confirmé par Kocaeffe et al. [48] suite à leur étude sur l'effet du Fe en présence d'une haute et basse teneur en soufre. La figure 2.18 présente les résultats obtenus par Kocaeffe et al [48]. Les mêmes cas vu (LSHD, LSLD, HSHS et HSLD) pour sodium ont été étudiés aussi pour le fer.

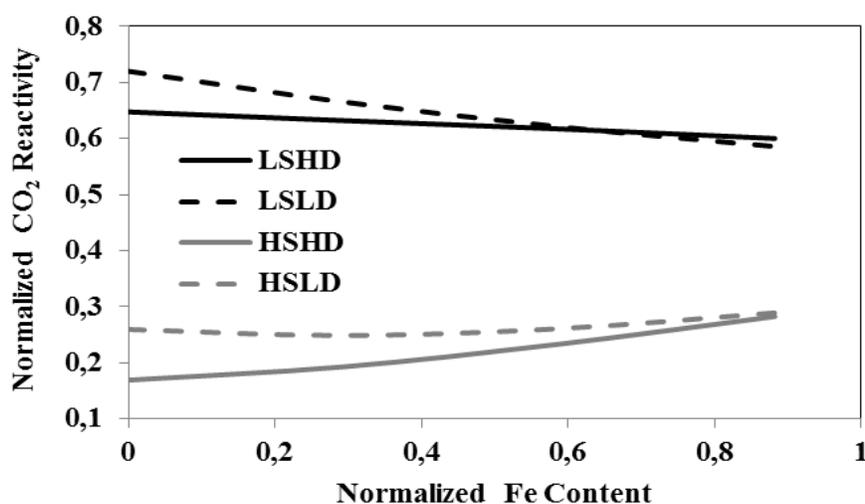


Figure 2. 18 :Effet de la teneur en Fe sur la réactivité au CO₂ des anodes en carbone [48].

2.7.4. Effet du nickel sur les réactivités à l'air et au CO₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre

Comme les autres impuretés, le nickel (Ni) est une impureté qui proviens des différents constituants de l'anode. Il est considéré comme catalyseur des réactivités à l'air et au CO₂ pour les anodes en carbone. Kocafe et al. [48] ont étudiés les quatre relations entre la teneur en soufre et la densité (LSHD, LSLD, HSHS et HSLD) en fonction de la concentration du Ni. Selon Kocafe et al. [48], l'activité catalytique de Ni semble être influencée de manière significative par la présence de S. L'effet de Ni sur la réactivité de CO₂ diminue avec l'augmentation de la teneur en S des anodes (figure 2.19). Habituellement, la quantité de Ni est faible dans les anodes. À haute teneur en S, éventuellement le Ni se désactive en raison de la formation de liaisons covalentes avec des composés soufrés; par conséquent, l'augmentation de la teneur en Ni ne peut pas augmenter la réactivité de CO₂. À faible teneur en soufre, le Ni étant un métal de transition permet d'augmenter la réactivité de CO₂.

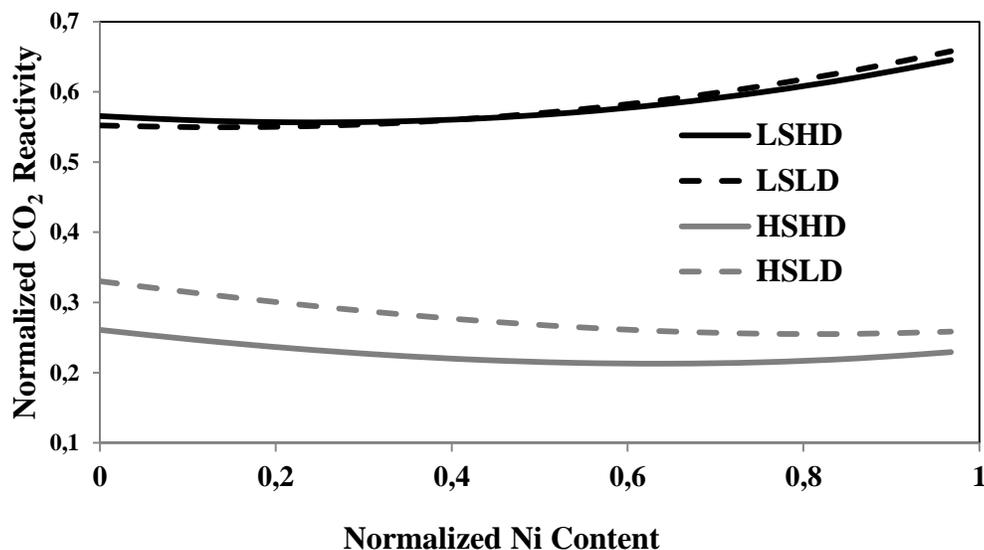


Figure 2. 19 : Effet de la teneur en Ni sur la réactivité au CO₂ des anodes en carbone [48].

2.7.5. Effet du vanadium sur les réactivités à l'air et au CO₂ de l'anode avec ou sans ajout de soufre

La présence du vanadium (V) dans l'anode provient principalement du constituant majoritaire le coke de pétrole. Comme les autres impuretés, le vanadium est un catalyseur des réactivités des anodes avec l'air et au CO₂ [51]. Comme vu pour les autres impuretés, les quatre cas ont été étudiés aussi pour le vanadium par Kocaefe et al. [48]. Selon les résultats obtenus par Kocaefe et al. [48] présentés par la figure 2.20, la réactivité au CO₂ des anodes en carbone qui présente une haute teneur en soufre est plus faible que celle des anodes avec une basse teneur en soufre, même si la teneur en vanadium augmente, cela a mené à conclure que le soufre inhibe l'effet catalytique du vanadium.

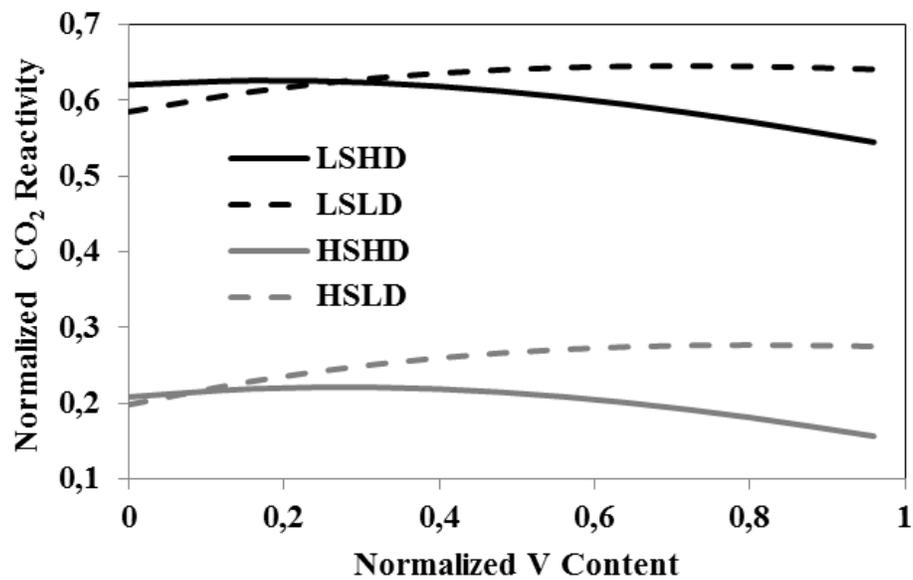


Figure 2. 20: Effet de la teneur en V sur la réactivité au CO₂ des anodes en carbone [48].

Le tableau 2.12 résume l'effet des impuretés sur la réactivité à l'air et au CO₂ des anodes en carbone avec ou sans ajout de soufre.

Tableau 2. 12 : Effet du soufre sur l'activité catalytique des impuretés et leurs impacts sur la réactivité des anodes.

| Impureté | Forme dans l'anode | Effet sur la réactivité | Effet du soufre sur la réaction catalytique de l'impureté | Références |
|----------|---|--|--|--------------|
| Na | Na ₃ AlF ₆ , NaF et Na ₂ CO ₃ | Augmentation du taux de la réactivité à l'air et au CO ₂ suite aux réactions catalytiques causées par l'impureté. | Réduction de l'effet catalytique du Na suite à la formation des Na _x S _z O _y . Diminution des réactivités à l'air et au CO ₂ . | [39] |
| Ca | CaCO ₃ et CaF ₂ | Augmentation du taux de la réactivité à l'air et au CO ₂ suite aux réactions catalytiques causées par l'impureté. | Diminution de l'effet catalytique du Ca suite à la formation des CaS. Décroissance des réactivités à l'air et au CO ₂ . | [40, 49, 50] |
| Fe | Fe ₃ O ₄ et FeS | Augmentation du taux de la réactivité à l'air et au CO ₂ . | Augmentation de l'effet catalytique du Fe suite à la libération du S par le FeS formée suite la cuisson des anodes. Augmentation des réactivités à l'air et au CO ₂ . | [40, 49, 50] |
| V | - | Augmentation du taux de la réactivité à l'air et au CO ₂ . | Inhibition de l'effet catalytique du V par le soufre. Réduction des réactivités à l'air et au CO ₂ . | [48] |
| Ni | - | Augmentation du taux de la réactivité à l'air et au CO ₂ . | Diminution de l'effet catalytique du Ni. Décroissance des réactivités à l'air et au CO ₂ . | [48] |

Chapitre 3

Matériels et méthodes

3.1 Introduction

La réactivité des anodes en carbone est une propriété très importante dans la production de l'aluminium primaire. A ce sujet, cette propriété dépend de plusieurs paramètres qui sont la nature des matières premières et les propriétés des anodes. Pour cela, il est indispensable d'utiliser différentes techniques capables de tirer des informations utiles pour l'évaluation de la qualité du coke et des anodes. La figure 3.1 résume la méthodologie suivie pour la caractérisation des cokes CHST et CBTS ainsi des anodes fabriquées soit en mélangeant les cokes CHTS et CBTS ou en ajoutant le soufre élémentaire ou le DBT.

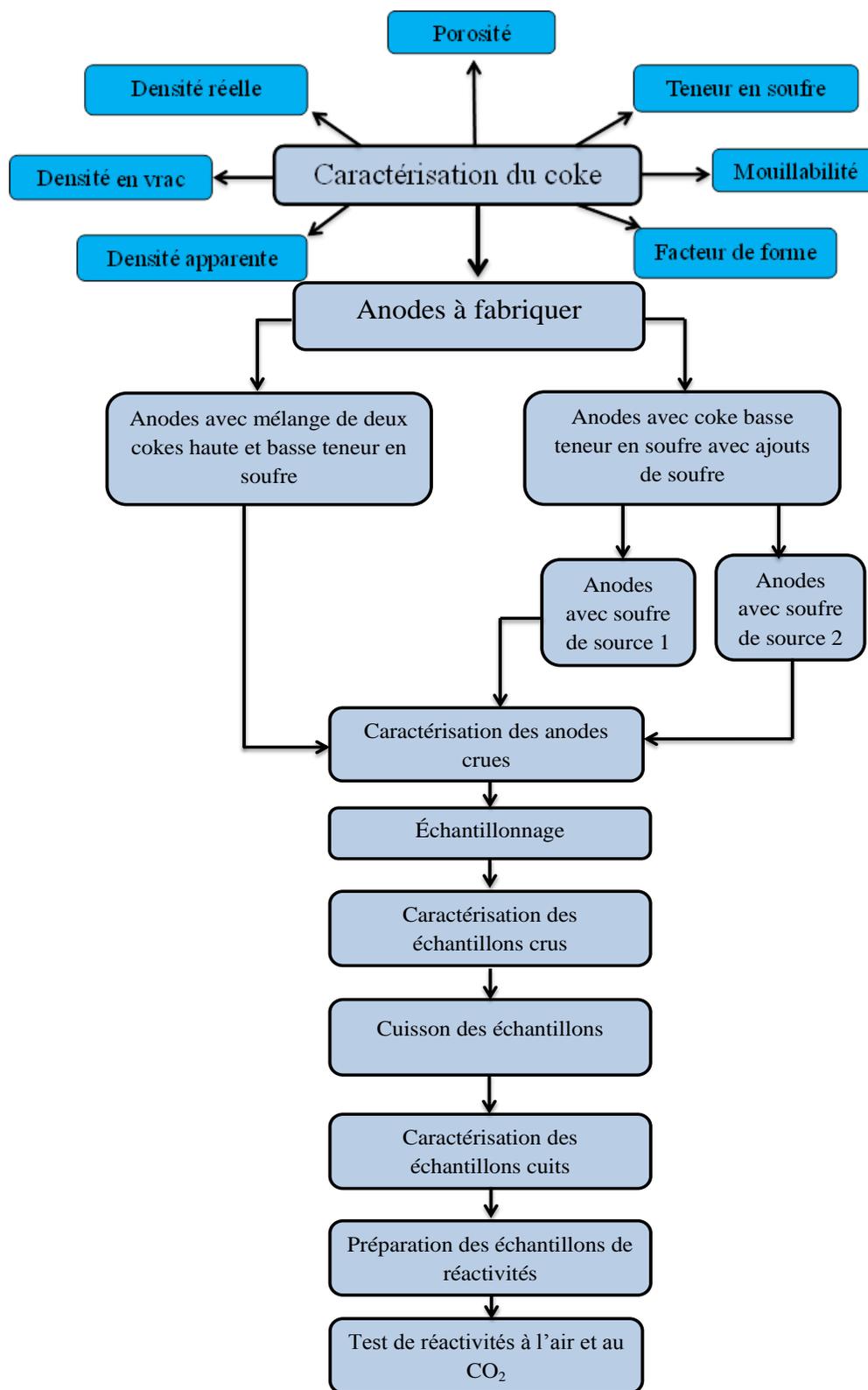


Figure 3. 1: Organigramme de la caractérisation des cokes, de la fabrication et de la caractérisation des anodes.

3.2. Matériels

Dans cette section, les différentes matières premières qui composent les anodes en carbone seront abordées. Ces matières sont; le coke de pétrole, le brai de houille, les rejets crus et cuits et les mégots. Ces dernières sont réparties en phase dispersée et phase liante. La phase dispersée est le mélange du coke de pétrole, les rejets crus et cuits ainsi que les mégots mais, le brai de houille représente à lui seul la phase liante.

Les matières premières utilisées dans ce projet sont obtenues des partenaires industriels. Ces matières premières sont deux types de coques de pétrole (CHTS et CBTS), un brai de houille, les rejets (cuits et crus) et les mégots. Les propriétés des coques CHTS et CBTS ainsi que du brai sont données sur les tableaux 3.1 et 3.2, respectivement. Ces données ont été obtenues des fournisseurs. Le tableau 3.1 montre que le coke CHTS présente 2,6% plus en teneur en soufre que le CBTS. Aussi, le CHTS a une densité réelle plus basse, mais sa densité en vrac est plus élevée. Cela montre que ces deux coques ont des structures différentes.

Tableau 3. 1: Propriétés de CHTS et CBTS.

| Propriété | | Unité | CHTS | CBTS |
|-------------------------------|----|-------------------|------|------|
| Densité réelle | | g/cm ³ | 2,06 | 2,07 |
| Densité en vrac | | g/cm ³ | 0,89 | 0,84 |
| Contenu en cendres | | % | 0,2 | 0,15 |
| Réactivité en CO ₂ | | % | 7 | 8 |
| Éléments | S | % | 3,34 | 0,73 |
| | Si | ppm | 100 | 95 |
| | Fe | ppm | 200 | 100 |
| | V | ppm | 340 | 240 |
| | Ni | ppm | 200 | 190 |
| | Ca | ppm | 100 | 40 |
| | Na | ppm | 80 | 59 |

Tableau 3. 2: Propriétés du brai.

| 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 |

Les particules grosses, moyennes et petites des CHTS et CBTS sont données en image à la figure 3.2.

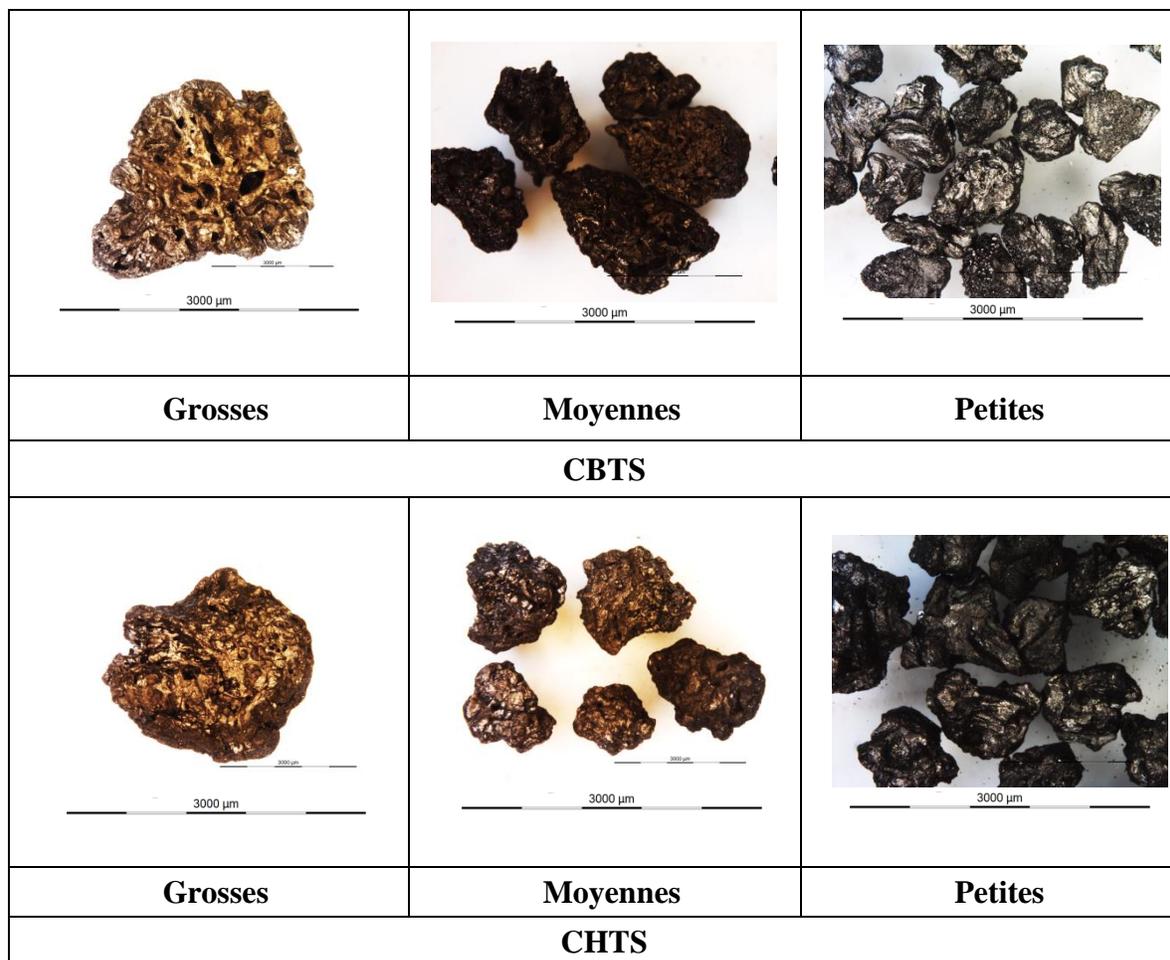


Figure 3. 2 : Vues microscopiques des particules du CHTS et du CBTS.

Pour la fabrication des deux séries d'anodes dans ce projet, le même brai est utilisé.

Pour ce qui est du soufre élémentaire et le dibenzothiophene, ils proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich.

3.3. Méthodes

3.3.1. Caractérisation des cokes

Dans cette partie de résultats, plusieurs propriétés physiques et chimiques des deux cokes (CHTS et CBTS) ont été déterminées. Les propriétés physiques mesurées sont: la densité

en vrac, la densité réelle, la densité apparente et le taux de porosité. Pour ce qui est de la propriété chimique, la teneur totale en soufre est mesurée.

3.3.1.1. Densité apparente

À côté de la densité réelle, une autre propriété physique qui caractérise le coke de pétrole est la densité apparente. Cette dernière est déterminée par la méthode du pycnomètre à eau donnée par la norme ASTM D 854-02 [52]. Cette méthode permet de remplir le vide entre les particules dans le but de déterminer un volume dit apparent avec lequel la densité sera déduite. La figure 3.3 représente le pycnomètre à eau.



Figure 3. 3: Pycnomètre à eau.

Cette méthode se déroule en plusieurs étapes :

La première étape consiste à calibrer le pycnomètre et cela en pesant le pycnomètre à vide et plein. Une fois ces deux masses sont déterminées, la détermination du volume d'eau qui n'est que le volume du pycnomètre est calculé en utilisant l'équation (3.1).

$$V_p = \frac{(M_{pw,c} - M_p)}{\rho_{w,c}} \quad (3.1)$$

avec;

V_p : volume calibré du pycnomètre ou d'eau (ml).

$M_{pw,c}$: masse de l'eau et du pycnomètre à température de calibration (g).

M_p : masse du pycnomètre à vide à température de calibration (g).

$\rho_{w,c}$: densité de l'eau à la température de calibration (g/ml).

Cette étape doit être faite avant chaque mesure, c'est-à-dire pour chaque échantillon car la température change dans la salle où la mesure est faite.

- Déterminer la masse d'eau à la température ambiante en utilisant l'équation (3.2).

$$M_{pw,t} = M_p + (V_p * \rho_{w,t}) \quad (3.2)$$

avec;

$M_{pw,t}$: masse de l'eau et du pycnomètre à température ambiante (g).

M_p : masse du pycnomètre à vide à température ambiante (g).

V_p : volume calibré du pycnomètre ou d'eau (ml).

$\rho_{w,t}$: densité de l'eau à la température ambiante (g/ml).

- Une fois le volume du pycnomètre est déterminé, ce dernier est vidé et bien nettoyé de sorte qu'il soit bien sec.
- Un échantillon de coke de masse donné est introduit dans le pycnomètre au quel une quantité d'eau est ajouté.

- On mélange le tout bien en fermant le pycnomètre. Le but de cette étape est de faire sortir tout l'air qui se trouve entre les particules.
- On complète avec l'eau jusqu'au bord du pycnomètre tout en mélangeant bien l'eau et l'échantillon, et tout en s'assurant qu'il n'y a pas de bulles d'air dedans. S'il y a des bulles d'air dans le pycnomètre, la masse (pycnomètre + eau + échantillon) mesurée sera erronée.

Les étapes de la détermination du volume de l'échantillon sont résumées sur la figure 3.4.

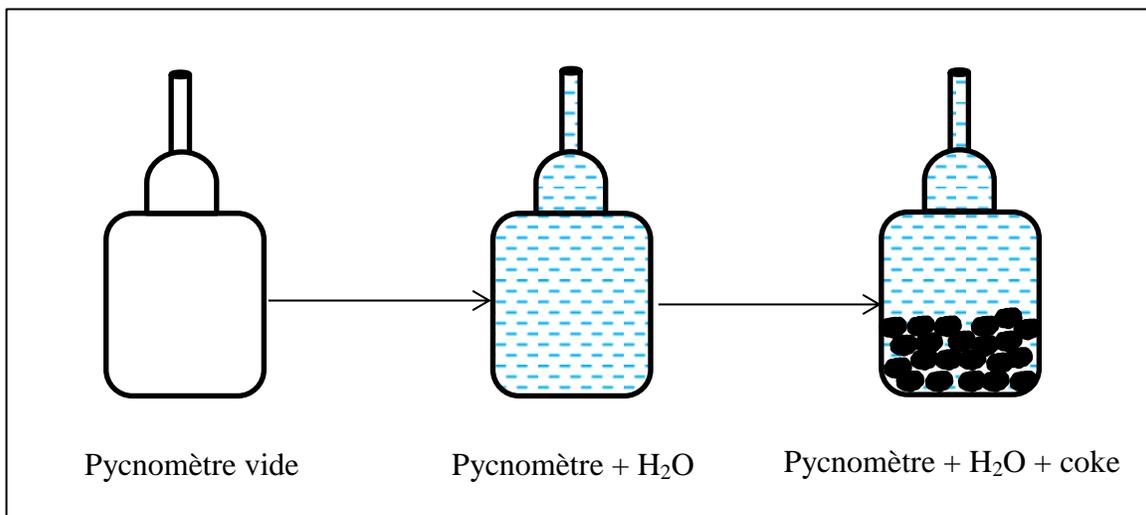


Figure 3. 4 : Schéma représentatif de la méthode du pycnomètre à eau.

Comme dans la dernière étape, la densité apparente de l'échantillon de coke est déterminée par l'équation (3.3).

$$\rho_s = \frac{\rho_{w,t} * M_s}{(M_{pw,t} - (M_{pws,t} - M_s))} \quad (3.3)$$

où

ρ_s : densité de l'échantillon (g/ml).

$\rho_{w,t}$: densité de l'eau à température ambiante.

M_s : masse de l'échantillon (g).

$M_{pw,t}$: masse du pycnomètre et l'eau (g) .

$M_{pws,t}$: masse de l'échantillon, pycnomètre et l'eau (g).

3.3.1.2. Densité réelle

La densité réelle est l'une des propriétés les plus importantes pour le coke de pétrole avec lequel les anodes de carbone sont fabriquées. À ce propos, pour savoir si le coke de pétrole présente une bonne densité, la méthode du pycnomètre à hélium est utilisée selon la norme ASTM D 2638-91 [53]. Cette méthode est basée sur la loi de Boyle-Mariotte. La loi de Boyle-Mariotte est donnée par l'équation (3.4).

$$P_1 * V_1 = P_2 * V_2 \quad (3.4)$$

La figure 3.5 représente le pycnomètre à hélium conçu au laboratoire de l'UQAC.



Figure 3. 5: Pycnomètre à hélium.

Cette méthode se déroule en plusieurs étapes qui sont les suivantes:

a) Préparation des échantillons

- La première étape de cette méthode consiste à préparer l'échantillon de particule de coke avec une taille de 75 μm et moins tout en broyant des particules de coke de taille supérieure à 75 μm .
- Une fois le broyage est fait, le coke broyé est tamisé en utilisant un tamis avec 75 μm en taille des mailles.
- Récupérer les particules de coke avec une taille de 75 μm et moins.

b) Calibration du pycnomètre

La deuxième étape de cette méthode consiste à la calibration du pycnomètre. Cette calibration consiste à déterminer le volume de la chambre de référence et celui de la chambre de mesure. La figure 3.6 représente un schéma descriptif de l'étape de calibration.

La calibration est répartie en plusieurs sous-étapes qui sont les suivantes;

- Prendre des échantillons de référence comme un échantillon d'aluminium de forme cylindrique. La densité de cet échantillon de référence est connue. Ce dernier va remplir 80 à 90 % de la chambre de mesure.
- Choisir de l'hélium le plus pur (hélium 99,9%).
- Insérer l'échantillon de référence dans la chambre de mesure.
- Fermer la chambre de mesure.
- Allumer le thermomètre.
- Allumer l'indicateur de pression.

- Ouvrir la bonbonne à He.
- Fixer la pression de l'He à environ 17,5 psi avec le régulateur de pression.
- Ouvrir le débitmètre.
- Ouvrir les trois valves pour faire circuler l'He dans les deux chambres pour une durée de moins de 30 s.
- Fermer les valves A et C pour isoler les chambres du milieu extérieur et vérifier qu'il n'y a pas de fuites. Dans le cas d'une fuite, il faut reprendre le tout depuis l'étape d'introduction de l'He.
- Lire la première valeur de la pression initiale P_1 dans les deux chambres. Pour la lecture de la valeur P_1 , elle sera faite à chaque 10 s. Cette mesure s'arrête une fois que la valeur de P_1 se répète 3 à 5 fois. La mesure de P_1 est toujours accompagnée par la température T_1 .
- Fermer la valve B qui permet de connecter les deux chambres entre elles. Dans cette étape, il faut fermer la valve doucement de sorte que le volume d'He dans les deux chambres soit presque le même.
- Ouvrir la valve C pour faire entrer l'He et suivre la pression sur l'indicateur de pression jusqu'à voir une pression d'environ 17 psi. Une fois que l'indicateur de pression affiche une pression d'environ 17 psi, fermer la valve C.
- Suivre l'évolution de la pression P_2 de la chambre de mesure sur l'indicateur de pression. Pour la lecture de la valeur P_2 , elle sera réalisée à chaque 10 s. Cette mesure s'arrête une fois que la valeur de P_2 se répète 3 à 5 fois. La mesure de P_2 est toujours accompagnée par la température T_2 .

- Ouvrir la valve B pour mesurer la nouvelle pression des chambres après l'introduction de 17 psi en He.
- Suivre l'évolution de la pression P_3 de la chambre de mesure sur l'indicateur de pression. Pour la lecture de la valeur P_3 , elle sera faite à chaque 10 secondes. Cette mesure s'arrête une fois que la valeur de P_3 se répète 3 à 5 fois. La mesure de P_3 est toujours accompagnée par la température T_3 .
- Fermer la bonbonne d'He, et ouvrir les valves A et C. Cette étape est faite pour vider le système.

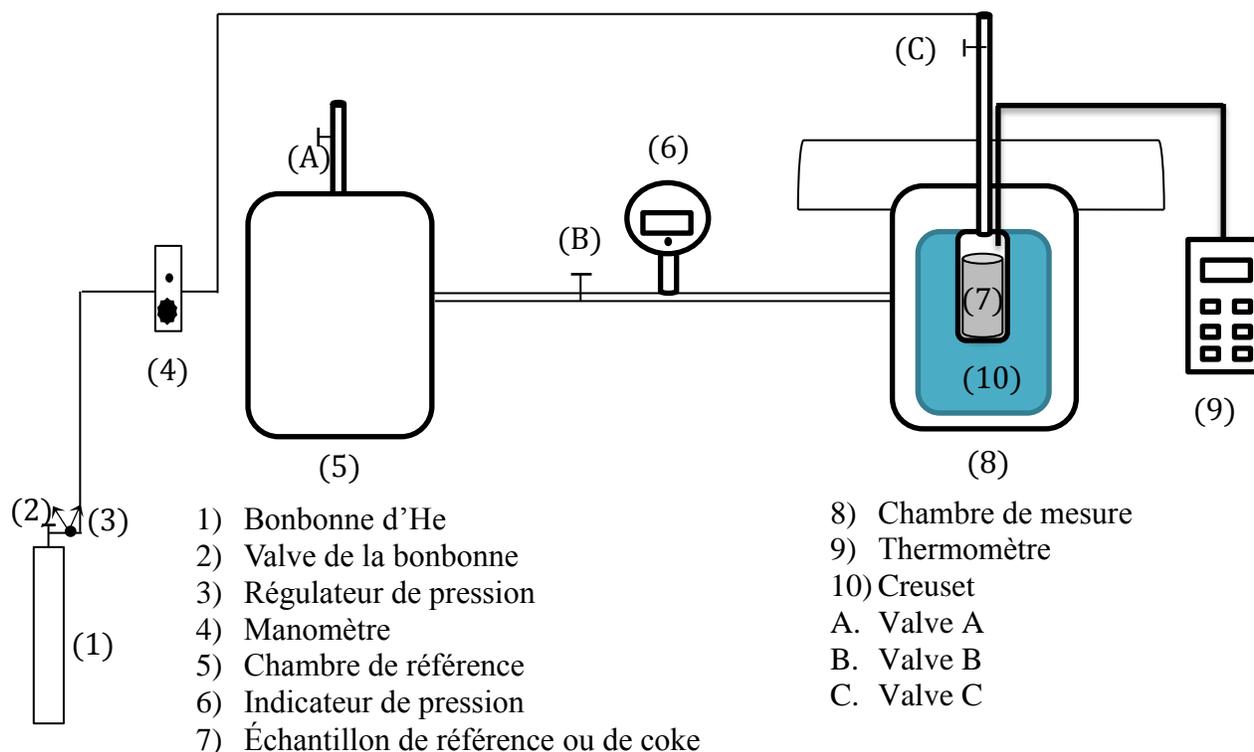


Figure 3. 6 : Schéma du pycnomètre à hélium.

c) Calcul du volume des chambres

Il faut savoir que, dans cette méthode, un des problèmes est la température de la chambre de mesure qui reste instable. Pour cela, la loi de Boyle-Mariotte n'est pas valable. Le calcul est fait en utilisant la loi des gaz parfaits donnée par l'équation (3.5).

$$PV = nRT \quad (3.5)$$

P : pression (psi).

V : volume (cm³).

n : nombre de mole (mol).

R : constante des gaz parfaits.

T : température (C°).

L'équation (3.5) devient, après avoir introduit un peu d'He et après avoir fermé les valves A et C dans le système:

$$P_1 \cdot (V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}) = n_1 RT_1 \quad (3.6)$$

P₁ : pression initial dans le système (psi).

V_{cha- référence} : volume de chambre de référence (cm³).

V_{cha-mesure} : volume de chambre de mesure (cm³).

V_{cyl Al,i} : volume du échantillon de référence (cm³).

T₁ : température initial de dans la chambre de mesure (C°).

Avec :

$$n_1 = n_{cha-référence} - n_{cha-mesure} \quad (3.7)$$

n_{cha- référence} : nombres de moles dans la chambre de référence (cm³).

n_{cha- mesure} : nombres de moles dans la chambre de mesure (cm³).

Après avoir fermé la valve B, pour chaque chambre la loi s'écrit :

A) Pour la chambre de référence

$$P_1 V_{cha-référence} = n_{cha-référence} RT_1 \quad (3.8)$$

B) Pour la chambre de mesure

$$P_1 \cdot (V_{cha-référence} - V_{cyl Al,i}) = n_{cha-mesure} - RT_1 \quad (3.9)$$

Après l'introduction de l'He dans la chambre de mesure, la pression et le nombre de mole change dans la chambre de mesure. L'équation (3.9) devient :

$$P_2 \cdot (V_{cha-référence} - V_{cyl Al,i}) = (n_{cha-mesure} - n) \cdot RT_2 \quad (3.10)$$

P_2 : pression dans la chambre de mesure après l'introduction des 17 psi d'He (psi).

n : nombre de moles de l'échantillon d'aluminium (mol).

T_2 : température dans la chambre de mesure après l'introduction des 17 psi d'He (°C).

Après avoir ouvert la valve B, la pression est P_3 et le nombre de mole change. L'équation des gaz parfaits s'écrit comme suite :

$$P_3 \cdot (V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}) = (n_1 - n) \cdot RT_3 \quad (3.11)$$

P_3 : pression du système après ouverture de la valve B (psi).

T_3 : température dans la chambre de mesure après ouverture de la valve B (C°).

$$P_3 \cdot (V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}) = n_1 RT_3 - n RT_3 \quad (3.12)$$

$$n_1 = P_1 \cdot \left(\frac{V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}}{RT_1} \right) \quad (3.13)$$

$$P_3 \cdot (V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}) = \quad (3.14)$$

$$\left(P_1 \cdot \left(\frac{V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}}{T_1} \right) \right) T_3 + \frac{V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}}{T_2} \cdot \left(P_2 - \frac{P_1 T_2}{T_1} \right) T_3 \quad (3.15)$$

$$n_{cha-mesure} \cdot R = \frac{P_1 \cdot (V_{cha-référence} - V_{cyl Al,i})}{T_1}$$

$$P_2 \cdot (V_{cha-référence} - V_{cyl Al,i}) = n_{cha-mesure} \cdot RT_2 - n RT_2 \quad (3.16)$$

$$P_2 \cdot (V_{cha-référence} - V_{cyl Al,i}) = \frac{P_1 \cdot (V_{cha-référence} - V_{cyl Al,i})}{T_1} \cdot T_2 - nRT_2 \quad (3.17)$$

$$nR = \frac{(V_{cha-référence} - V_{cyl Al,i})}{T_2} \cdot \left(P_2 - \frac{P_1 T_2}{T_1} \right) \quad (3.18)$$

$$P_3 \cdot (V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}) = \quad (3.19)$$

$$P_1 \cdot \frac{(V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i})}{T_1} + \frac{(V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i})}{T_2} \cdot \frac{(P_2 T_1 - P_1 T_2)}{T_1} \cdot T_3$$

$$(V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}) \cdot \left(P_3 - \frac{P_1 T_3}{T_1} \right) = \frac{(V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i})}{T_2 T_1} \cdot T_3 \cdot (P_2 T_1 - P_1 T_2) \quad (3.20)$$

$$(V_{cha-référence} + V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i}) \cdot \left(\frac{P_3 T_1 - P_1 T_3}{T_1} \right) = \frac{(V_{cha-mesure} - V_{cyl Al,i})}{T_2 T_1} T_3 \cdot (P_2 T_1 - P_1 T_2) \quad (3.21)$$

$$V_{cha-référence} \cdot (P_3 T_1 - P_1 T_3) + V_{cha-mesure} \cdot \left((P_3 T_1 - P_1 T_3) - (P_2 T_1 - P_1 T_2) \cdot \frac{T_3}{T_2} \right) = V_{cyl Al,i} \cdot \left((P_3 T_1 - P_1 T_3) - (P_2 T_1 - P_1 T_2) \cdot \frac{T_3}{T_2} \right) \quad (3.22)$$

$$A = P_3 T_1 - P_1 T_3 \quad (3.23)$$

$$B = (P_3 T_1 - P_1 T_3) - (P_2 T_1 - P_1 T_2) \cdot \frac{T_3}{T_2} \quad (3.24)$$

$$A \cdot V_{cha-référence} + B \cdot V_{cha-mesure} = B \cdot V_{cyl Al,i} \quad (3.25)$$

Alors, on écrira dans le cas des deux échantillons de référence :

$$A_1 \cdot V_{cha-référence} + B_1 \cdot V_{cha-mesure} = B_1 \cdot V_{cyl Al,1} \quad (3.26)$$

$$A_2 \cdot V_{cha-référence} + B_2 \cdot V_{cha-mesure} = B_2 \cdot V_{cyl Al,2} \quad (3.27)$$

Des deux équations précédentes, l'équation pour le volume de la chambre de référence est déduite.

$$V_{cha-référence} = \frac{B_1}{A_1} (V_{cyl\ Al,1} - V_{cha-mesure})$$

où (3.28)

$$V_{cha-référence} = \frac{B_2}{A_2} (V_{cyl\ Al,2} - V_{cha-mesure})$$

Pour le volume de la chambre de mesure, l'équation est donnée comme suite :

$$A_2 \cdot \frac{B_1}{A_1} \cdot (V_{cyl\ Al,1} - V_{cha-mesure}) + B_2 \cdot V_{cha-mesure} = B_2 \cdot V_{cyl\ Al,2} \quad (3.29)$$

$$A_2 B_1 \cdot (V_{cyl\ Al,1} - V_{cha-mesure}) + B_2 A_1 \cdot V_{cha-mesure} = B_2 A_1 \cdot V_{cyl\ Al,2} \quad (3.30)$$

$$V_{cha-mesure} = \frac{(A_2 B_1 \cdot V_{cyl\ Al,1}) - (B_2 A_1 \cdot V_{cyl\ Al,2})}{(B_2 A_1) - (A_2 B_1)} \quad (3.31)$$

Les volumes des deux échantillons de référence ($V_{cyl\ Al,1}$ et $V_{cyl\ Al,2}$) sont connus.

Toutes ces sous-étapes ont été refaites sur les autres échantillons de références pour voir si le système est fiable avec une bonne répétabilité.

d) Calcul de la densité réelle de l'échantillon de coke

Dans cette étape, les mêmes démarches faites pour les échantillons de références sont faites pour les échantillons de coke dans le but de déterminer les différentes pressions P_1 , P_2 et P_3 (les étapes A et B).

C) Peser une masse donnée de coke broyé à 75 μm et la placée dans la chambre de mesure.

D) Le calcul du volume de l'échantillon de coke est donné par l'équation suivante :

$$A_{ech-coke} \cdot V_{cha-référence} + B_{ech-coke2} \cdot V_{cha-mesure} = B_{ech-coke} \cdot V_{ech-coke} \quad (3.32)$$

$$V_{ech-coke} = \frac{A_{ech-coke} \cdot V_{cha-référence}}{B_{ech-coke}} - V_{cha-mesure} \quad (3.33)$$

$V_{ech-coke}$: volume de l'échantillon de coke (cm³).

La détermination de la densité réelle est faite avec l'équation suivante

$$D_{réelle} = \frac{m_{ech-coke}}{V_{ech-coke}} \quad (3.34)$$

$m_{ech-coke}$: masse de l'échantillon de coke (g).

3.3.1.3. Densité en vrac

D'après la norme ISO 10236 [54], la densité en vrac est une méthode destinée aux matériaux granulés. Le principe de cette méthode consiste à déterminer le volume qu'occupe un échantillon de masse connu dans un cylindre gradué. Cet échantillon subit un tassement tout au long du test. Une fois que le test est terminé, une lecture du volume de l'échantillon est faite sur le cylindre. Après avoir eu le volume de l'échantillon, la densité en vrac est déterminée. La figure 3.7 montre le dispositif de mesure de la densité en vrac.



Figure 3. 7: Dispositif de mesure de la densité en vrac.

3.3.1.4. Forme de la particule

Cette méthode consiste à prendre des photos d'un ensemble de particules de coke grosses, moyennes et petites qui sont bien étalées sur un fond blanc. Ces particules doivent être séparées entre elles comme le montre la figure 3.8. L'ensemble des photos sont ensuite analysées avec le logiciel Clemex Vision 7. Cette analyse permet de mesurer plusieurs facteurs de forme. Ces facteurs décrivent différents aspects d'une particule qui peut être liée à l'écoulement, au comportement et au tassement des particules. Les facteurs des formes de particule sont résumés dans le tableau 3.3.

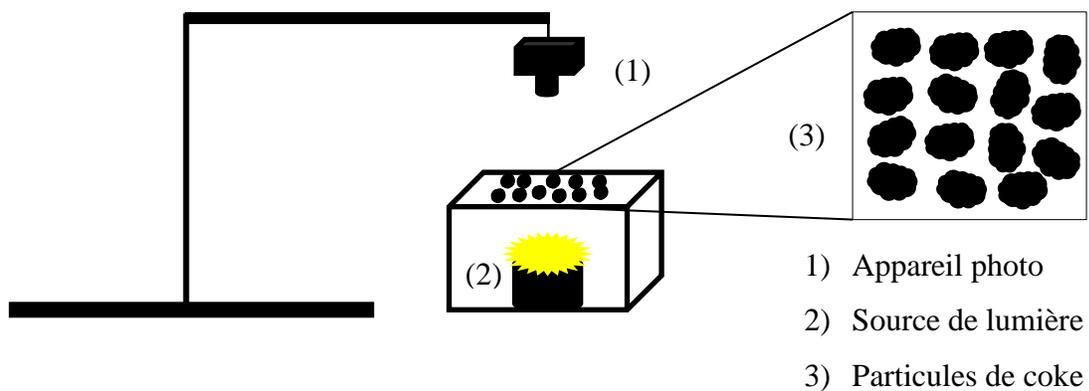
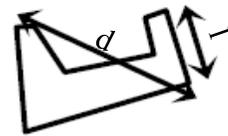
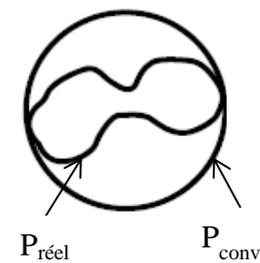
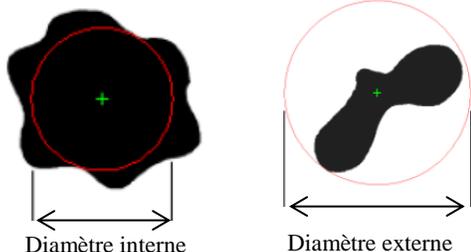


Figure 3. 8 : Dispositif de prise d'image.

Tableau 3. 3: Facteurs de forme mesurés [55].

| Paramètre | Définition | |
|---|---|---|
| Aspect ratio | C'est le rapport entre la plus grande dimension sur la plus petite. |  |
| Sphéricité et rugosité | C'est le rapport entre le périmètre convexe et le périmètre réel de la particule de coke. $\frac{\text{Périmètre convexe de la particule}}{\text{Périmètre réel de la particule}} = \frac{P_{conv}}{P_{réel}}$ |  |
| Diamètre interne et diamètre externe |  | |
| Surface et périmètre |  | |
| Diagonale, largeur et longueur principale |  | |
| Diamètre circulaire | $\text{Diamètre circulaire} = 2 \cdot \sqrt{\frac{A}{\pi}}$ | |
| Diamètre sphérique | Le diamètre d'une sphère qui a le même volume que celui de l'échantillon | |
| Zone remplie | Surface de chaque objet, y compris les trous à l'intérieur. | |
| Dimension fractale | $P = P_E \delta^{D-1}$ D : Dimension fractale ($1 < D < 2$), δ : l'unité de longueur de l'échelle utilisée pour la mesure, P : le périmètre de l'objet. | |

3.3.1.5. Porosité totale

La porosité totale est l'ensemble des pores ouverts et fermés présents dans la particule de coke. Les différents types de pores sont montrés sur la figure 3.9. La porosité totale est un des paramètres qui affecte la réactivité des anodes en carbone, surtout la réactivité au CO_2 . D'après Wilkening et al. [56], la porosité du coke de pétrole varie de 1 à 40%. La détermination de la porosité du coke utilisé est primordiale pour la fabrication des anodes dans ce projet. La porosité des deux cokes est déterminée à partir de deux densités, réelle et apparente. Elle est obtenue en utilisant l'équation (3.35)

$$\text{Porosité totale (\%)} = \frac{\text{densité réelle} - \text{densité apparente}}{\text{densité réelle}} \times 100 \quad (3.35)$$

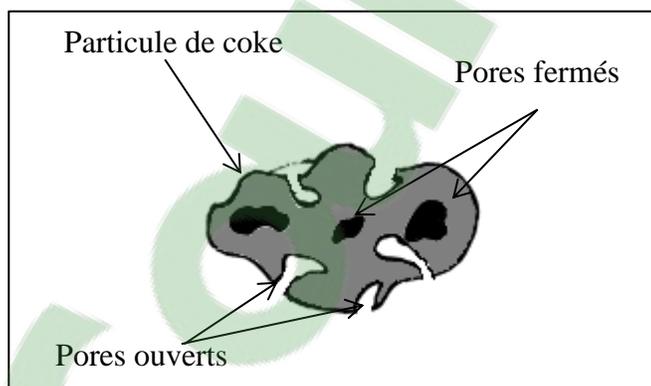


Figure 3. 9: Porosité totale (pores ouverts et fermés).

3.3.1.6. Porosité ouverte

Le coke de pétrole utilisé dans la fabrication des anodes en carbone passe par plusieurs procédés. Ces différents procédés permettent au coke d'acquérir les propriétés exigées par l'industrie de l'aluminium. Au cours de ces procédés, une quantité importante des matières volatiles est émise tout en créant un taux de pores dit pores ouverts sur la surface des particules. Afin de déterminer le taux des pores ouverts, un test dit «densité au

pycnomètre à hélium» est fait. La densité au pycnomètre à hélium est différente de la densité réelle et de la densité apparente. Cette dernière se base sur le même principe de la méthode de la densité réelle mais les particules ne sont pas broyées. Cette méthode permet d'avoir le volume de l'échantillon du coke plus celui des pores fermés. D'après Wilkening et al. [56], le taux de pores ouverts représente la partie majeure de la porosité du coke. Le calcul du taux de pores ouverts est donné par l'équation (3.36).

$$\text{Taux de pores ouverts (\%)} = \frac{\text{densité à pycnomètre} - \text{densité apparente}}{\text{densité à pycnomètre}} \times 100 \quad (3.36)$$

3.3.1.7. Porosité fermée

Le coke qui est fabriqué à partir des parties résiduelles du pétrole passe par plusieurs procédés avant de son utilisation dans les anodes. Ces procédés affectent son arrangement structurel et sa morphologie, ces derniers causent la formation de pores ouverts comme vu avant mais aussi des pores fermés. À ce propos, les pores ouverts sont majoritairement remplis par le brai, ce qui n'est pas le cas des pores fermés. Ces pores dit fermés représentent un des paramètres qui contribuent à l'augmentation de la résistivité électrique des anodes en carbone. Comme le taux de pores ouverts, le taux de pores fermés est calculé par l'équation (3.37).

$$\text{Taux de pores fermés (\%)} = \text{porosité totale (\%)} - \text{pores ouverts (\%)} \quad (3.37)$$

3.3.1.8. Teneur en soufre

Afin de connaître l'effet du soufre sur la réactivité des anodes en carbone, une estimation du soufre s'impose. Comme vu dans le chapitre «Revue de la littérature», le soufre dans l'anode vient principalement du coke de pétrole. La méthode utilisée pour la détermination de la teneur en soufre des différentes particules des deux coques est le

dosage du soufre (méthode par combustion et infrarouge) selon la norme ISO 4689-3 [57]. Cette méthode s'applique à tout échantillon de roche, de minerais, de produits pétroliers et de fonte dont la teneur en soufre se situe entre 0,005 à 100%. Ce test est effectué au laboratoire de géologie de l'UQAC grâce à l'équipement EMIA 220V S-C Analyzer. L'échantillon est placé dans une capsule LECO et introduit dans un four chauffé à 1380°C sous une atmosphère d'oxygène. Le soufre est oxydé en SO₂ après l'élimination de l'humidité, le gaz SO₂ est mesuré par un détecteur à infrarouge. Un système informatisé calcule et affiche la concentration du soufre total présent dans l'échantillon.

3.3.1.9. Mouillabilité

La mouillabilité est une propriété très importante dans le jugement de la qualité de l'interaction entre le coke et le brai. Cette propriété permet de savoir s'il y a eu une bonne interaction entre ces deux matières premières mais aussi de savoir si l'anode présentera des bonnes propriétés ou pas. La mouillabilité est jugée bonne ou pas par l'évolution de l'angle de contact que présente une goutte de brai sur un lit de coke comme présenté à la figure 3.10. Elle est affectée par plusieurs paramètres dont la teneur en soufre et la porosité.

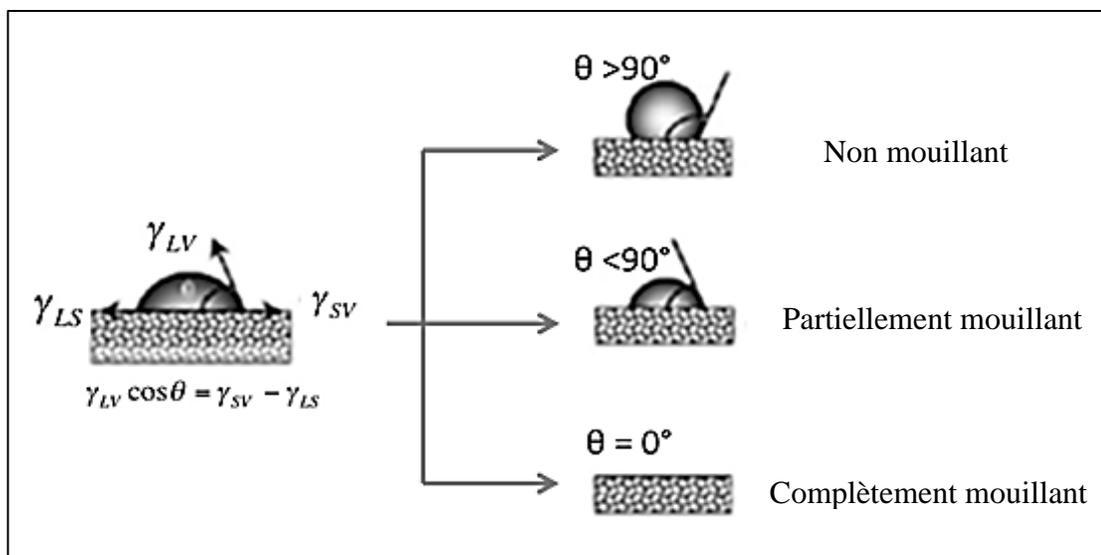


Figure 3. 10 : Angle de contact de brai sur un lit de coke [8].

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. Cette méthode se déroule en plusieurs étapes, la première étape consiste à préparer un lit. Ce dernier est composé de particules ayant une taille comprise de 100 et 125 μ m. En parallèle, un échantillon de brai de masse connue est broyé pour faciliter la liquéfaction de brai. Une fois que le lit de coke et l'échantillon de brai sont prêts, ils sont insérés dans le four. Suite à l'introduction des échantillons dans le four, un vide est fait. Le but principal est d'éviter tout contact des échantillons avec l'air pour crainte de réactions. Pour contribuer à cet effet, l'azote est introduit pour rendre le milieu inerte. Une fois que la purge est faite, le préchauffage du système « brai, coke et four » est fait avec une consigne en température de 170°C. Le préchauffage est fait pendant une cinquantaine de minutes. Une fois que l'étape de préchauffage est finie, une goutte de brai est versée sur le lit de coke. Grâce à une caméra connectée à un ordinateur, plusieurs images sont collectées du début à la fin de la pénétration du brai dans le lit de coke. À la fin de la collecte d'image, l'angle de contact

en fonction du temps est déterminé grâce au logiciel FTA.32. Le système de mouillabilité et son schéma sont visualisés sur la figure 3.11. Ce test est fait sur les deux types de coques (CHTS et CBTS).

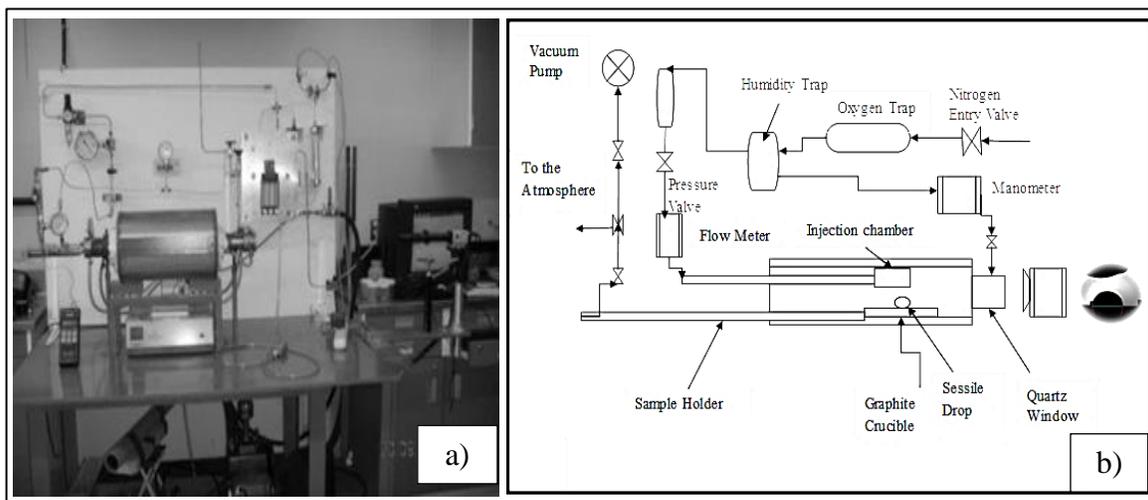


Figure 3. 11 : a) Système de mouillabilité à l'UQAC, b) Diagramme schématisé du système de mouillabilité à l'UQAC.

3.3.2. Production et caractérisation des anodes

Dans ce projet, un ensemble de quatorze anodes de laboratoire sont fabriquées, ces anodes sont réparties en deux lots. Ces deux lots contiennent six et huit anodes. À ce sujet, le premier lot est composé d'une anode qui contient uniquement de CHTS et d'une autre qui contient CBTS aussi bien que les quatre autres faites en mélangeant les deux types de coke. Ces deux types de coke sont mélangés dans des proportions différentes sans changer la recette standard et la granulométrie. Le second lot d'anodes comprend une anode standard, trois anodes auxquelles du soufre élémentaire est ajouté à différents taux (1,20%, 1,75% et 2,20%), et enfin quatre anodes auxquelles du soufre organique est ajouté. Ce dernier est ajouté sous forme de DBT (1,20%, 1,50%, 1,75% et 2,20%). Les

anodes de ce lot ne contiennent pas de CHTS. Le tableau 3.4 résume les différentes anodes fabriquées au laboratoire ainsi que leur composition.

Tableau 3. 4: Anodes fabriquées et leur composition.

| N° d'anode | Type de coke | % de coke dans l'anode | | Type et teneur de soufre ajouté | |
|------------|--------------|------------------------|----------|---------------------------------|---------|
| | | CHTS (%) | CBTS (%) | S élémentaire (%) | DBT (%) |
| 1 | CBTS | 0 | 100 | - | - |
| 2 | CHTS et CBTS | 20 | 80 | - | - |
| 3 | CHTS et CBTS | 40 | 60 | - | - |
| 4 | CHTS et CBTS | 60 | 40 | - | - |
| 5 | CHTS et CBTS | 80 | 20 | - | - |
| 6 | CHTS | 100 | 0 | - | - |
| 7 | CBTS | - | 100 | - | - |
| 8 | CBTS | - | 100 | 1,20 | - |
| 9 | CBTS | - | 100 | 1,75 | - |
| 10 | CBTS | - | 100 | 2,20 | - |
| 11 | CBTS | - | 100 | - | 1,20 |
| 12 | CBTS | - | 100 | - | 1,50 |
| 13 | CBTS | - | 100 | - | 1,75 |
| 14 | CBTS | - | 100 | - | 2,20 |

La densité et la résistivité électrique de l'ensemble des anodes crues ont été mesurées avant de les carotter. Après, à partir de chaque anode, quatre carottes ont été prélevées (figure 3.12 (a)). La densité et la résistivité électrique de toutes les carottes ont été mesurées avant leur cuisson. Les carottes des anodes crues ont été cuites dans des conditions similaires à celles utilisées dans l'industrie. Dans ce projet, les carottes 1 et 3 ont été cuites. Les carottes cuites ont été caractérisées après la cuisson.

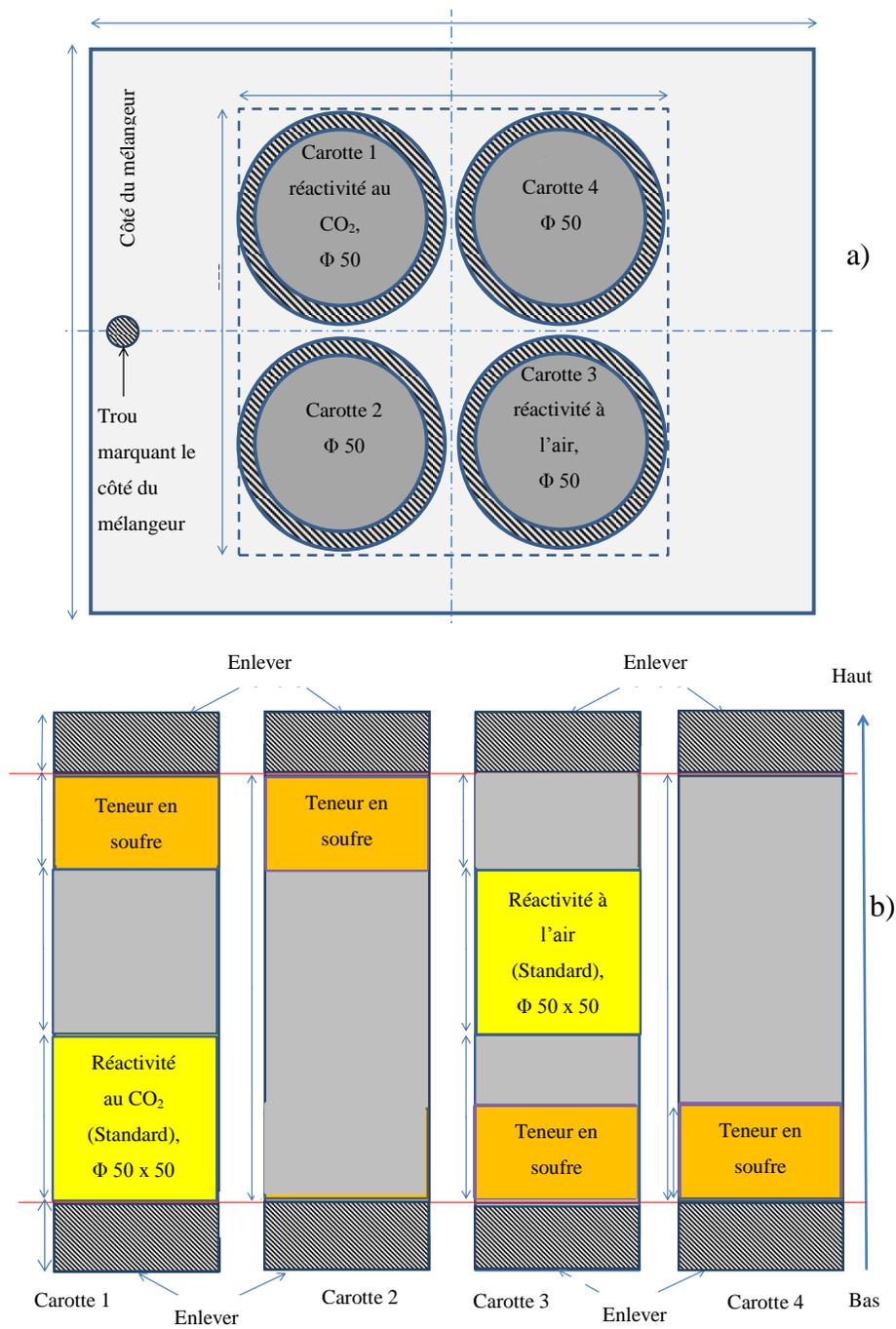


Figure 3. 12 : (a) Position des carottes dans l'anode. (b) Plan des carottes pour les différents tests.

Après la caractérisation de chacune des carottes que ce soit à l'état cru ou cuit, les échantillons destinés pour les tests de réactivité sont préparés à partir des carottes 1 et 3.

Pour ce qui est des échantillons destinés pour le test de soufre, ils sont préparés des quatre carottes (figures 3.12 (b)).

3.3.2.1. Production des anodes

La fabrication des anodes se déroule en plusieurs étapes avant de finir dans les cellules d'électrolyse. Ces étapes sont : tamisage, préparation de la recette, préchauffage de la matière première, préparation de la pâte, compaction de la pâte, refroidissement des anodes et comme dernière étape la cuisson.

Le coke, les mégots ainsi que les rejets (cuits et crus) sont composés de plusieurs particules de différentes tailles. Pour cela, l'étape de tamisage permet de séparer les différentes fractions. À ce sujet, un tamiseur composé de plusieurs tamis (1 mm, 2 mm, 4 mm, 6,3 mm, 8 mm, 12 mm et 13 mm) est utilisé. Après le tamisage, les différentes fractions de chaque matière sont mélangées selon des proportions bien déterminées. Ces proportions tout en utilisant des balances électroniques avec des précisions allant de 0,5 à 0,01 g. Ces matières sont mélangées ensemble pour avoir la phase dite dispersée. Une fois que cette étape est achevée, la phase liante (brai) et la phase dispersée sont préchauffées séparément. La phase liante est préchauffée jusqu'à une température où elle devient liquide. Ensuite, elle est agitée périodiquement pour assurer l'homogénéité de la température. Il est important de vérifier que la température du brai ne baisse pas, surtout dans les dernières minutes avant le mélange. Aussi, la température ne doit pas dépasser un certain seuil par crainte de changement de la structure du brai.

À la fin de l'étape de préchauffage, le brai est introduit dans le mélangeur pour le mélanger avec la phase dispersée dans le but d'avoir la pâte d'anode. Une fois que la pâte d'anode est prête, elle est transférée dans un moule. À l'aide d'un vibro-compacteur, la

pâte est compactée sous une charge prédéterminée, à une vitesse modérée et avec une amplitude bien fixée. Après cette étape, l'anode est démoulée et refroidie à l'air libre jusqu'à la température ambiante. Après la caractérisation des anodes crues, elles sont carottées et cuites en utilisant un four. Les différents appareils pour la préparation des anodes et des carottes d'anodes sont donnés à la figure 3.13.

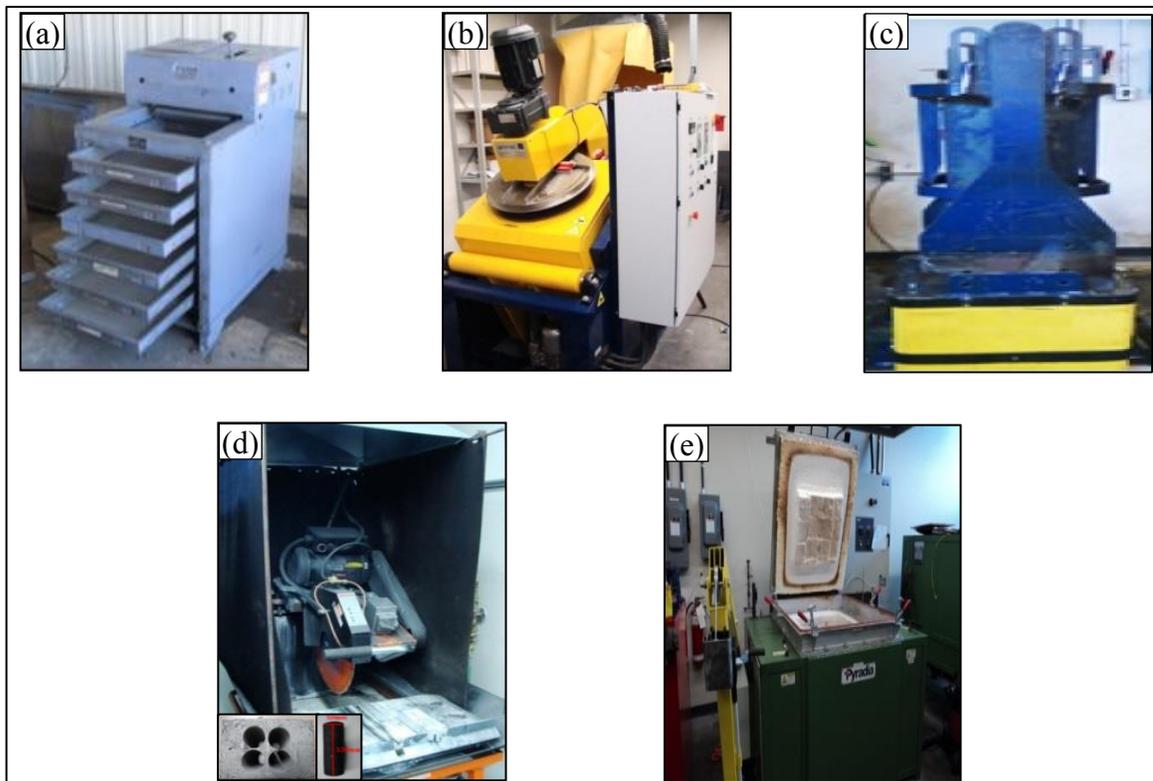


Figure 3. 13 : (a) Tamiseur, (b) Mélangeur, (c) Vibro-compacteur, (d) Système de carottage, (e) Four de cuisson.

3.3.2.2. Caractérisation des anodes

a) Densité des anodes et des échantillons d'anode

Dans le but d'avoir la densité des anodes de laboratoire, la masse et le volume de chacune des anodes ont été mesurés. En premier, la masse est déterminée à l'aide d'une balance électronique avec une précision de 0,1 g (figure 3.14 (a)). Pour ce qui des dimensions

(longueur, largeur et hauteur), elles ont été mesurées en utilisant un pied à coulisse numérique (figure 3.14 (b)) et cela tout en utilisant une équerre (figure 3.14 (c)) pour réduire le risque d'erreur lors de la mesure.

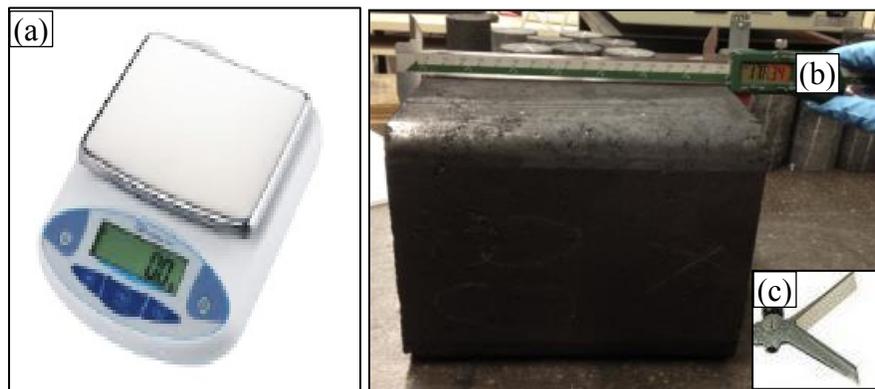


Figure 3. 14 : Instruments pour la mesure de la densité des anodes de laboratoire (a) Balance électronique, (b) Pied à coulisse numérique, (c) Équerre.

La densité des anodes est calculée en utilisant l'équation (3.38).

$$\rho_{anode} = \frac{m}{L \times h \times l} \quad (3.38)$$

ρ_{anode} : densité de l'anode (g/cm^3).

L: longueur (cm).

l: largeur (cm).

h: hauteur (cm).

m: masse de l'anode (g).

Dans le cas des carottes d'anode, la détermination de la densité des carottes se repose sur la norme standard ASTM D5502-00 [58]. À ce sujet, les échantillons d'anodes (carottes d'anodes) sont de forme cylindrique présentant des dimensions de 50 mm de diamètre et de 130 mm de hauteur selon la norme ASTM D5502-00. Mais, durant la préparation, ces

dimensions changent; pour cela, il est recommandé de les mesurer. La première étape pour la détermination de la densité n'est que la détermination de la masse de l'échantillon. La pesée de l'échantillon est faite à l'aide d'une autre balance électronique (0,01 g). La seconde étape consiste à déterminer le diamètre moyen ainsi que la hauteur moyenne de la carotte. Le diamètre moyen est déterminé à partir de huit diamètres comme le montre la figure 3.15 (a). En ce qui concerne la hauteur, elle est déterminée à partir de quatre hauteurs comme le montre la figure 3.15 (b) tout en utilisant un pied à coulisse numérique (0,001cm).

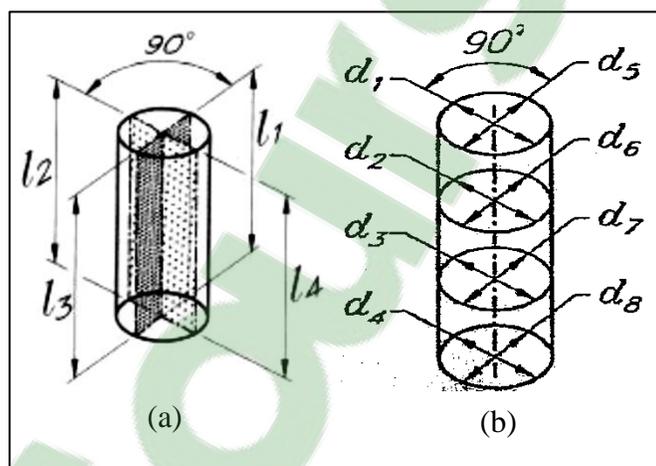


Figure 3. 15: Détermination (a) de la longueur moyenne et (b) du diamètre moyen de l'échantillon.

Le volume de l'échantillon d'anode est déterminé en utilisant l'équation (3.39)

$$V = \pi \cdot h_{moyenne} \cdot \frac{d_{moyen}^2}{4} \quad (3.39)$$

où

V : volume de l'échantillon (cm³).

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

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

Après avoir déterminé le volume de l'échantillon, la densité de ce dernier est calculée en utilisant l'équation (3.40).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.40)$$

où

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

m : masse de l'échantillon (g).

b) Résistivité électrique des anodes et des échantillons d'anode

La résistivité électrique est une des propriétés qui permet de juger si l'anode est de bonne qualité ou non. La résistivité électrique d'une anode est déterminée en passant un courant d'une certaine valeur dans le sens « haut-bas » de l'anode comme c'est indiqué à la figure 3.16 (b). La chute de tension à un certain nombre de points entre les surfaces supérieure et inférieure du bloc d'anode a été mesurée. Avant de déterminer la résistivité, la surface perpendiculaire au courant électrique est calculé en utilisant l'équation (3.41).

$$A = l \times L \quad (3.41)$$

où

A: surface (cm^2).

L: longueur (cm).

l: largeur (cm).

La résistivité électrique est déterminée par l'équation (3.42).

$$RE_{\text{anode}} = \frac{V \times A}{I \times h} \quad (3.42)$$

où

RE_{anode} : résistivité électrique ($\mu\Omega.m$)

V: voltage (mV).

A: surface (cm^2).

I: courant électrique (A).

h: hauteur (cm).

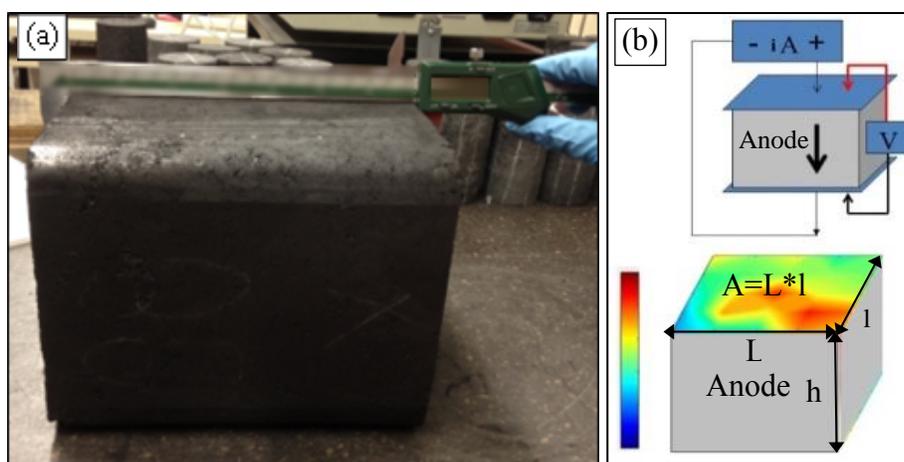


Figure 3. 16 : (a) Anodes de laboratoire. (b) Appareil de mesure de la résistivité électrique.

Pour ce qui est des échantillons d'anode (carotte), le calcul de la résistivité électrique passe par plusieurs étapes selon la norme ASTM D6120-97 [59]. La première étape consiste à déterminer le diamètre de chaque échantillon à partir des huit diamètres mesurés pour la densité. Le diamètre de chaque échantillon est calculé avec l'équation (3.43).

$$d = \sqrt{\frac{8}{\frac{1}{a_1^2} + \frac{1}{a_2^2} + \dots + \frac{1}{a_8^2}}} \quad (3.43)$$

où

d : diamètre (cm).

Après la détermination du diamètre, la seconde démarche consiste à déterminer la surface perpendiculaire au courant électrique (I) qui traverse l'anode. Cette dernière est déterminée par l'équation (3.44).

$$A = \frac{\pi \times d^2}{4} \quad (3.44)$$

où

A : surface perpendiculaire au courant électrique (cm²).

d : diamètre (cm).

La troisième étape consiste à mesurer la chute de tension à l'aide d'un multimètre. Cette dernière est mesurée à différentes positions pour avoir la chute de tension moyenne qui permettra de calculer la résistivité électrique. Le montage pour la mesure de la chute de tension est donné à la figure 3.17. La dernière étape de cette méthode consiste à calculer la résistivité électrique en utilisant l'équation (3.45).

$$RE = \frac{V \times A}{I \times L} \quad (3.45)$$

où

RE: résistivité électrique (μΩ.m)

V: voltage (mV).

A: surface (cm²).

I: courant électrique (A).

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

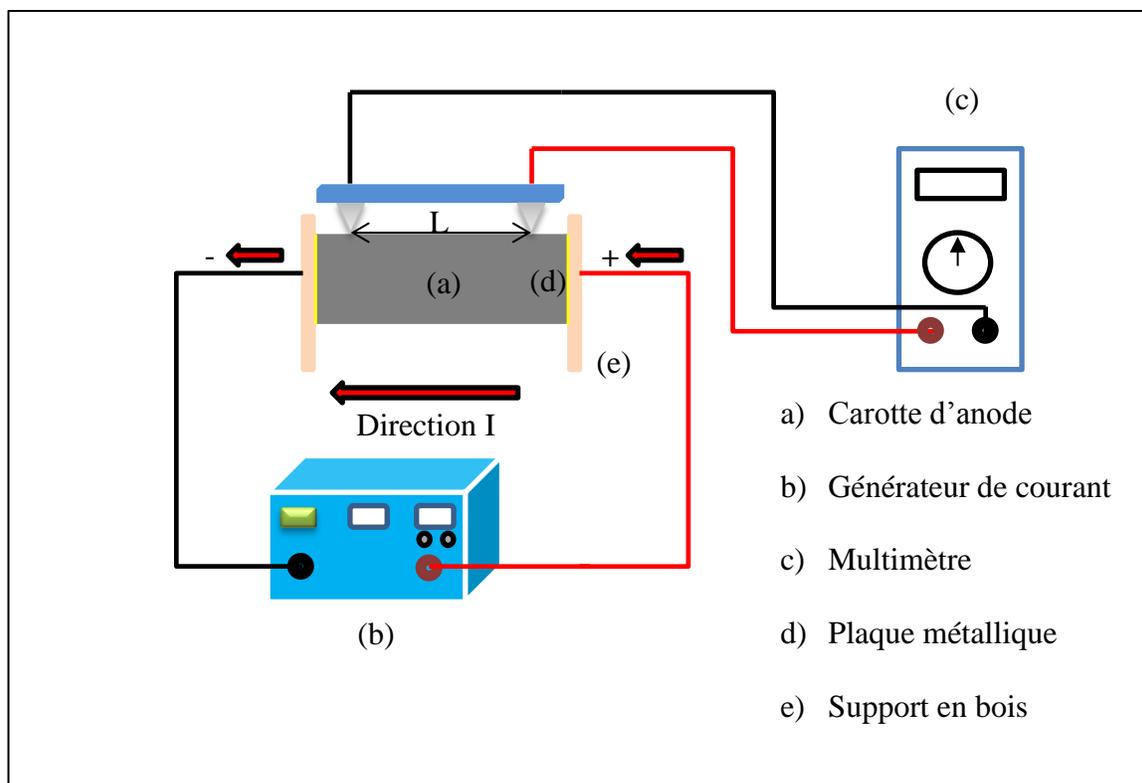


Figure 3. 17 : Schéma du dispositif de mesure de la chute de tension.

c) Réactivité à l'air et au CO₂

La réactivité à l'air et au CO₂ est un test qui permet d'évaluer la consommation de l'anode pour une certaine durée (3 h pour l'air et 7 h pour le CO₂). Ce test se déroule dans un four chauffé à 525°C pour l'air et 960°C pour le CO₂ d'après les normes ASTM D6559 et D6558. Ce test comprend plusieurs étapes qui sont résumées comme suite;

- Détermination de la masse et les dimensions de l'échantillon cylindrique (diamètre et hauteur).
- Détermination de la surface de l'échantillon est faite avec l'équation (3.46);

$$A = \frac{\left(\pi dh + \frac{2\pi d^2}{4}\right)}{100} \quad (3.46)$$

où

A : surface exposée de l'échantillon (cm²).

h : hauteur de l'échantillon (mm).

d : diamètre de l'échantillon (mm).

- Calculer le débit de l'air ou du CO₂ qu'il faut pour le test. La première démarche pour déterminer le débit consiste à calculer un ratio. Ce ratio met en évidence le diamètre de l'échantillon et le diamètre interne du four. Il est calculé comme suit d'après l'équation (3.47).

$$Ratio = \frac{Tube\ ID^2 - \acute{E}chantillon\ OD^2}{Tube\ Ref\ ID^2 - \acute{E}chantillon\ Ref\ OD^2} \quad (3.47)$$

où

OD : diamètre externe.

ID : diamètre interne.

Ref : référence.

Une fois que le ratio est calculé, le débit d'air ou de CO₂ est obtenu à partir de l'équation (3.48).

$$Débit = 250 \times Ratio \quad (3.48)$$

où

250 : débit du gaz (O₂ ou CO₂) utilisé lors des tests de réactivités réalisées sur des échantillons de 50 mm de diamètre dans un four de 100 mm de diamètre interne (l/h).

- Chauffer le four (figure 3.18 (a)) à la température du test.
- Préparer l'échantillon en l'équipant d'un support pour l'attacher à une balance analytique de précision.

- Préparer le logiciel de collecte de données de la balance analytique pour suivre la perte de masse de l'échantillon.
- Faire passer de l'azote pendant quelques minutes dans le four avant d'insérer l'échantillon dedans.
- Placer l'échantillon dans le four tout en l'accrochant au support de la balance.
- Faire passer l'azote dedans trente minutes et lancer le logiciel de collecte de données.
- Régler le débitmètre.
- Faire passer l'air ou le CO₂ dans le four pour 3 h (180 min d'air) en cas de la réactivité à l'air, et pour 7 h (420 minutes) en cas de la réactivité au CO₂.
- Suivre le profil de perte de masse par le logiciel.
- Déterminer la perte de masse totale de l'échantillon d'anode.
- Une fois le test est terminé, la réactivité à l'air ou au CO₂ est déterminée. Les résultats de perte de masse permettent de calculer la réactivité totale, initiale, finale mais aussi le taux de poussière. Ces derniers sont calculés en utilisant les équations (3.49), (3.50), (3.51) et (3.52), respectivement.

Taux totale de la réactivité:

$$TR = \frac{1000(W_0 - W_t)}{t \cdot A} \quad (3.49)$$

où

TR= taux totale de la réactivité (mg/cm².h)

W₀=masse initiale de l'échantillon (g)

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

t=durée totale du test.

Taux initial de la réactivité:

$$TR_i = \frac{2000(W_0 - W_{30})}{A} \quad (3.50)$$

où

TR_i = taux initial de la réactivité (mg/cm².h).

W_0 = masse initiale de l'échantillon (g);

W_{30} = masse de l'échantillon après 30 min (g).

Taux final de la réactivité:

$$TR_f = \frac{2000(W_{t-30} - W_t)}{A} \quad (3.51)$$

TR_f = taux final de la réactivité: (mg/cm².h).

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

W_{t-30} = masse de l'échantillon 30 minutes avant la fin du test (g).

Pour la réactivité à l'air: W_{t-30} = masse de l'échantillon après 150 min.

Pour la réactivité au CO₂: W_{t-30} = masse de l'échantillon après 390 min.

Taux de poussière de la réactivité:

$$DR = \frac{1000W_d}{t.A} \quad (3.52)$$

où

DR= taux de poussière de la réactivité (mg/cm².h).

W_d = masse de la poussière récolter durant le test (g).

t = durée totale du test.

Le schéma du système d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air et au CO₂ des échantillons d'anode est donné sur la figure 3.18 (b).

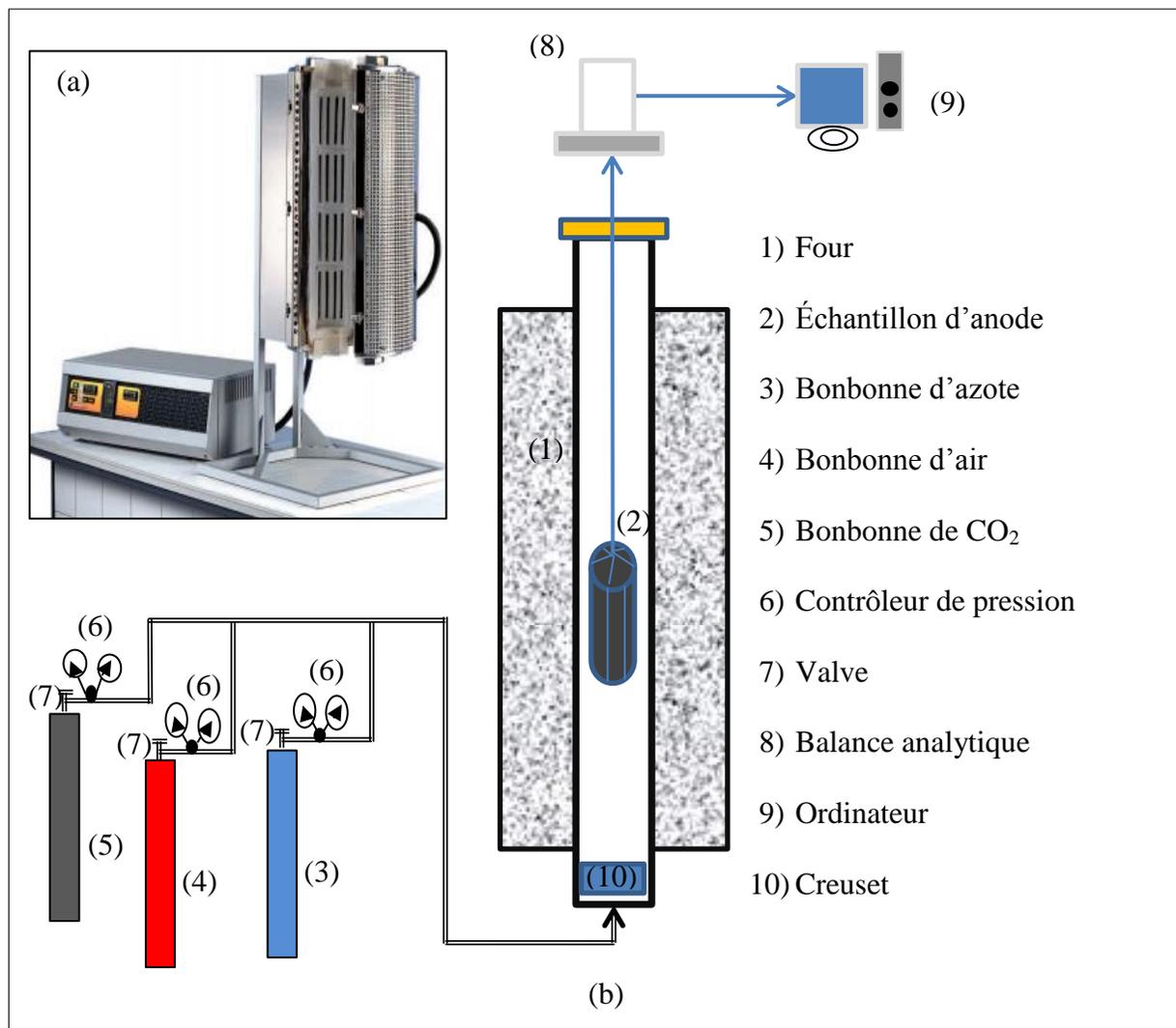


Figure 3. 18: (a) Four, (b) Schéma du système d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air et au CO₂ des échantillons d'anode.

d) Teneur en soufre

Comme vu auparavant, un ensemble de quatorze anodes de laboratoire ont été fabriquées.

Ces anodes sont réparties en deux lots. Le premier lot contient six anodes tandis que le

second est composé de huit anodes. Les compositions de ces anodes sont données dans le tableau 3.5. La mesure du soufre aux différentes positions dans les anodes avant et après cuisson donne une idée sur la distribution du soufre dans les anodes. Cette mesure a permis aussi d'indiquer la perte du soufre lors de la cuisson.

Dans le but de voir la distribution et la répartition du soufre selon les trois directions (x, y, z) dans l'anode, un ensemble de sept échantillons par anode sont prélevés à différentes positions comme montré à la figure 3.19. L'ensemble d'échantillons à analyser est de 42 sur l'ensemble du premier lot. À cet égard, ces échantillons sont broyés et tamisés (particule < 1mm) avant d'être analysés.

Pour ce qui est de détermination de la teneur en soufre avant et après cuisson mais aussi la perte de soufre comme matières volatile, cette étude est menée sur l'ensemble des anodes du second lot. Sur chacune des carottes d'anode, un échantillon est prélevé. Deux échantillons à l'état cru sur les carottes numéros 2 et 4 et deux autres sur les carottes numéros 1 et 3 (voir la figure 3.12). Le nombre total d'échantillons de cette partie est de 32 (16 à l'état cru et 16 à l'état cuit). Les échantillons sont broyés et tamisés (particule < 1mm) avant d'être analysés. Les positions des échantillons sur chaque carotte sont données sur la figure 3.19 (b).

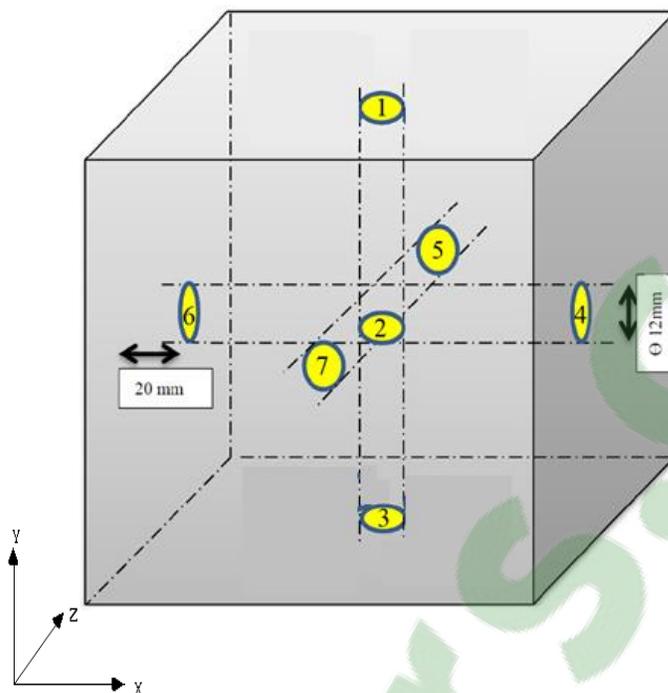


Figure 3. 19 : Positions des échantillons dans l'anode selon les axes x, y et z.

e) Analyse XPS

La spectroscopie photoélectronique aux rayons X est une méthode utilisée pour l'analyse chimique quantitative des éléments et des groupes fonctionnels sur la surface. L'analyse XPS fournit des informations sur la distribution des différents atomes et la nature des liaisons correspondant à la surface en fonction de leur énergie électronique de liaison. Dans cette étude, les échantillons ont été analysés par spectrométrie ultra- AXIS XP (Kratos Analytica) en utilisant Mono-chromate Al K(α) ($h\nu=1486,6$ eV) avec la source à une puissance de 210 W. Cette analyse est réalisée au Centre de l'Alberta pour l'ingénierie de surface et de la science (ACSES), Université de l'Alberta. L'analyse des spectres a été effectuée en utilisant le logiciel CasaXPS à l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC). La profondeur de la surface analysée de l'échantillon était de 2-5 nm. L'analyse quantitative du spectre XPS à haute résolution a été utilisée pour

déterminer la nature chimique des éléments tels que C1s, O1s, N1s et S2p. Les différents groupements fonctionnels pour chaque élément sont résumés sur les tableaux 3.5, 3.6, 3.7 et 3.8, respectivement. L'équipement utilisé pour ce test est montré sur la figure 3.20.



Figure 3. 20 : Équipement de la spectrométrie photoélectrique induit par rayon X de l'Université d'Alberta.

Tableau 3. 5 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres C1s [37, 60-62].

| Élément | Énergie de liaison (eV) | Intervalle de l'énergie de liaison (eV) | |
|-------------------------|-------------------------|---|-------|
| | | Début | Fin |
| C 1s (signal entier) | 284,3 | 280,5 | 290,0 |
| C sp ² (C=C) | 284,3 | 280,5 | 284,6 |
| C sp ³ (C-C) | 285,1 | 285,0 | 286,0 |
| Hétéroatomes | 286,0 | 285,5 | 290,0 |

Tableau 3. 6 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres O1s [37, 60-62].

| Élément | Énergie de liaison (eV) | Intervalle de l'énergie de liaison (eV) | |
|----------------------|-------------------------|---|-------|
| | | Début | Fin |
| O 1s (signal entier) | 533,0 | 531,0 | 536,0 |
| C=O | 531,6 | 531,1 | 532,2 |
| C-O | 533,0 | 532,4 | 533,6 |

Tableau 3. 7 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres N1s [37, 60-62].

| Élément | Énergie de liaison (eV) | Intervalle de l'énergie de liaison (eV) | |
|-----------------------|-------------------------|---|-------|
| | | Début | Fin |
| N 1s (signal entier) | 400,0 | 398,0 | 406,5 |
| Py (pyridine) | 398,9 | 398,3 | 399,5 |
| NR ₃ /-C-N | 399,5 | 398,5 | 400,2 |
| Pr (pyrrole) | 400,3 | 399,9 | 400,7 |

Tableau 3. 8 : Liste des groupes fonctionnels et leurs énergies de liaison correspondantes aux spectres S2p [63].

| Élément | Énergie de liaison (eV) S 2 p _{1/2} | Énergie de liaison (eV) S 2 p _{3/2} | Intervalle de l'énergie de liaison (eV) | |
|----------------------|---|---|---|-------|
| | | | Début | Fin |
| S 2p (signal entier) | - | - | 161,0 | 171,1 |
| Thiol | 161,9 | 163,1 | 163,6 | 162,1 |
| Thiophène | 163,2 | 164,2 | 164,4 | 163,0 |

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1. Introduction

Cette partie comporte les résultats des travaux effectués au laboratoire ainsi que leurs discussions. Ces résultats sont divisés en deux parties. La première consiste à présenter les résultats de la caractérisation des deux coques utilisés pour la fabrication des deux séries d'anodes. Tandis que la deuxième partie est réservée aux résultats de la caractérisation des propriétés des anodes fabriquées. Les valeurs présentées sont des valeurs adimensionnelles. Ces valeurs sont calculées en divisant chacune des valeurs par leur moyenne.

4.2. Caractérisation des coques

Dans cette partie des résultats, plusieurs propriétés physique et chimique des deux coques (CHTS et CBTS) ont été déterminées. Les propriétés physiques mesurées sont: la densité en vrac, la densité réelle, la densité apparente, le taux de porosité et le facteur de forme. Pour ce qui est de la propriété chimique, la teneur totale en soufre a été mesurée.

4.2.1. Densité réelle

Dans la détermination de la densité réelle du coke de pétrole par la méthode pycnomètre à hélium, les particules de coke sont broyées pour avoir des nouvelles particules avec une taille inférieure ou égale à $75\mu\text{m}$. Le but de cette étape est de réduire le pourcentage des pores et d'avoir la densité du solide seulement. À cet égard, le volume déterminé pour l'échantillon de coke se rapproche plus du volume du solide. Plus le volume déterminé est proche du volume du solide, plus l'hélium pénètre dans la majeure partie des pores

que présente l'échantillon de coke. Les résultats de la densité réelle sont donnés sur la figure 4.1.

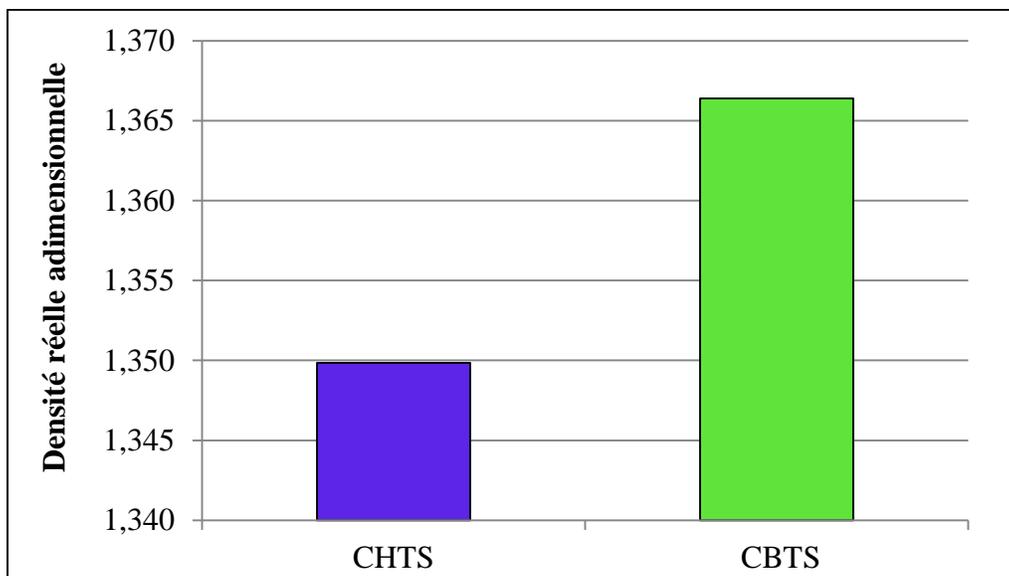


Figure 4. 1: Densité réelle du CHTS et CBTS.

D'après les résultats de la figure 4.1, le CBTS est plus dense que le CHTS, cela peut être expliqué par la nature du coke. Quand on compare le rapport de ces valeurs avec celui des densités réelles des fournisseurs (tableau 3.1), on voit qu'ils sont proches. Donc, la mesure au laboratoire était fiable.

4.2.2. Densité en vrac

Pour déterminer la densité en vrac du coke, la méthode utilisée consiste à introduire un échantillon de coke d'une masse connue dans un cylindre gradué. L'ensemble est soumis à une vibration pendant une certaine durée et à la fin une lecture d'un volume est faite. Il faut savoir que le volume déterminé comprend le volume du vide entre les particules, le volume des différents pores et le volume réel de l'échantillon. Les résultats du test de densité en vrac sont présentés à la figure 4.2.

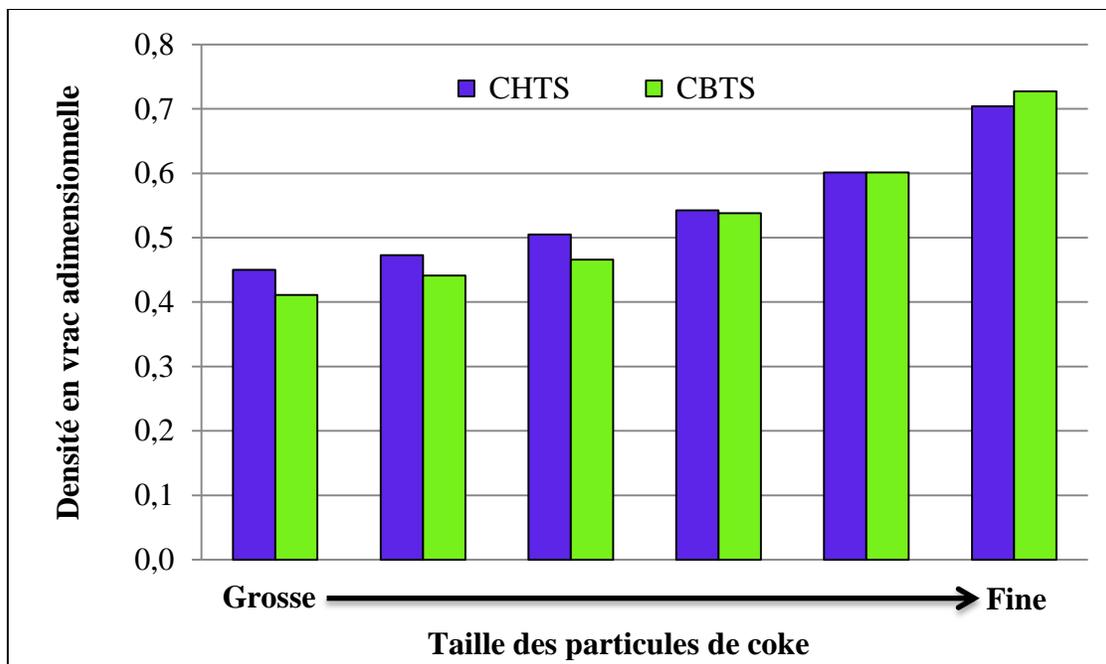


Figure 4. 2 : Densité en vrac du CHTS et CBTS.

Selon les résultats de la figure 4.2, la densité en vrac des deux types de coke augmente avec la diminution de la taille des particules comme prévu. Le coke à haute teneur présente une densité en vrac plus élevée que le coke à basse teneur en soufre quand la taille des particules augmente. Les données fournies (voir le tableau 3.1) sont en accord avec ce résultat. Cependant, pour des particules de taille moyenne, la densité en vrac devient pareille; et pour les particules fines, elle est plus élevée pour le coke à basse teneur en soufre. Cette différence peut être expliquée par les différences dans la forme des particules et le taux de porosité des cokes. Durant ce test, les particules subissent un réarrangement, ce dernier définit le volume du vide entre les particules. Mais, la forme des particules reste le paramètre qui contrôle le réarrangement des particules. Dans le cas des particules fines, l'impact de la porosité devient faible et l'effet de la densité réelle prédomine; étant donné que le CBTS a une densité réelle plus élevée, sa densité en vrac

est aussi plus grande. Afin de vérifier l'impact de la forme des particules, une étude a été réalisée par la méthode de l'analyse d'image.

4.2.3. Forme des particules

L'analyse d'image des particules a permis de calculer la rugosité qui n'est que le rapport entre le périmètre convexe et le périmètre réel de la particule de coke. Donc, une valeur élevée de la rugosité représente une surface lisse. Les résultats des figures 4.3 et 4.4 montrent que le CBTS est plus lisse (plus de particules avec la rugosité 0,9 pour CBTS) que le CHTS pour les grosses particules, c'est une des raisons pour la différence de la densité en vrac des deux coques. Mais, pour les particules moyennes, il n'y a pas de différences entre les deux types de coke, ce qui explique l'égalité pour les particules moyennes. Pour ce qui est des particules fines, l'analyse d'image n'est pas faite car il était impossible de séparer les particules. Les images analysées sont données par les figures 4.5 et 4.6. Les résultats de la rugosité des autres fractions ainsi que ceux des autres facteurs de forme de toutes les fractions sont donnés dans l'annexe 1.

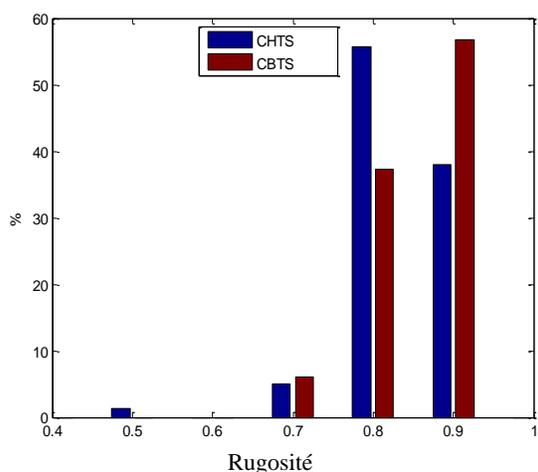


Figure 4. 3: Rugosité des grosses particules de coques.

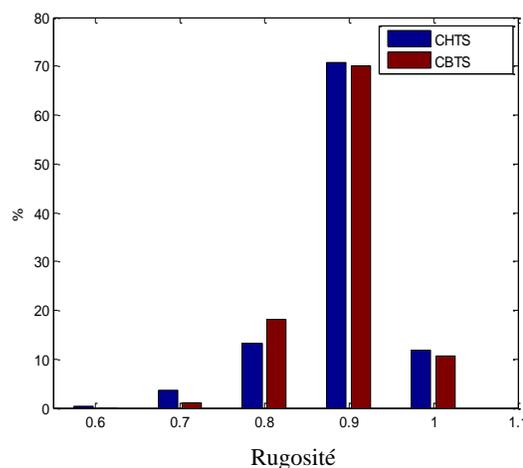


Figure 4. 4 Rugosité des particules moyennes de coques.

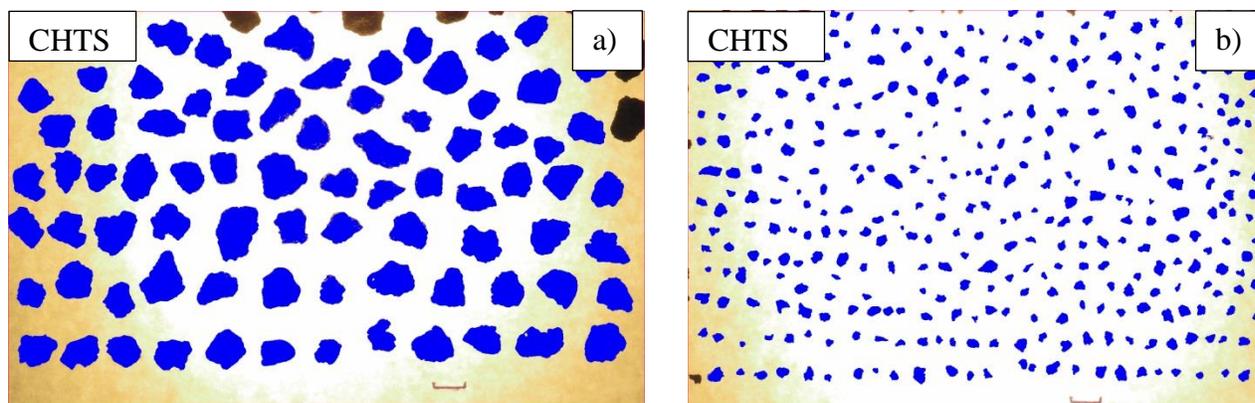


Figure 4. 5: Images de particules (a) grosses et (b) moyennes des coques analysés.

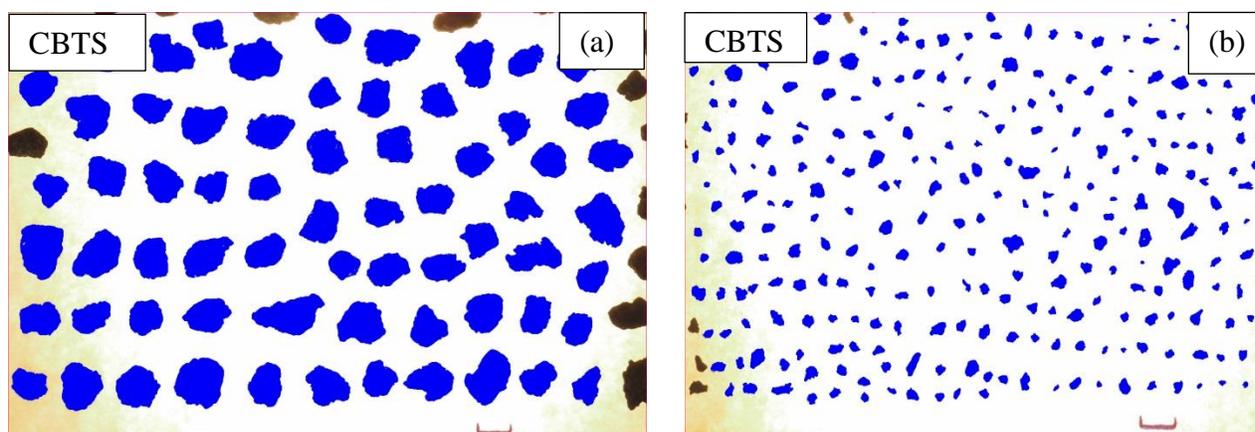


Figure 4. 6 : Images de particules (a) grosses et (b) moyennes des coques analysés.

4.2.4. Densité apparente

Le volume utilisé pour la détermination de la densité apparente comprend celui du solide ainsi que celui des pores des particules. Les résultats de la densité apparente sont présentés à la figure 4.7. Selon les résultats relevés par cette figure, la densité apparente du CHTS est plus élevée que celle du CBTS et cela pour toutes les tailles des particules. La densité réelle de CBTS est supérieure à celle de CHTS. Cela montre que CBTS a une porosité totale supérieure. La densité apparente de chaque coke augmente en général avec la réduction de la taille des particules sauf les fines. Ces résultats sont expliqués par le taux de porosité totale que présentent chaque type de coke et plus précisément les

particules de différentes tailles. Pour ce qui est du résultat des particules fines, le résultat est erroné dû à la suspension des particules dans l'eau.

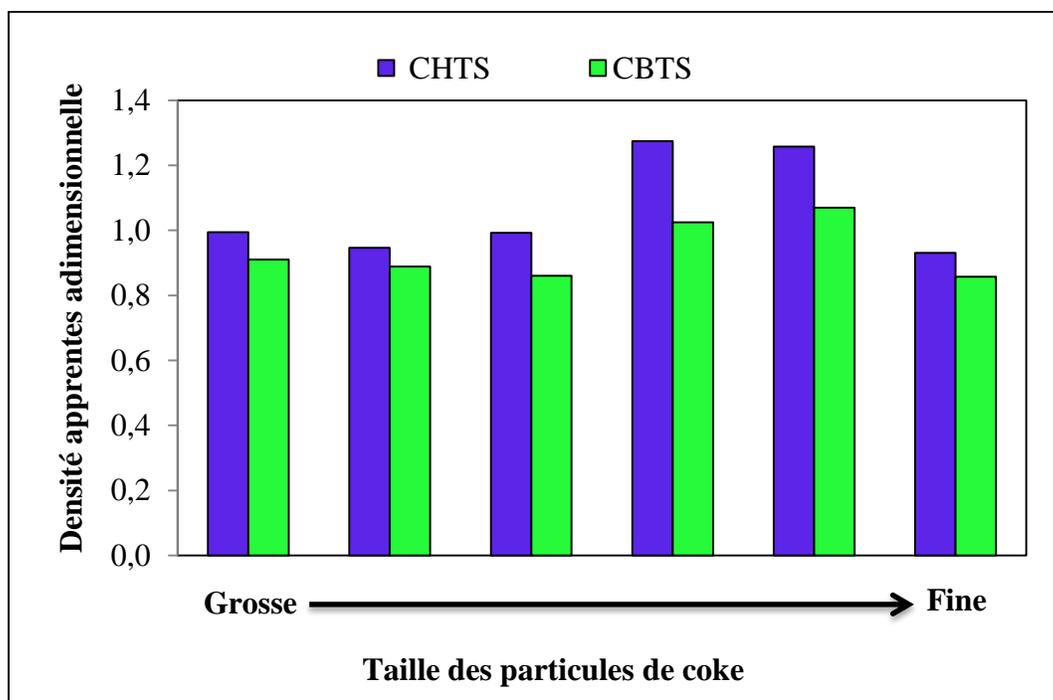


Figure 4. 7 : Densité apparente du CHTS et CBTS

4.2.5. Porosité totale

La porosité qui inclue les pores ouverts et fermés est calculée à partir des densités apparente et réelle. Les résultats du calcul de la porosité totale sont donnés sur la figure 4.8.

D'après les résultats de la figure 4.8, le CBTS présente un taux de porosité plus élevé que le CHTS comme prévu. Une seconde constatation est la différence de taux de porosité d'une particule à une autre. Pour les deux types de coke, le taux est faible pour certaines des particules moyennes et fines. Cette différence de porosité est due au broyage qui réduit la porosité des particules. Pour ce qui est des différences de porosité entre les deux

coques, elle peut être expliquée par les différences des propriétés du coke vert et des conditions de procédés par les quels le coke a passé. Parmi ces procédés, il y a la production du coke vert et le procède de calcination du coke et ses conditions opérationnelles. Dépendant de la source, les propriétés des coques verts peuvent être différentes. Aussi, lors de la calcination, le coke acquiert une amélioration de ses propriétés pour qu'il soit utilisé dans la fabrication des anodes en carbone.

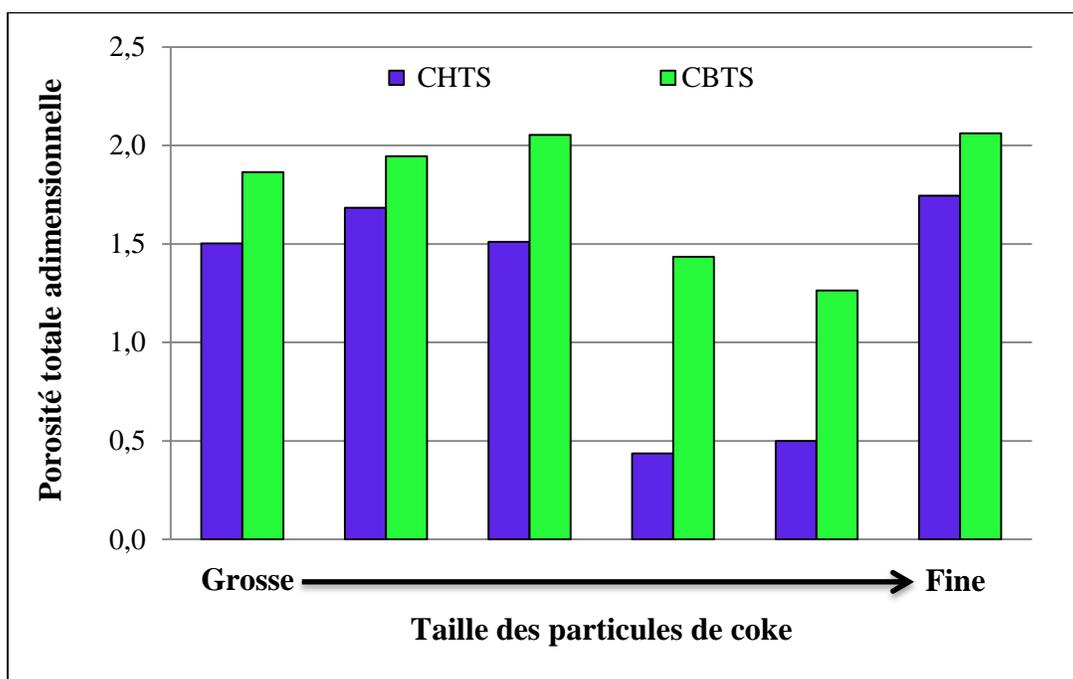


Figure 4. 8 : Porosité totale du CHTS et du CBTS.

4.2.6. Porosité ouverte

La détermination de la porosité ouverte a nécessité une autre densité, celle au pycnomètre à hélium. La densité au pycnomètre à hélium est très différente de de la densité apparente, cette différence se situe dans le volume calculé. Ce dernier compte uniquement le volume réel de l'échantillon (solide) et le volume des pores fermés parce que l'hélium peut pénétrer la plupart des pores ouvert. Donc, la porosité ouverte est calculée à partir de la

densité apparente et de la densité au pycnomètre à hélium. Les résultats de la densité au pycnomètre à hélium sont donnés par la figure 4.9.

Les résultats ci-dessous révèlent que la densité au pycnomètre à hélium du CHTS augmente avec la réduction des tailles des particules. Pour ce qui est du CBTS, les résultats montrent une évolution irrégulière, mais ils ne présentent pas une grande différence entre la densité de chaque taille de particules contrairement au CHTS. Cela montre que le CBTS présente une bonne distribution des pores ouverts dans toute les particules ce qui n'est pas le cas du coke à haute teneur en soufre.

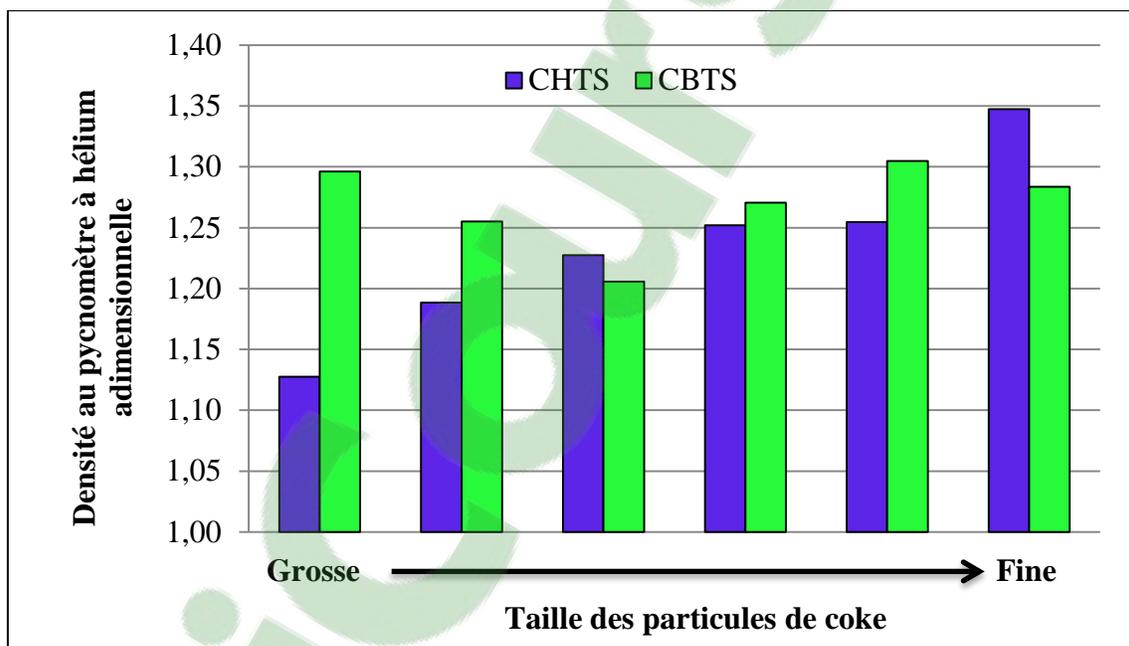


Figure 4. 9 : Densité au pycnomètre à hélium du CHTS et CBTS.

Les pores ouverts calculés sont présentés à la figure 4.10. Les résultats de la figure 4.10 révèlent que le coke à basse teneur en soufre présente un taux de pores ouverts plus important que le coke à haute teneur au soufre. Durant les différents procédés par lesquels le coke de pétrole passe, une quantité importante des matières volatiles est émise. Cette

émission cause l'apparence de nombreux pores ouverts, mais le taux de pores ouverts est plus élevé pour le CBTS. Il se peut que le coke CBTS vert contienne une quantité de matière volatile plus importante. D'après Wilkening et al. [56], le taux de porosité ouverte ne représente pas une partie majeure de la porosité totale. Pour différentes tailles de particules dans le cas du CBTS, le pourcentage de pores ouverts et la porosité totale (figure 4.8) sont similaires, cela n'est pas le cas du CHTS. Cette différence est due au pourcentage élevé de pores ouverts que présentent les grosses particules et au faible pourcentage de pores ouverts pour les petites particules (à l'exclusion des fines) du CHTS. La raison de cette différence peut être due à la nature du coke et le processus de production des cokes calcinés.

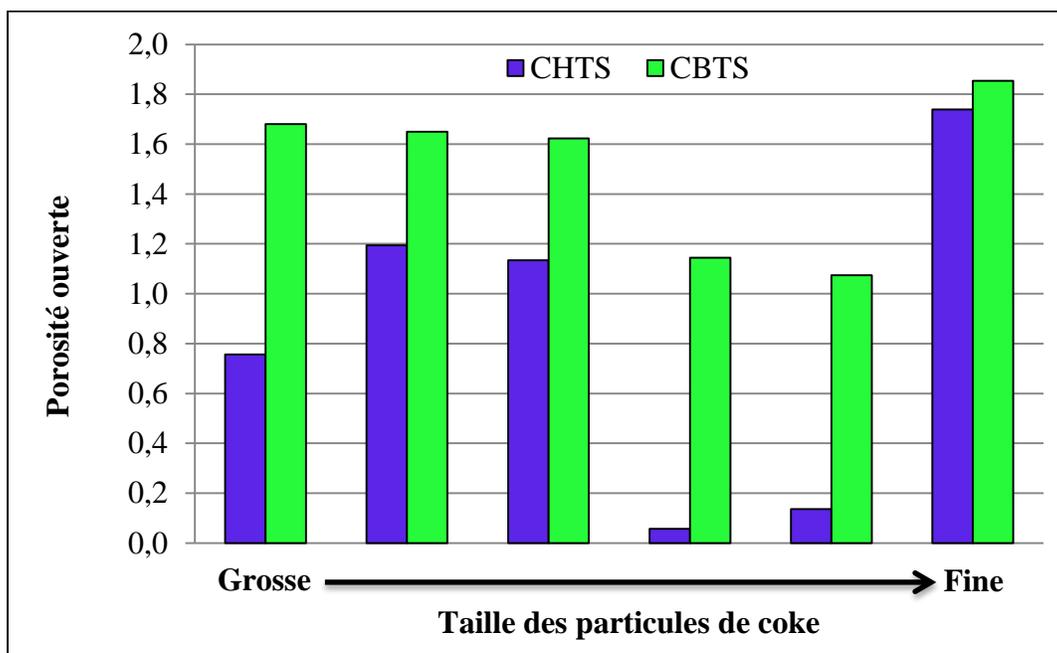


Figure 4. 10 : Taux de pores ouverts pour le CHTS et CBTS.

4.2.7. Porosité fermée

La porosité fermée est l'un des paramètres qui rend l'anode plus résistive. A ce propos, le calcul de la porosité fermée a été effectué en déterminant la différence entre la porosité totale et la porosité ouverte. Les résultats du calcul du pourcentage de pores fermés de chaque coke sont présentés sur la figure 4.11.

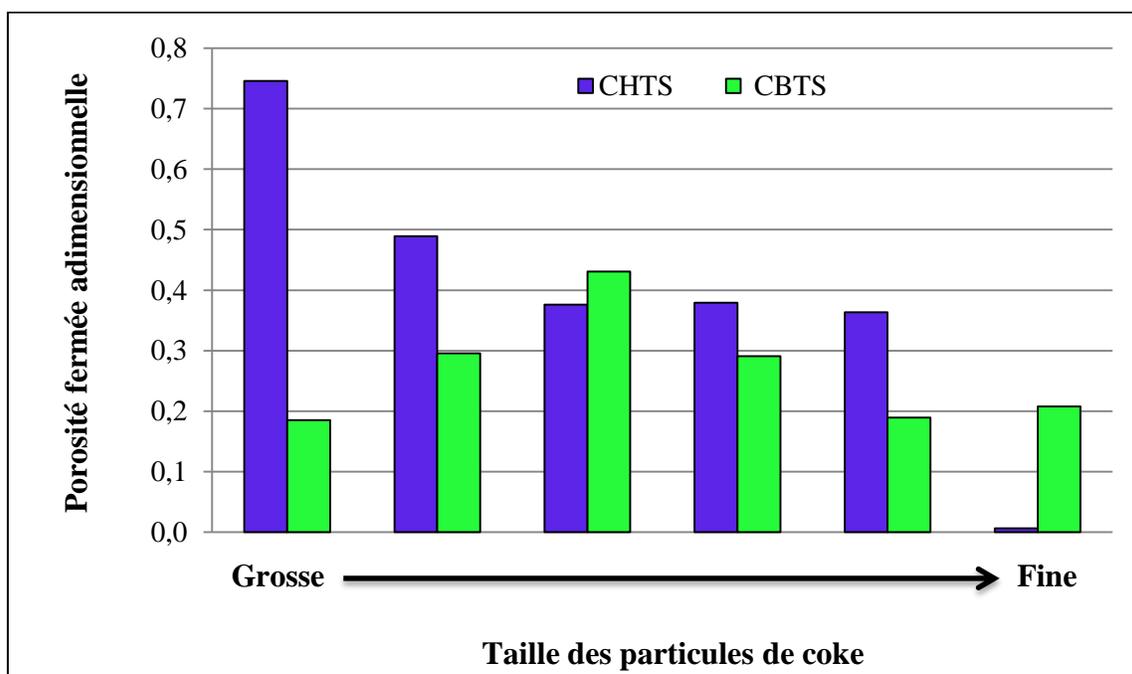


Figure 4. 11 : Pourcentage de pores fermés du CHTS et CBTS.

Les présents résultats révèlent que le taux de pores fermés est plus important pour les grosses particules et plus faible pour des petites particules dans le cas du CHTS, ce qui n'est pas le cas du CBTS. La raison de cette différence peut être encore due à la nature du coke et au processus de production des coques calcinés.

4.2.8. Teneur en soufre

Le coke de pétrole qui est fabriqué à partir des parties lourdes du pétrole est un produit de composition complexe qui contient plusieurs éléments chimiques dont le soufre. Comme

le coke de pétrole est un matériel granulaire, la teneur en soufre est vérifiée dans des particules de différentes tailles. Les résultats de la teneur en soufre dans les différentes fractions des deux coques CHTS et CBTS ont montré que la concentration de S est presque pareille dans toutes les fractions des particules pour les deux coques.

4.2.9. Mouillabilité

La mouillabilité est une propriété qui caractérise l'interaction coke-brai, mais aussi la qualité des anodes fabriquées avec ces matières premières. Il existe plusieurs types de brai et de coke et chacun a des propriétés différentes. Pour ce test, deux coques à teneur en soufre différente avec un type de brai sont utilisés. Le but visé dans cette section est de voir l'effet du soufre sur l'interaction du coke-brai. Selon la littérature, le test de mouillabilité se fait sur des particules ayant une taille comprise entre 100 à 125 μm . Les résultats sur ce type de particules sont visualisés sur la figure 4.12. La pénétration du brai dans le coke se fait d'une manière très rapide pour le cas du CBTS. Durant la détermination de la densité en vrac (figure 4.2) que présente chaque coke, il s'est révélé que le vide entre les particules (porosité du lit granulaire) du CHTS est plus petit que celui du CBTS. Ce test confirme les densités en vrac obtenues précédemment. Par contre, ces résultats révèlent plus l'effet de la porosité du lit granulaire que celui du soufre. Pour pallier à ce problème, le test de mouillabilité est refait sur des particules de coke inférieur à 45 μm . Les résultats pour le nouveau type de particules sont donnés sur la figure 4.13. Ces derniers montrent que la pénétration est meilleure pour le CHTS que le CBTS. À la fin de 1000 s, l'angle de contact est de 40° pour le CHTS est de 60° pour le CBTS. Grâce à la réduction de la porosité en réduisant la taille des particules, l'effet de la composition chimique du coke est vu. Suite à la comparaison de la teneur en éléments chimiques,

chaque coke montre une teneur en soufre très élevée en les comparant avec les autres éléments chimiques. Donc, on peut conclure que le soufre a un impact important sur l'interaction coke-brai. À cet égard, plus la teneur en soufre est élevée plus l'angle de contact est faible en se basant sur les deux types de coke étudiés.

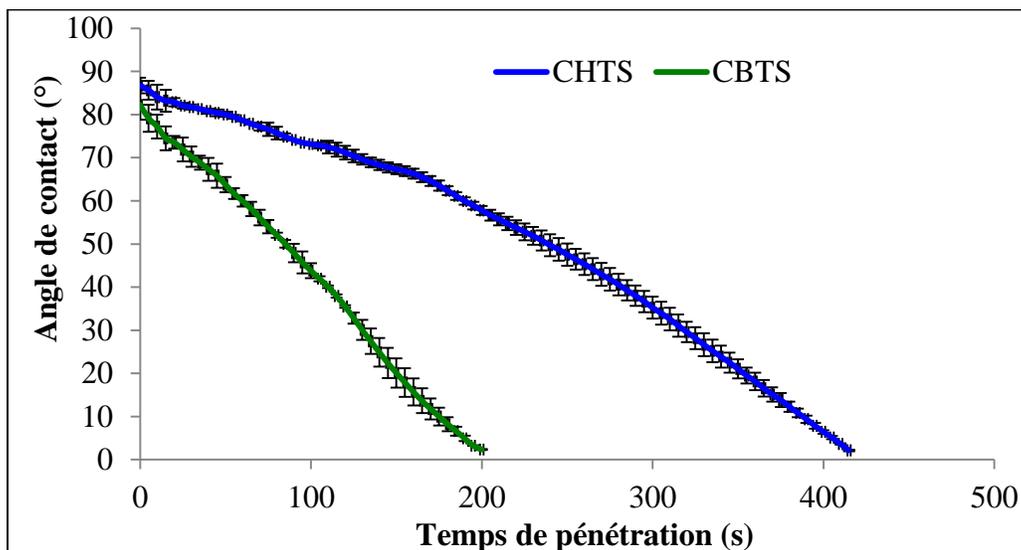


Figure 4. 12 : Évolution de l'angle de contact avec le temps pour des particules de coke comprises entre 100 à 125µm.

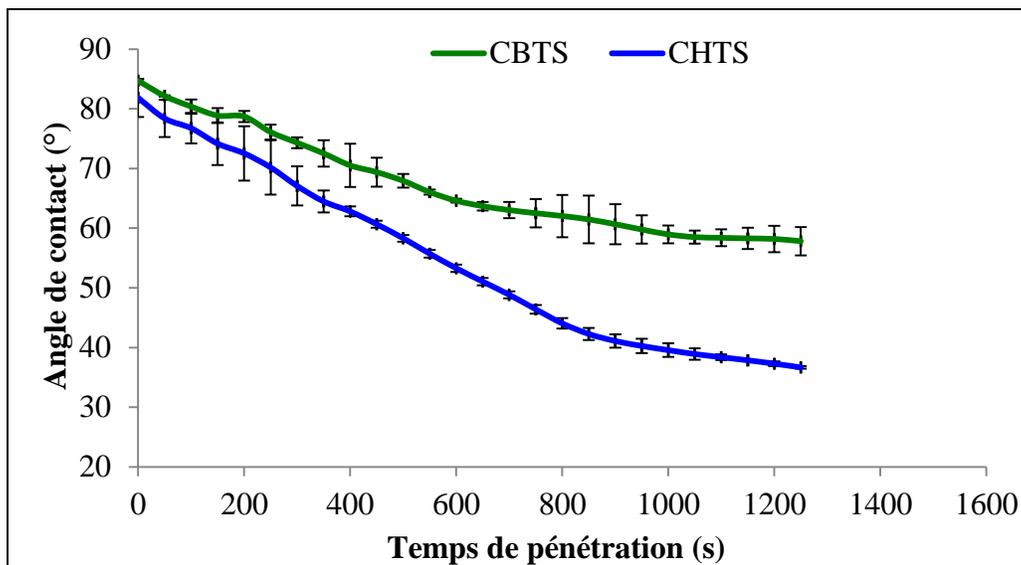


Figure 4. 13 : Évolution de l'angle de contact avec le temps pour des particules de coke inférieure à 45µm.

4.3. Production et caractérisation des anodes

Les anodes en carbone résultent d'un mélange de plusieurs matériaux (coke de pétrole, mégots, anodes recyclées crues est cuites et le brai de houille). En premier lieu, les agrégats secs sont concassés et tamisés pour avoir des agrégats de différentes tailles. Ensuite les matières premières sont préchauffées avant d'être mélangées pour avoir la pâte d'anode. Une fois que la pâte d'anode est obtenue, elle est acheminée à l'étape de vibrocompaction où elle est introduite dans un moule afin d'avoir l'anode, dite anode crue. En dernier, cette anode crue est acheminée à la dernière étape qui est la cuisson. Une fois l'anode est cuite, de nombreux tests sont faits pour caractériser la qualité de l'anode. De plus des tests effectués normalement à l'industrie (densité, résistivité électrique et réactivités à l'air et au CO₂), d'autres tests de caractérisation sont ajoutés pour apporter plus d'information sur la qualité des anodes. Ces tests sont la teneur en soufre et l'XPS.

4.3.1. Densité

Dans le processus de production de l'aluminium, une bonne qualité des anodes est exigée. La densité des anodes est une des propriétés qui permettent de juger l'anode si elle est conforme ou pas pour être utilisée dans la production de l'aluminium. Cette propriété est déterminée pour toutes les anodes de laboratoire fabriquées. Quatre carottes sont prélevées de chaque anode. Dans cette partie, seulement la densité moyenne des carottes 1 et 3 sont présentée car ce sont les carottes qui sont cuites et utilisées pour le test de réactivité. Les densités des autres carottes sont données dans l'annexe 2.

Les résultats de ce test sont présentés par type d'anodes qui sont classées en trois groupes : (1) anodes des mélange des deux cokes CBTS et CHTS, (2) anodes auxquelles

du soufre élémentaire est ajouté, et enfin (3) celles auxquelles du DBT est ajouté. Les anodes de la série 1 forment le groupe 1. Les anodes de la série 2 composent le groupe 2 (les anodes auxquelles le S élémentaire est ajouté) et le groupe 3 (les anodes auxquelles le DBT est ajouté).

Les résultats des densités des carottes 1 et 3 (cruës et cuites) des anodes fabriquées avec les mélanges du CBTS et CHTS sont donnés sur les figures 4.14 et 4.15. Selon les résultats obtenus pour les carottes avant et après cuisson, la densité des carottes augmente en général avec le taux du CHTS que contiennent les carottes. Cela peut s'expliquer par les résultats de la plus haute densité en vrac du CHTS comparée à celle du CBTS. Le CHTS se compacte mieux en rendant la densité de l'anode plus élevée. On observe la même tendance pour les carottes crues et cuites.

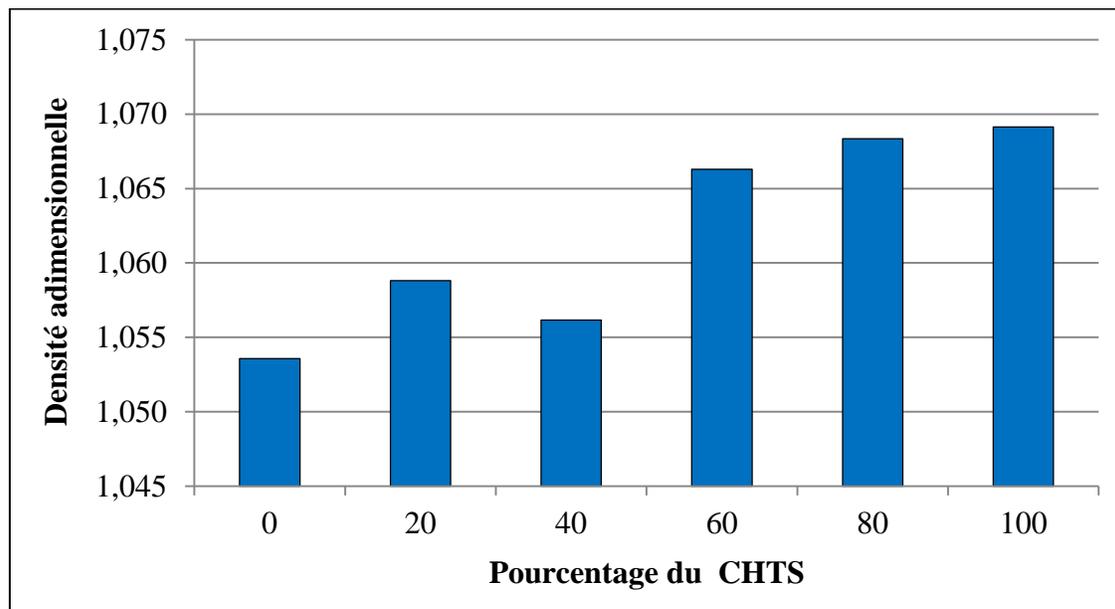


Figure 4. 14 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état crus en fonction du taux du coke CHTS.

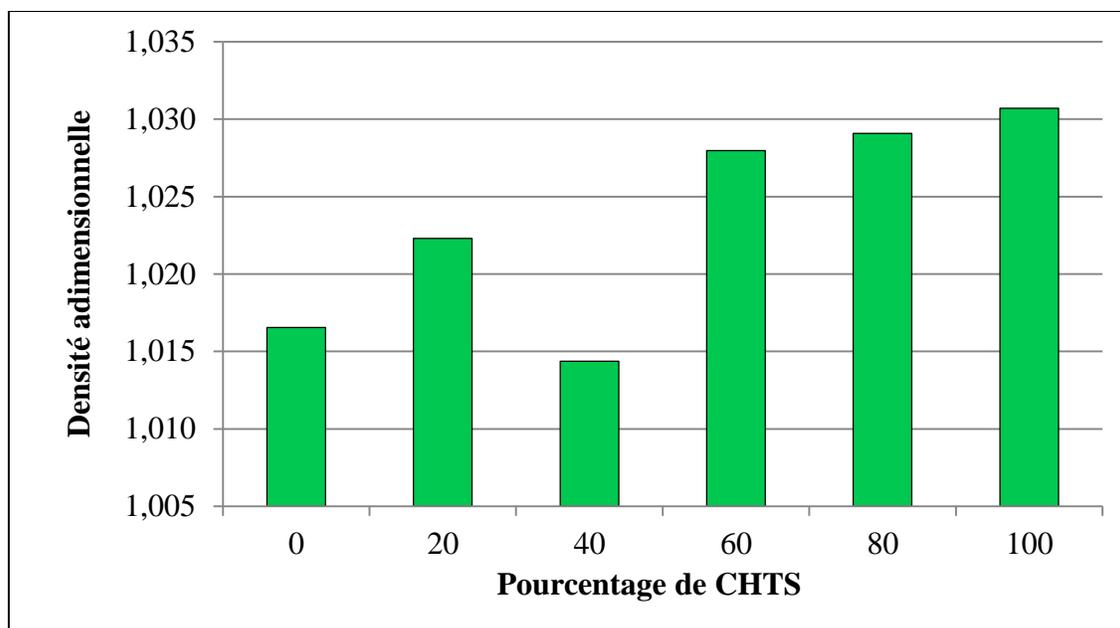


Figure 4. 15 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du taux du coke CHTS.

Comme vu précédemment, la deuxième série (groupe d'anodes 2 et 3) d'anodes est composée d'une anode standard (indiquée par 0% S), de trois anodes auxquelles du soufre élémentaire a été ajouté et quatre anodes auxquelles du soufre est ajouté sous forme de DBT. Les résultats des densités pour cette série sont divisés en deux groupes selon le type du soufre ajouté. On a aussi mesuré la perte du S et des volatiles des anodes après la cuisson pour mieux comprendre les résultats des anodes de la série deux.

La perte de soufre est proportionnelle à la teneur en soufre initiale comme le montre la figure 4.16. Cette perte en soufre est due à des réactions chimiques durant la cuisson qui donne naissance à des nouveaux produits qui sont éliminés sous forme de matières volatiles. Cette perte en matières volatiles est très importante dans le cas du DBT comme le montre la figure 4.17. Quand le pourcentage en DBT augmente, le pourcentage en

matières volatiles augmente d'une manière très significative contrairement au soufre élémentaire. Cette croissance en matières volatiles augmente la porosité de l'anode.

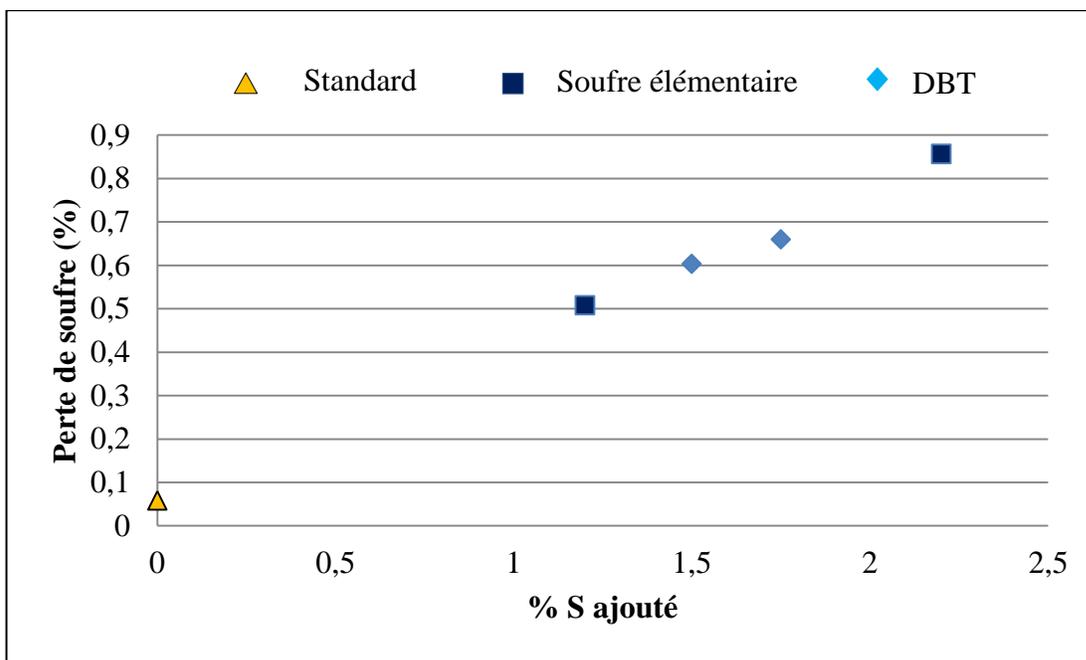


Figure 4. 16 : Taux de perte de soufre dû à la cuisson en fonction de la teneur en soufre ajouté.

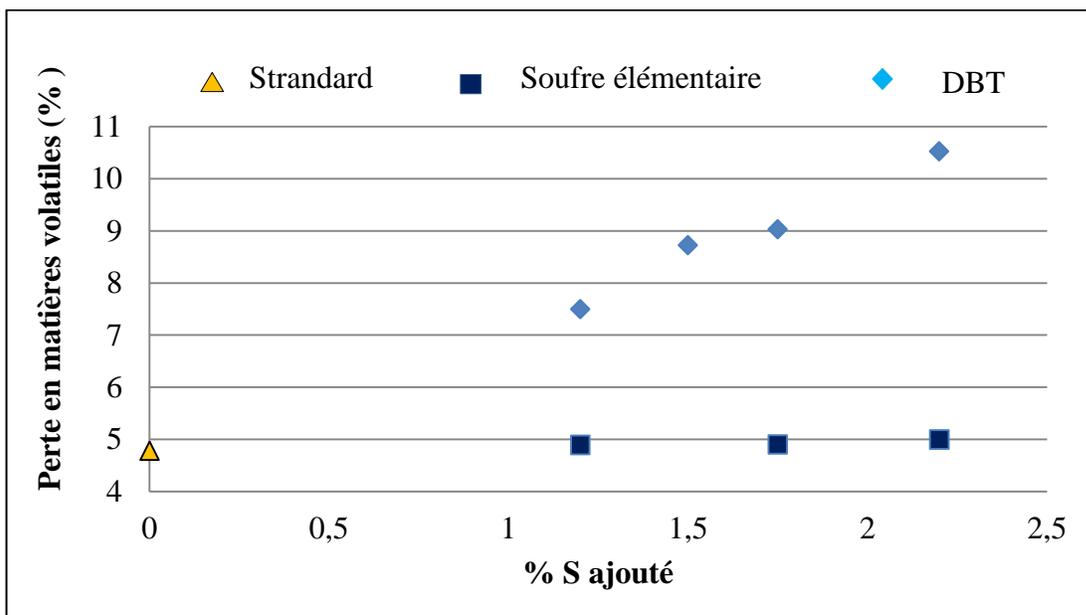


Figure 4. 17 : Taux de perte en matière volatiles dû à la cuisson en fonction de la teneur en soufre ajouté.

Les résultats de la densité moyenne des carottes crues et cuites issues des anodes auxquelles du soufre élémentaire est ajouté sont donnés sur les figures 4.18 et 4.19. En comparant avec l'anode standard, les résultats montrent que la densité des carottes crues croît avec le taux de soufre ajouté dans l'anode. Ces résultats sont dus à la bonne pénétration du brai dans la phase dispersée avant cuisson en présence de S. On voit aussi que la variation de la densité avec la concentration du S ajouté n'est pas significative.

Après la cuisson, la densité indique une tendance inversée. Cela montre que la dévolatilisation était plus élevée dans les anodes produites en ajoutant du S élémentaire comme indiqué par la figure 4.17. Aussi, la perte du S ajouté (voir la figure 4.16) contribue à la diminution de la densité.

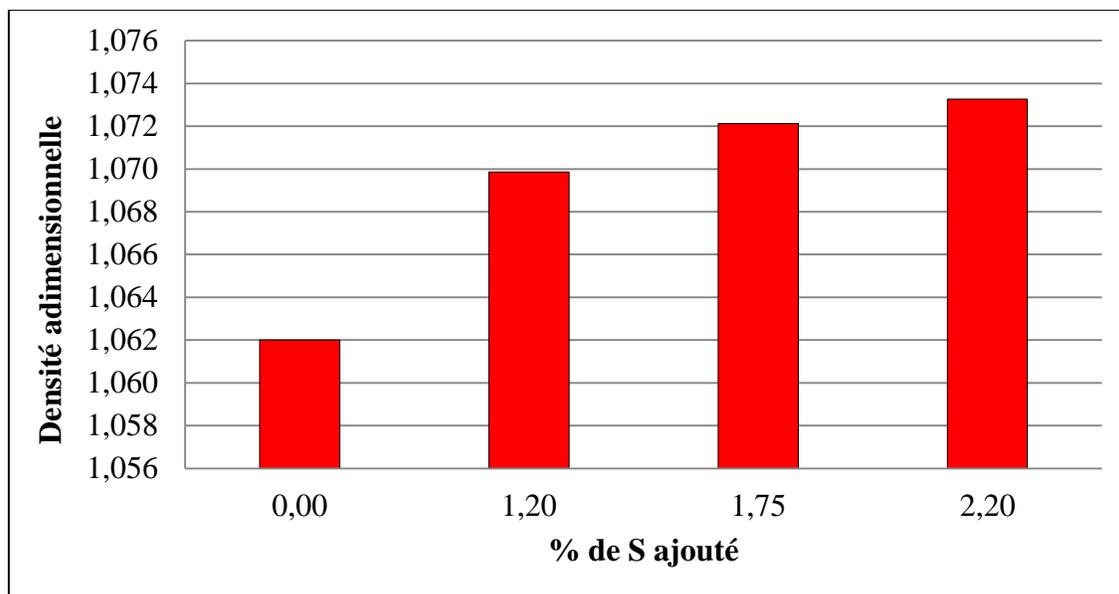


Figure 4. 18 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du soufre élémentaire ajouté.

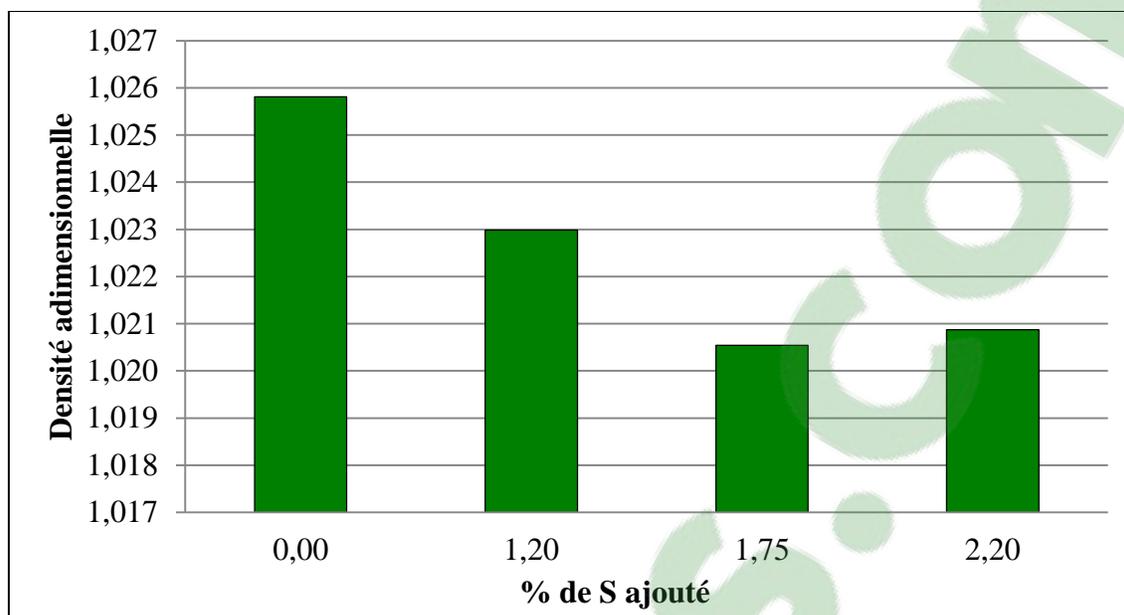


Figure 4. 19 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du soufre élémentaire ajouté.

La deuxième partie de la série des deux anodes fabriquées sont des anodes auxquelles du DBT est ajouté. Les résultats de la densité moyenne des carottes 1 et 3 sont donnés par les figures 4.20 et 4.21. La figure 4.20 montre que la densité des carottes crues après l'ajout du DBT a augmentée. De plus, la densité moyenne se révèle quasi similaire pour tous les quatre cas. Cela peut être dû à la bonne interaction du brai avec la phase dispersée suite à l'ajout du DBT. La figure 4.21 montre que, après la cuisson de ces carottes d'anodes, la densité moyenne se révèle décroissante avec la quantité de DBT ajoutée. Le même comportement est aperçu par Sorlie et al. [1] dans leur étude. Ces résultats sont expliqués par le taux de matière volatile qui est émise (voir la figure 4.17) et la perte du S ajouté (voir la figure 4.16) durant l'étape de cuisson.

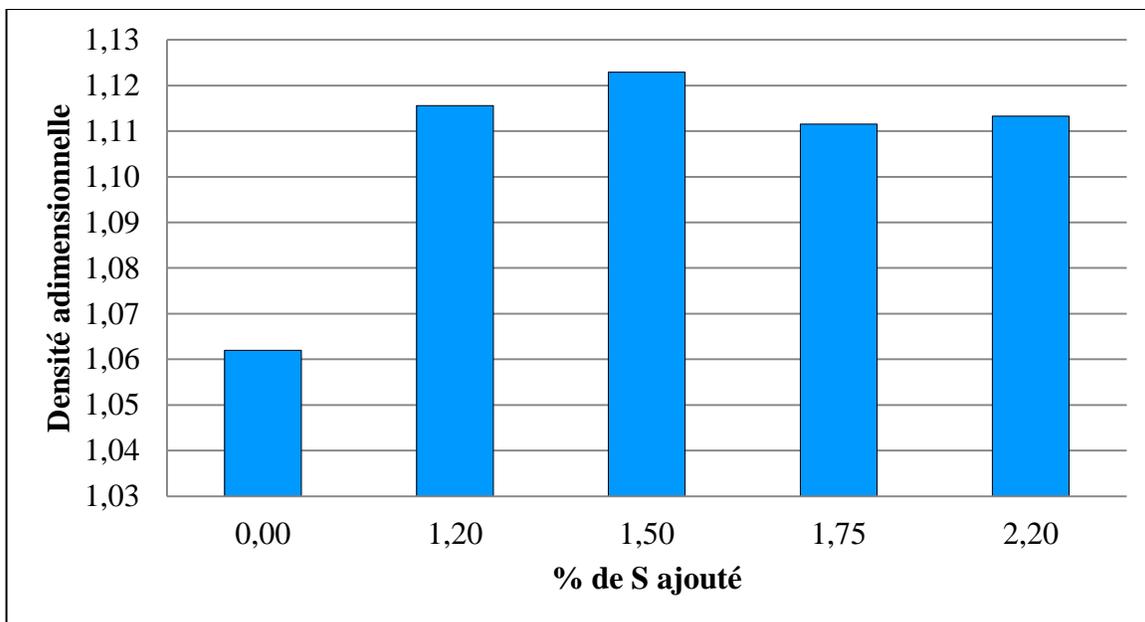


Figure 4. 20 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du DBT ajouté.

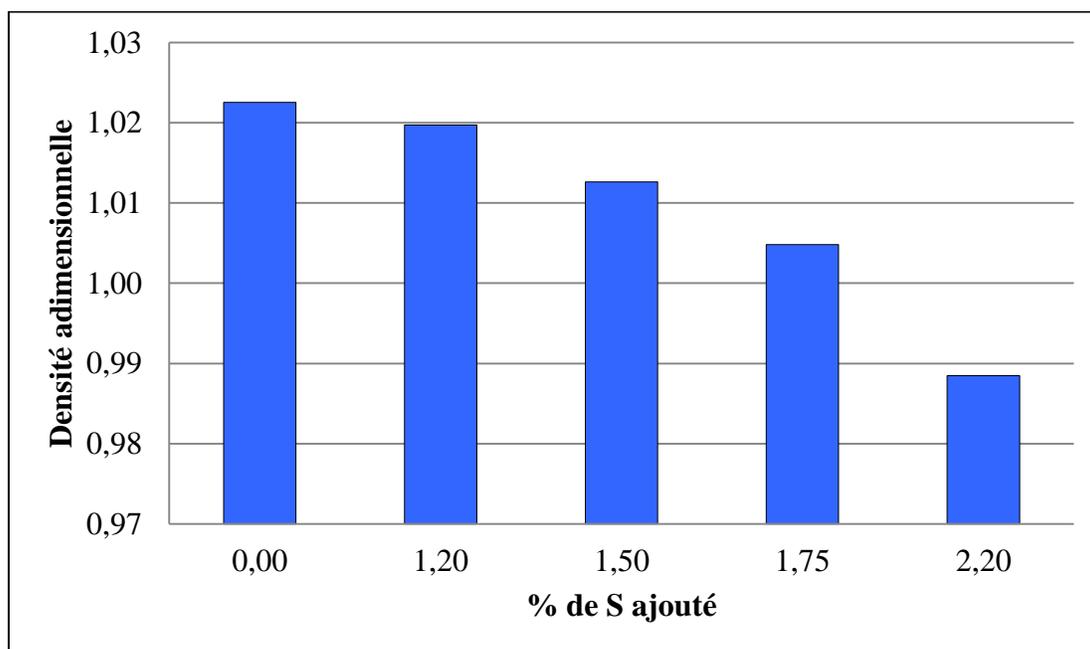


Figure 4. 21 : Valeurs adimensionnelles de la densité moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du DBT ajouté.

4.3.2. Résistivité électrique

Une anode de bonne qualité doit posséder une faible résistivité électrique associée à une bonne densité. Il existe plusieurs paramètres qui peuvent nuire à la résistivité électrique. Ces paramètres sont la porosité, les fissures et la non homogénéité de l'anode, mais aussi l'interaction de la phase dispersée avec le brai.

Dans cette partie, seules les carottes 1 et 3 de chaque anode fabriquée, que ce soit la première ou la deuxième série d'anodes, ont été utilisés. Car les deux carottes sont utilisées pour le test de réactivité après cuisson. Sur les carottes cuites, deux échantillons sont prélevés pour les réactivités à l'air et au CO₂, respectivement. L'échantillon pour la réactivité au CO₂ est tiré de la carotte 1. De la carotte 3, l'échantillon pour la réactivité à l'air est préparé.

En premier lieu, les résultats de la première série de carottes qui contiennent les deux types de coques sont présentés sur les figures 4.22 et 4.23. D'après ces résultats, la résistivité électrique moyenne avant et après cuisson en fonction du pourcentage du CHTS présente un comportement aléatoire dans les deux cas. Ce comportement complexe est dû à la nature des deux types de coke et à leur interaction avec le brai ainsi que la formation des pores et des fissures durant la cuisson. Les résistivités des échantillons diminuent considérablement dû à la cokéfaction du brai pendant la cuisson comme prévu.

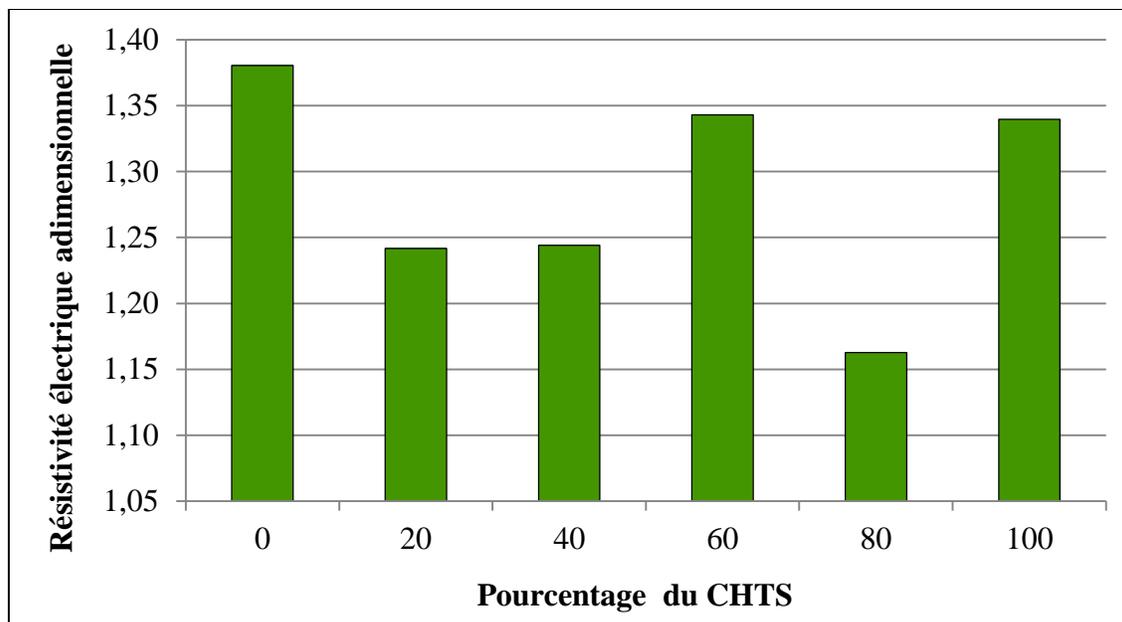


Figure 4. 22 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du taux du coke CHTS.

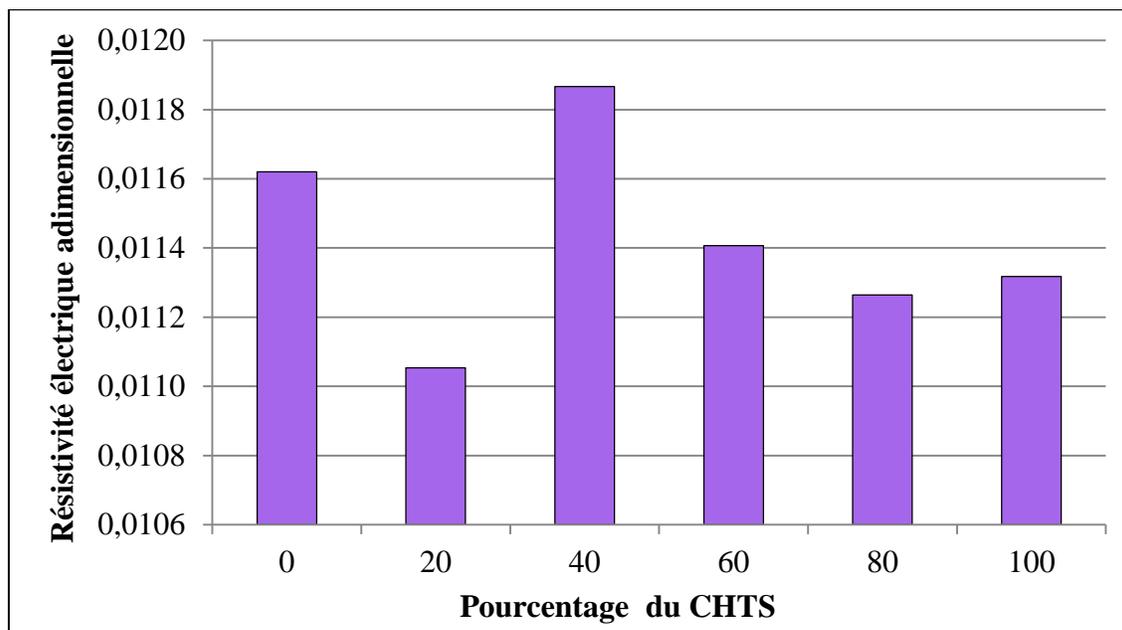


Figure 4. 23 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du taux du coke CHTS.

Dans le deuxième cas qui est le cas des anodes aux quelles du soufre élémentaire est ajouté, les résultats de résistivité électrique moyenne sont donnés sur les figures 4.24 et 4.25. Selon les résultats de la résistivité électrique avant la cuisson présentés à la figure 4.24, la résistivité électrique a diminuée après l'ajout du soufre élémentaire en comparant avec l'anode standard. Cela est dû à la bonne interaction entre le brai et la phase dispersée après l'ajout du soufre. Mais, une seconde constatation est faite, cette dernière n'est que la croissance de la résistivité électrique en fonction de la quantité du soufre élémentaire ajouté. Cela peut être dû à la porosité plus élevée du coke CBTS avec lequel les anodes sont fabriquées (comparé au CHTS) et l'impact du soufre sur la mouillabilité. Le soufre augmente la mouillabilité du coke par le brai, et la pénétration du brai dans les pores des particules est favorisée plus dans les anodes produites par l'ajout du S. Il faut noter que la croissance de la résistivité électrique avec le pourcentage du S ajouté n'est pas significative.

Les résultats de la résistivité électrique moyenne pour les carottes cuites sont donnés sur la figure 4.25. Cette figure montre que la résistivité électrique des carottes qui sont issues des anodes auxquelles du soufre élémentaire est ajouté présentent une résistivité électrique plus basse que celle de l'anode standard. Les résultats révèlent aussi que la résistivité électrique diminue légèrement en fonction de la concentration du soufre élémentaire ajouté. La baisse de la résistivité électrique des anodes avec S ajouté est probablement due à la meilleure cokéfaction du brai qui a pu mieux pénétrer dans les pores comparé à l'anode standard.

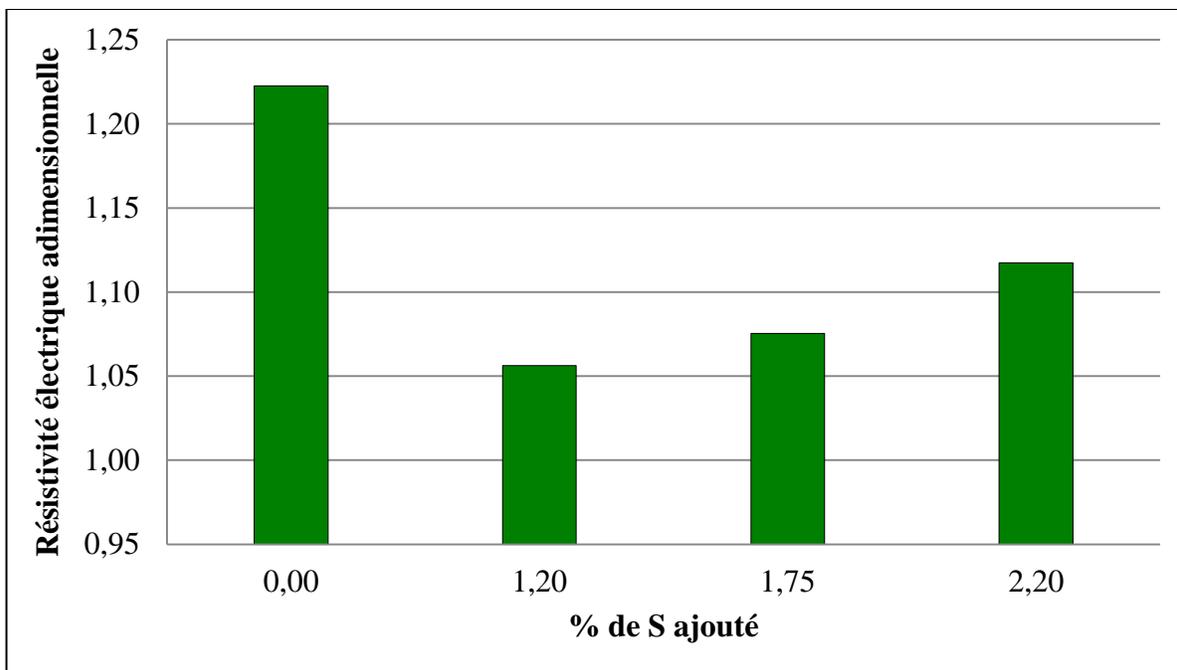


Figure 4. 24 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du soufre élémentaire ajouté.

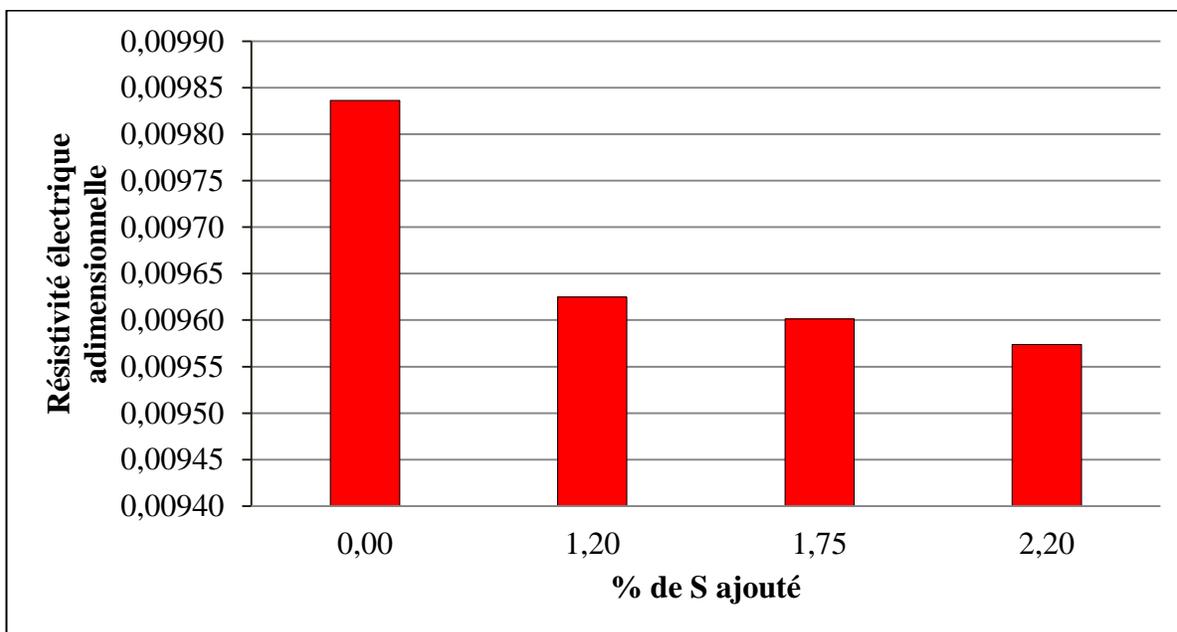


Figure 4. 25 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du soufre élémentaire ajouté.

Dans le troisième groupe qui est le cas des anodes auxquelles du DBT est ajouté, les résultats de la résistivité sont présentés sur les figure 4.26 et 4.29. Les résultats de la résistivité électrique des carottes à l'état crus montrent que cette dernière augmente en général avec l'ajout du DBT dans les carottes. Le soufre présent dans le DBT augmente la mouillabilité; et dans ce cas, le brai a mieux rempli le vide entre les particules comparé au cas standard (sans DBT). La présence de plus de brai entre les particules a occasionné l'augmentation de la résistivité à cause de la haute résistance du brai avant cuisson. Les anodes crues fabriquées avec l'ajout du DBT ont montré aussi le phénomène de sur-brai comme le montre la figure 4.27. On peut comparer ces images de la figure 4.27 avec celles de l'anode standard à la figure 4.28. Cette comparaison renforce aussi le fait de la présence du brai entre les particules. Après le démoulage des anodes, le temps nécessaire pour que l'anode devienne plus dur a augmenté suite à l'interaction du brai avec le DBT. On peut soupçonner que le point de ramollissement du brai est affecté par le DBT.

Suite à la cuisson, la résistivité électrique des anodes montre un profil similaire au celui avant la cuisson des carottes. Ces résultats sont donnés sur la figure 4.29. Ce comportement est causé par la formation des pores et par l'apparition d'un nombre très important de fissures sur les différentes carottes qui contiennent du DBT comme le montre la figure 4.30. La porosité et la fissuration sont causées par le dégagement des matières volatiles très importantes en fonction de la quantité de DBT ajoutée (voir la figure 4.17).

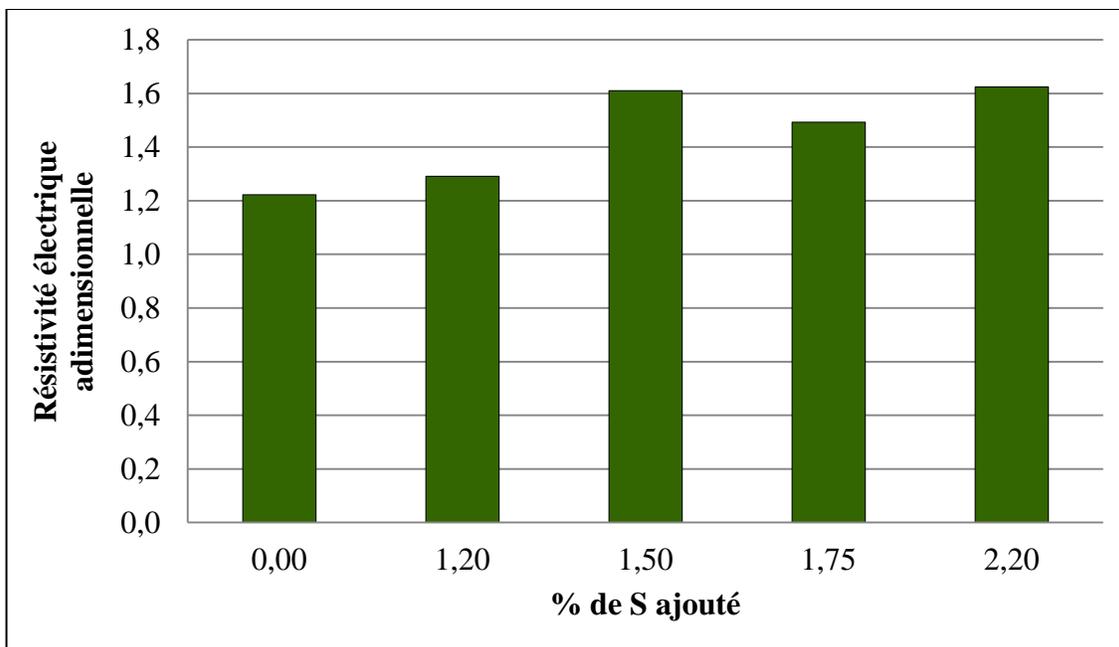


Figure 4. 26 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cru en fonction du DBT ajouté.



Figure 4. 27 : a) Anode crue, b) Échantillon d'anode crue après ajout de DBT.

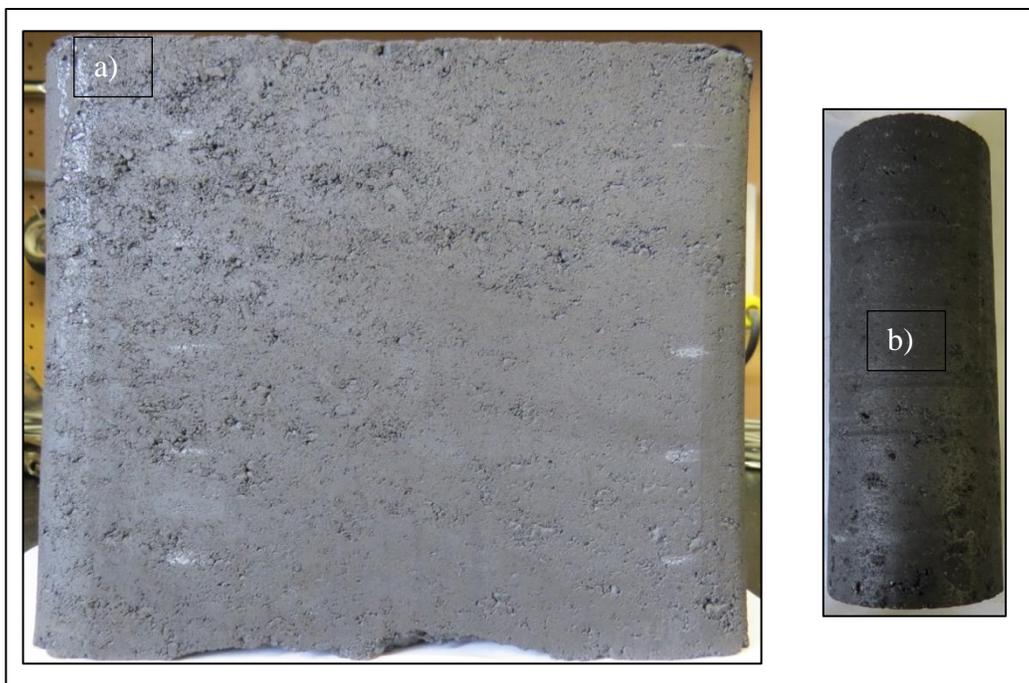


Figure 4. 28 : a) Anode crue, b) Échantillon d'anode crue sans ajout de DBT.

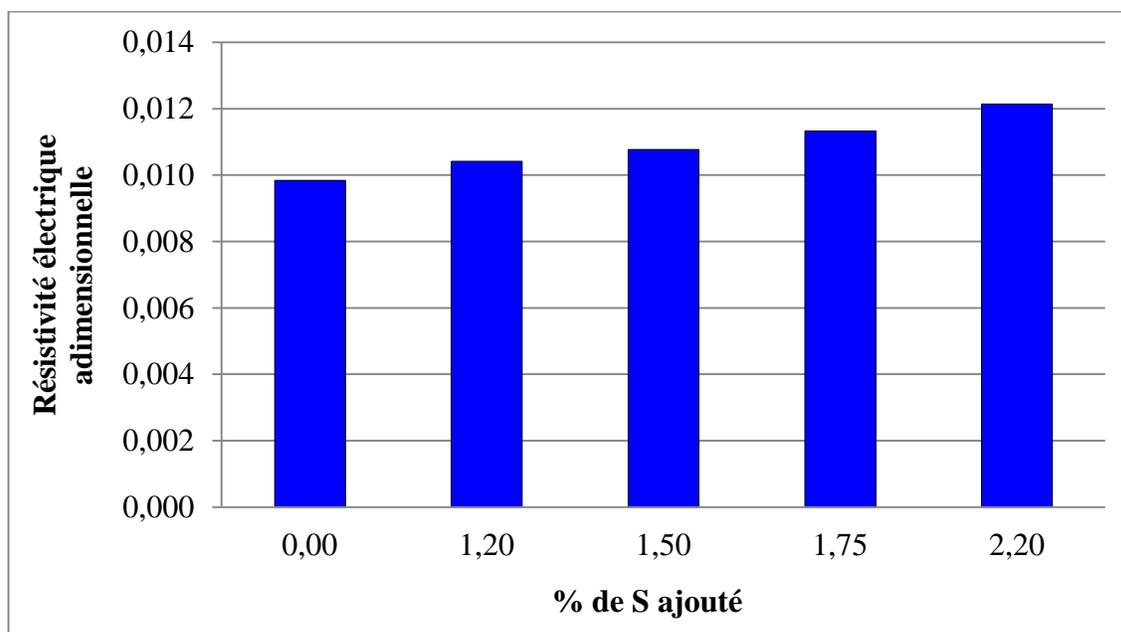


Figure 4. 29 : Valeurs adimensionnelles de la résistivité électrique moyenne des carottes 1 et 3 à l'état cuit en fonction du DBT ajouté.

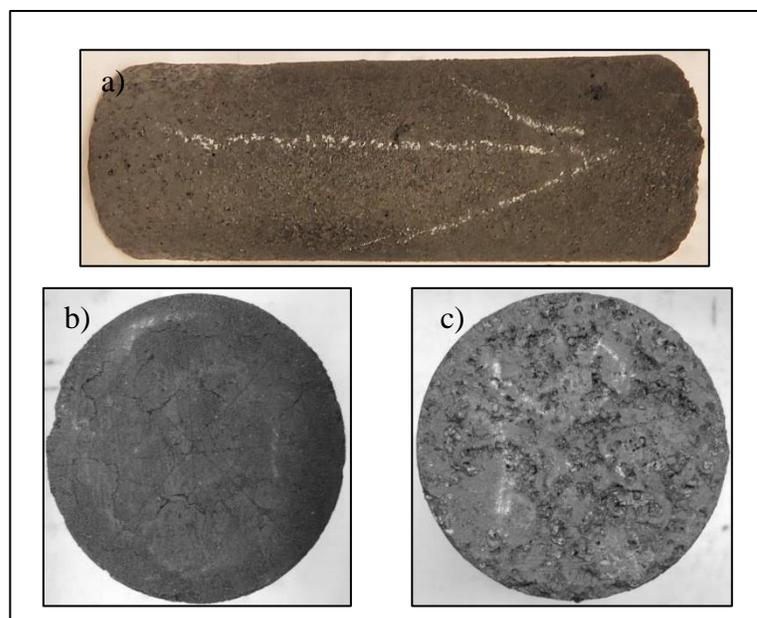


Figure 4. 30 : a) Carotte cuite avec DBT, b) Base supérieure de la carotte cuite, c) Base inférieure de la carotte cuite.

4.3.3. Teneur en soufre

L'anode en carbone est un ensemble des matières premières qui sont mélangées et compactées pour former cette dernière. Chacune de ces matières premières représente une source pour le soufre dans l'anode. Le soufre se présente à des teneurs différentes dans chaque matière première. En mélangeant ces dernières, une non uniformité de teneur en soufre dans l'anode a une probabilité élevée. Comme dans le cas où les deux types de cokes ont été mélangés, le test de teneur en soufre s'impose.

Dans cette section, les résultats de la teneur en soufre sont repartis en trois groupes et cela selon le type d'anode : (1) anodes avec le mélange des deux types de coke, (2) anodes avec ajouts de soufre élémentaire, et enfin (3) anodes avec ajout de DBT. Les premiers résultats de la teneur en soufre sont consacrés aux anodes qui contiennent les deux types de cokes (CHTS et CBTS).

D'après les résultats donnés par la figure 4.31, la distribution du soufre selon les trois axes x, y et z (figure 3.19) est quasiment identique dans les sept échantillons de chacune des six anodes. La teneur en soufre dans les sept positions de chacune des anodes est presque uniforme. Ces résultats montrent que, durant l'étape du mixage de la phase dispersée (coke, mégots et rejets recyclés) avec la phase liante (brai), il y a eu une bonne répartition des deux phases dans chaque anode, mais aussi une bonne répartition des deux types de cokes (CHTS et CBTS) dans les quatre anodes qui ont été fabriquées en mélangeant les deux types de cokes à des différents pourcentages. La figure 4.32 représente la teneur moyenne en soufre qui augmente linéairement avec le taux du CHTS dans chaque anode, ce qui confirme le bon déroulement de l'étape du mixage.

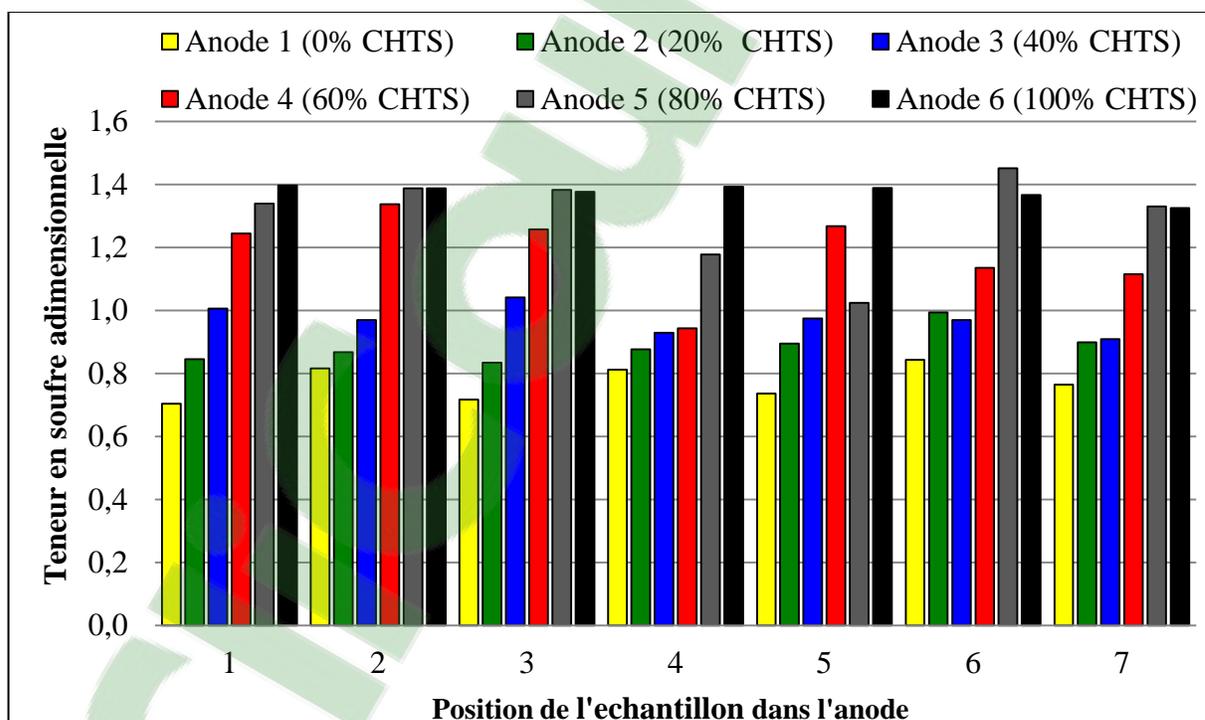


Figure 4. 31 : Distribution de la teneur en soufre (adimensionnelle) dans l'anode selon les directions x, y et z.

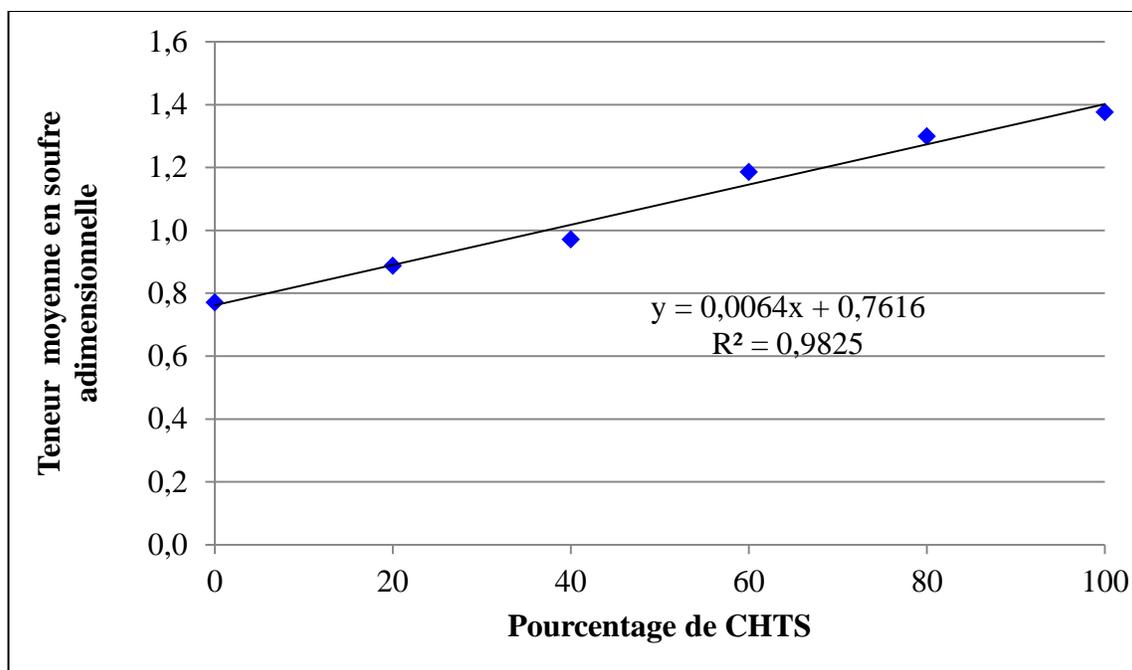


Figure 4. 32 : Teneur moyenne en soufre des six anodes.

Comme pour les anodes de la première série, une vérification de la teneur en soufre est faite pour les anodes de la seconde série qui est composée d'une anode standard, trois anodes auxquelles du soufre élémentaire est ajouté et de quatre anodes auxquelles du DBT est ajouté. Dans cette série, un ensemble de quatre échantillons par anode est prélevé. Ces quatre échantillons sont prélevés sur les quatre carottes de chacune des anodes. De ces échantillons, il y en a deux qui sont prélevés des deux carottes (1 et 3) cuites et les deux autres sont prélevés des carottes crues (2 et 4). Dans cette partie, les résultats de la teneur en soufre sont présentés pour les carottes crues et cuites.

Les résultats de la teneur en soufre des carottes crues pour les deux types d'anodes (contenant S élémentaire et DBT) sont présentés sur les figures 4.33 et 4.34. Ces résultats montrent que la teneur en S dans les différentes anodes présente une bonne uniformité à différentes positions. Lors de l'ajout du soufre élémentaire ou du DBT, il y a eu un bon mixage de ces derniers avec les autres matières premières, et cela a permis d'avoir une

bonne distribution du soufre dans les différentes positions de l'anode. Ces résultats vérifient aussi que la teneur en soufre augmente avec la quantité du soufre élémentaire et du DBT ajoutée pour chaque anode.

Dans le cas des carottes cuites, les résultats sur les figures 4.35 et 4.36 montrent que la teneur en soufre a une bonne répartition des deux carottes malgré qu'elles aient subies une cuisson à une température de plus de 1050°C et qu'une partie du soufre est éliminée sous forme de matières volatiles. Ces résultats mettent en évidence l'étape de cuisson. Durant la cuisson de ces carottes, l'élimination de la teneur en soufre est quasi similaire. Ces résultats ont permis de conclure que l'étape de cuisson n'a pas affecté la distribution de la teneur en soufre dans les anodes mais aussi que la méthode d'ajout du soufre est bonne.

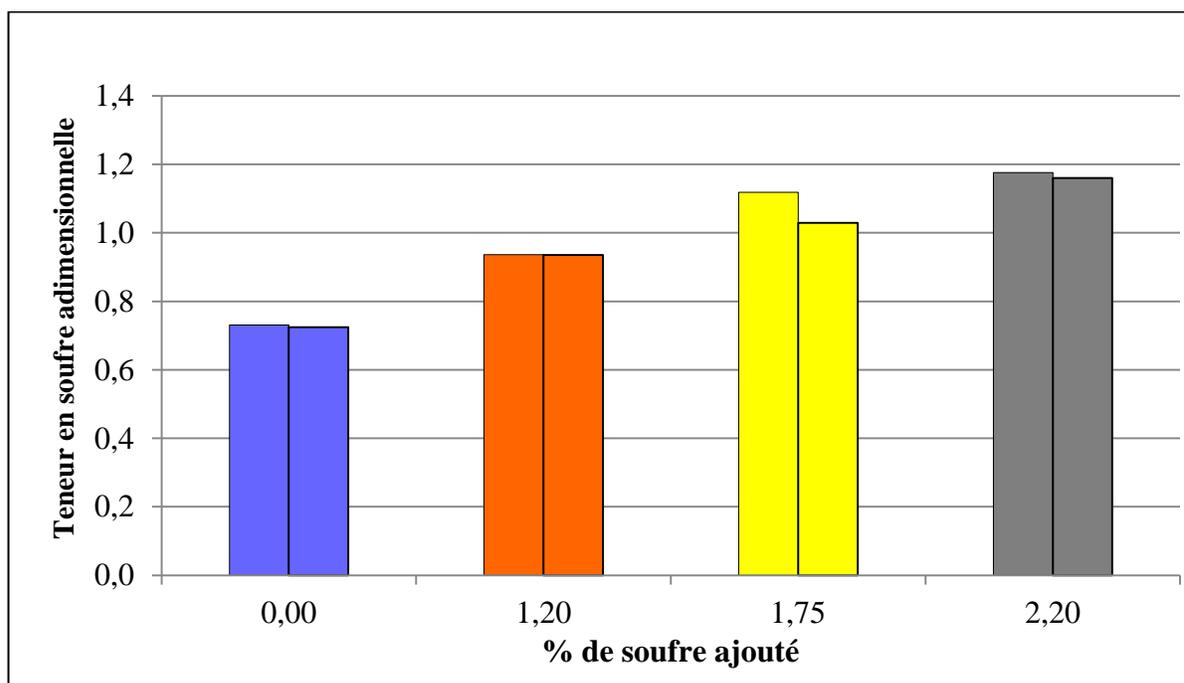


Figure 4. 33 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode crue en fonction du soufre élémentaire ajouté.

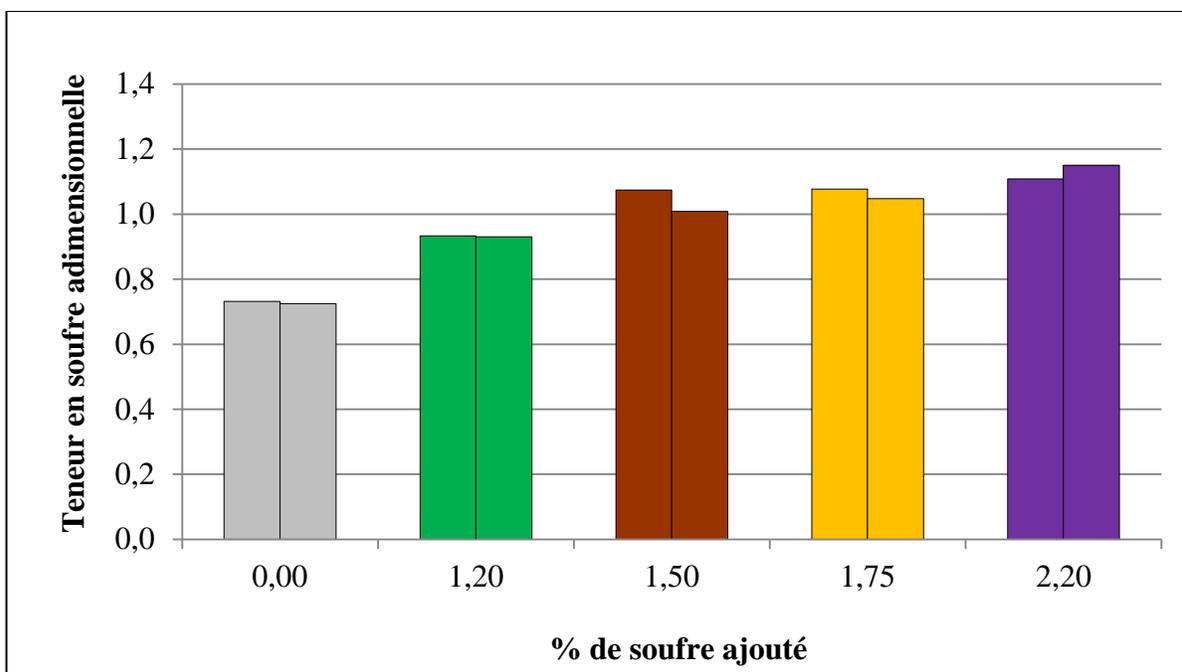


Figure 4. 34 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode crue en fonction du DBT ajouté.

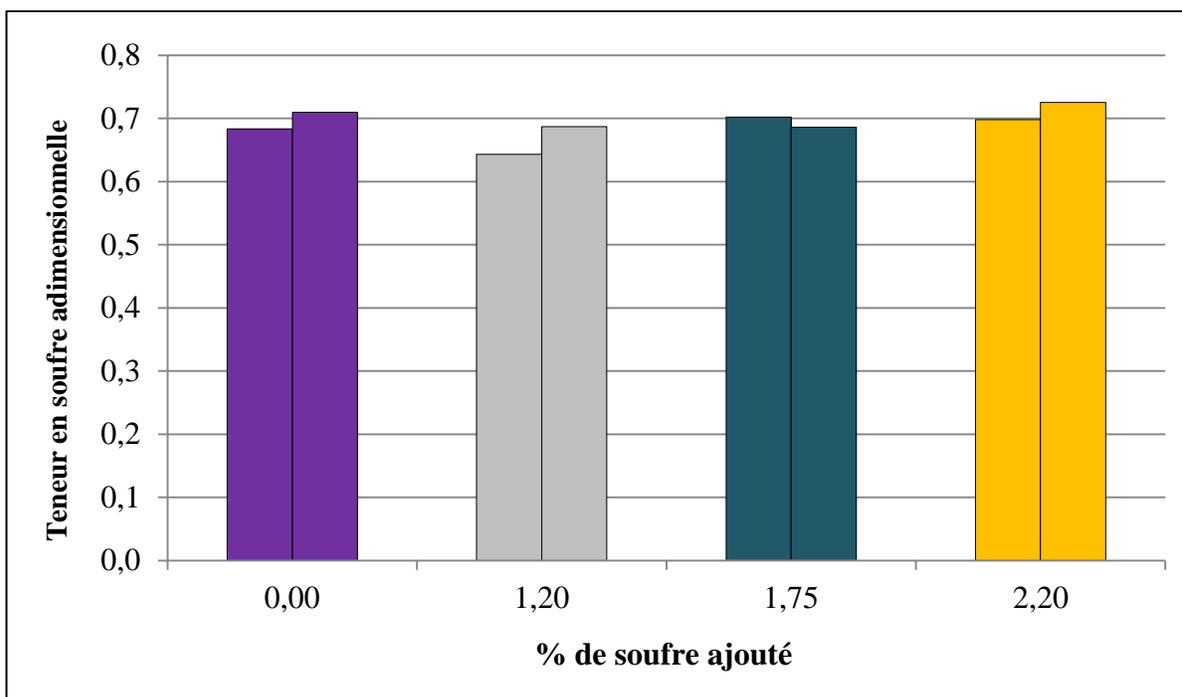


Figure 4. 35 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode cuite en fonction du soufre élémentaire ajouté.

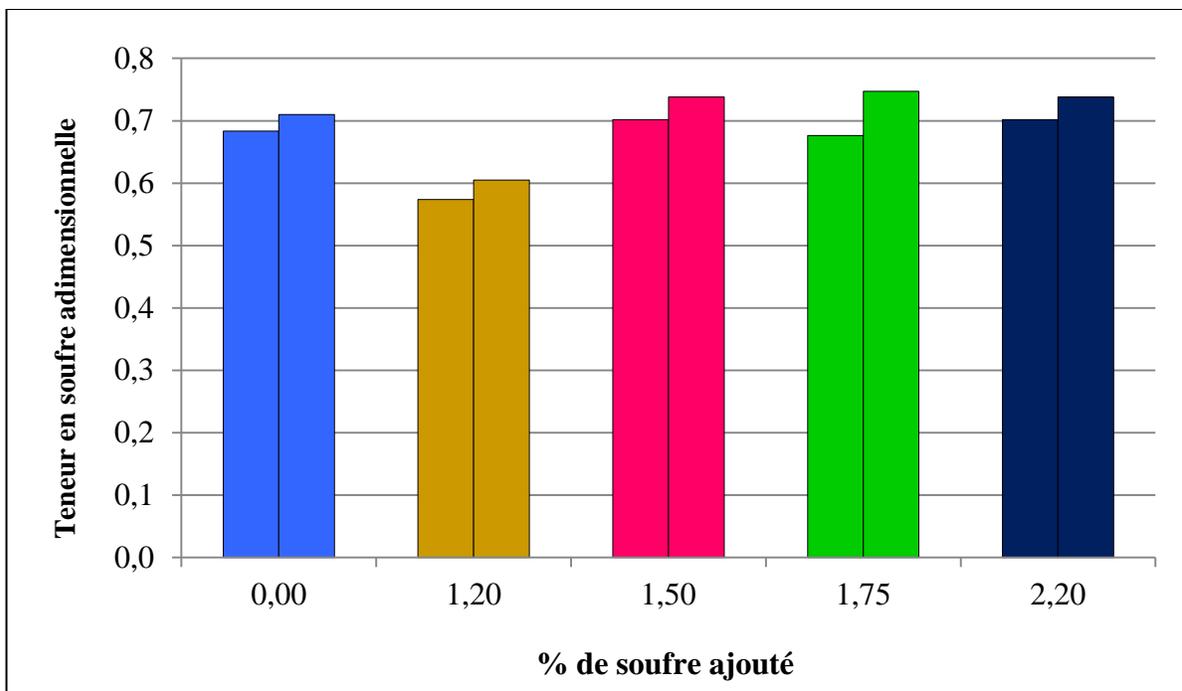


Figure 4. 36 : Distribution de la teneur en soufre dans l'anode cuite en fonction du DBT ajouté.

Les résultats précédents ont permis de vérifier la teneur en soufre perdue durant la cuisson. Les figures 4.37 et 4.38 représentent les teneurs moyennes en soufre des anodes crues et cuites en fonction du S ajouté (S élémentaire et DBT). La teneur des anodes crues augmente linéairement avec le pourcentage de S (soufre élémentaire ou DBT) ajouté. Cela confirme le bon déroulement de l'étape du mixage. Mais, après cuisson, la teneur moyenne en S a diminué (presque constante), car le soufre est éliminé sous forme de matières volatiles (SO_2 et CS_2 ou COS) de manière générale.

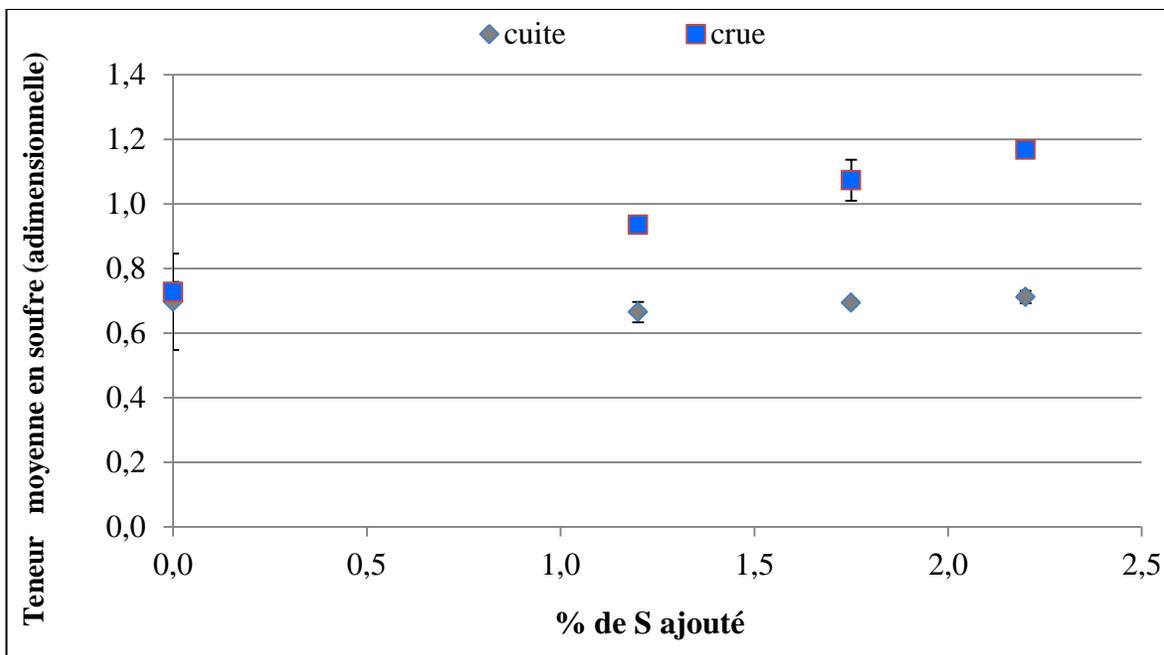


Figure 4. 37 : Teneur moyenne en soufre des anodes en fonction du pourcentage de soufre ajouté (cas des anodes avec soufre élémentaire).

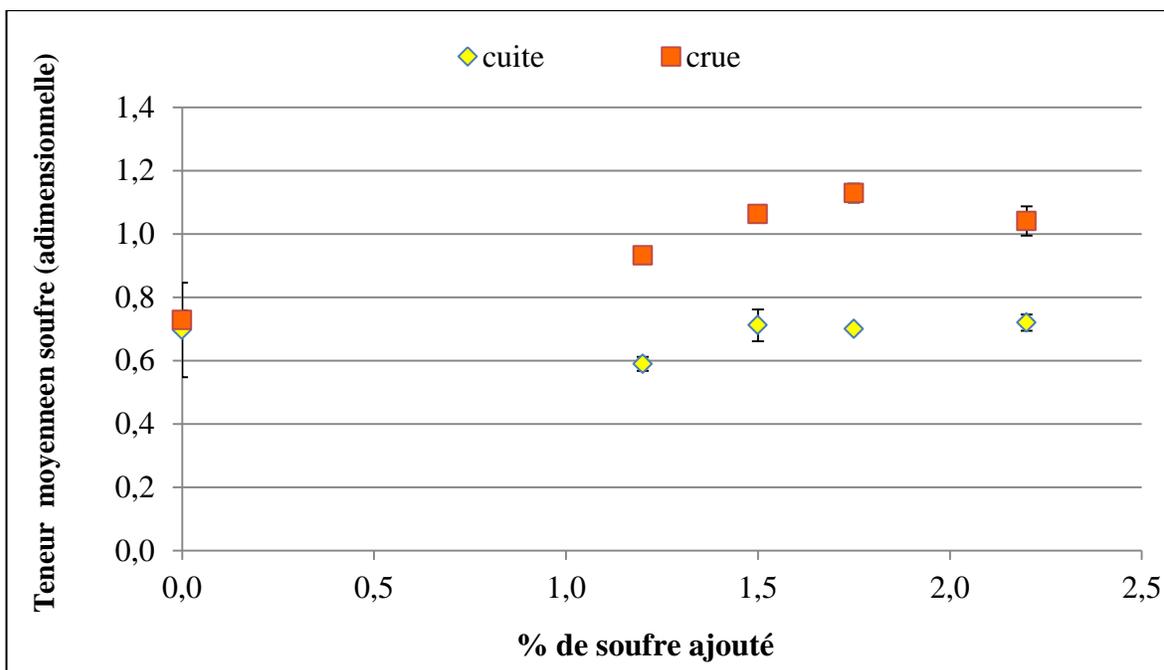


Figure 4. 38 : Teneur moyenne en soufre des anodes en fonction du pourcentage de soufre ajouté (cas des anodes avec DBT).

4.3.4. Réactivité à l'air

Comme vu dans la littérature, la réactivité à l'air est influencée par plusieurs paramètres. Parmi ces paramètres les impuretés qui causent la surconsommation de l'anode ainsi que la réduction de sa durée vie dans le procédé d'électrolyse. Dans ce projet, le paramètre étudié est le soufre. Comme vu dans la littérature, le soufre est un inhibiteur de la réactivité à l'air. Pour vérifier ceci, le test de réactivité à l'air est fait. Ce test est réalisé selon la norme ASTM 6559. Les résultats de ce test sont répartis en trois groupes et ça selon les types des anodes. La première partie de ces résultats est celle des anodes fabriquées avec les mélanges des deux coques CHTS et CBTS. Les résultats de ce test sont présentés dans la figure 4.39.

Sur la figure 4.39, la réactivité diminue avec l'augmentation du taux de CHTS présent dans les anodes à l'exception de la première anode. Ces résultats rejoignent la littérature qui dit que la teneur en soufre fait réduire la réactivité à l'air [1]. Cette réduction est due à l'inhibition des réactions catalytiques par le soufre. Mais, un autre facteur peut affecter la réactivité à l'air des anodes est la densité. D'après les résultats de la figure 4.40, la réactivité à l'air augmente avec la croissance de la densité de l'anode à l'exception d'une anode. Sans considérant la première anode, ce fait est encore plus évident. Ces derniers rejoignent la littérature [8, 27] qui confirme que la réactivité à l'air croît avec l'augmentation de la densité de l'anode. À cet égard, la réactivité à l'air est une réaction surfacique qui croît avec l'augmentation de la surface de contact de l'anode. Les résultats différents (pour une seule anode) peuvent être possiblement expliqués par la non-homogénéité de l'anode.

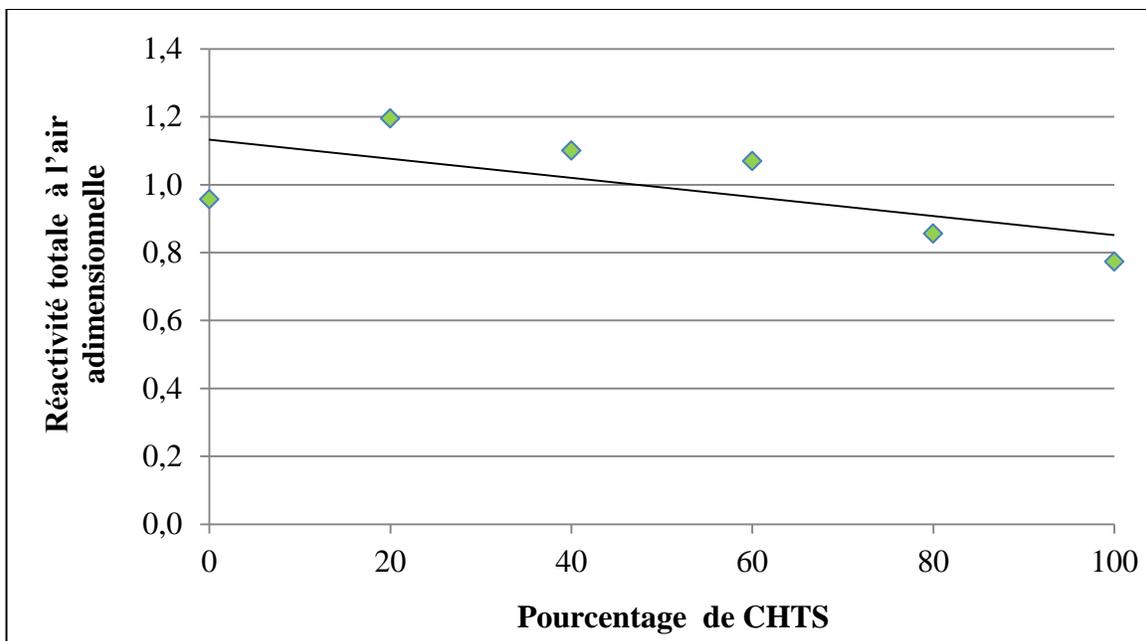


Figure 4. 39 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction du taux de CHTS.

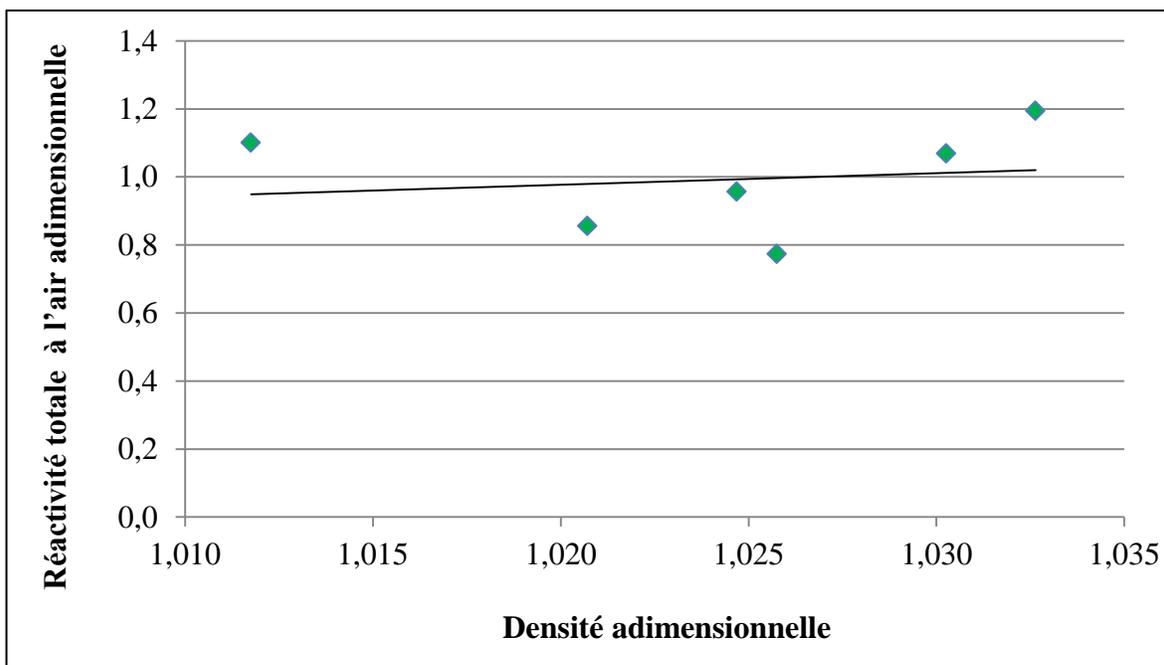


Figure 4. 40 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité.

La seconde partie des résultats est consacrée aux anodes auxquelles du soufre élémentaire est ajouté. Les résultats pour ce type d'anodes sont donnés par les figures 4.41 et 4.42.

D'après ces résultats, la réactivité à l'air diminue (même si légèrement) avec l'augmentation de la teneur en soufre au sein de l'anode, ce qui se confirme avec la littérature. Cela peut être expliqué par le fait que le soufre a diminué la surconsommation des anodes et ceci en minimisant l'effet catalytique des autres impuretés. Mais, la réactivité à l'air diminue légèrement avec la densité pour ce type d'anodes. Pour le troisième type d'anodes avec DBT, les résultats des figures 4.43 et 4.44 révèlent le même comportement pour la réactivité à l'air que les anodes qui contiennent du S élémentaire. Ces résultats permettent de conclure que c'est l'augmentation de la teneur en soufre dans l'anode qui fait diminuer la réactivité à l'air. Mais, l'effet de la densité sur la réactivité peut présenter un effet inverse car il y a une concurrence entre son effet et celui du soufre sur la réactivité à l'air. Ces résultats restent valables dans les cas étudiés dans ce projet.

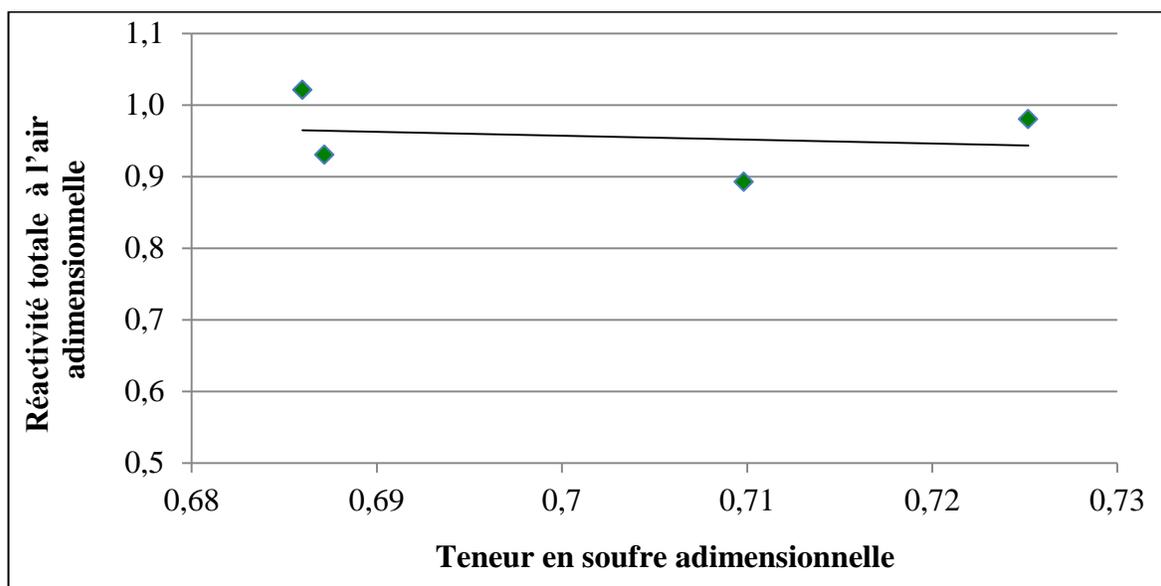


Figure 4. 41 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la teneur en soufre (soufre élémentaire ajouté).

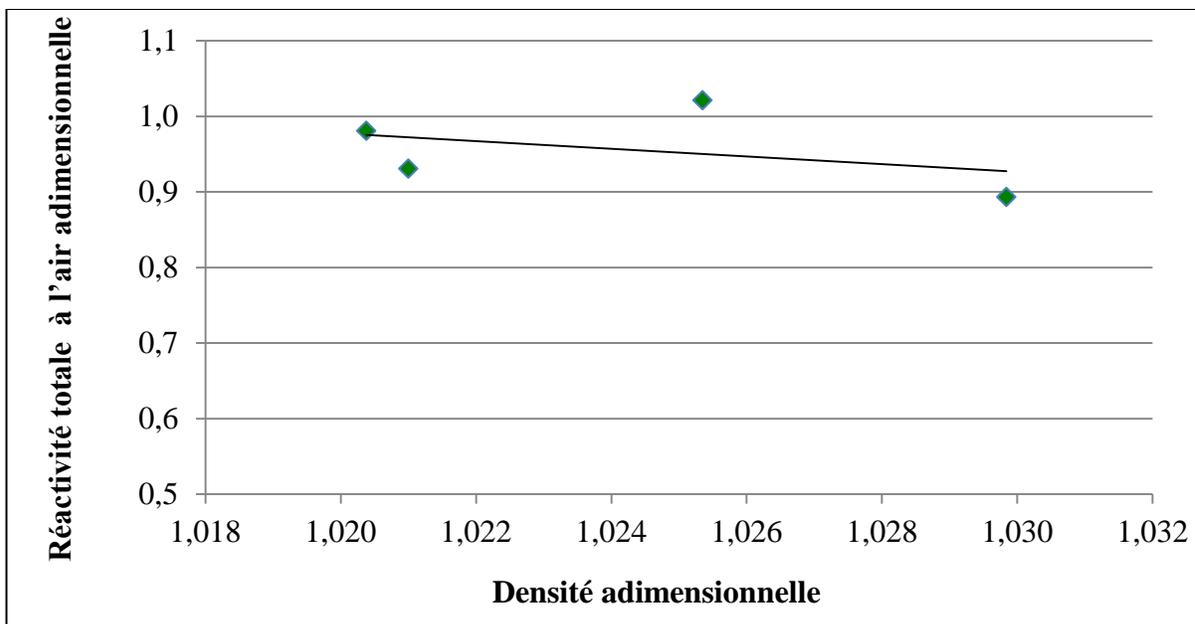


Figure 4. 42 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité (soufre élémentaire ajouté).

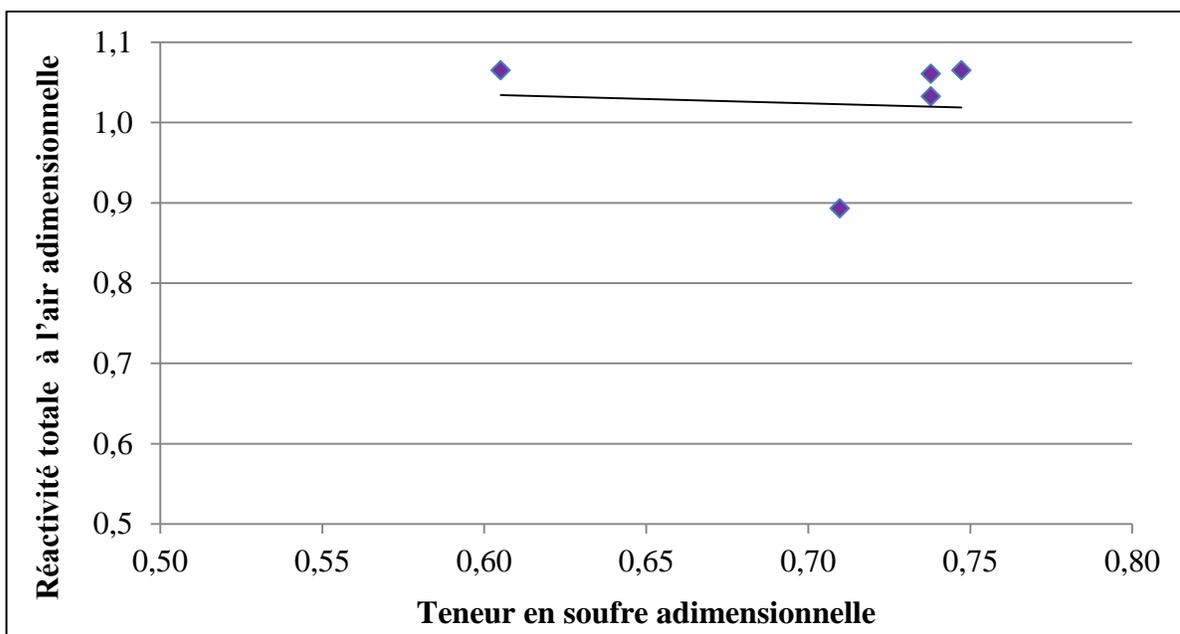


Figure 4. 43 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la teneur en soufre (DBT ajouté).

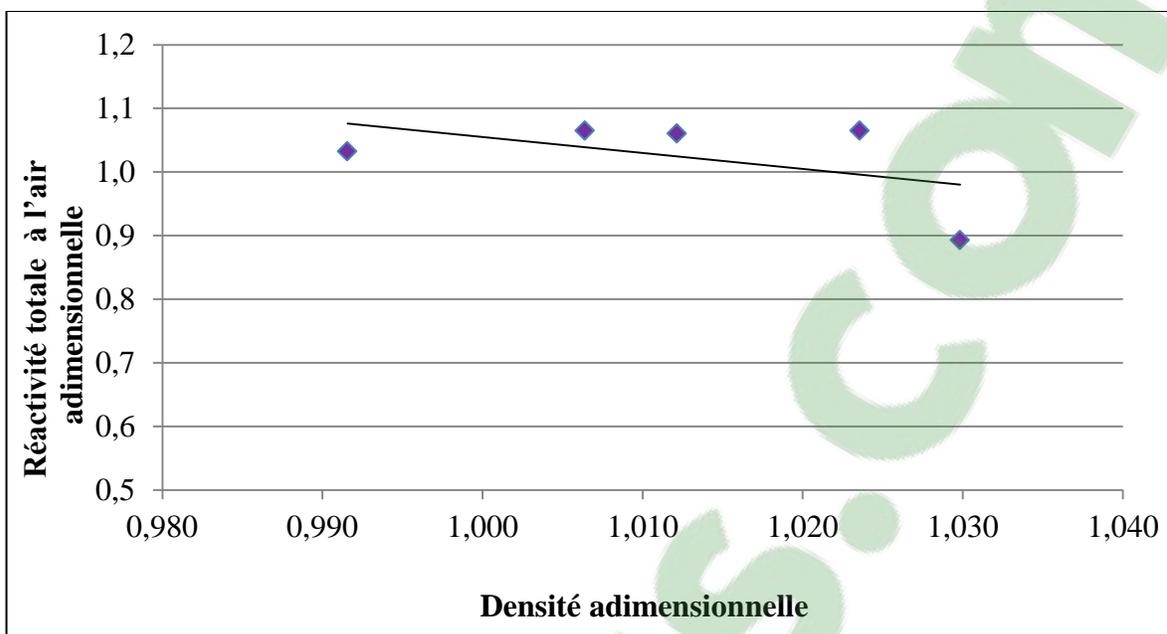


Figure 4. 44 : Évolution de la réactivité totale à l'air en fonction de la densité (DBT ajouté).

4.3.5. Réactivité au CO₂

Comme la réactivité à l'air, la réactivité au CO₂ est affectée par plusieurs paramètres, parmi ceux-là la teneur en soufre et la densité. La réactivité au CO₂ est un test qui permet d'évaluer la consommation de l'anode pour une certaine durée (sept heures). Ce test se déroule dans une fournaise chauffée à 960°C. Les résultats de ce test sont divisés en trois groupes comme le cas des résultats de la réactivité à l'air. La première partie est consacrée aux anodes fabriquées avec les deux types de coke (CHTS et CBTS), et les deux autres parties sont pour les anodes auxquelles du soufre élémentaire et DBT sont ajoutés. D'après les résultats qui sont présentés sur la figure 4.45, la réactivité au CO₂ est quasi stationnaire pour un taux de 40 et 60% en CHTS ; mais, la tendance générale est la diminution de la réactivité au CO₂ avec l'augmentation de la concentration du S. Cela dit que le soufre en général inhibe la réactivité catalytique des impuretés. Ce paramètre reste lié à la densité que présente l'anode. D'après les résultats de la densité visualisés sur la

figure 4.46, la réactivité au CO_2 diminue avec l'augmentation de la densité de l'anode. Cela veut dire que l'anode présente plus de pores quand la densité est faible d'où l'augmentation de la réactivité au CO_2 . Cela rejoint la littérature qui dit que la réactivité au CO_2 est une réaction contrôlée par la diffusion [8, 27].

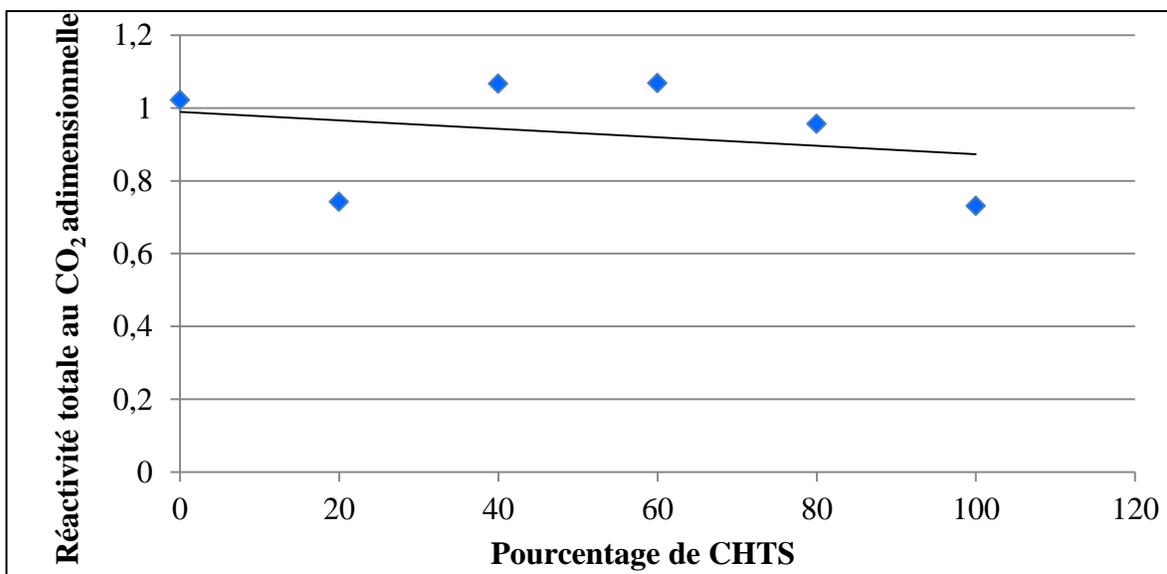


Figure 4. 45 : Évolution de la réactivité totale au CO_2 en fonction du taux de CHTS.

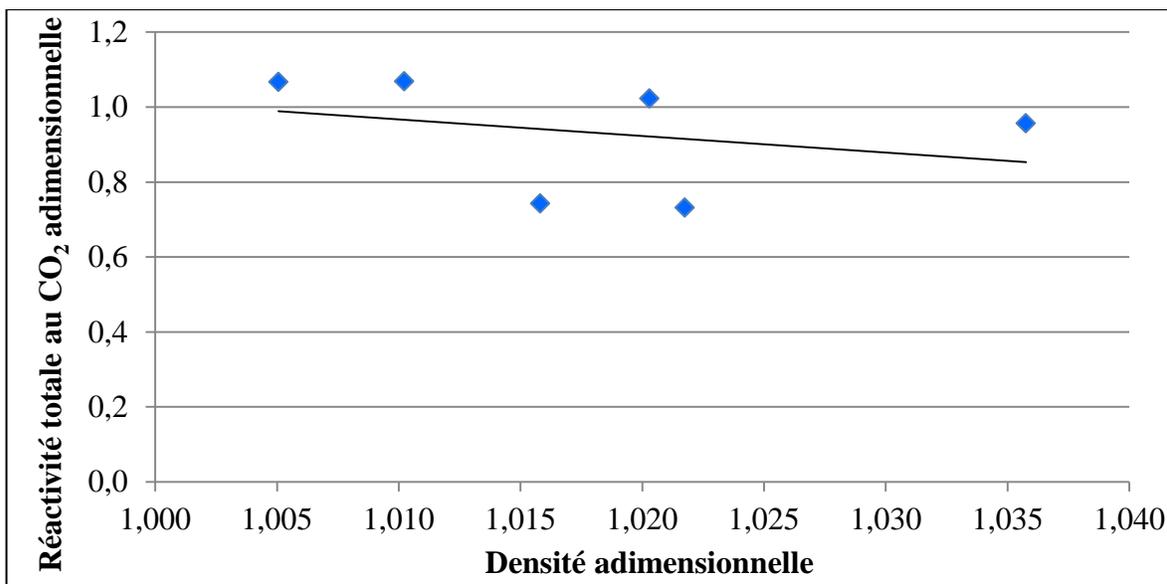


Figure 4. 46 : Évolution de la réactivité totale au CO_2 en fonction de la densité.

Dans le cas des anodes auxquelles du soufre élémentaire est ajouté, les résultats de la réactivité au CO_2 sont donnés sur les figures 4.47 et 4.48. D'après les résultats montrés par la figure 4.47, la réactivité au CO_2 n'est pas affectée par l'augmentation de la teneur en soufre. On a observé que le soufre est perdu durant la cuisson et le taux du S à la fin de cuisson était proche à celui de l'anode standard. Étant donné que la concentration du S dans ces anodes est presque pareille, on obtient des réactivités au CO_2 similaires. On voit aussi une légère augmentation de la réactivité au CO_2 en fonction de la densité. Normalement, on attendrait une tendance inverse. Cela peut être causé par l'effet de la non homogénéité des anodes.

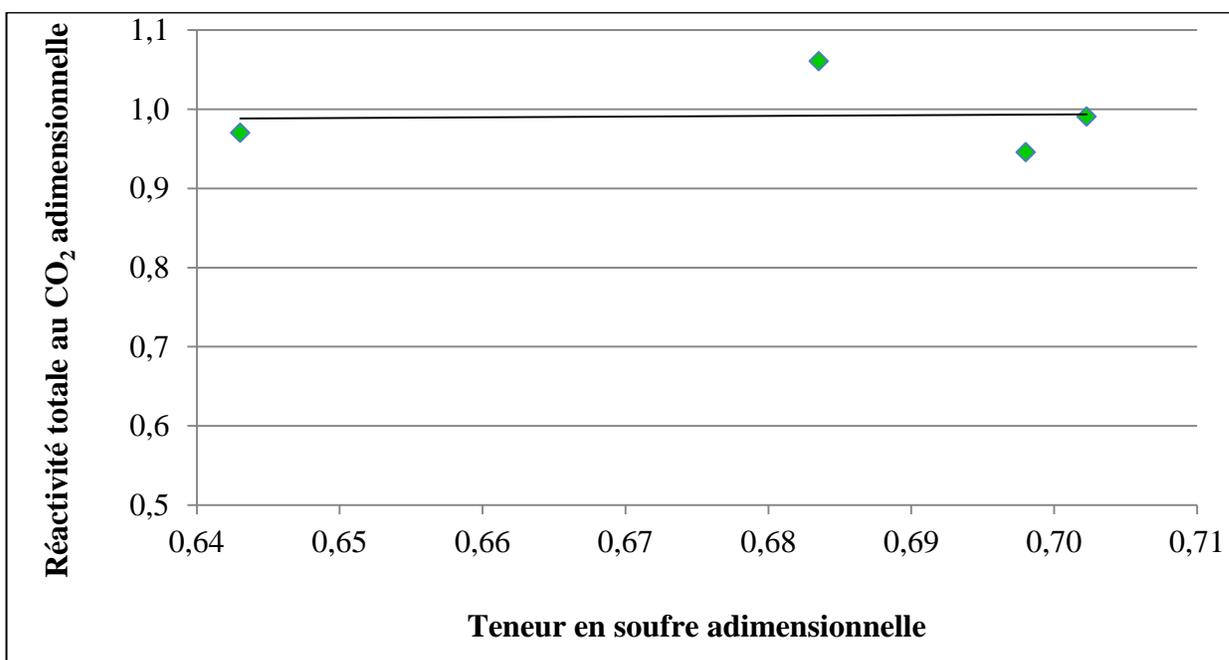


Figure 4. 47 : Évolution de la réactivité totale au CO_2 en fonction de la teneur en soufre (soufre élémentaire ajouté).

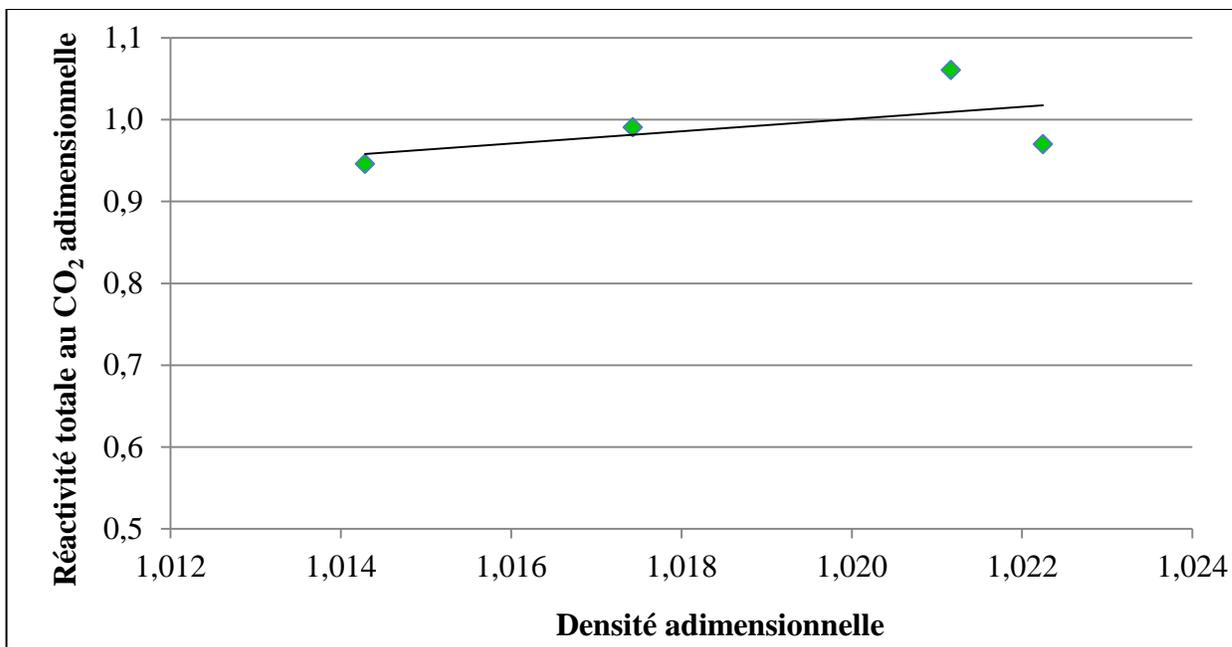


Figure 4. 48 : Évolution de la réactivité totale au CO₂ en fonction de la densité (soufre élémentaire ajouté).

La dernière partie des résultats de la réactivité au CO₂ est consacrée aux anodes auxquelles du DBT est ajouté. Les résultats de ce test sont visualisés sur les figures 4.49 et 4.50. La figure 4.49 montre que la réactivité au CO₂ augmente avec la teneur en DBT ajouté. Comme on a discuté auparavant, ces anodes ont été subies à un très haut taux de dévolatilisation, résultant en des anodes de haute porosité. Plus la porosité est élevée, plus la réaction avec le CO₂ est favorisée. Aussi, la perte du S durant la cuisson pour ces anodes a affecté cette réactivité négativement. D'après la figure 4.50, la densité des échantillons affecte la réactivité au CO₂. La réactivité au CO₂ diminue en fonction de la densité parce que les anodes de haute densité a un taux de faible porosité. La cause de cette diminution c'est que la réactivité au CO₂ est une réaction contrôlée par la diffusion qui se déroule au sein de l'anode

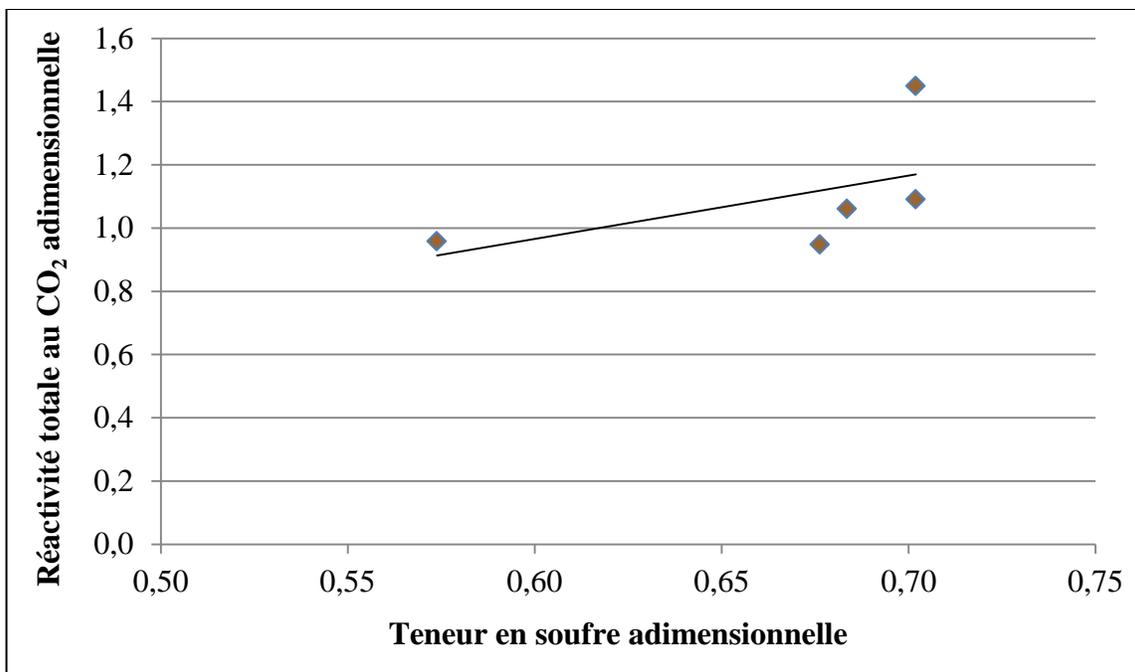


Figure 4. 49 : Évolution de la réactivité totale au CO₂ en fonction de la teneur en soufre (DBT ajouté).

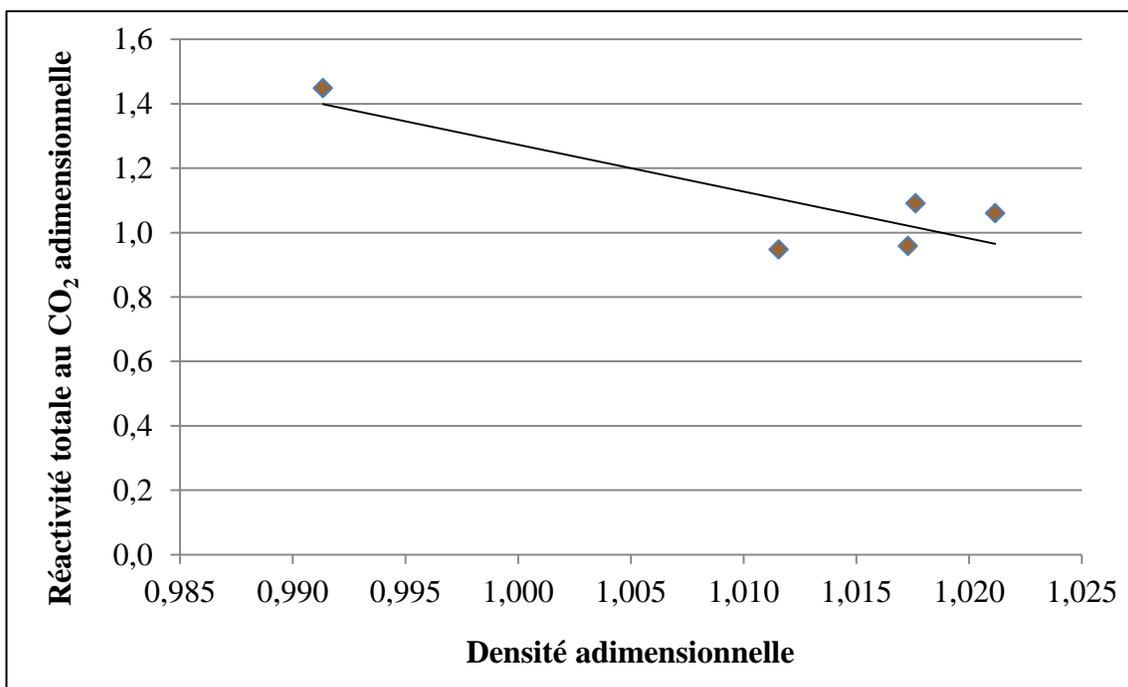


Figure 4. 50 : Évolution de la réactivité totale au CO₂ en fonction de la densité (DBT ajouté).

4.3.6. Analyse XPS

Comme vu dans le chapitre 3, l’XPS est une méthode qui permet de déterminer les différents groupements fonctionnels à la surface d’un échantillon donné. Elle permet aussi de déterminer le pourcentage des différents éléments C, O, N et S. Les résolutions C1s, N1s, O1s et S2p sont données sur le spectre XPS pour les différents échantillons. Le spectre XPS de l’échantillon issu de l’anode standard cuite est donné sur la figure 4.51, le reste des spectres XPS des autres échantillons sont donnés dans l’Annexe 3. Les résultats des pourcentages des différents éléments pour chaque échantillon sont donnés au tableau 4.1.

La décortication du spectre XPS de chaque échantillon a permis d’avoir le spectre global de chaque élément. La détection des différents groupements fonctionnels est faite pour les quatre éléments. Pour le pic de la déconvolution, il regroupe l’ensemble des différents groupements liés à chaque élément. Ce pic est décomposé pour voir les différents groupements. Chaque groupement est caractérisé par un pic comme le montre la figure 4.52. La figure 4.52 représente le spectre de déconvolution de soufre et les pics du thiol et du thiophène pour l’échantillon de l’anode standard (pour le reste des pics de déconvolution, voir annexe 3). À ce propos, l’analyse de chaque déconvolution a contribué à la détermination du pourcentage de chaque groupement dans chaque élément. Les pourcentages de chaque groupement fonctionnel de chaque élément sont donnés par les tableaux 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5. Ces derniers ont permis de tracer les figures 4.53, 4.54 et 4.55. À ce sujet, ces figures montrent que, le pourcentage de la fonction C=C croît avec la quantité de soufre ajouté. Dans le cas des groupements fonctionnels liés au soufre, la quantité de thiophène qui est le composé majeur sous la forme que le soufre se présente

dans l'anode, augmente avec le taux de soufre ajouté et ceci quelle que soit la nature du soufre ajouté. Contrairement au thiophène et à la fonction C=C, le thiol et la fonction C-C montrent une décroissance avec le pourcentage de soufre ajouté et ceci quelle que soit la nature du soufre ajouté. À cet égard, ces résultats révèlent que, le thiol est transformé en thiophène suite à l'ajoute de soufre en convertissant les C-C en C=C. Il faut savoir que le pourcentage Py+Pr (pyridine+pyrrole) augmente aussi avec l'ajout du soufre. On peut conclure que l'ajout de soufre cause un réarrangement de la structure en éliminant l'hydrogène pour passer de C-C à C=C; ce qui contribue à la transformation du thiol au thiophène tout en favorisant l'augmentation du degré d'aromaticité dans la structure de l'anode.

Ce test est fait sur des échantillons de carottes cuites, mais pas sur des anodes crues. Le fait de ne pas avoir effectué des tests sur des échantillons crus, il est impossible de déduire si le produit a interagi avec les matières premières de l'anode. Lors de l'ajout du soufre élémentaire, il est impossible qu'il augmente le taux de thiol ou de thiophène suite à son ajout (avant cuisson). Lorsque le DBT est ajouté, il y a une possibilité très élevée d'augmenter le taux de thiophène dans l'anode suite à son ajout (avant cuisson). Pour ce qui est du changement du taux des différents composés organiques (aromatique, aliphatique, pyridine, pyrrol, etc.), ils ne peuvent pas être affectés avant la cuisson. Mais, après cuisson, l'analyse par XPS a montré que la teneur des aromatiques a augmenté et cela pour le DBT ou le soufre élémentaire. Donc la forme du soufre ajouté n'est pas importante pour l'augmentation de l'aromaticité. Pour conclure, la croissance de la teneur en soufre ajouté contrôle le taux d'aromaticité dans l'anode après cuisson. Comme le montre la figure 4.17, le taux de volatiles est très élevé lors de l'ajout du DBT. La nature

chimique de ces volatiles ne peut pas être déterminée par l'analyse XPS. Donc l'analyse XPS ne peut pas apporter d'explication sur l'effet de la nature de soufre sur la densité des anodes.

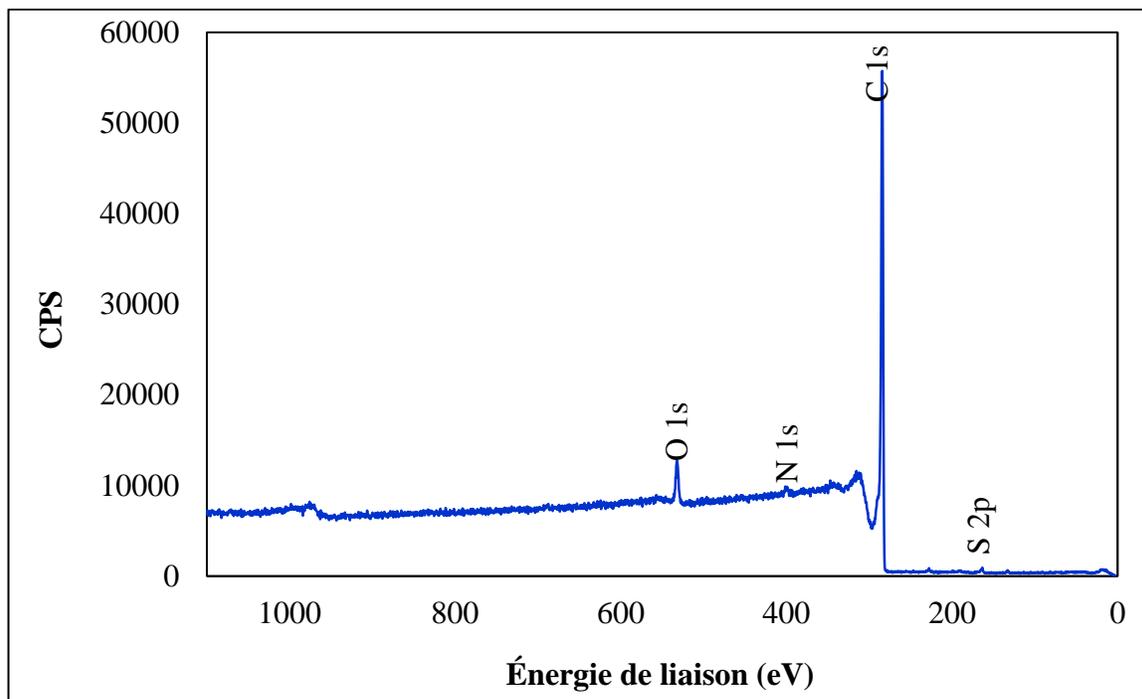


Figure 4. 51 : Spectre XPS pour l'anode standard (cuite).

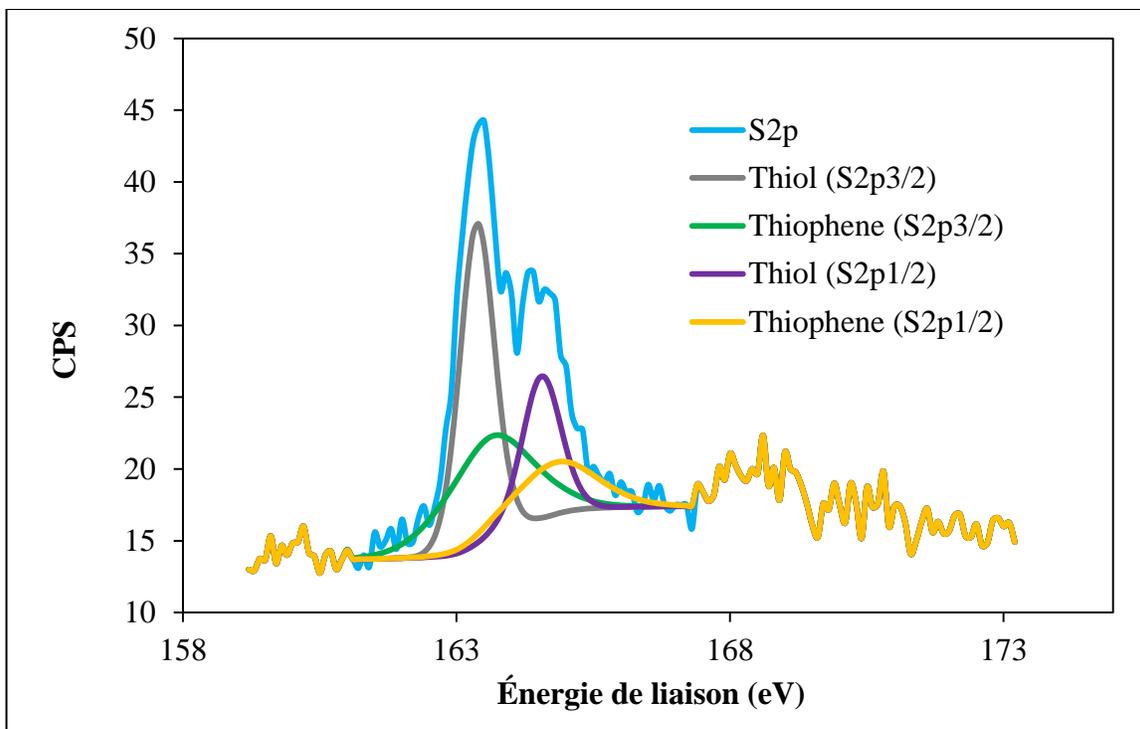


Figure 4. 52 : Spectre de déconvolution de S2p pour l'échantillon de l'anode standard.

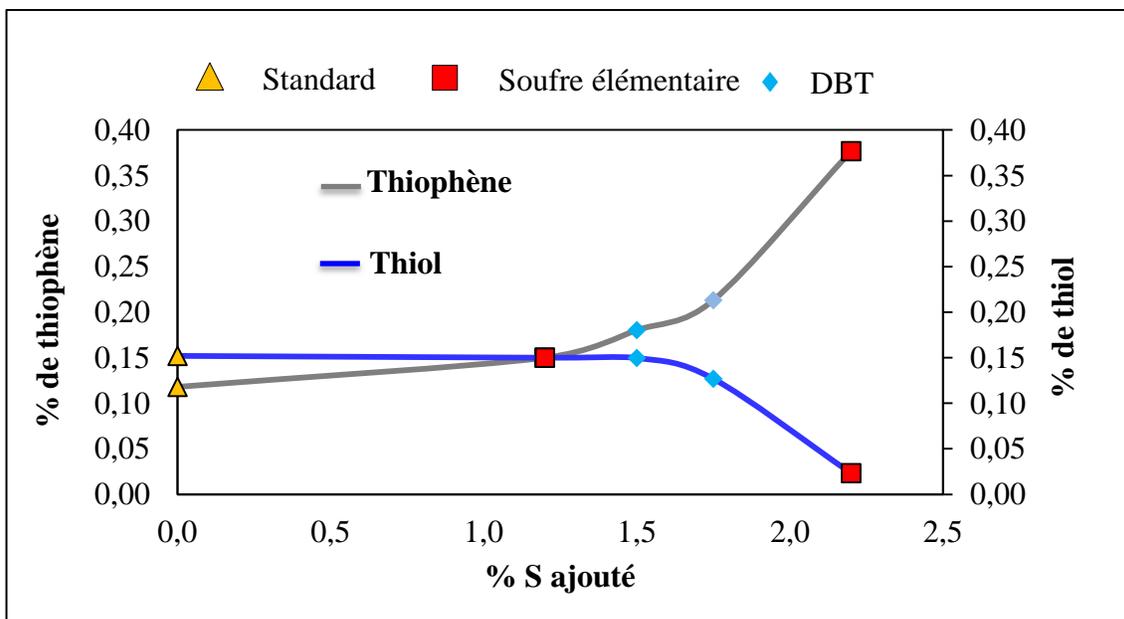


Figure 4. 53 : Évolution du pourcentage thiol et du thiophène en fonction du pourcentage du soufre ajouté.

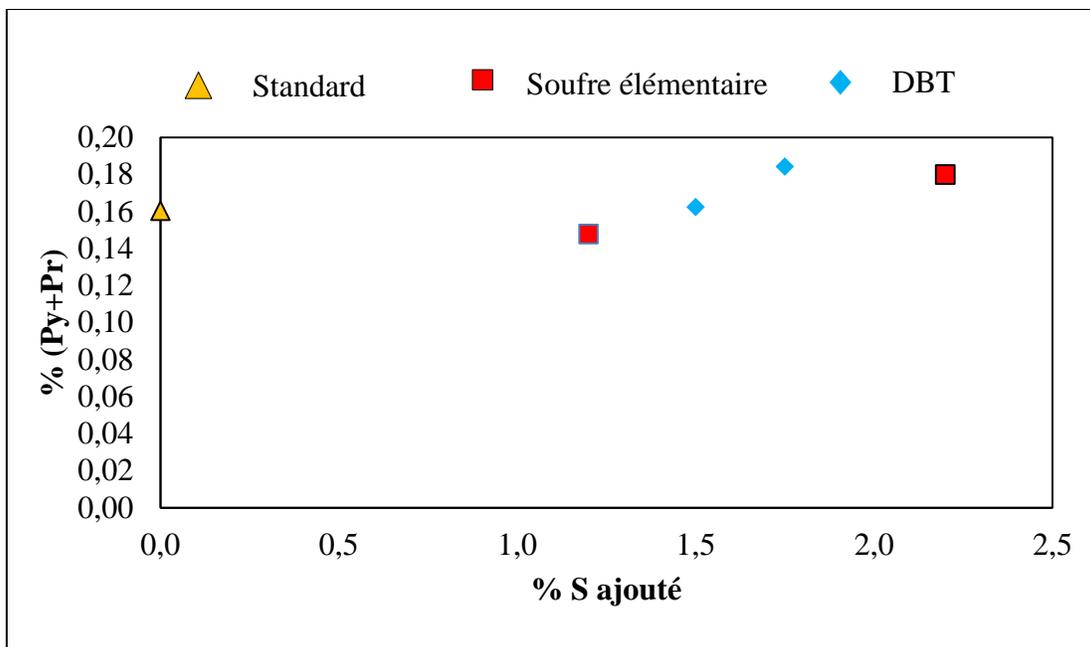


Figure 4. 54 : Évolution du pourcentage du produit Py+Pr en fonction du pourcentage du soufre ajouté.

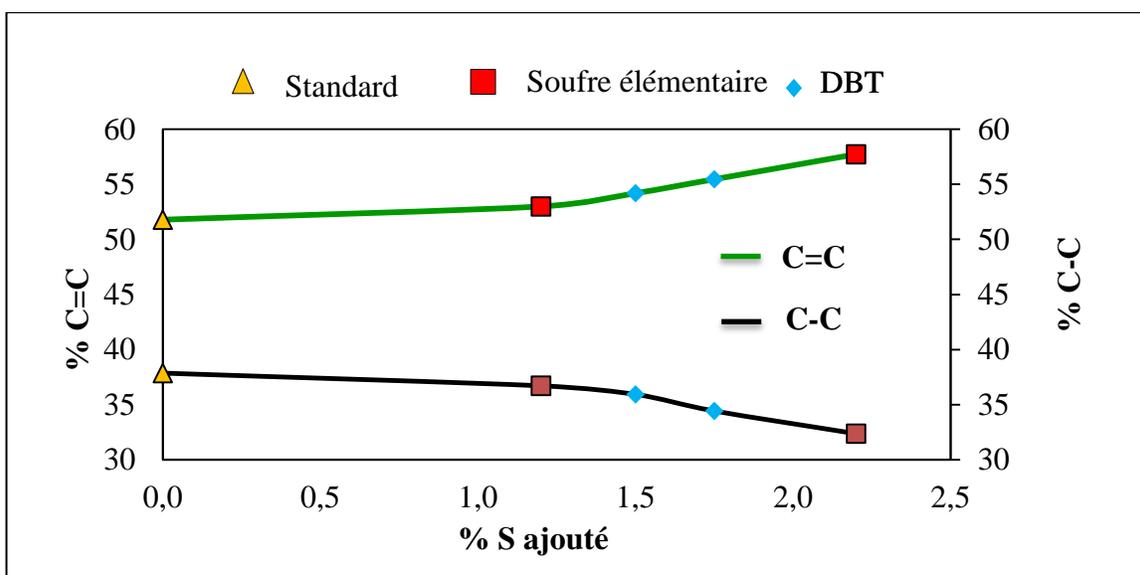


Figure 4. 55 : Évolution du pourcentage des liaisons C=C et C-C en fonction du pourcentage du soufre ajouté.

Tableau 4. 1 : Pourcentages atomiques de différents composants dans différents échantillons d'anodes.

| % de S ajouté | Type de soufre ajouté | C (%) | N (%) | O (%) | S (%) |
|---------------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | - | 96,12 | 0,21 | 3,40 | 0,27 |
| 1,2 | Élémentaire | 96,12 | 0,17 | 3,40 | 0,30 |
| 1,5 | DBT | 96,25 | 0,17 | 3,24 | 0,33 |
| 1,75 | DBT | 96,28 | 0,19 | 3,19 | 0,34 |
| 2,2 | Élémentaire | 96,21 | 0,19 | 3,20 | 0,40 |

Tableau 4. 2 : Pourcentages des liaisons C=C, C-C et des hétéroatomes dans les différents échantillons d'anodes.

| % de S ajouté | Type de soufre ajouté | C=C | C-C | Hétéroatome |
|---------------|-----------------------|---------|---------|-------------|
| 0 | - | 51,7895 | 37,8713 | 6,4497 |
| 1,2 | Élémentaire | 52,9910 | 36,7178 | 6,4016 |
| 1,5 | DBT | 54,1984 | 35,9398 | 6,1119 |
| 1,75 | DBT | 55,4573 | 34,4394 | 6,3834 |
| 2,2 | Élémentaire | 57,7260 | 32,3747 | 6,1093 |

Tableau 4. 3 : Pourcentage de pyridine (Py), des cyanures(CN) et le pyrrole (Pr) dans les différents échantillons d'anodes.

| % de S ajouté | Type de soufre ajouté | Py | CN | Pr |
|---------------|-----------------------|--------|--------|--------|
| 0 | - | 0,1453 | 0,0496 | 0,0151 |
| 1,2 | Élémentaire | 0,0987 | 0,0222 | 0,0491 |
| 1,5 | DBT | 0,1241 | 0,0076 | 0,0383 |
| 1,75 | DBT | 0,1520 | 0,0057 | 0,0323 |
| 2,2 | Élémentaire | 0,0923 | 0,0100 | 0,0877 |

Tableau 4. 4 : Pourcentages des liaisons C=O, C-O et des hétéroatomes dans les différents échantillons d'anodes.

| % de S ajouté | Type de soufre ajouté | C-O | C=O |
|----------------------|------------------------------|------------|------------|
| 0 | - | 0,3560 | 3,0440 |
| 1,2 | Élémentaire | 0,7572 | 2,6428 |
| 1,5 | DBT | 0,4779 | 2,7621 |
| 1,75 | DBT | 0,9037 | 2,2863 |
| 2,2 | Élémentaire | 0,5366 | 2,6634 |

Tableau 4. 5: Pourcentage de thiol et thiophène dans les différents échantillons d'anodes.

| % de S ajouté | Type de soufre ajouté | Thiol | Thiophène |
|----------------------|------------------------------|--------------|------------------|
| 0 | - | 0,1520 | 0,1180 |
| 1,2 | Élémentaire | 0,1500 | 0,1500 |
| 1,5 | DBT | 0,1497 | 0,1803 |
| 1,75 | DBT | 0,1269 | 0,2131 |
| 2,2 | Élémentaire | 0,0232 | 0,3768 |

Chapitre 5

Conclusions et recommandations

5.1. Conclusions

Au cours de la réalisation de ce projet de maîtrise, l'intérêt est porté sur le soufre qui est une impureté que contient une anode avec une teneur très importante. L'effet de soufre se manifeste durant la production de l'aluminium. Pour ce faire, l'influence de la variation en teneur en soufre sur la réactivité des anodes est étudiée au laboratoire. À ce sujet, plusieurs anodes avec des teneurs en soufre différentes ont été fabriquées soit en mélangeant deux types de coke (CHTS et CBTS) ou soit en ajoutant du soufre sous forme élémentaire ou organique (DBT).

Les résultats principaux obtenus durant cette étude sont énumérés dans les points suivants:

- L'étude de la revue de littérature a révélé qu'il existe peu de travaux qui se sont intéressés à étudier l'effet du soufre dans le cas des anodes précuites. En effet, les travaux existant dans la littérature concernent uniquement les anodes utilisées dans la technologie de Söderberg. Le soufre est ajouté soit sous forme élémentaire ou organique (DBT) ou en substituent les fractions des agrégats secs par celles d'un coke avec une teneur en soufre de 6,8%. Jusqu'à présent, aucune étude n'a été réalisée sur du coke avec une teneur en soufre environ 3%. La distribution du soufre dans le coke ou dans les anodes n'a jamais été vérifiée.
- Dans la caractérisation des deux types de cokes (CHTS et CBTS) utilisés, le test de la densité réelle a révélé que le coke à basse teneur en soufre (CBTS) a une

densité réelle plus élevée que celle du coke à haute teneur en soufre (CHTS) comme les données des fournisseurs ont indiqué.

- Les résultats du test de la densité apparente pour les différentes fractions de chaque coke étudié ont révélé que le coke à haute teneur en soufre (utilisé dans cette étude) présente une densité apparente plus élevée que le coke à basse teneur en soufre.
- Grâce aux résultats des densités apparente et réelle, la porosité de chaque coke a été déterminée et les résultats ont permis de voir que le coke CHTS (utilisé dans cette étude) est moins poreux que le CBTS (utilisé dans cette étude) pour les différentes fractions.
- La porosité ouverte représente la partie majeure de la porosité totale des deux types de coques. La porosité du coke à basse teneur en soufre est plus élevée que celle du coke à haute teneur en soufre et ceci dans le cas des différentes particules de chaque coke.
- La porosité fermée pour le coke CBTS (utilisé dans cette étude) est bien répartie dans les différentes particules du coke, mais elle décroît avec la diminution de la taille des particules pour le coke CHTS (utilisé dans cette étude).
- Le test de la densité en vrac a permis de vérifier qu'avec la réduction de la taille des particules, la densité augmente et cela est lié à la forme des particules et au vide entre les particules. Ce test a démontré que, pour des particules plus grosses la densité en vrac est plus élevée pour le CHTS, mais cette tendance est inversée pour des particules très fines. Elle est quasi similaire pour les deux coques dans le cas des particules fines.

- Le facteur de forme a montré que la surface des particules du CHTS est plus rugueuse que celle du CBTS. Mais, pour des particules fines, la rugosité est faible pour les deux cokes.
- L'analyse chimique pour la teneur en soufre a permis de vérifier la distribution du soufre dans les différentes fractions du CHTS et CBTS (utilisés dans cette étude). Cette distribution s'est avérée qu'elle est uniforme dans les différentes fractions pour chaque type de coke.
- Le test de mouillabilité avec des particules de +100 -125 μm a permis de démontrer l'impact de la porosité sur la pénétration du brai. Le coke à basse teneur en soufre présente une porosité ouverte plus élevée que le coke à haute teneur en soufre et la pénétration du brai dans le lit du CBTS était plus vite. Donc, plus le coke est poreux, plus rapide est la pénétration du brai dans le lit de coke.
- En faisant le test de mouillabilité sur des particules de coke très fines (-45 μm), l'effet du soufre a pu être observé. Plus la teneur en soufre contenu dans le coke est élevée, plus la pénétration du brai se fait rapidement.
- Durant la fabrication des anodes avec les deux types de coke, les anodes qui contiennent plus de CHTS ont des densités plus élevées comparé à celles qui contiennent plus de CBTS avant et après cuisson de ces anodes.
- D'après le test de la teneur en soufre pour des positions dans l'anode, la distribution du soufre s'est révélée presque uniforme et cela dans le cas des différentes anodes fabriquées. Cela rejoint à dire que l'étape de mixage s'est bien passée et que le soufre est bien reparti dans les anodes.

- Suite à la cuisson, la distribution de la teneur en S n'est pas affectée. Même s'il y avait la perte de soufre à cette étape, elle est faite d'une manière uniforme. Cela pourrait être expliqué par l'uniformité de la température de chauffage au sein du four, ce qui a causé le chauffage uniforme des échantillons.
- Après le test de la réactivité à l'air et au CO₂, il a été conclu que les deux réactivités diminuent avec l'augmentation du taux de CHTS. Ce comportement n'est pas observé dans le cas des anodes auxquelles le soufre est ajouté sous forme élémentaire ou organique.
- Comme vu dans la littérature, la réactivité d'une anode dépend de plusieurs paramètres. Dans ce projet, la teneur en soufre et la densité de l'anode étaient les deux propriétés analysées. Normalement, le S diminue la réactivité des anodes. Même si la teneur en soufre est élevée, la réactivité de l'anode peut être élevée car elle est liée aussi à la densité de l'anode. La relation entre la densité et le mécanisme de la réaction peut inverser la tendance.

Pour finir, l'ensemble des objectifs fixés dans ce projet ont été atteints avec succès. En résumé, ce travail a porté sur une étude systématique de l'influence de la teneur en soufre que présente une anode sur la réactivité. Il a permis de mieux comprendre que la nature du soufre ajoutée est très importante pour la réactivité des anodes. Les effets du soufre et de la porosité sur l'interaction coke-brai (mouillabilité) ont été séparés.

5.2 Recommandations

Dans cette section, une série de recommandations pour des travaux futurs est établie et elles énumérées ci-dessous :

- 1) Dans le cas des anodes fabriquées avec les mélanges du CHTS et CBTS, il serait bien de refaire les anodes mais cette fois-ci sans ajout des rejets (crus et cuits) et des mégots pour réduire leur effet sur les différentes propriétés des anodes. Cela permettra de vérifier l'impact des cokes directement sur les propriétés des anodes en faisant une comparaison de ces différentes anodes entre elles.
- 2) Afin de minimiser l'effet des autres impuretés sur la réactivité et de mettre l'accent sur celui du soufre, il serait préférable de refaire une autre série d'anodes auxquelles le soufre est ajouté mais sans rejets (crus et cuits) et mégots.
- 3) Il serait bien d'effectuer le test de mouillabilité sur les deux types de cokes mais cette fois-ci en ajoutant le soufre sous ses différentes formes (organique, élémentaire et inorganique), et après déduire quelle forme de soufre donne une meilleure interaction brai-coke.
- 4) La détermination de la teneur en soufre et des autres impuretés dans les différents rejets (crus et cuits) et les mégots serait intéressante à connaître pour mieux évaluer leurs impacts sur les propriétés des anodes.
- 5) Des tests similaires sur des anodes industrielles doivent être effectués pour pouvoir généraliser les résultats auxquels ce projet a permis d'aboutir.

Références bibliographiques

- [1] Sorlie M., "Effect of sulphur on anode reactivity and electrolytic consumption," *Light Metals*. 1994 pp. 659-665, 1994.
- [2] Keller F and Sulger P. O., *Anode baking : Baking of anodes for the aluminum industry*, 2nd ed. éd. Sierre [Suisse]: R & D Carbon, 2008.
- [3] Perruchoud R. C., Meier M. W, and Fischer W.K, "Survey on worldwide prebaked anode quality," *Light metals*, 2004, pp. 573-578.
- [4] Lossius L. P., Neyrey K, and Edwards L., "Coke and anode desulfurization studies," *Light metals*, 2008, pp. 881-886.
- [5] Tran K., "Influence of raw material properties and heat treatment temperature on the reactivity of carbon anodes," Ph.D., School of Chemical Engineering, University of Queensland, Australia, 2011.
- [6] Edwards L., "The history and future challenges of calcined petroleum coke production and use in aluminum smelting," *JOM*, vol. 67, pp. 308-321, 2015.
- [7] Tosta R. J. M., 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.
- [8] Charette A., Kocaeffe Y., and Kocaeffe D., *Le carbone dans l'industrie de l'aluminium*. Chicoutimi (Québec): Les presses de l'aluminium, 2012.
- [9] Kamran A. D., "Investigation of the materials and paste relationships to improve forming process and anode quality,," Ph.D., Génie des matériaux et de la métallurgie, Université de Laval Québec, Canada, 2013.
- [10] Peterson R. W., "Aggregate optimization using a Y-blender," *Light Metals*, pp. 307-312, 1983.
- [11] Rhedey, P. J., and Nadkarni, S. K., "Carbon raw material effects on aluminum reduction cell anodes," *Light Metals*, pp. 53-58, 1986.
- [12] Majidi K. A. B., Alamdari H., Fafard M., and Ziegler D., "Discrete element method applied to the vibration process of coke particles," *Light Metals*, pp. 1273-1277, 2012.
- [13] Edwards L., "High vanadium venezuelan petroleum coke, a rawmaterial for the aluminum industry," *Light Metals*, pp. 30-35, 1989.

- [14] Wilkening S., "Maintaining consistent anode density using varying carbon raw materials," *Light metals*, pp. 156-162, 2009.
- [15] Edwards L., "Quality and process performance of rotary kilns and shaft calciners," *Light metals*, pp. 24-29, 2011.
- [16] Gosselin C., "Extraction de produits aromatiques des goudrons de houille, Opérations unitaires.," *Génie de la réaction chimique (technique de l'ingénieur).*, 2000.
- [17] Guillen, M. D., Iglesias, M. J., Dominguez, A., and Blanco, C. G. "Semi quantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents.," *Energy & Fuels*, pp. 518-525, 1992.
- [18] Amrani S., "Impact de la préparation des anodes crues et des conditions de cuisson sur la fissuration dans des anodes denses.," Ph.D., Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2015.
- [19] Baron, J. T., McKinney, S. A., & Wombles, R. H., "Coal Tar Pitch - Past, Present, and Future," *Light Metals*, pp. 177-181, 2009.
- [20] Hansen B. E., "The effect of heat treatment on pitch quality," Ph.D., Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering, Denmark, 2001.
- [21] Patrick J., "The influence of pitch quality on anode carbon gasification," European Commission, Luxembourg 1998.
- [22] Perruchoud R. C., Meier, M. W., and Fischer, W., "Worldwide Pitch Quality for Prebaked Anodes," *Light Metals*, pp. 167-176, 2003.
- [23] Fischer, W. K., and Perruchoud, R. C., "Interdependence Between Properties of Anode Butts and Quality of Prebaked Anodes," Essential reading in light metals electrode tech aluminum, vol. 4, pp. 267-270, 2013.
- [24] Belitskus D., "Effect of carbon recycle materials on properties of bench scale prebaked anodes for aluminum smelting," *Metallurgical Transactions B*, vol. 12, no. 1, pp. 135-139.
- [25] Sarkar A., "Effect of coke properties on anode properties / Effet des propriétés du coke sur les propriétés d'anodes.," Ph.D, Sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, Canada, 2015.
- [26] Meier M. W., "Cracking: Cracking behaviour of anodes, R&D Carbon," 1996, pp. 251-268.

- [27] Hume S. M., "*Anode reactivity : Influence of raw material properties*", [2nd ed.]. éd. Sierre [Suisse]: R & D Carbon Ltd., 1999.
- [28] Meyers A., "*Coal desulfurization*," Marcel Dekker Inc., New York, 1977 p 254.
- [29] Dale H. H., "*Compounds with condensed thiophene rings*". New York: Interscience Publishers, 1954.
- [30] Valla J. A, Mouriki E, Lappas A. A., and Vasalos I. A., "The effect of heavy aromatic sulfur compounds on sulfur in cracked naphtha," *Catalysis Today*, vol. 127, no. 1, pp. 92-98, 2007.
- [31] Andersson J. T., "Higher alkylated dibenzothiophenes in some crude oils and hydrodesulfurized fuels.," *American Chemical Society* vol. 49, pp. 338-340, 2004.
- [32] Tran K., "Influence of raw material properties and heat treatment temperature on the reactivity of carbon anodes," éd: The University of Queensland, School of Chemical Engineering, 2011.
- [33] Xiao J., Deng S., Zhong Q. f, and Ye S. L, "Effect of sulfur impurity on coke reactivity and its mechanism," *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, vol. 24, no. 11, pp. 3702-3709, 2014.
- [34] Kuang Z., Thonstad J., and Sørli M., "Effects of additives on the electrolytic consumption of carbon anodes in aluminium electrolysis," *Carbon*, vol. 33, no. 10, pp. 1479-1484, 1995.
- [35] 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* vol. 5, 2010.
- [36] 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* vol. 5. United states, 2010.
- [37] Tran K. N., Berkovich A. J., Tomsett A., and Bhatia S. K., "Influence of sulfur and metal microconstituents on the reactivity of carbon anodes," *Energy & Fuels*, vol. 23 no. 4, pp. 1909-1924, 2009.
- [38] Sorlie M. and Eidet T., "Anode binder coke reactivity," Elkem ASA Research, pp.430-431, 1997.
- [39] Hume S. M., Fischer W. K., and Perruchoud R. C., "Influence of petroleum coke sulphur content on the sodium sensitivity of carbon anodes.," *Light Metals*, pp. 535-541, 1993.

- [40] Engvoll M. A., "Reactivity of anode raw materials and anodes for production of aluminium.," Ph.D, Sciences appliquées, Université Norvégienne des Sciences et Technologies, 2002.
- [41] Al-haj-ibrahim H. and Morsi B. I., "Desulfurization of petroleum coke: a review," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, no. 8, pp. 1835-1840, 1992.
- [42] Engvoll M. A., Oye H. A., and Sorlie M., "Reactivity of calcium contaminated anode cokes." http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2001_P1.16.pdf.
- [43] Eidet T., Sorlie M., and Thonstad J., "Effects of iron and sulphur on the air and CO₂ reactivity of cokes.," *Light Metals*, pp. 511-517, 1997.
- [44] Eidet T., Sorlie M., and Thonstad J., "Effects of sulphur, nickel and vanadium on the air and CO₂ reactivity of cokes," *Light Metals*, pp. 436-437, 1997.
- [45] Xiaofei F., "The Fates of Vanadium and Sulfur Introduced with Petcoke to Lime Kilns.," Ph.D, University of Toronto, Toronto, 2010.
- [46] Kuang Z., Thonstad J., and Sorlie M., "Effects of additives on the electrolytic consumption of carbon anodes in aluminium electrolysis," *Carbon*, vol. 33, no. 10, pp. 1479-1484, 1995.
- [47] Bensah Y. D. and Foosnaes T., "The nature and effect of sulphur compounds on CO₂ and air reactivity of petrol coke," *Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 5, no. 6, p. 35, 2010.
- [48] Kocafe D., Sarkar A., Lu Y., Bhattacharyay D., Kocafe Y., and Morais B., "Utilization of artificial neural network to analyze and predict the influence of different parameters on anode properties," Dubai, 2014.
- [49] Zhou Z. J., Hu Q. J., Liu X., Yu G. S., and Wang F. C., "Effect of Iron Species and Calcium Hydroxide on High-Sulfur Petroleum Coke CO₂ Gasification," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 3, pp. 1489-1495, 2012.
- [50] Xiao J., Zhong Q. F., Li F. C., Huang J. D., Zhang Y. B., and Wang B. J., "Mutual Inhibition between catalytic impurities of sulfur and those of calcium in coke during carbon-air and carbon-CO₂ reactions," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 3, pp. 1961-1971, 2015.
- [51] Tosta R. J. M., Inzunza E. M., and Delgado L. A., "Boron salt inhibitors of air reactivity of prebaked carbon anodes – literature review and laboratory studies," *Light Metals*, pp. 1173-1176, 2009.

- [52] An American National Standard, *ASTM D854-02 Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer* vol. 4, 2008.
- [53] An American National Standard, *ASTM D 2638-91 (reapproved 2002) Standard method for real density of calcined petroleum coke by helium pycnometer* vol. 5, 2002.
- [54] International Standard, *ISO 10236:1995 Carbonaceous materials for the production of aluminium -- Green coke and calcined coke for electrodes -- Determination of bulk density (tapped)*. 1995.
- [55] CLEMEX intelligent microscopy, "Vision PE & vision lite 7.0," éd: CLEMEX technologies inc, p. 295, 2012.
- [56] Wilkening S., "Maintaining consistent anode density using varying carbon raw materials," *Light Metals* pp. 991-997, 2009.
- [57] International Standard, *ISO 4689-3 Iron ores-Determination of sulfur content*, 2004 éd., 2004.
- [58] An American National Standard, *ASTM D5502-00 (2005) Standard test methodes for apparent density by physical measurements od manufactured anode and cathode carbon used by the aluminium industry*. 2010.
- [59] An American National Standard, *ASTM D6120-97 (2007) Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature*. 2010.
- [60] Jimenez Mateos J. M., and Fierro J. L. G., "X-ray Photoelectron Spectroscopic Study of Petroleum Fuel Cokes," *Surface and Interface Analysis*, vol. 24, no. 4, pp. 223-236, 1996.
- [61] Estrade-Szwarckopf H., "XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak," *Carbon 2004*, vol. 42, no. 8-9, pp. 1713–1721, 2004.
- [62] Blyth R. I. R., Buqa, H., Netzer, F. P., Ramsey, M. G., Besenhard, J. O., Golob, P., and Winter, M., "XPS studies of graphite electrode materials for lithium ion batteries," *Applied Surface Science*, vol. 167, no. 1-2, pp. 99-106, 2000.
- [63] Zhang L., Li Z., Yang Y., Zhou Y., Li J., Si L., and Kong B., "Research on the Composition and Distribution of Organic Sulfur in Coal," *Molecules*, vol. 21, no. 5, pp. 1-13, 2016.

Annexes

1. Annexe 1

1. Images d'échantillons de cokes analysés.

1) CHTS



Figure A. 1: Image de particules grosses de CHTS avant traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

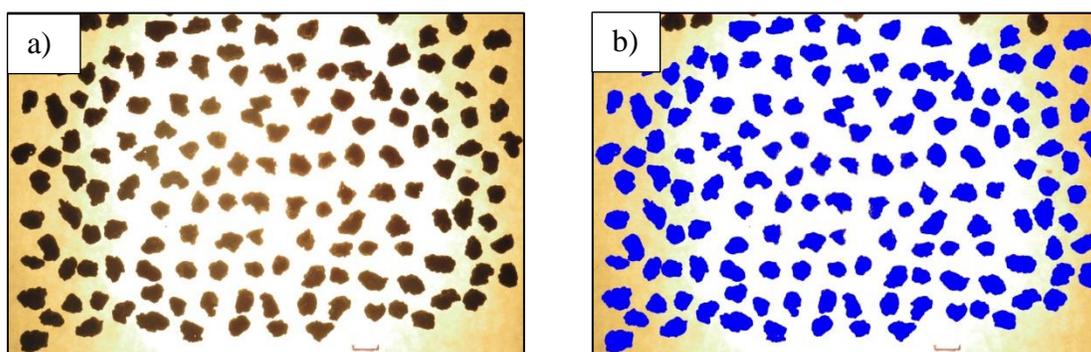


Figure A. 2 : Image de particules moyennes de CHTS avant (a)et après (b) traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

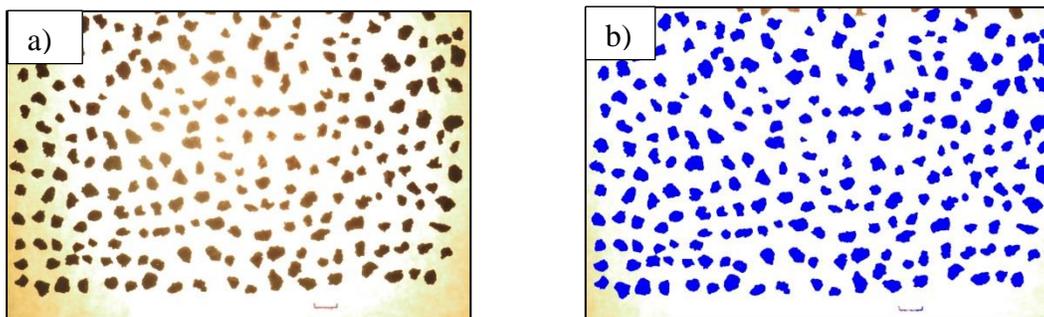


Figure A. 3 : Image de particules petites de CHTS avant (a) et après (b) traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

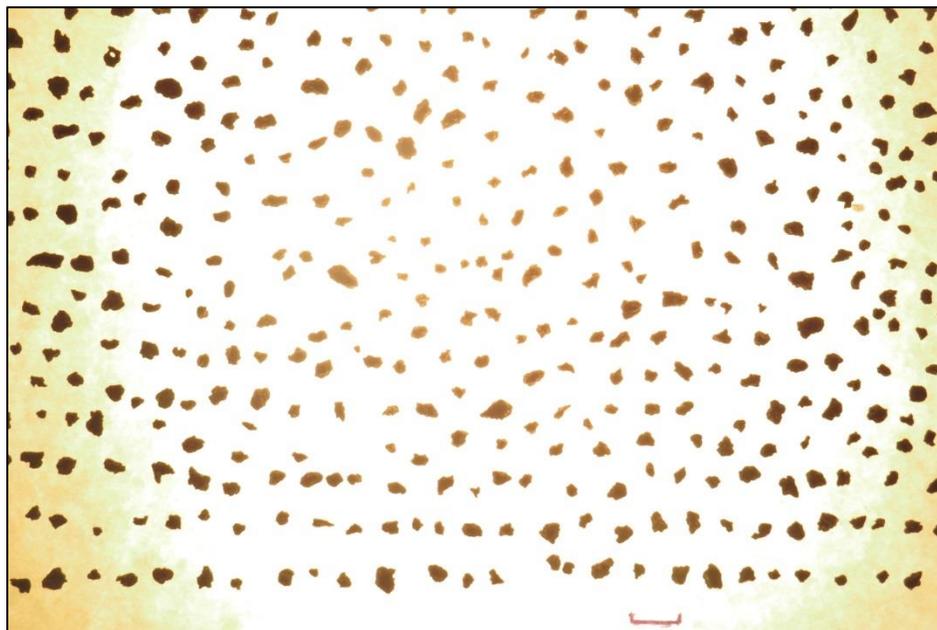


Figure A. 4 : Image de particules fines de CHTS avant traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

2) CBTS

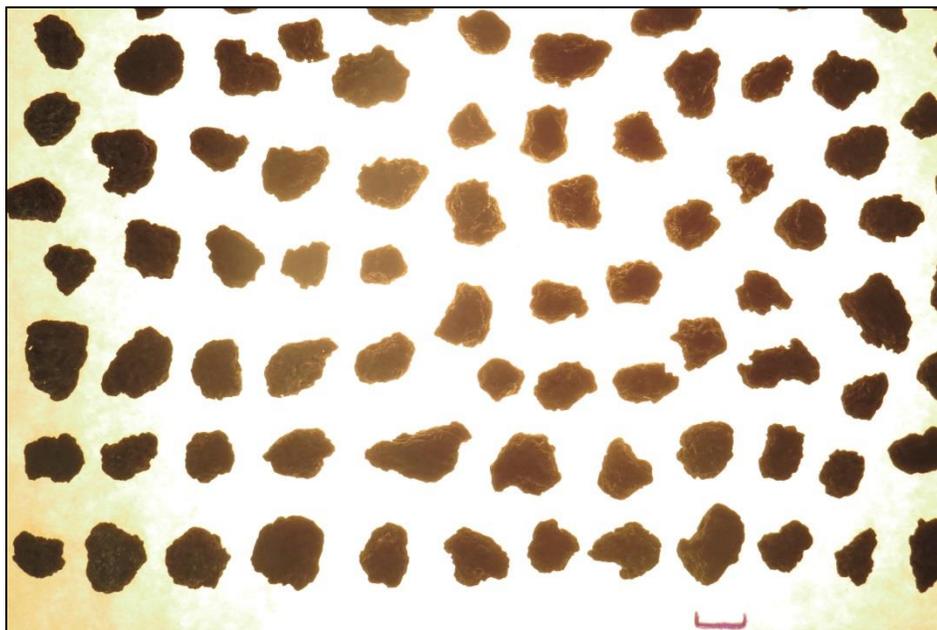


Figure A. 5 : Image de particules grosses de CBTS avant traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

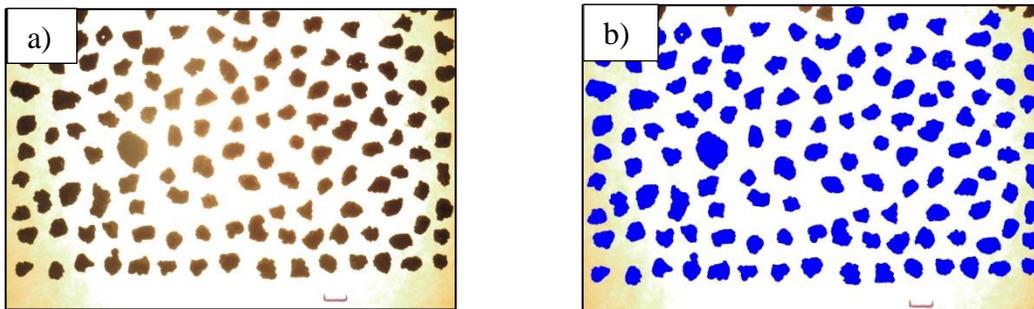


Figure A. 6 : Image de particules moyennes de CBTS avant (a) et après (b) traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

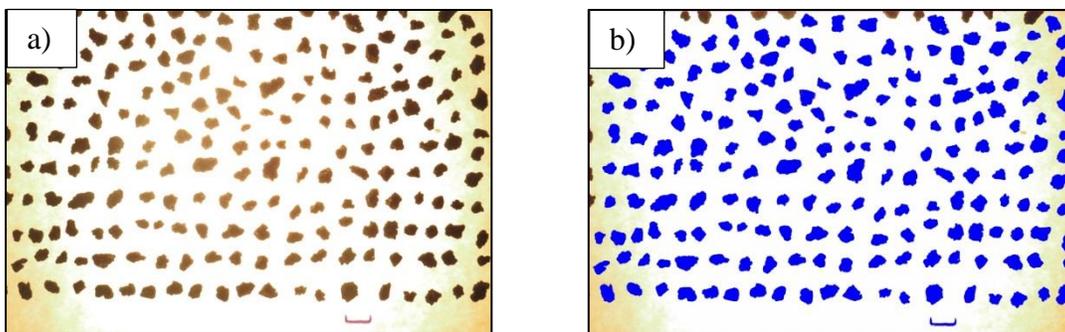


Figure A. 7 : Image de particules petites de CBTS avant et après traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

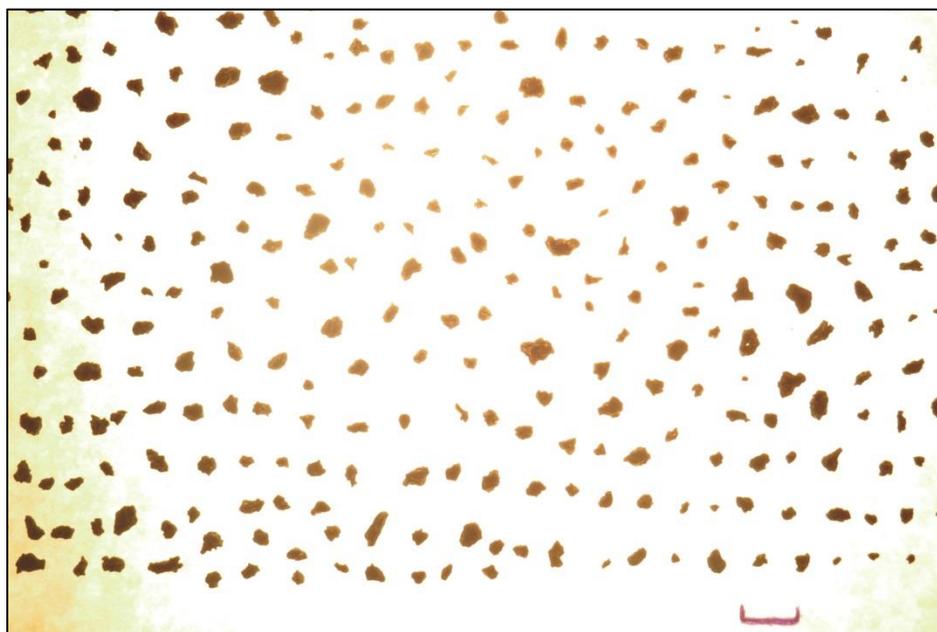


Figure A. 8 : Image de particules grosses de CBTS avant traitement par le logiciel Clemex Vision 7.

2. Facteurs de forme

1) Particules petites

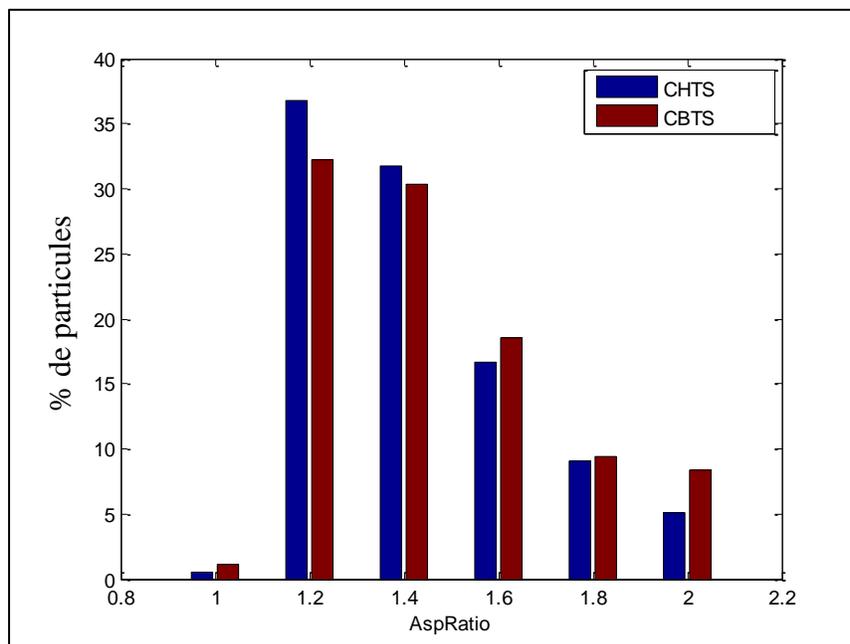


Figure A. 9 : Aspect ratio des particules petites de coques.

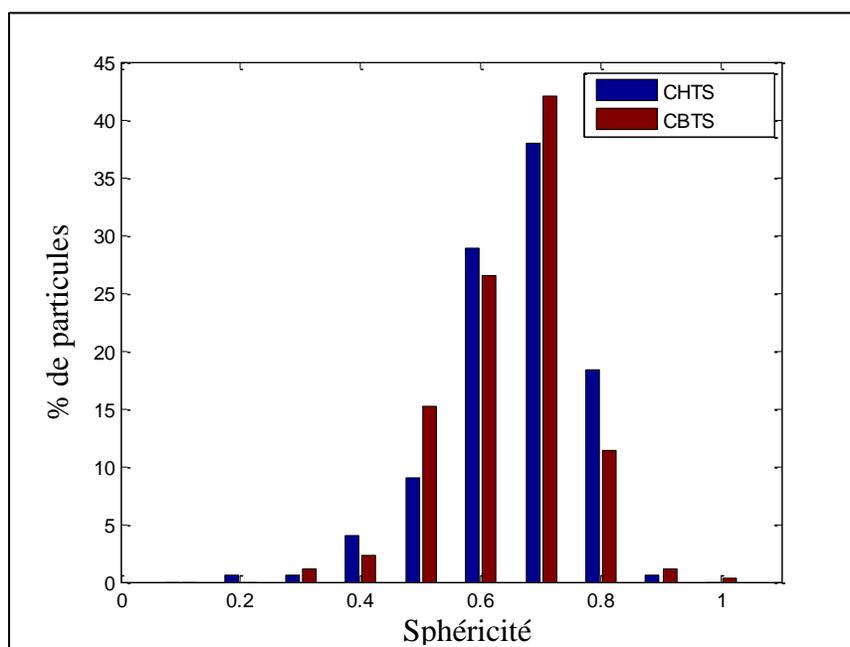


Figure A. 10 : Sphéricité des particules petites de coques.

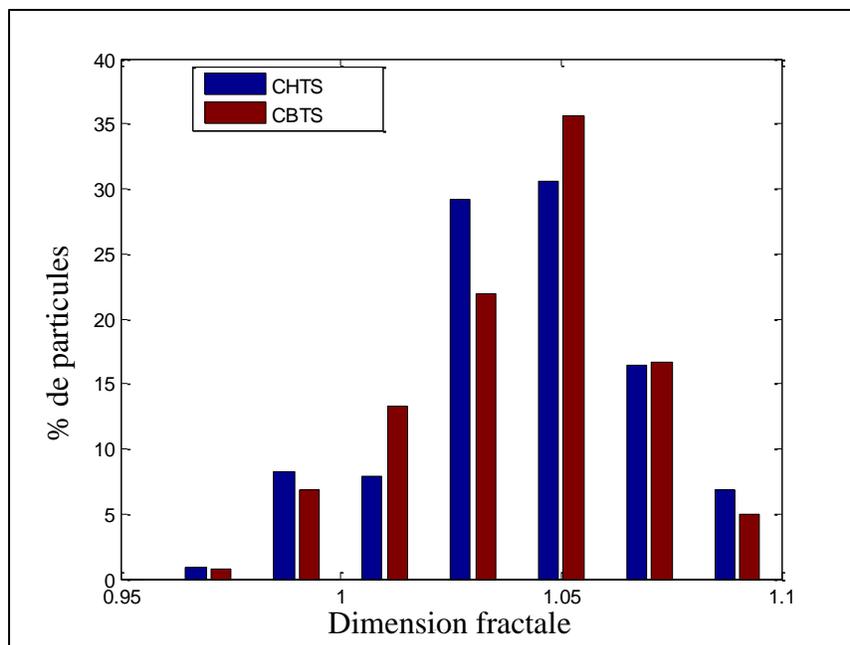


Figure A. 11 : Dimension fractale des particules petites de cokes.

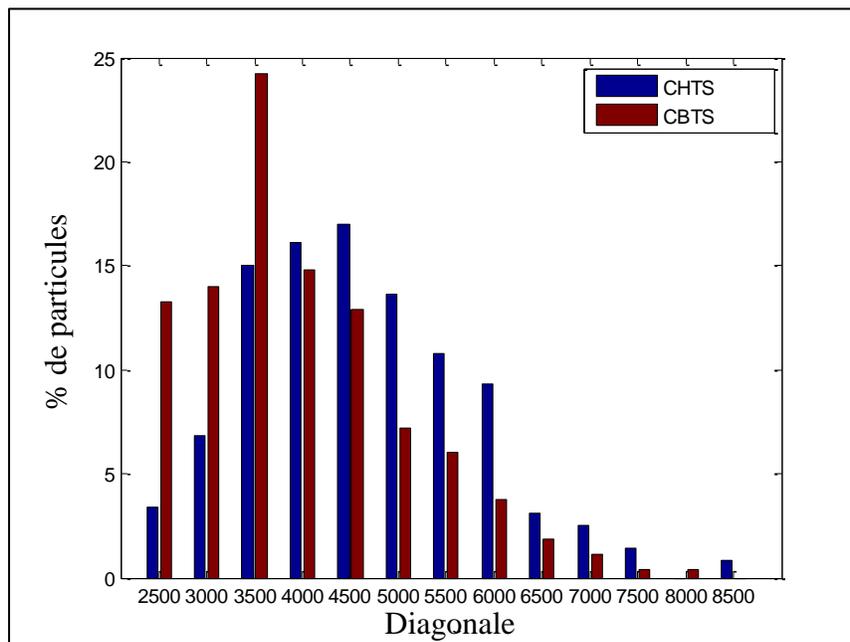


Figure A. 12 : Diagonale des particules petites de cokes.

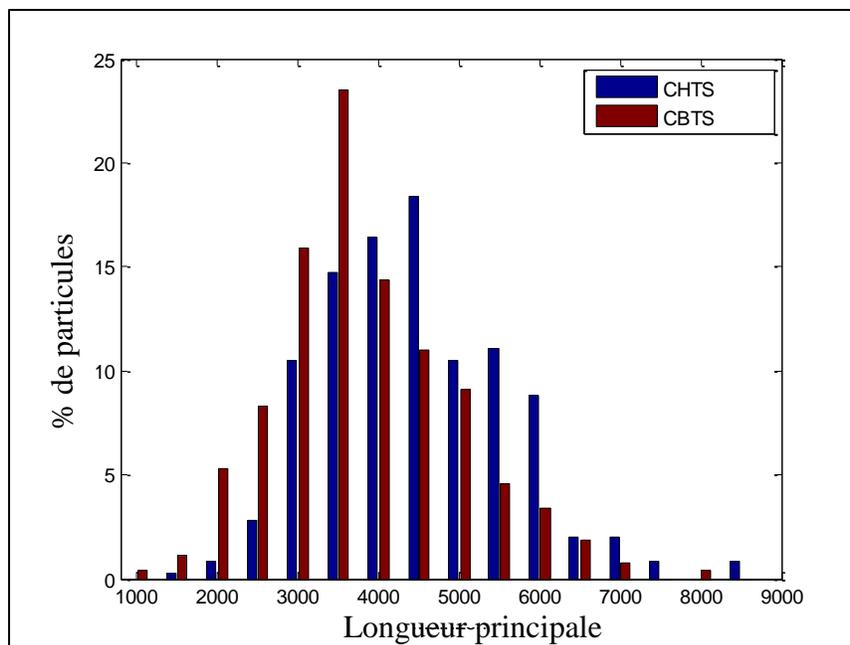


Figure A. 13 : Longueur principale des particules petites de cokes.

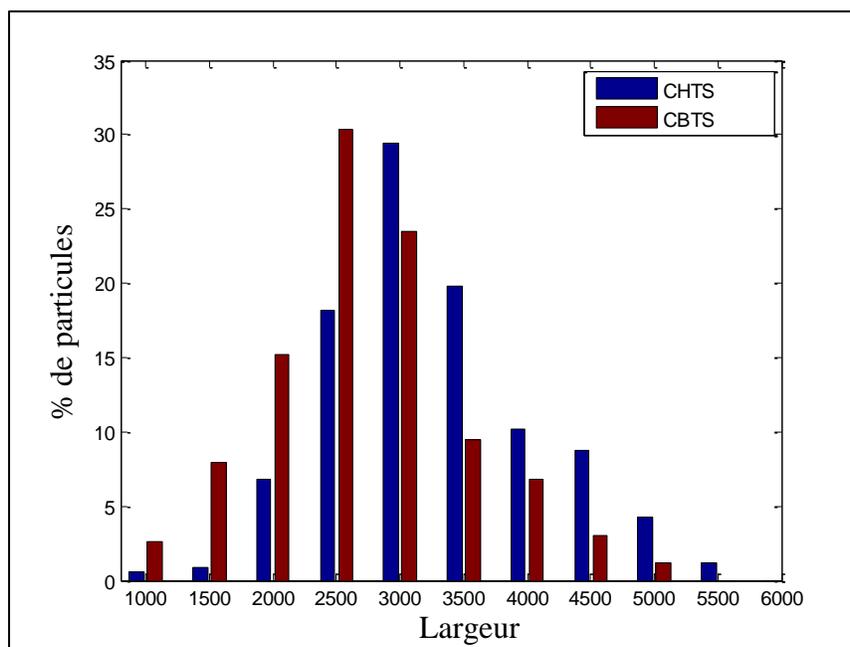


Figure A. 14 : Largeur des particules petites de cokes.

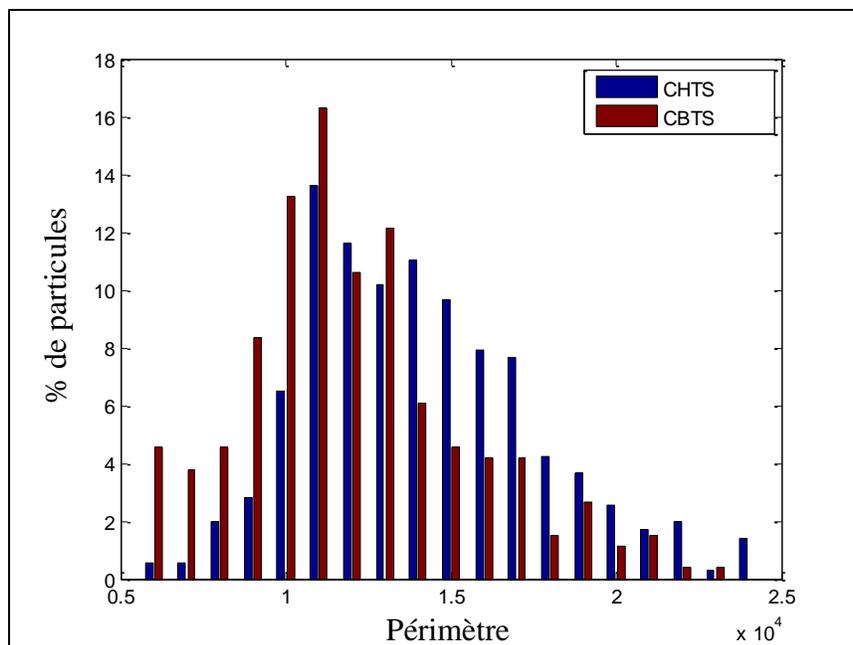


Figure A. 15 : Périmètre des particules petites de cokes.

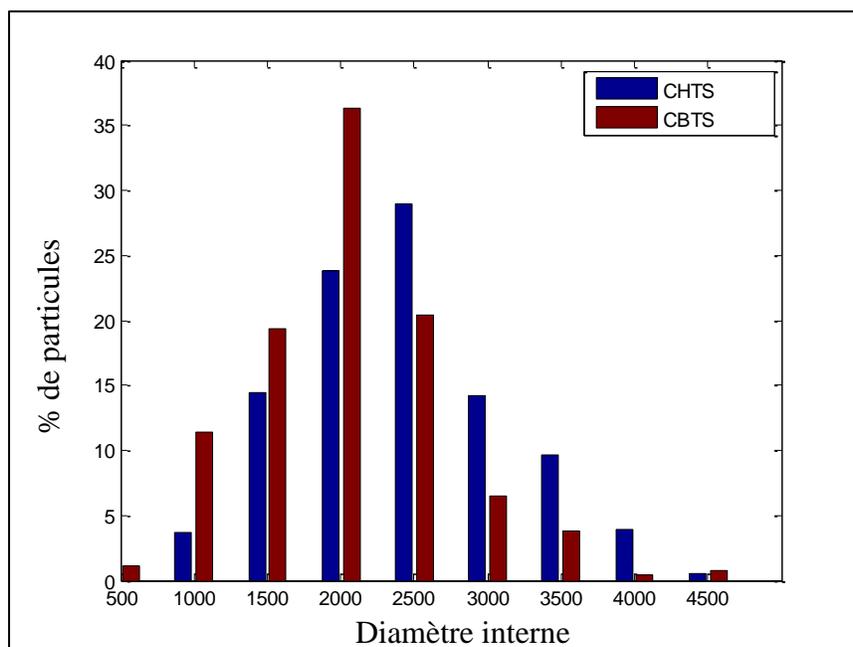


Figure A. 16 : Diamètre interne des particules petites de cokes.

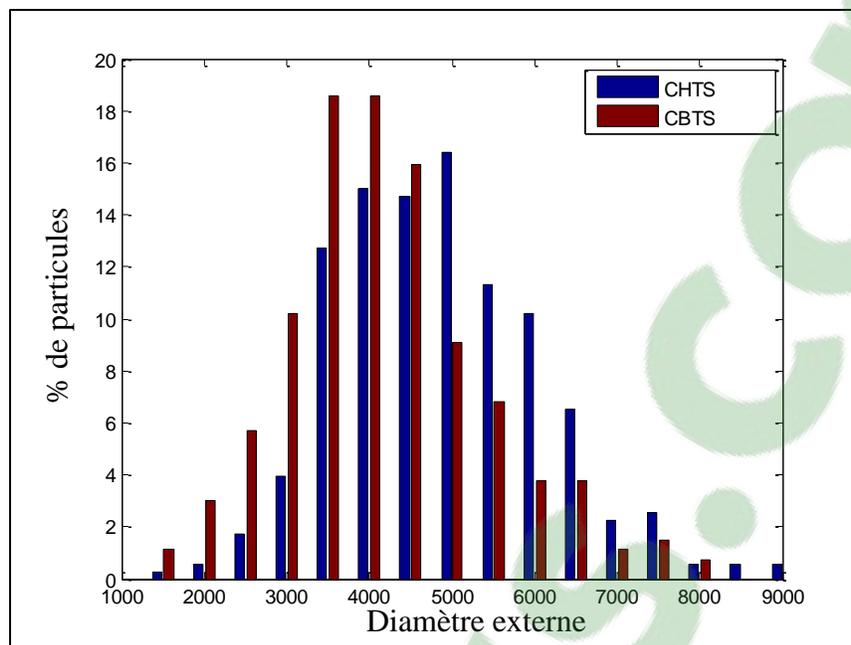


Figure A. 17 : Diamètre externe des particules petites de cokes.

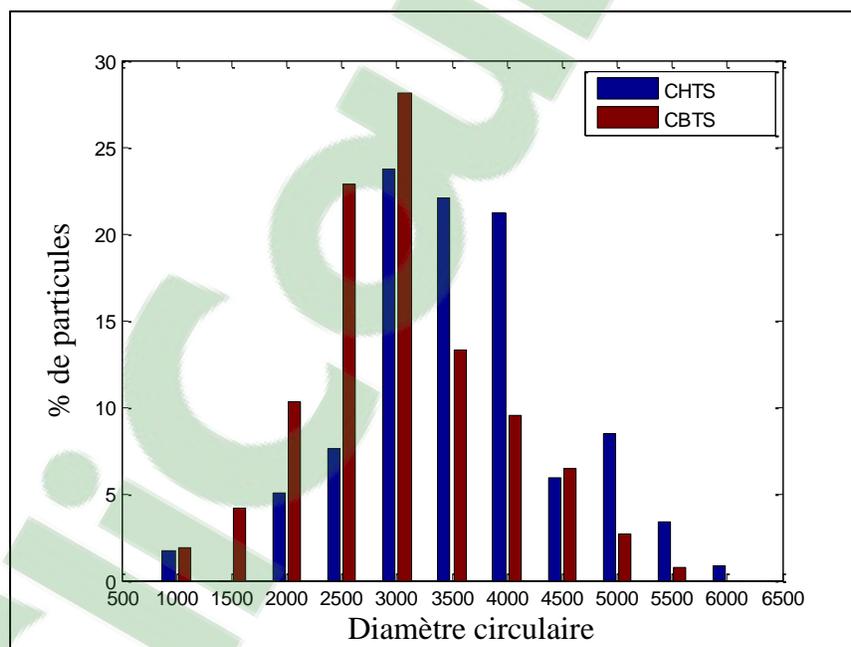


Figure A. 18 : Diamètre circulaire des particules petites de cokes.

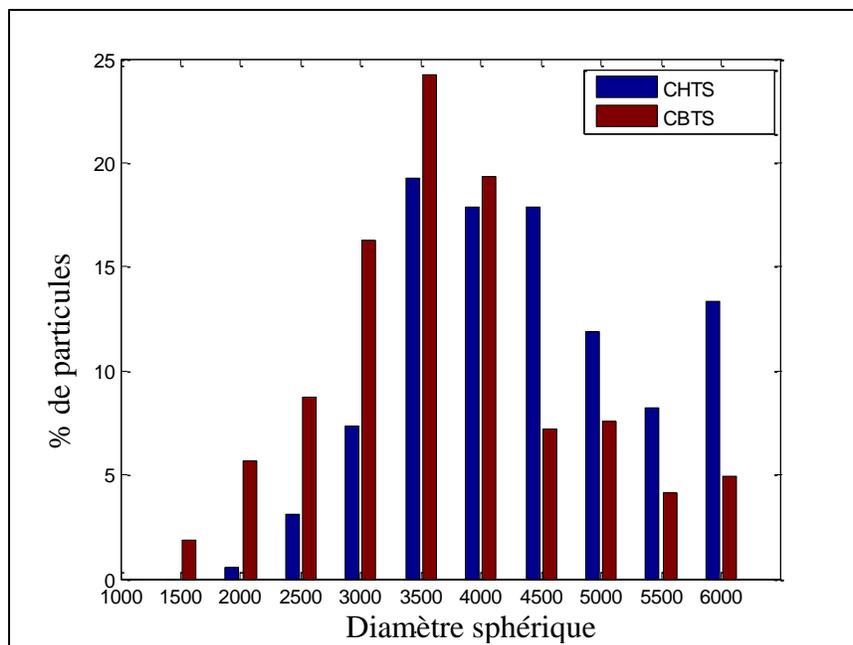


Figure A. 19 : Diamètre sphérique des particules petites de cokes.

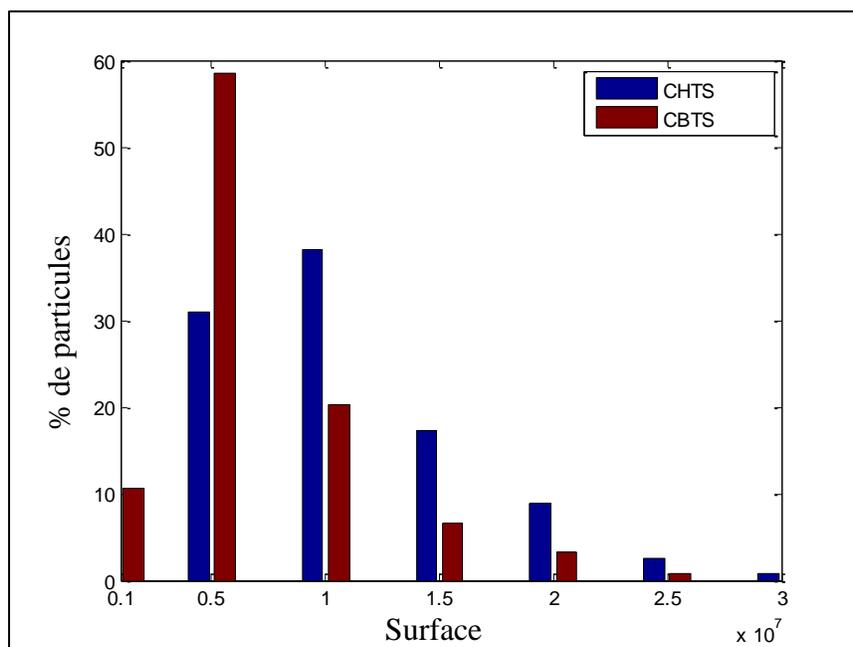


Figure A. 20 : Surface des particules petites de cokes.

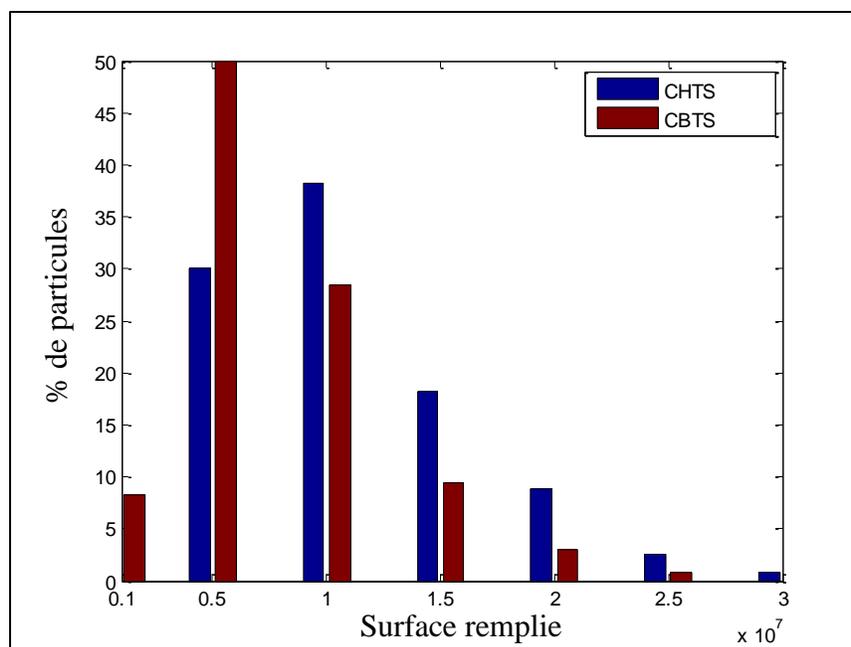


Figure A. 21 : Surface remplie des particules petites de cokes.

2) Particules moyennes

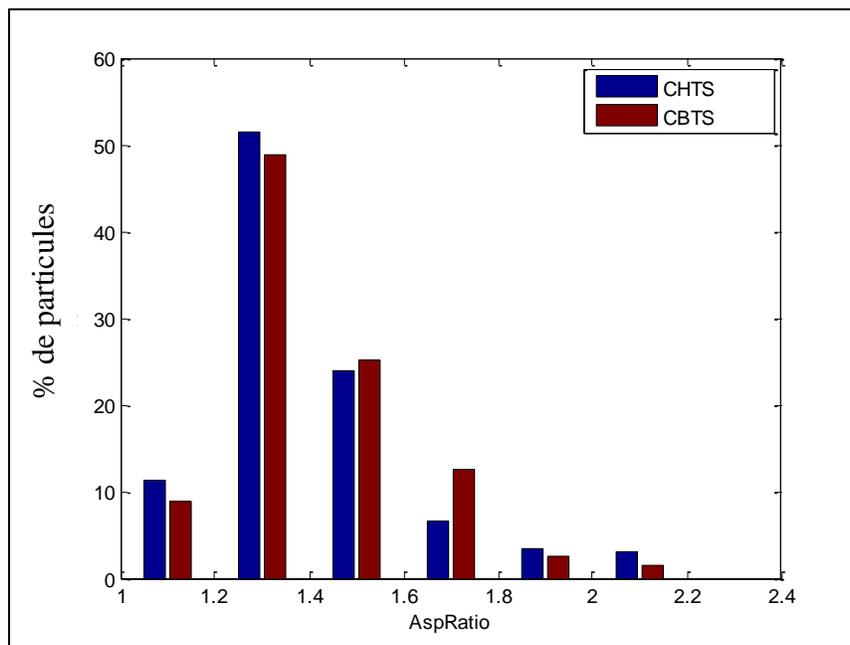


Figure A. 22 : Aspect ratio des particules moyennes de cokes.

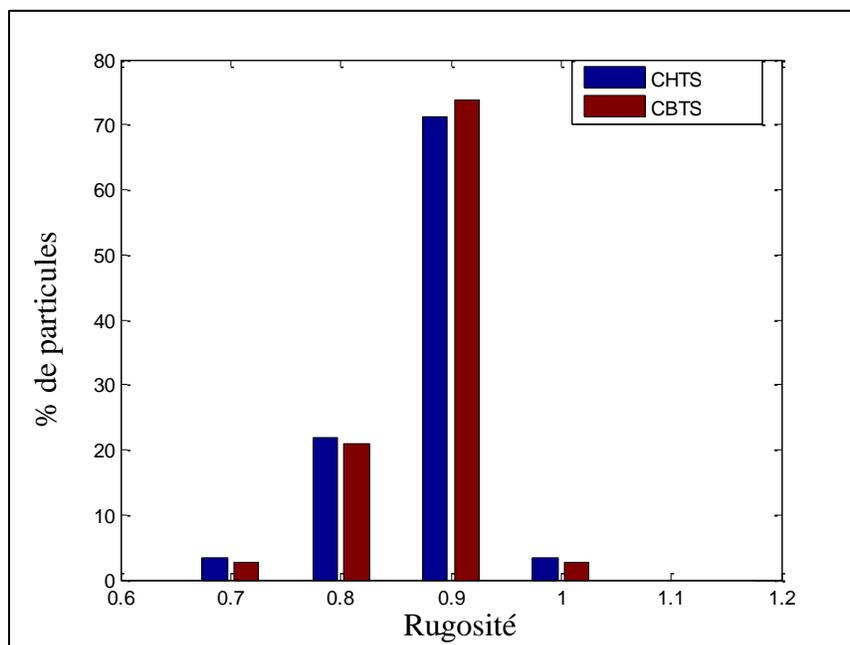


Figure A. 23 : Rugosité des particules moyennes de cokes.

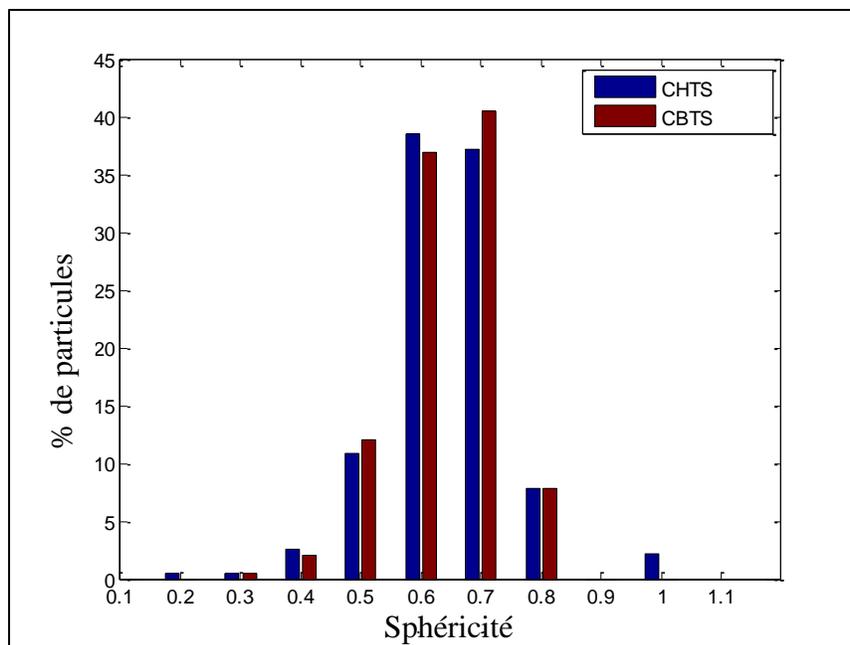


Figure A. 24 : Sphéricité des particules moyennes de cokes.

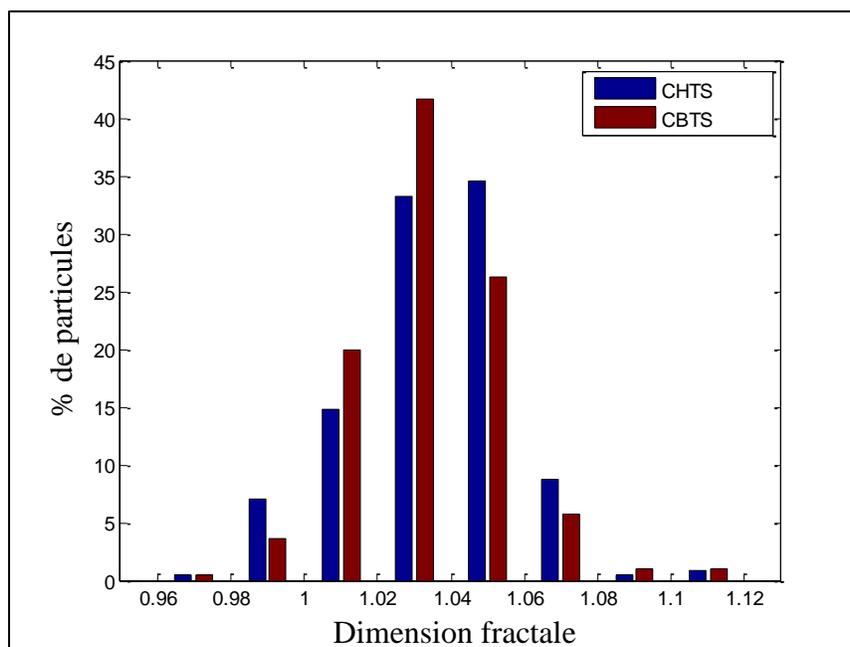


Figure A. 25 : Dimension fractale des particules moyennes de cokes.

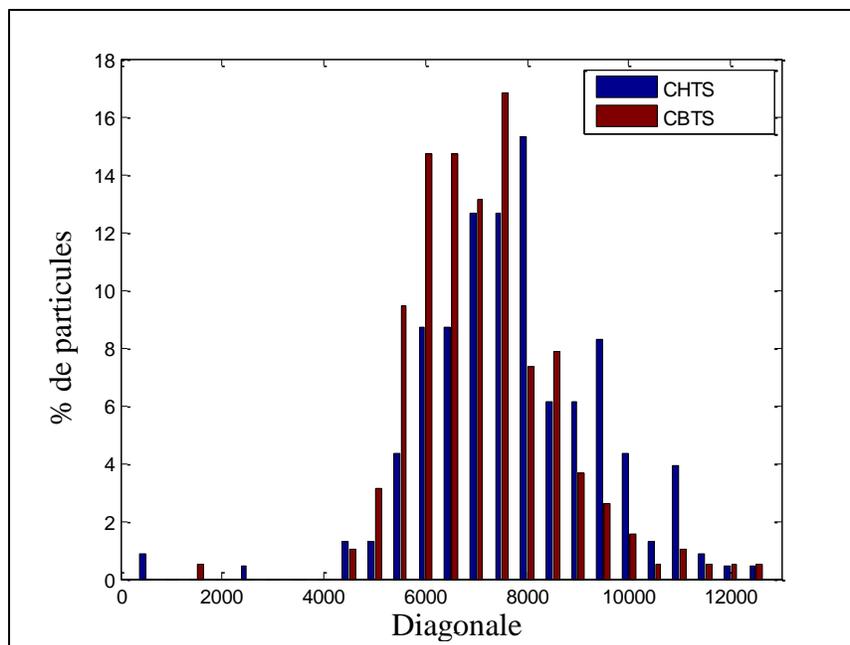


Figure A. 26 : Diagonale des particules moyennes de cokes.

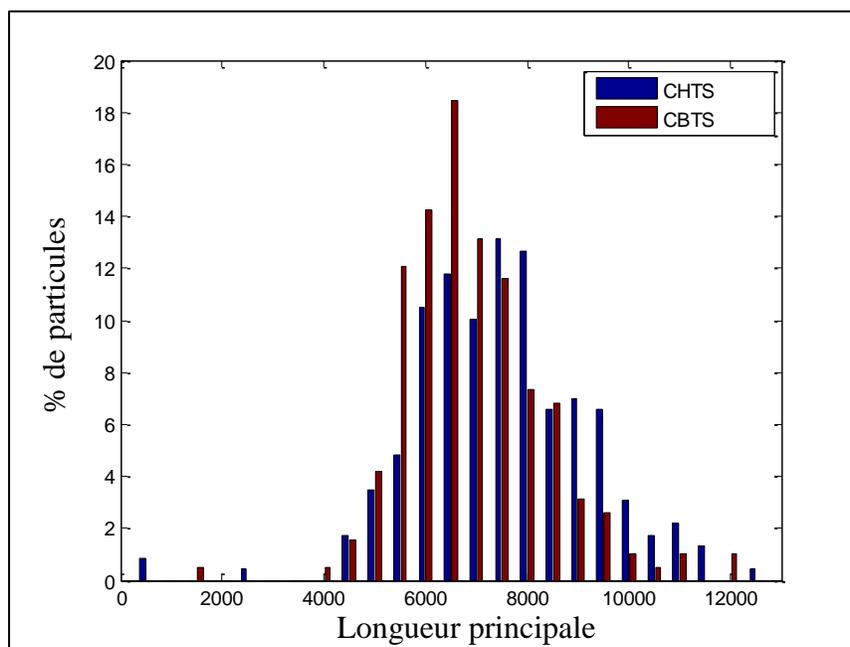


Figure A. 27 : Longueur principale des particules moyennes de cokes.

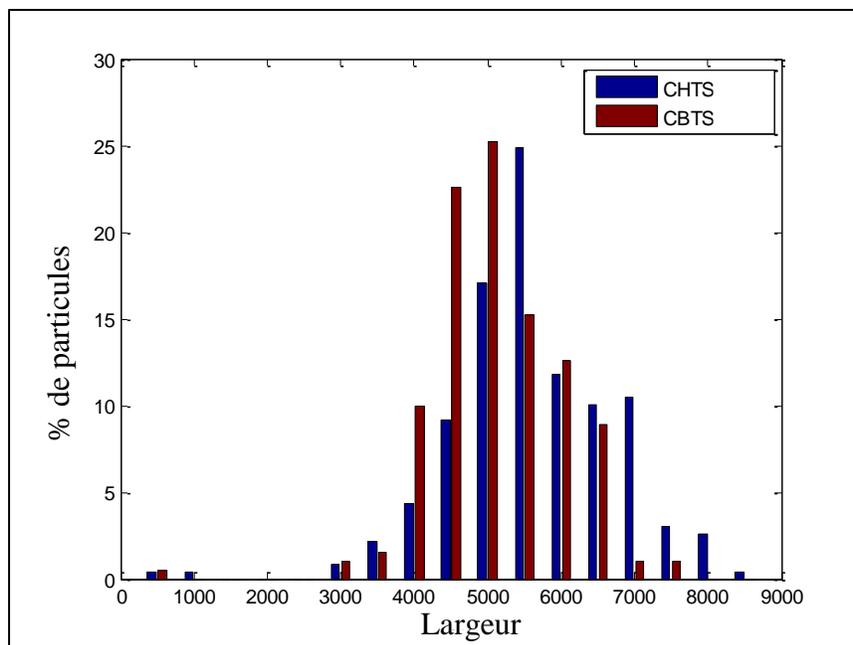


Figure A. 28 : Largeur des particules moyennes de cokes.

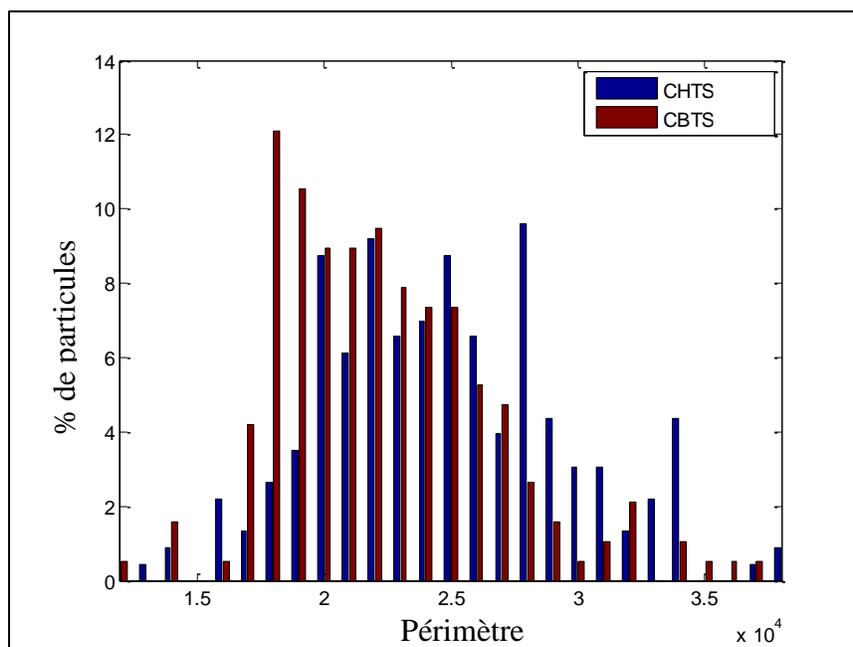


Figure A. 29 : Périmètre des particules moyennes de cokes.

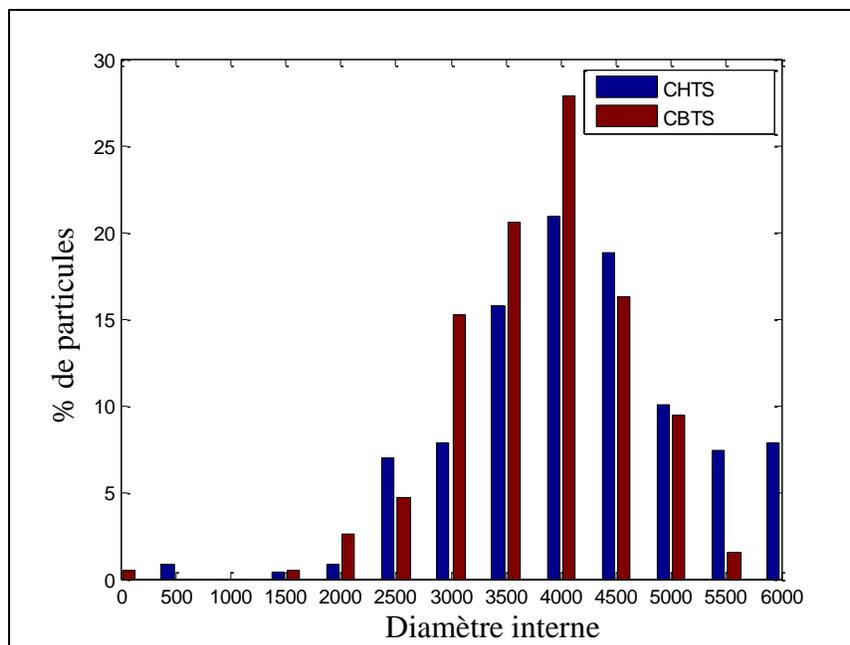


Figure A. 30 : Diamètre interne des particules moyennes de cokes.

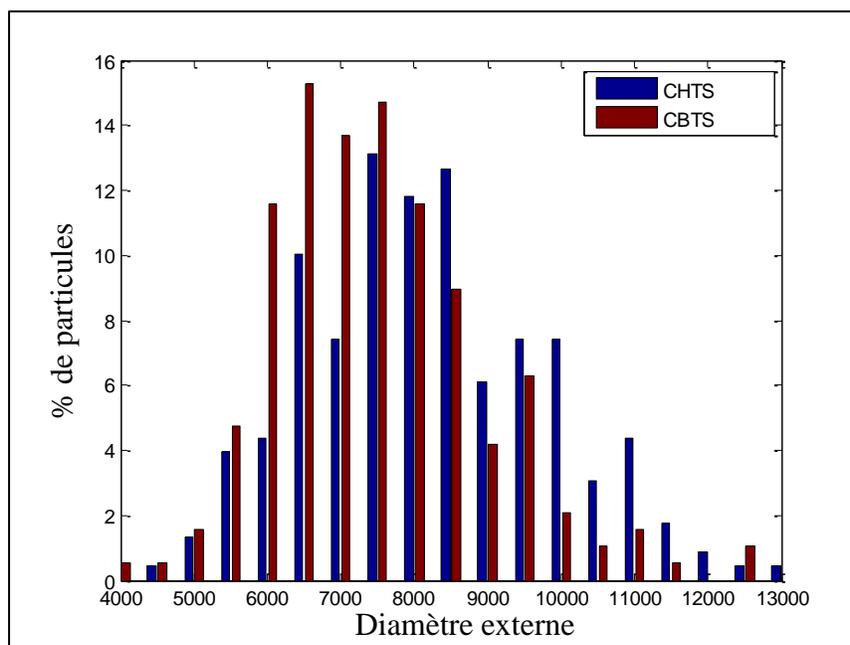


Figure A. 31 : Diamètre externe des particules moyennes de cokes.

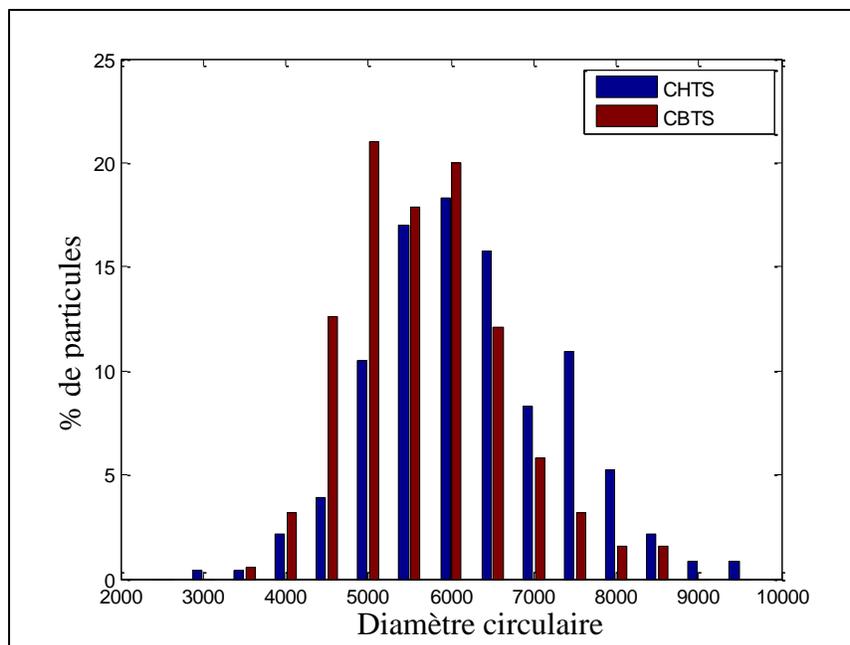


Figure A. 32 : Diamètre circulaire des particules moyennes de cokes.

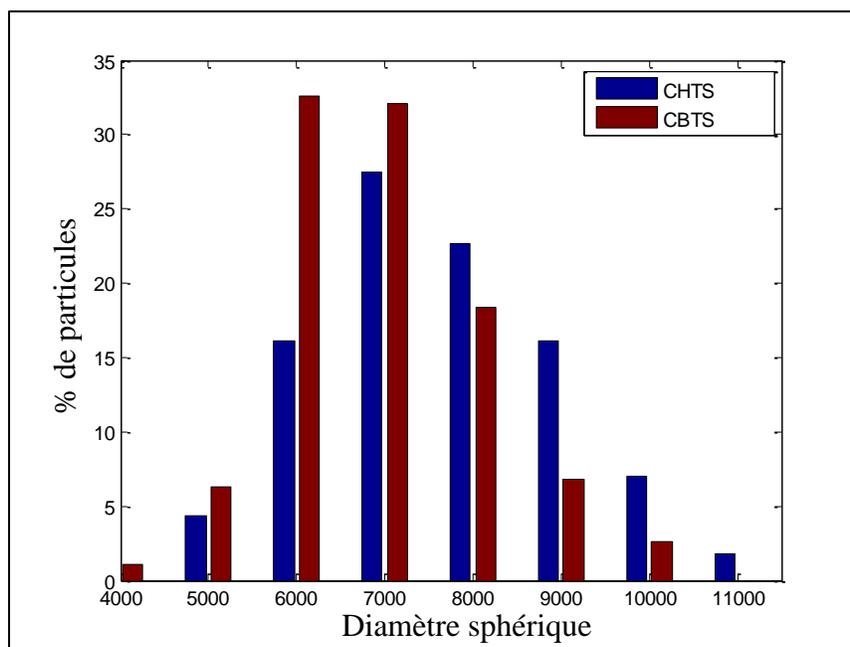


Figure A. 33 : Diamètre sphérique des particules moyennes de cokes.

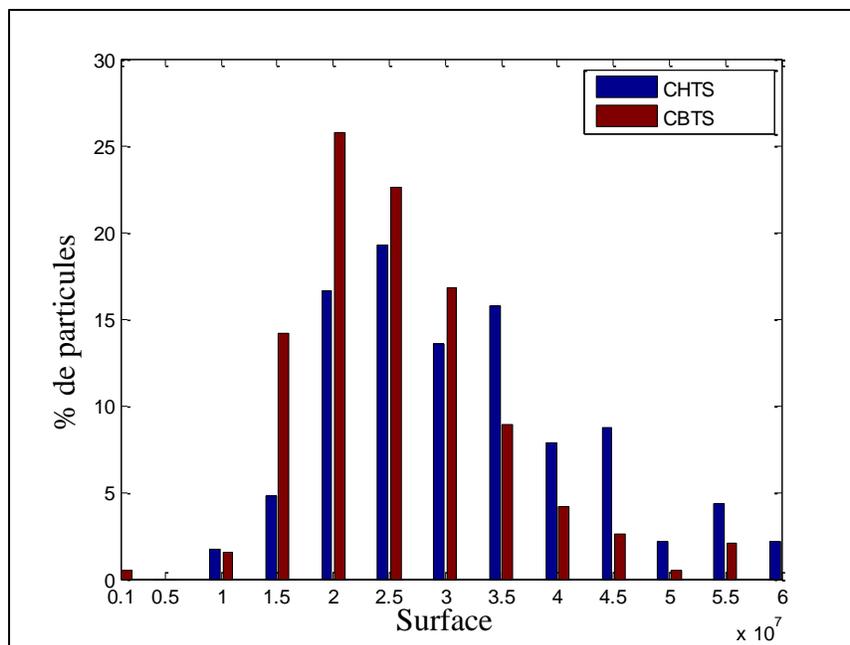


Figure A. 34 : Surface des particules moyennes de cokes.

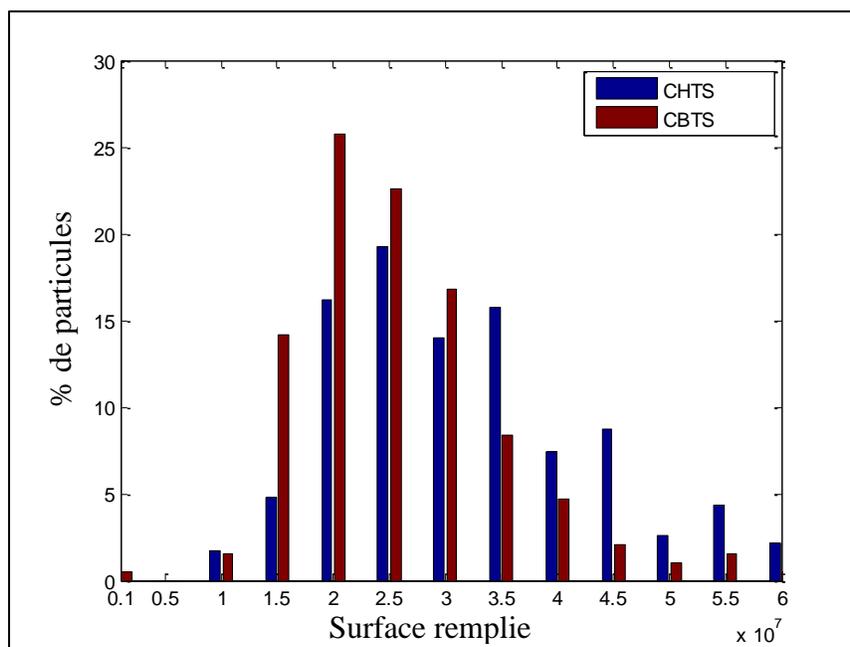


Figure A. 35 : Surface remplie des particules moyennes de cokes.

3) Particules moyennement grosses

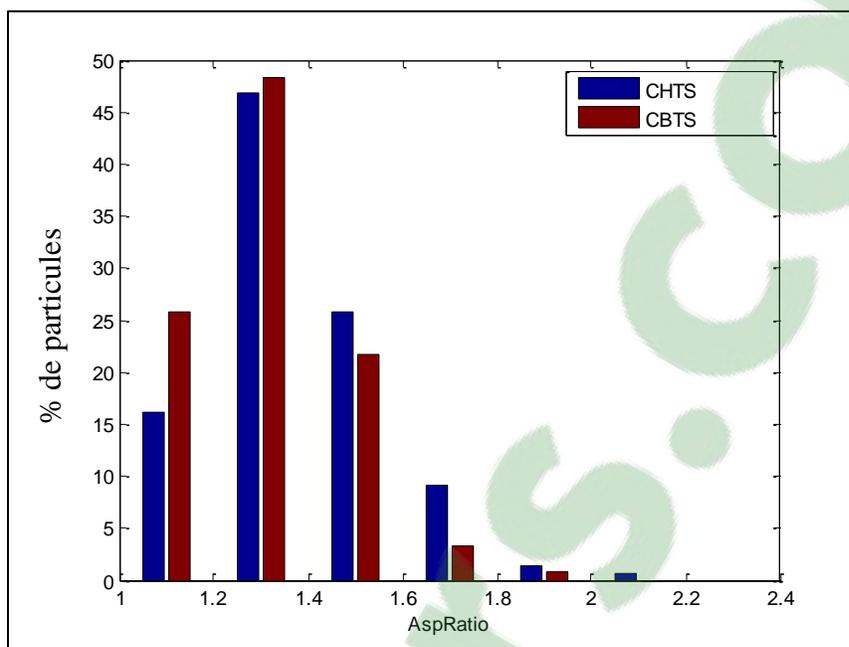


Figure A. 36 : Aspect ratio des particules moyennement grosses de cokes.

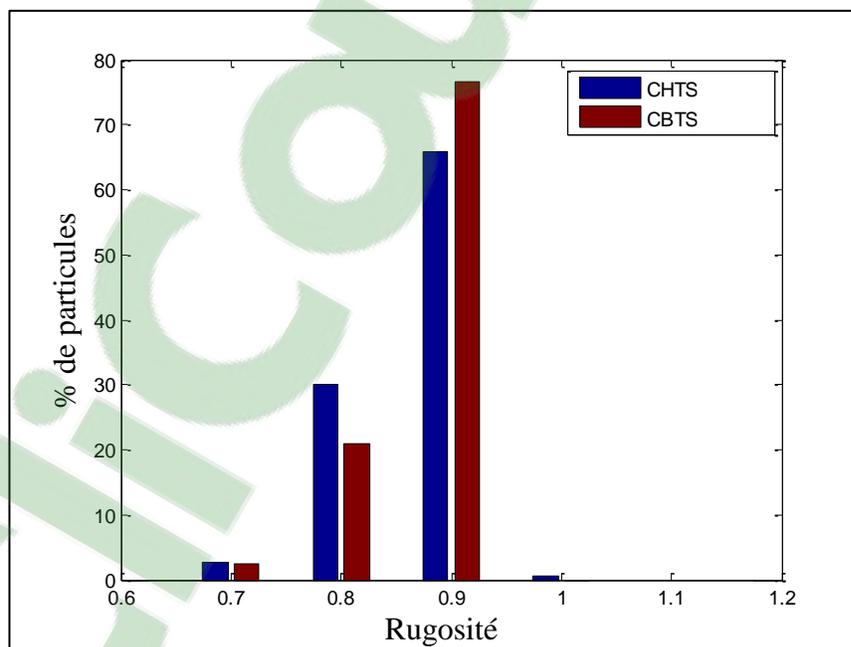


Figure A. 37 : Rugosité des particules moyennement grosses de cokes.

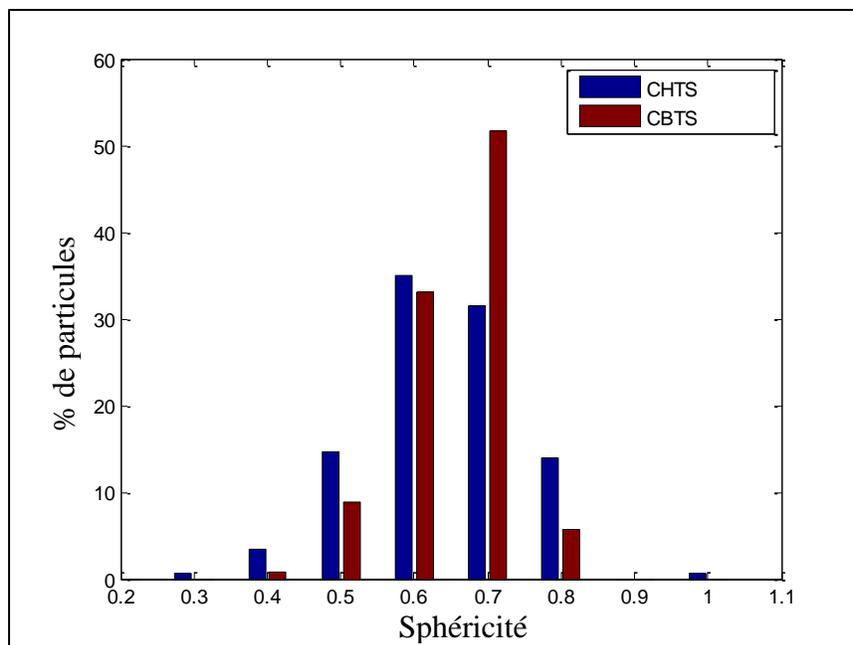


Figure A. 38 : Sphéricité des particules moyennement grosses de cokes.

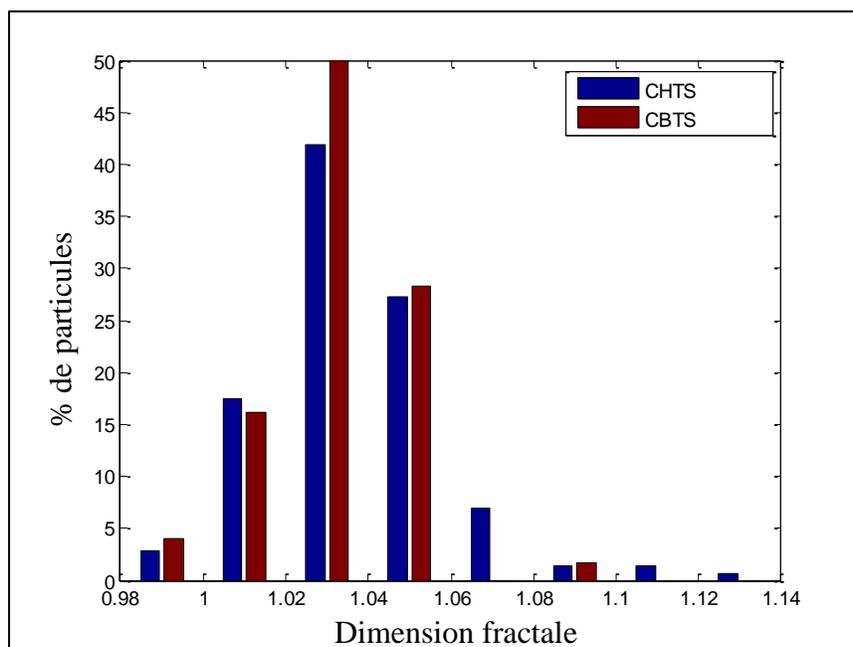


Figure A. 39 : Dimension fractale des particules moyennement grosses de cokes.

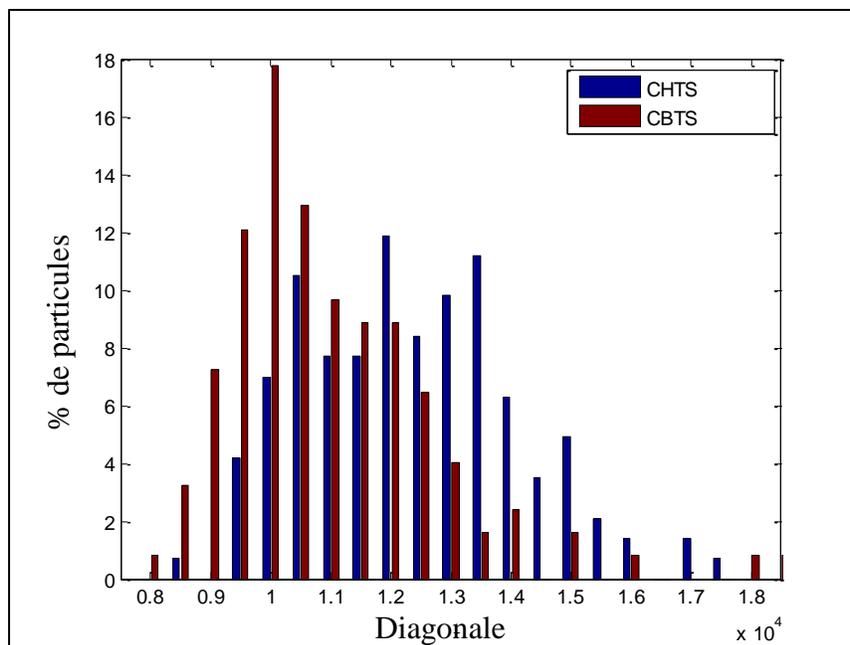


Figure A. 40 : Diagonale des particules moyennement grosses de cokes.

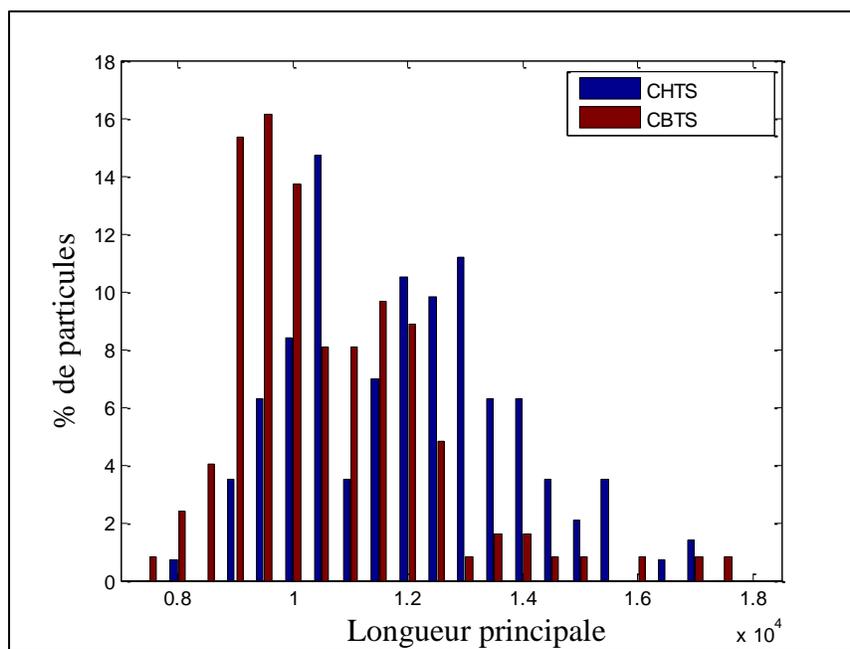


Figure A. 41 : Longueur principale des particules moyennement grosses de cokes.

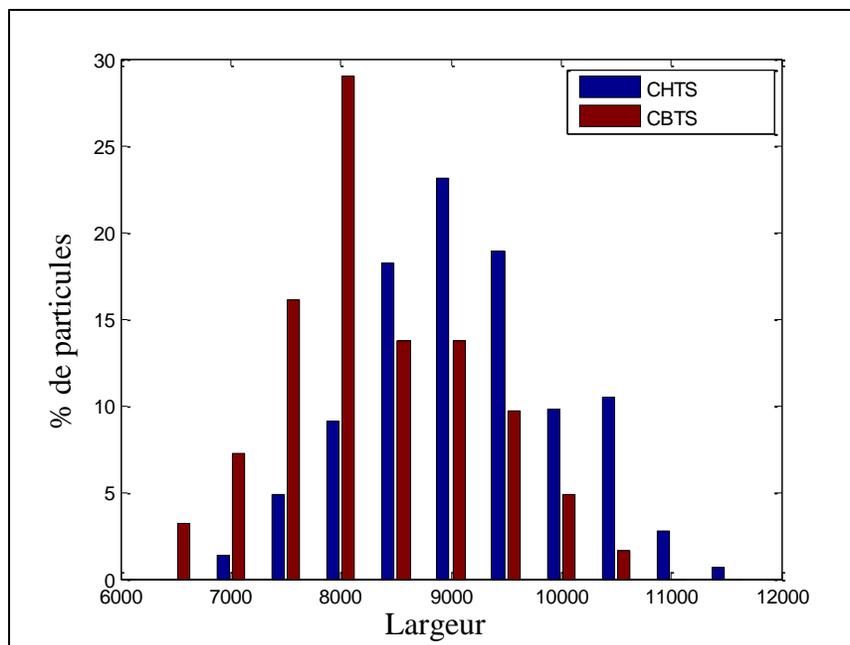


Figure A. 42 : Largueur des particules moyennement grosses de cokes.

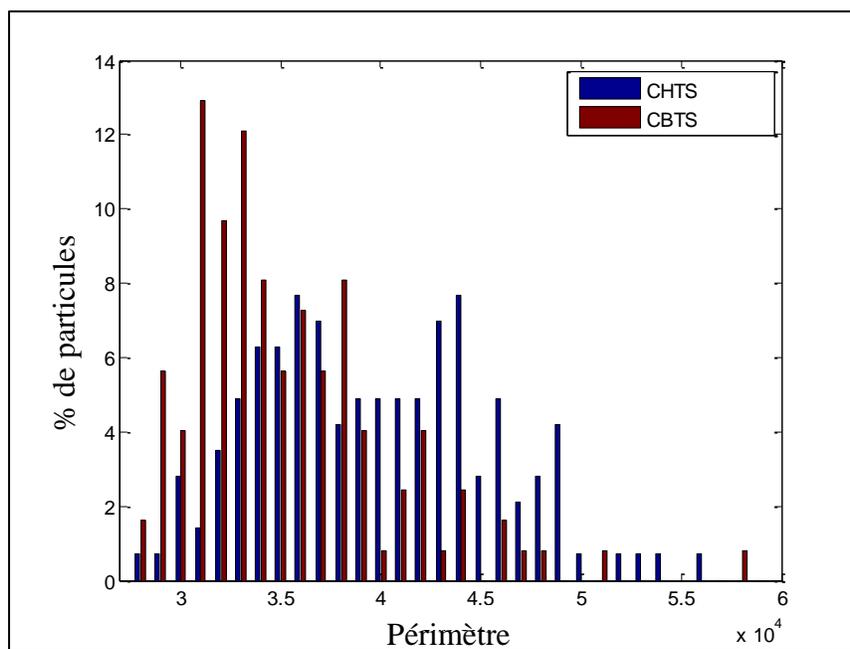


Figure A. 43 : Périmètre des particules moyennement grosses de cokes.

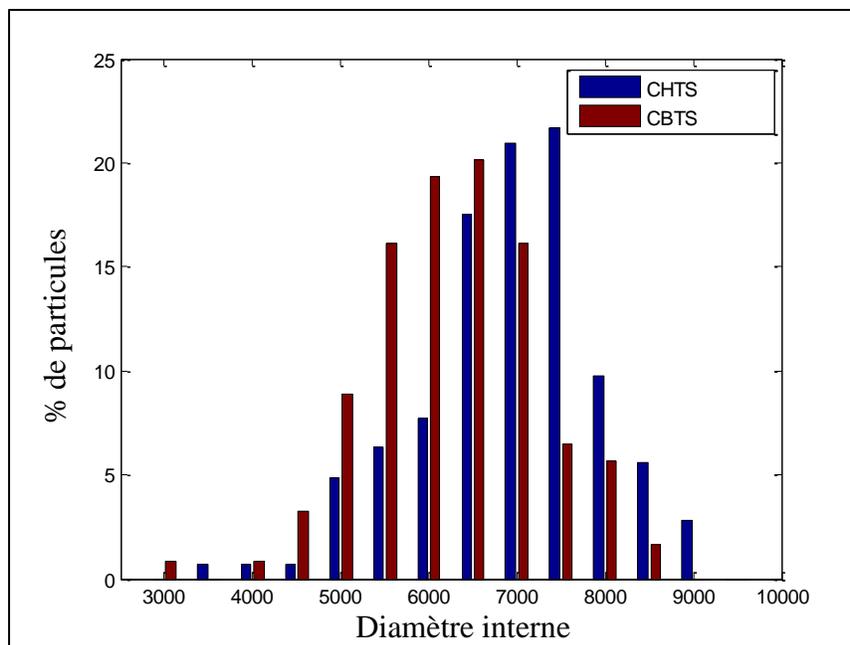


Figure A. 44 : Diamètre interne des particules moyennement grosses de cokes.

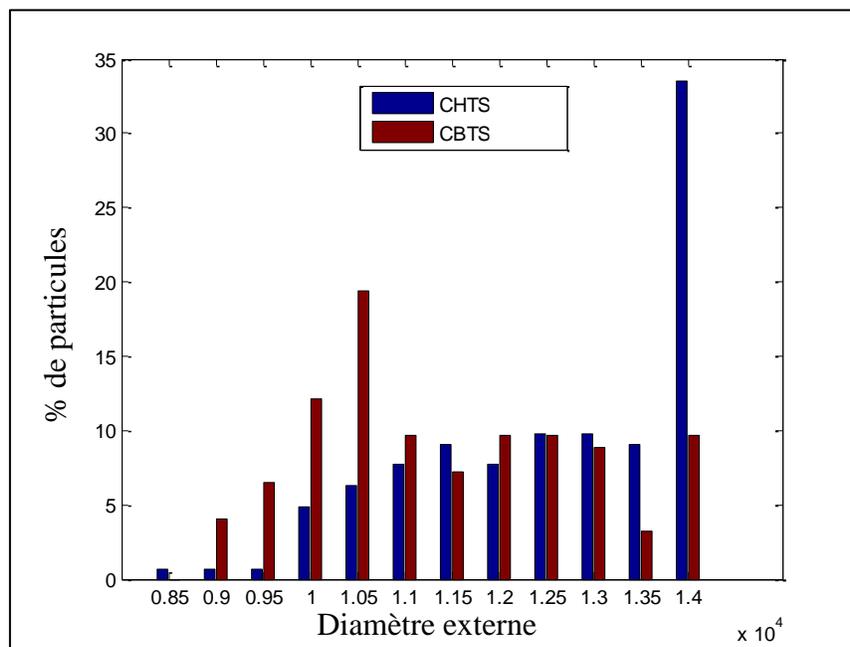


Figure A. 45 : Diamètre externe des particules moyennement grosses de cokes.

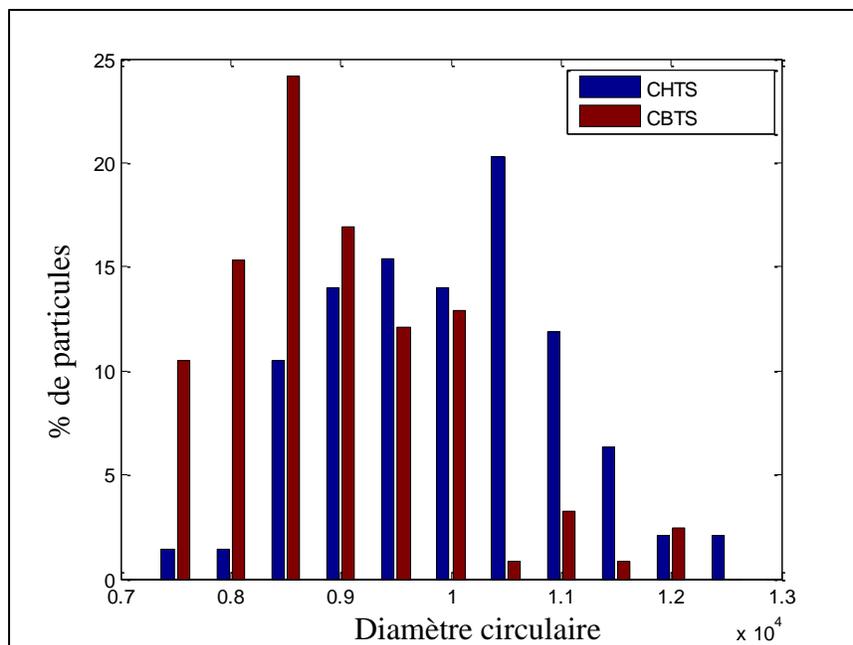


Figure A. 46 : Diamètre circulaire des particules moyennement grosses de cokes.

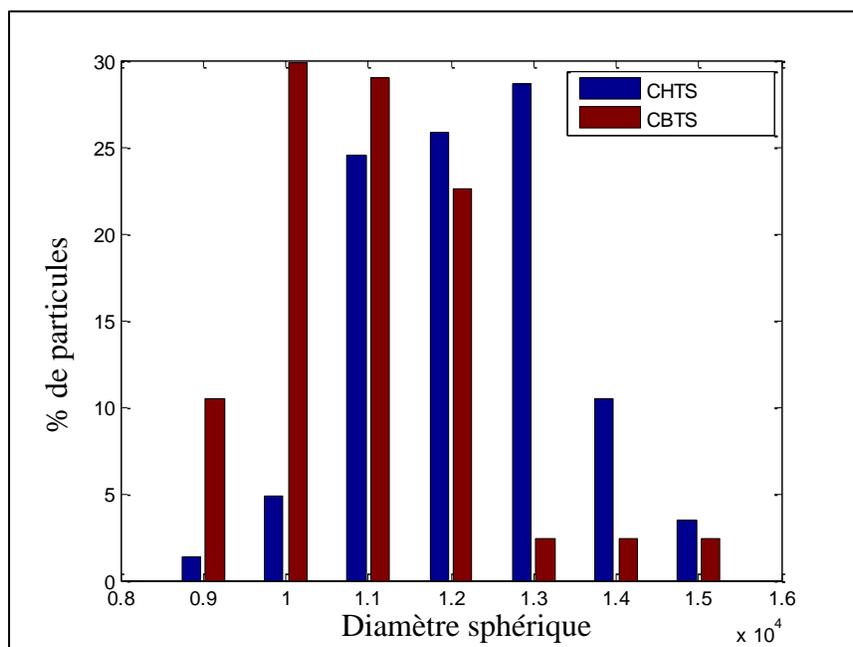


Figure A. 47 : Diamètre sphérique des particules moyennement grosses de cokes.

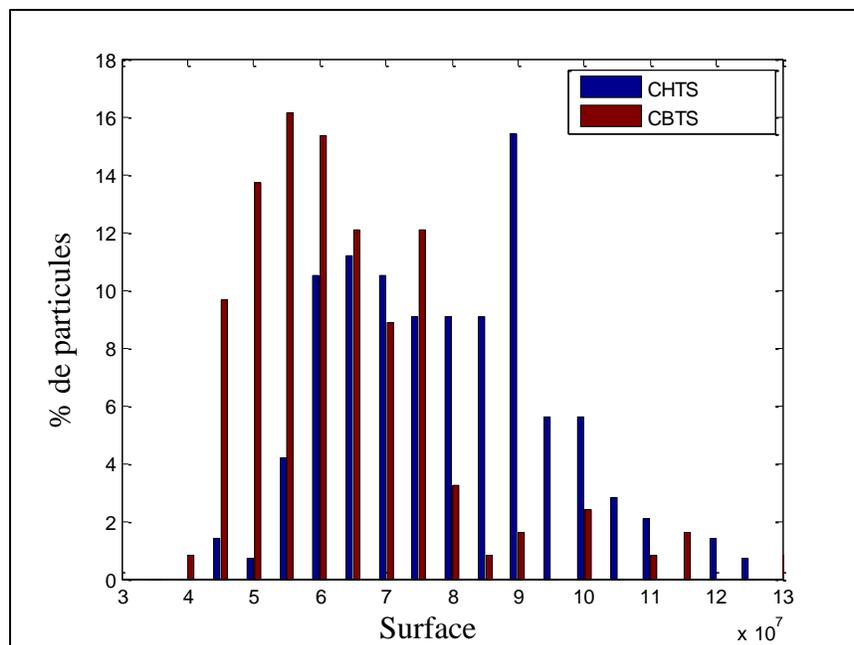


Figure A. 48 : Surface des particules moyennement grosses de cokes.

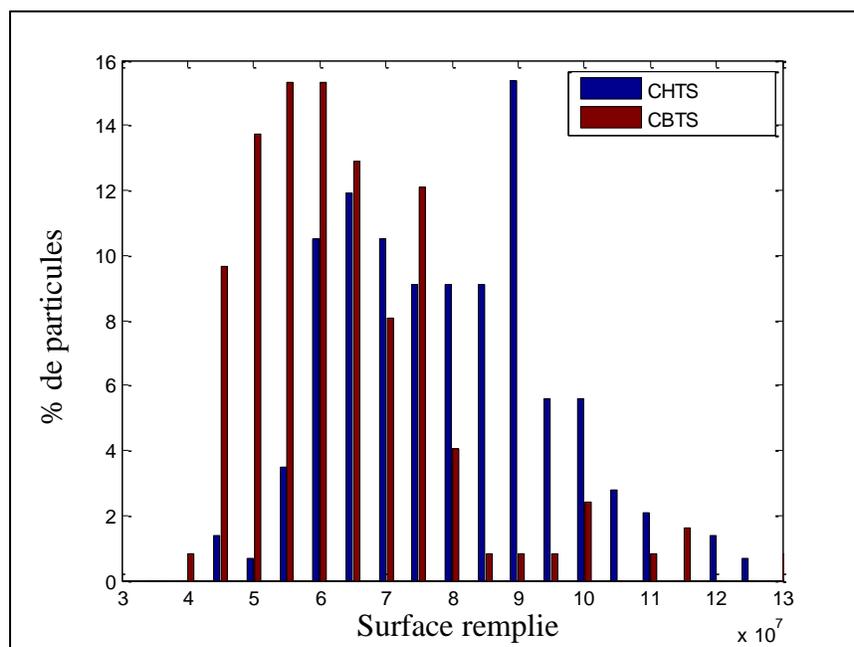


Figure A. 49 : Surface remplie des particules moyennement grosses de cokes.

4) Grosses particules

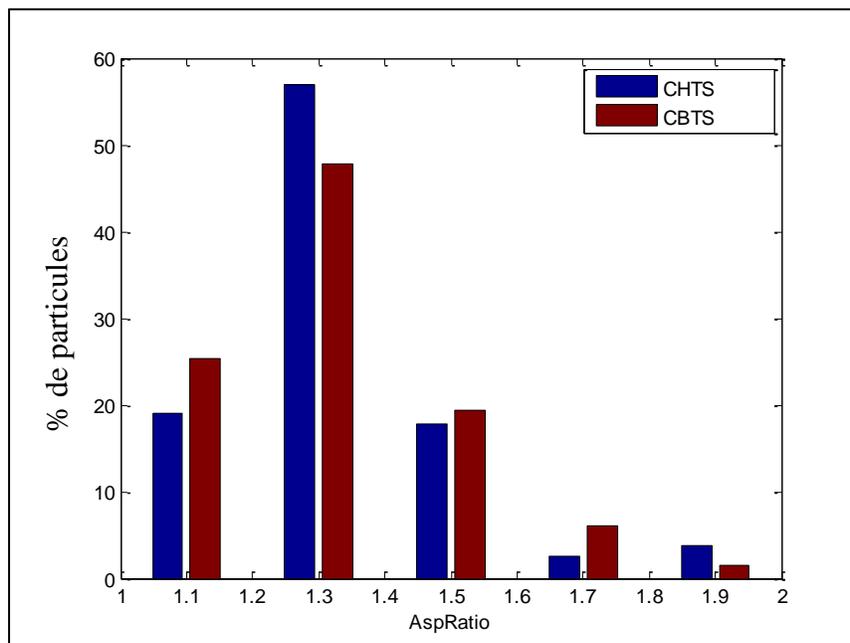


Figure A. 50 : Aspect ratio des grosses particules de cokes.

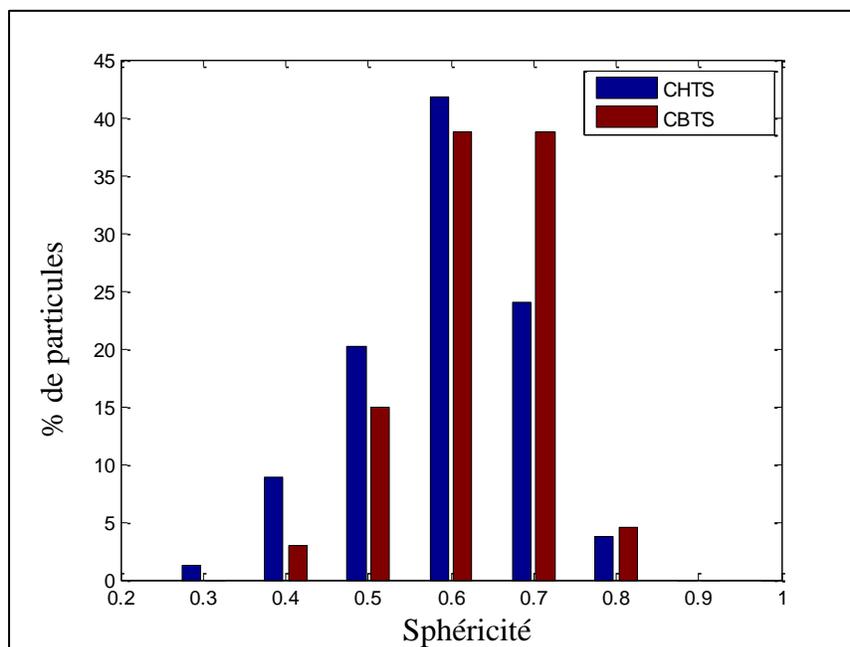


Figure A. 51 : Sphéricité des grosses particules de cokes.

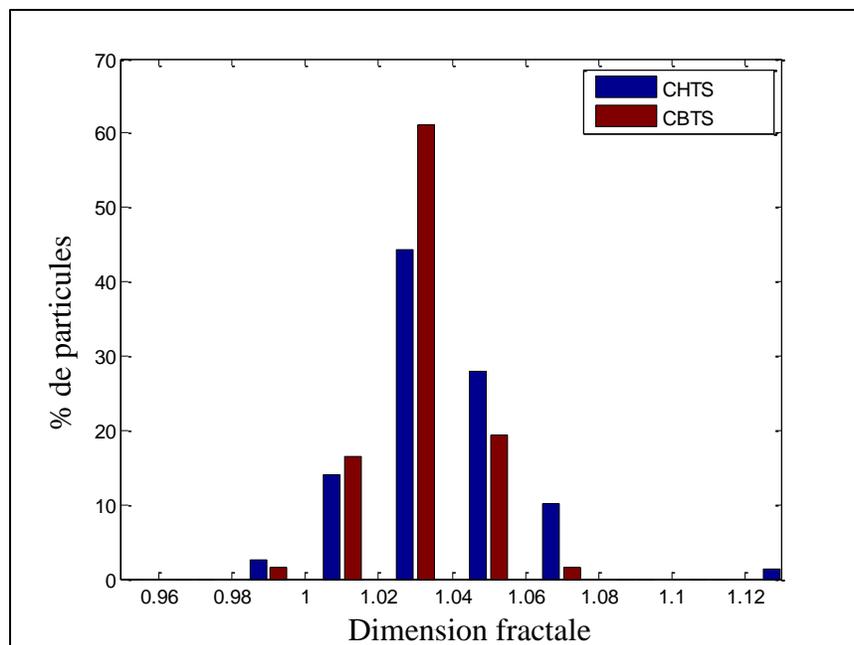


Figure A. 52 : Dimension fractale des grosses particules de cokes.

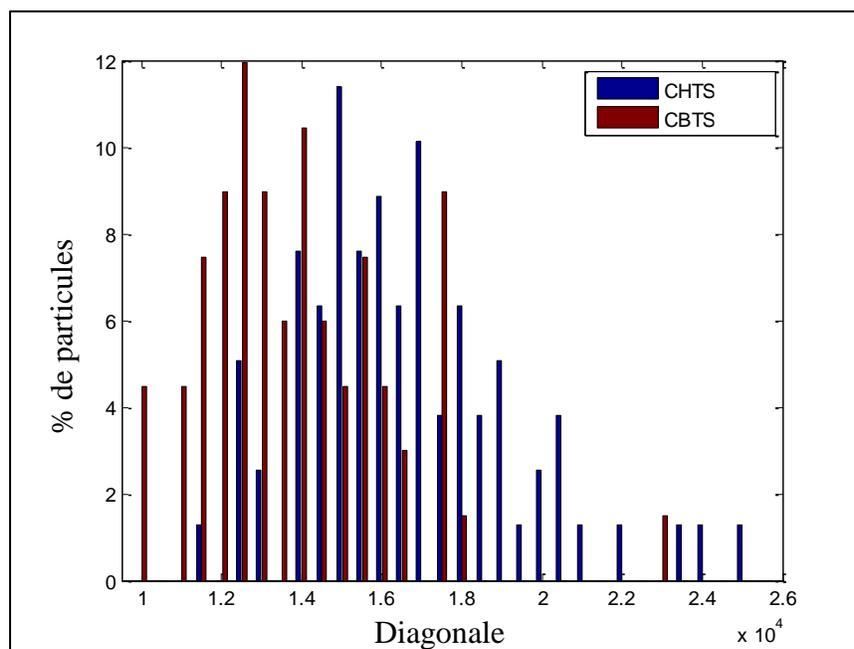


Figure A. 53 : Diagonale des grosses particules de cokes.

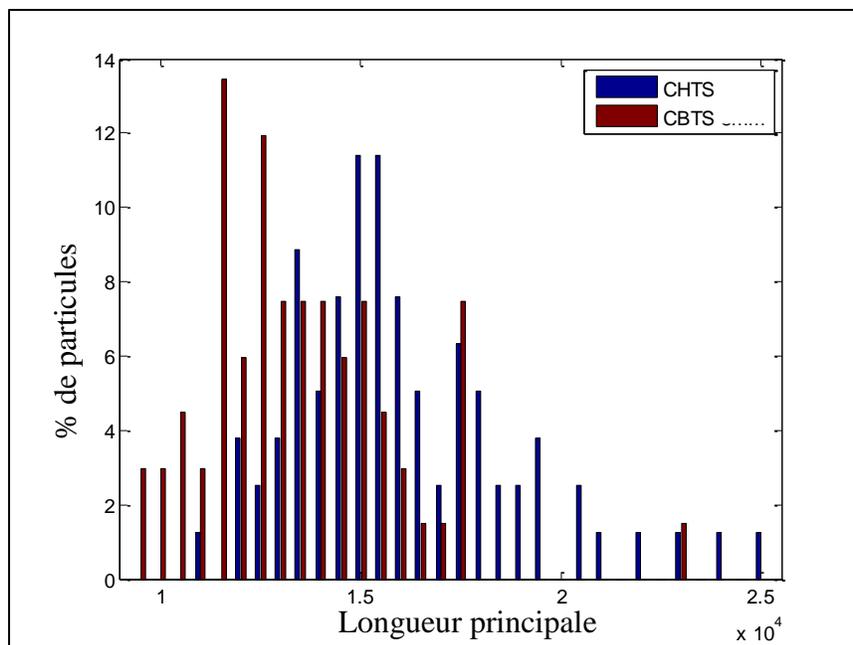


Figure A. 54 : Longueur principale des grosses particules de cokes.

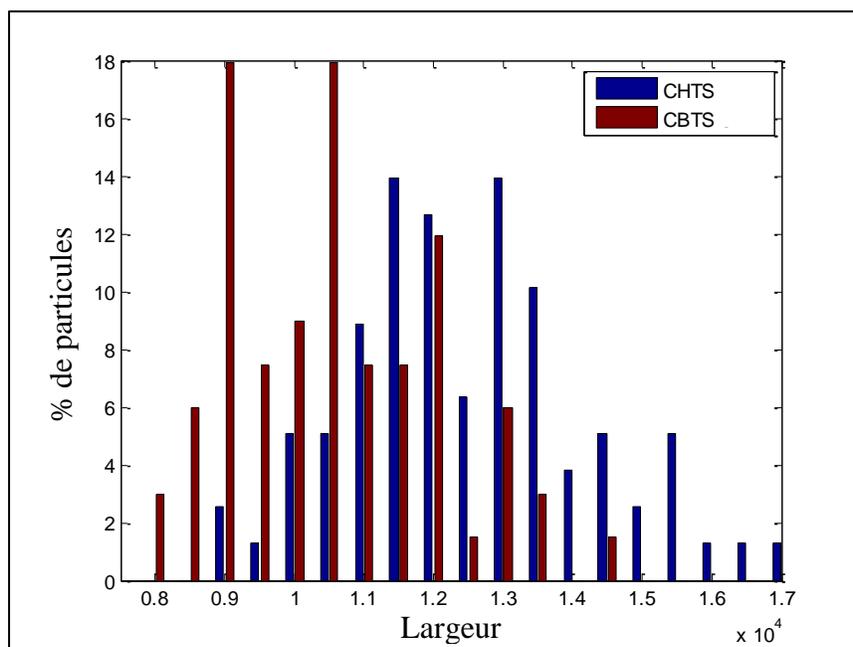


Figure A. 55 : Largeur des grosses particules de cokes.

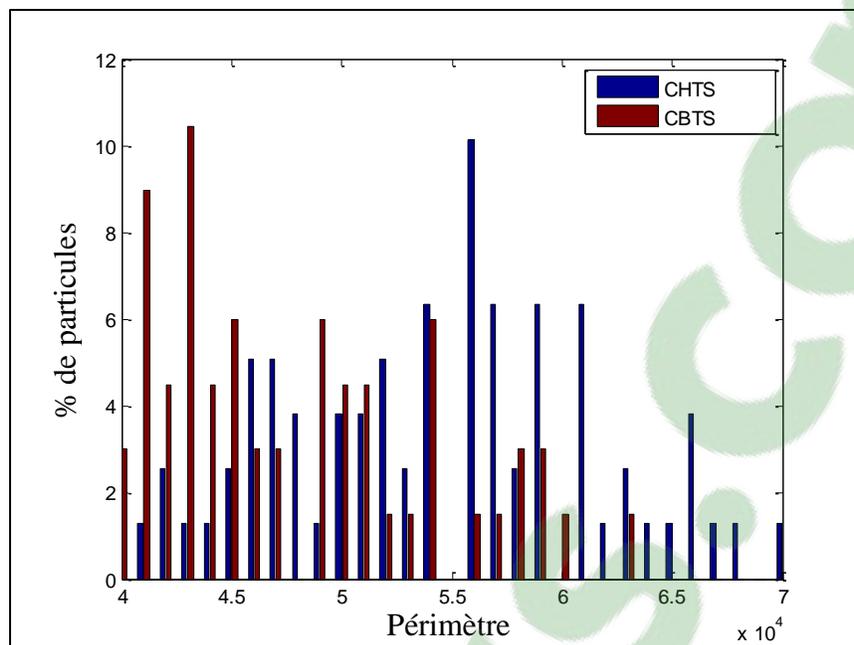


Figure A. 56 : Périmètre des grosses particules de cokes.

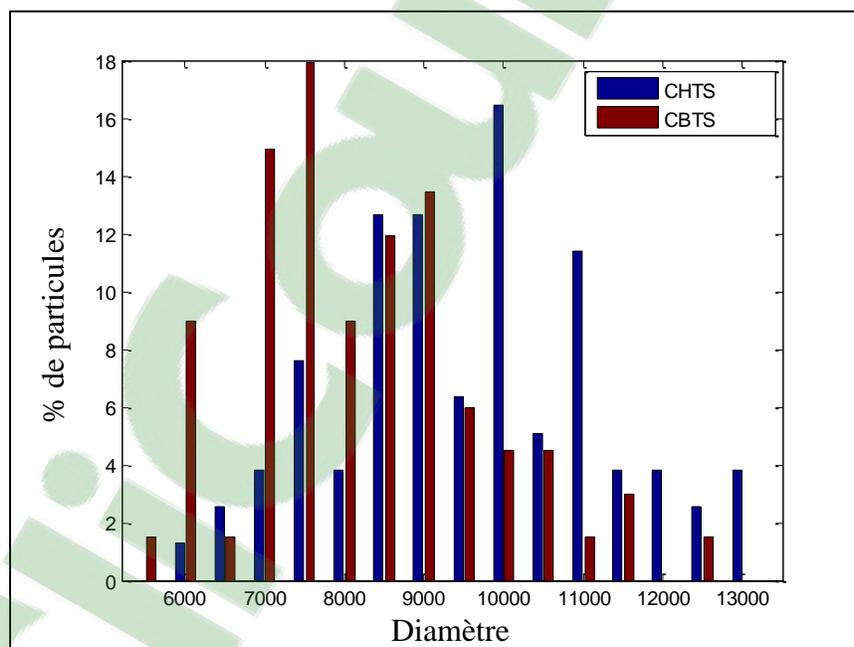


Figure A. 57 : Diamètre des grosses particules de cokes.

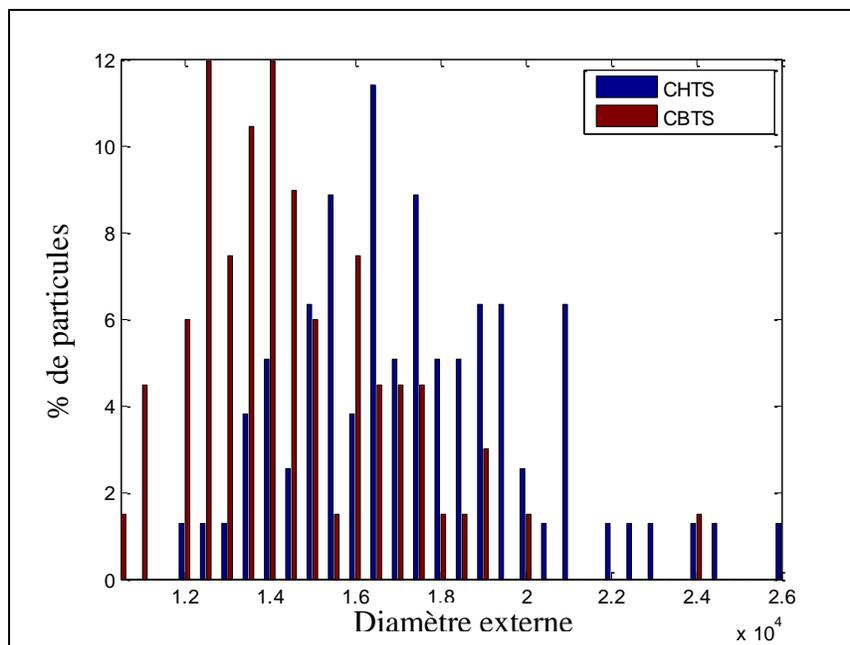


Figure A. 58 : Diamètre externe des grosses particules de cokes.

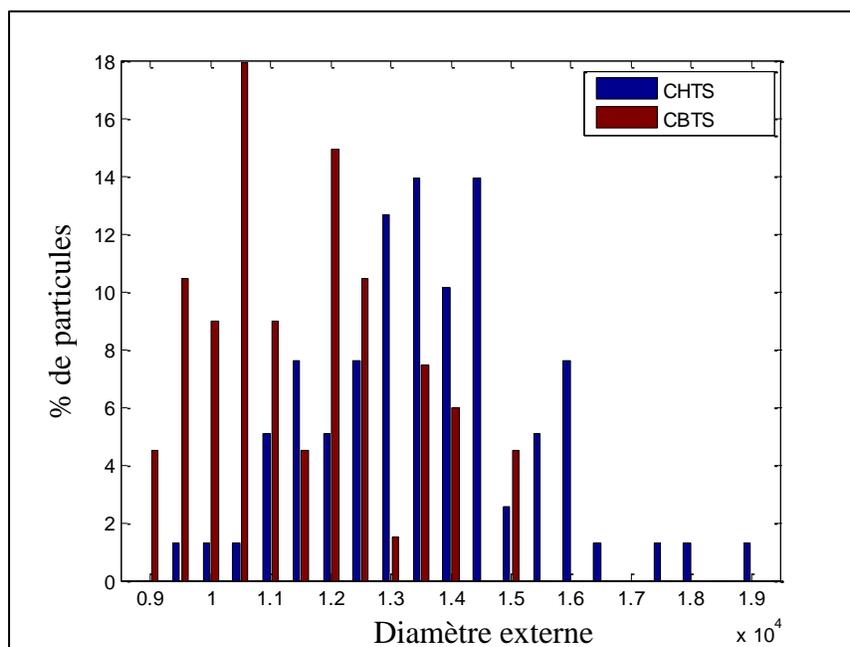


Figure A. 59: Diamètre externe des grosses particules de cokes.

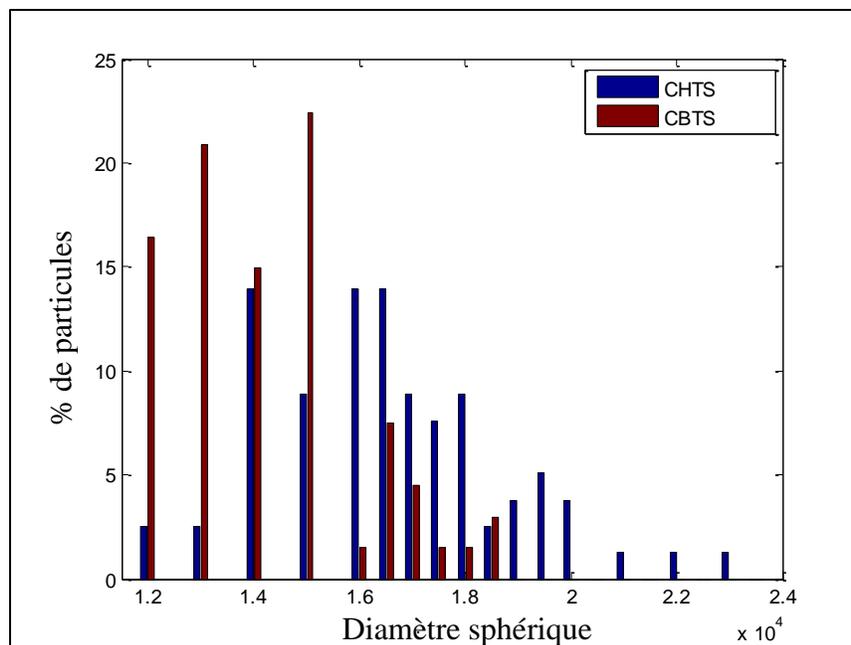


Figure A. 60 : Diamètre sphérique des grosses particules de cokes.

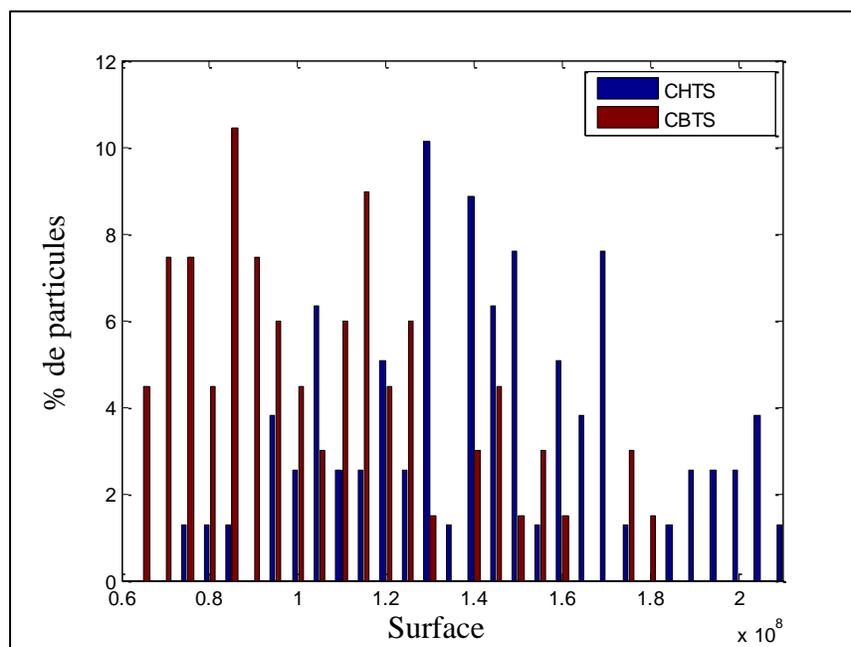


Figure A. 61 : Surface des grosses particules de cokes.

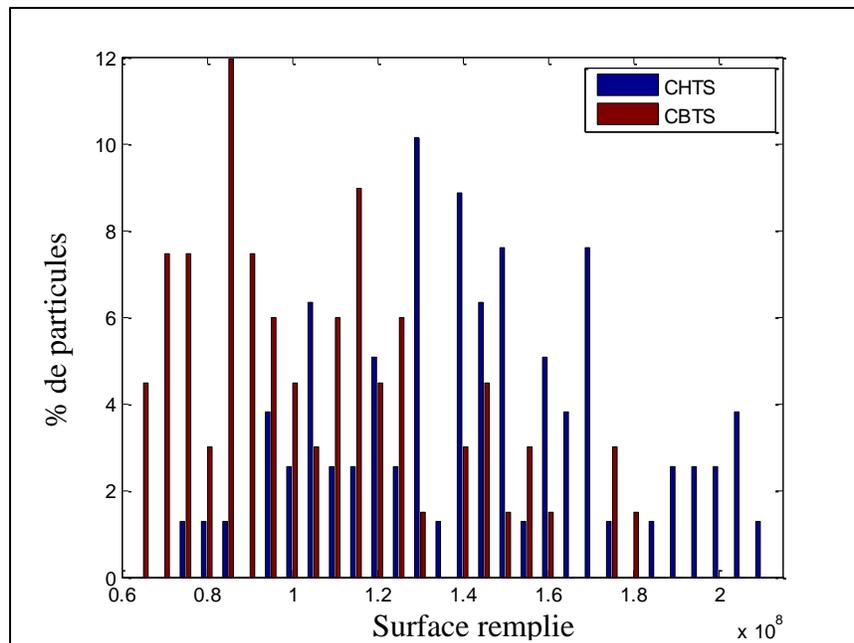


Figure A. 62 : Surface remplie des grosses particules de coques.

2. Annexe 2

B.1. Densité

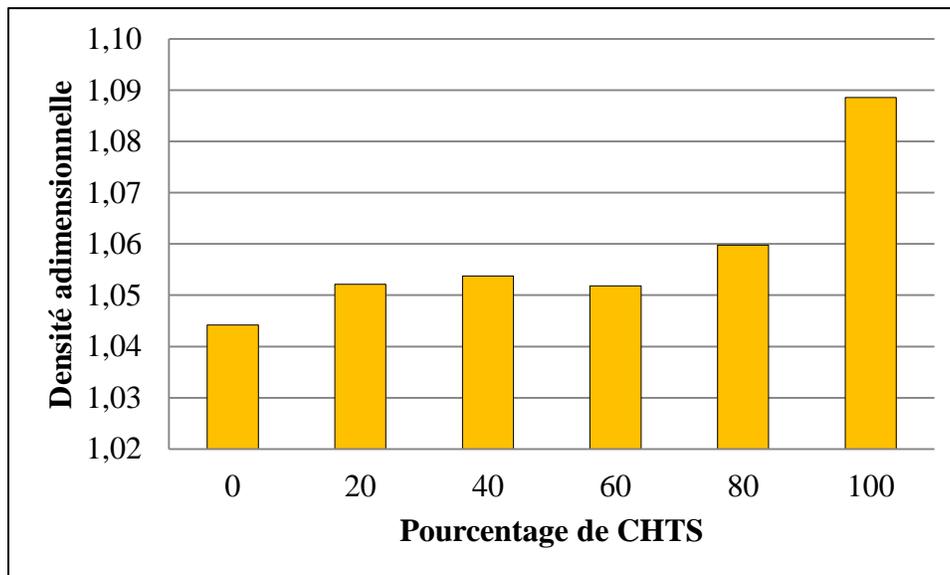


Figure B. 1 : Densité des anodes fabriquées avec les mélanges de CHTS et CBTS.

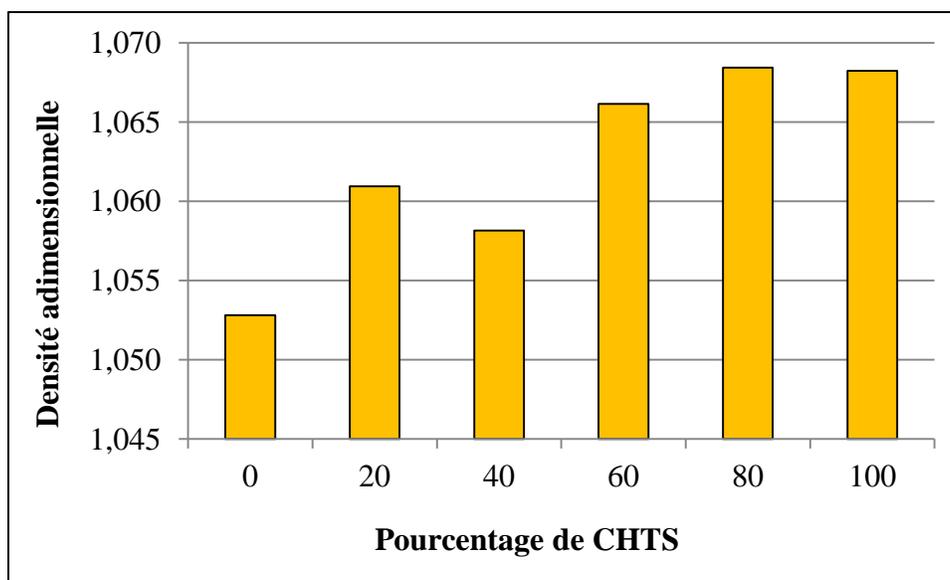


Figure B. 2 : Densité moyennes des quatre carottes à l'état cru fabriquées avec les mélanges de CHTS et CBTS.

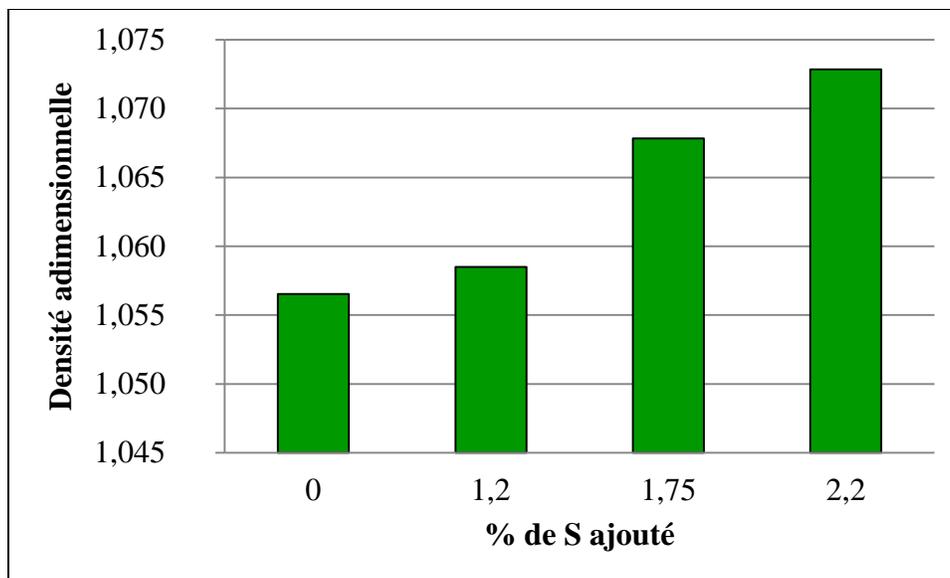


Figure B. 3 : Densité des anodes fabriquées avec ajouts de soufre élémentaire.

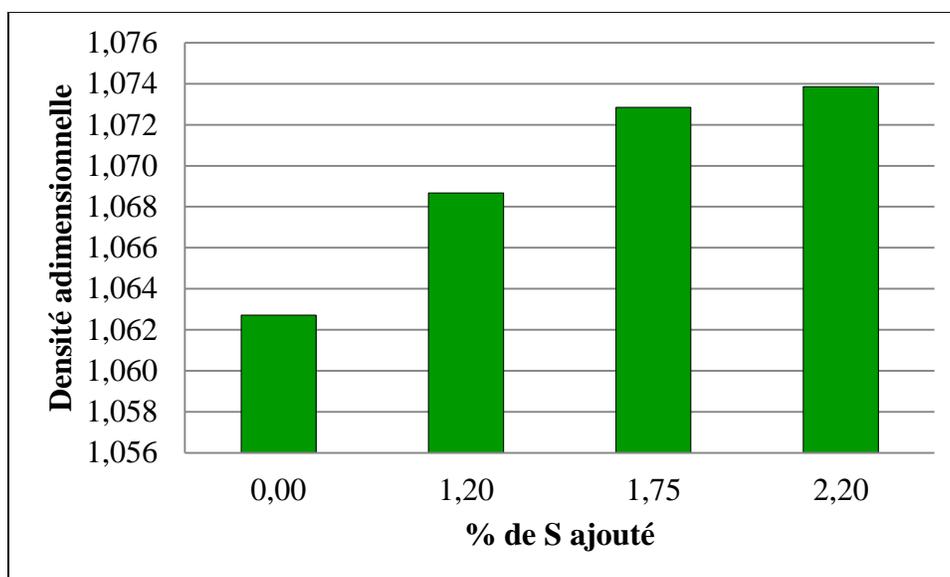


Figure B. 4 : Densité moyennes des quatre carottes à l'état cru fabriquées avec ajouts de soufre élémentaire.

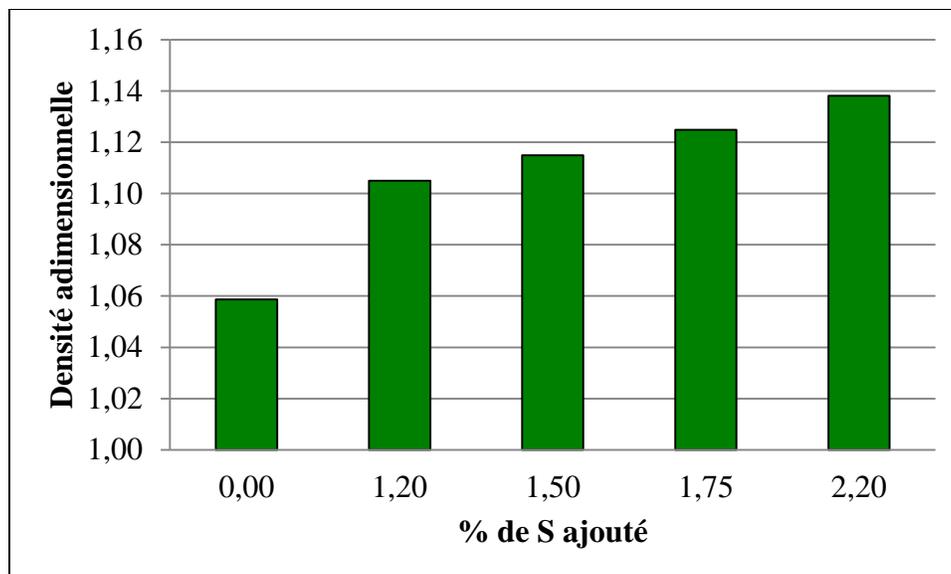


Figure B. 5 : Densité des anodes fabriquées avec ajouts de DBT.

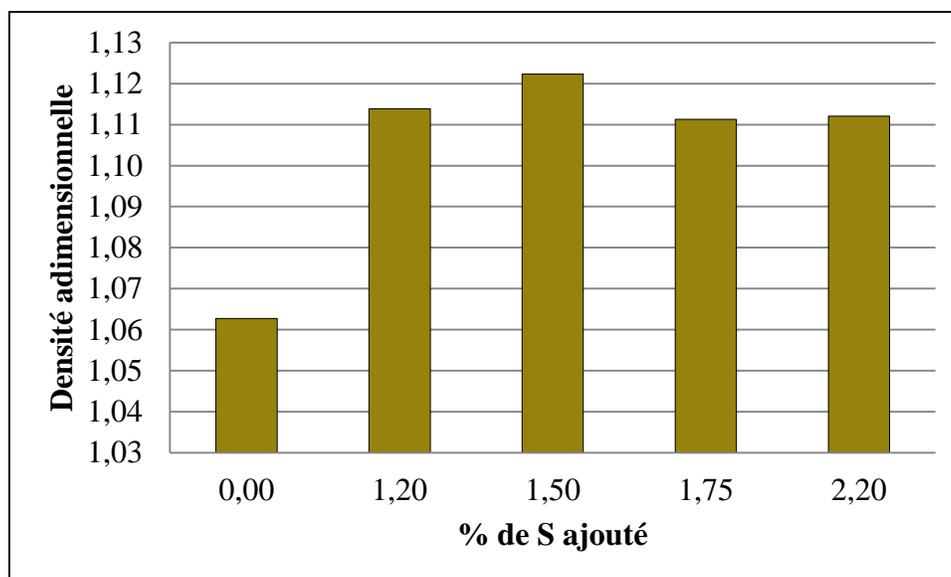


Figure B. 6 : Densité moyenne des quatre carottes à l'état cru fabriquées avec ajouts de DBT.

B.2. Résistivité électrique

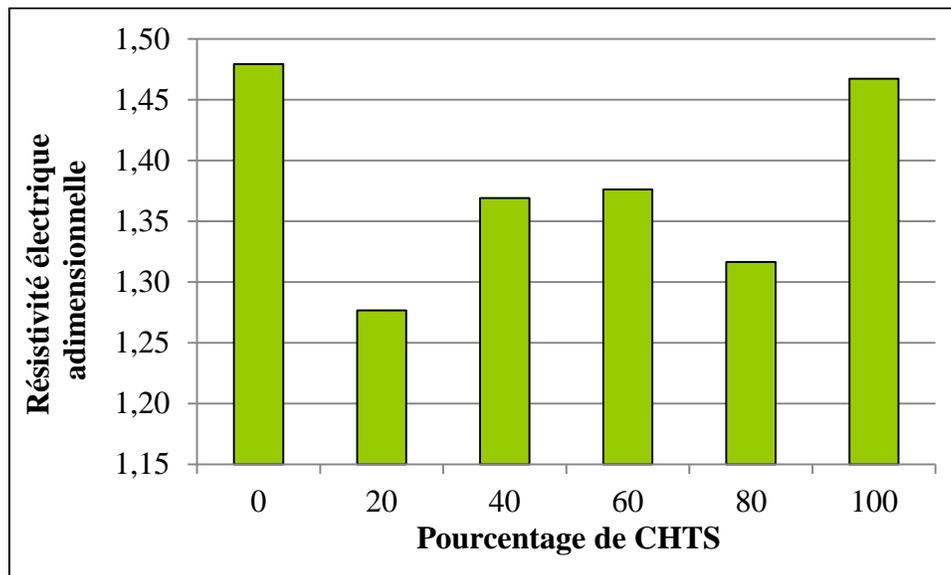


Figure B. 7 : Résistivité électrique des anodes fabriquées avec les mélanges de CHTS et CBTS.

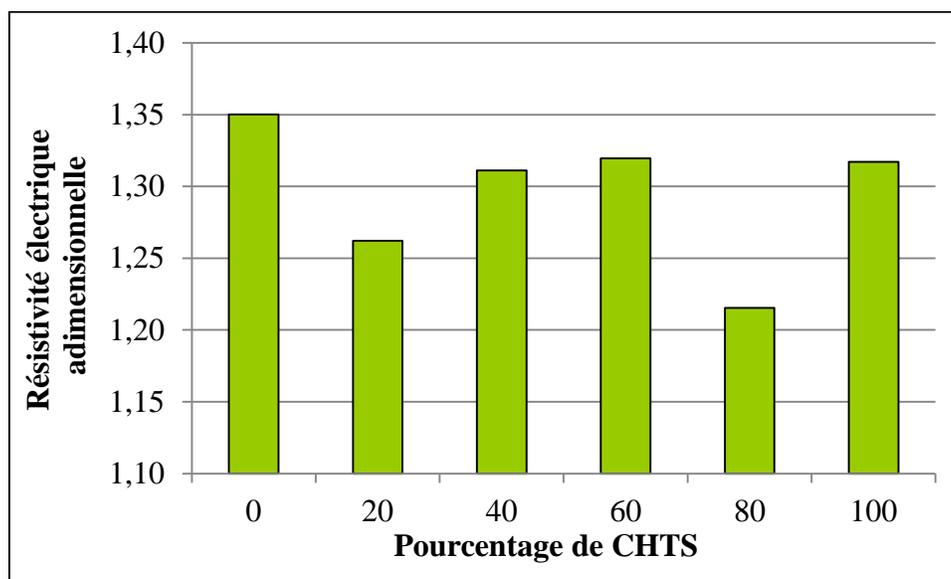


Figure B. 8 : Résistivité électrique des quatre carottes à l'état cru fabriquées avec les mélanges de CHTS et CBTS.

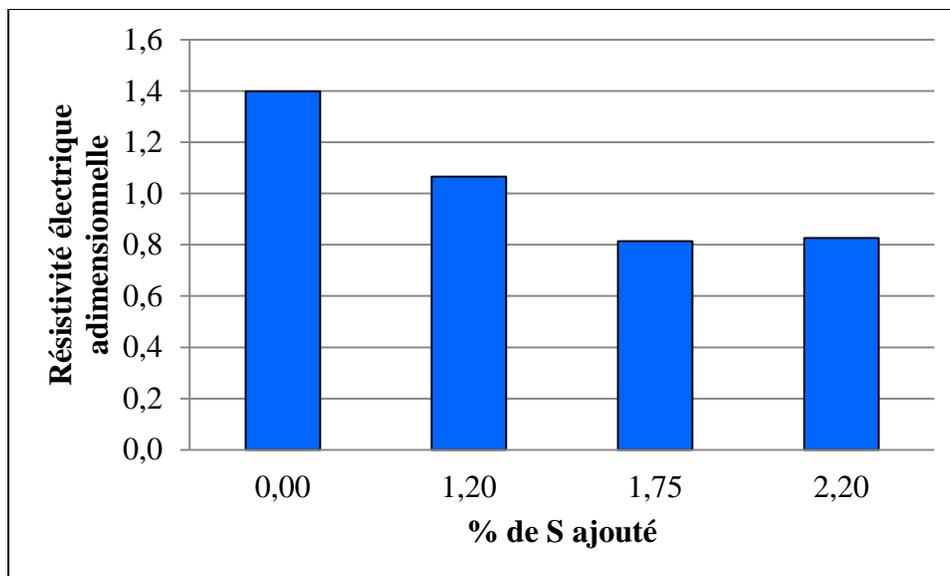


Figure B. 9 : Résistivité électrique des anodes fabriquées avec ajouts de soufre élémentaire.

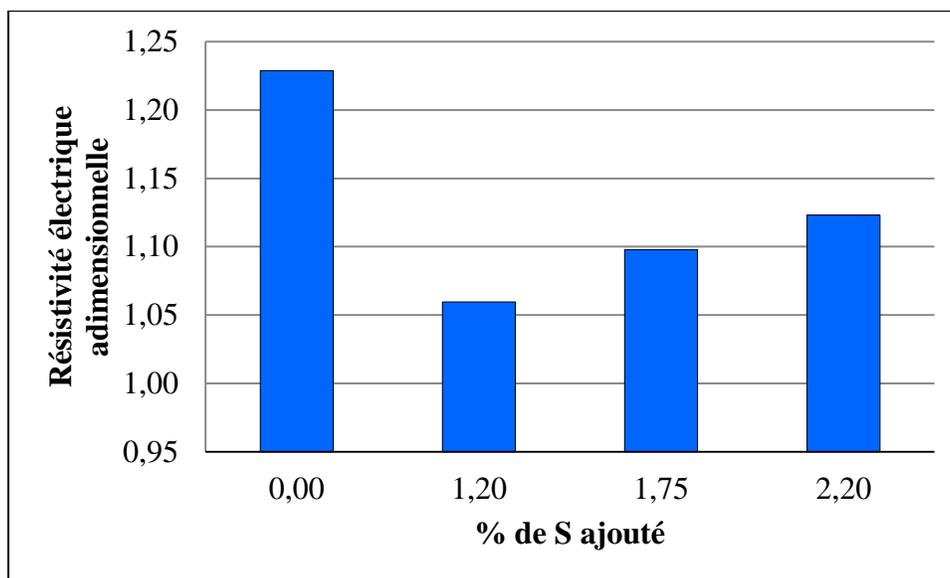


Figure B. 10 : Résistivité électrique des quatre carottes à l'état cru fabriquées avec ajouts de soufre élémentaire.

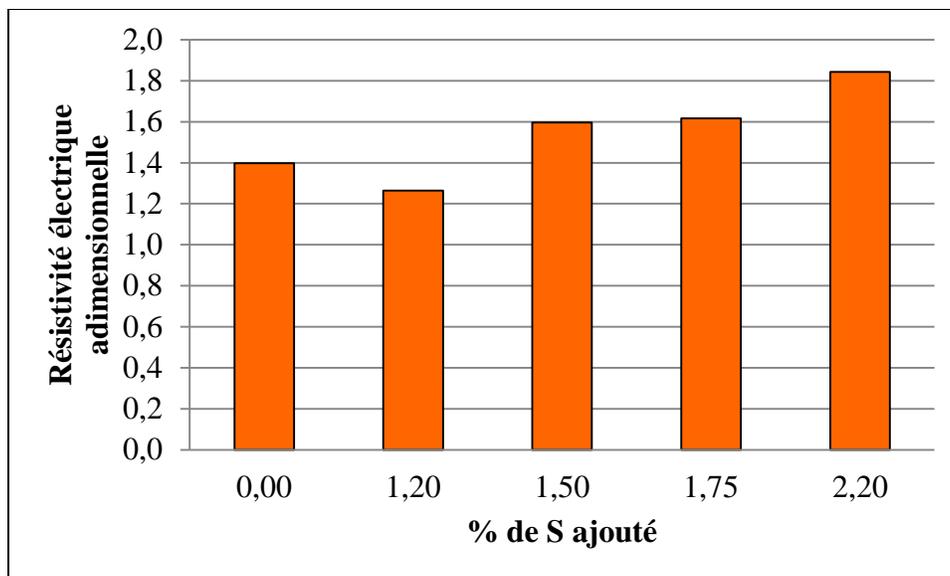


Figure B. 11 : Résistivité électrique des anodes fabriquées avec ajouts de DBT.

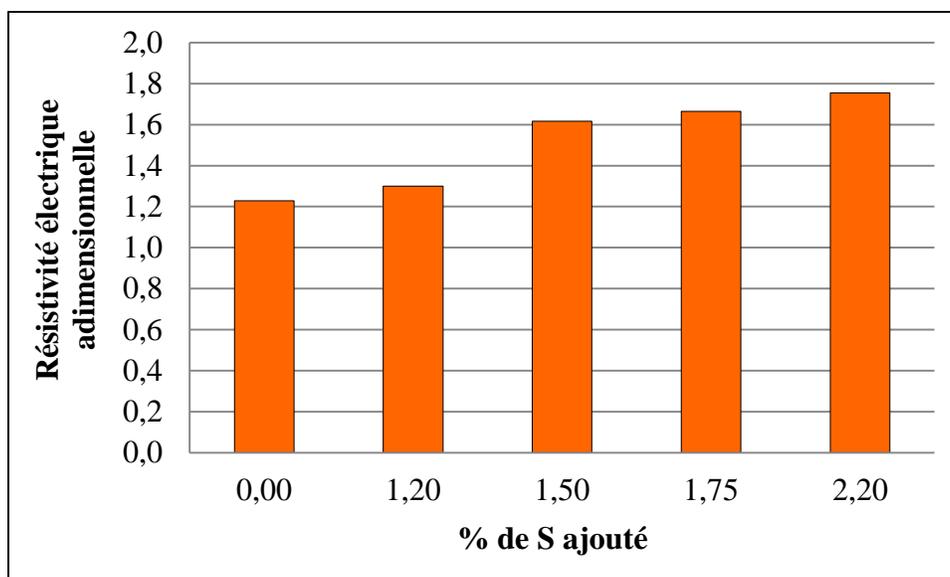


Figure B. 12 : Résistivité électrique moyenne des quatre carottes à l'état cru fabriquées avec ajouts de DBT.

3. Annexe 3

Analyse XPS des échantillons anodes de la deuxième série.

A. Anode standard

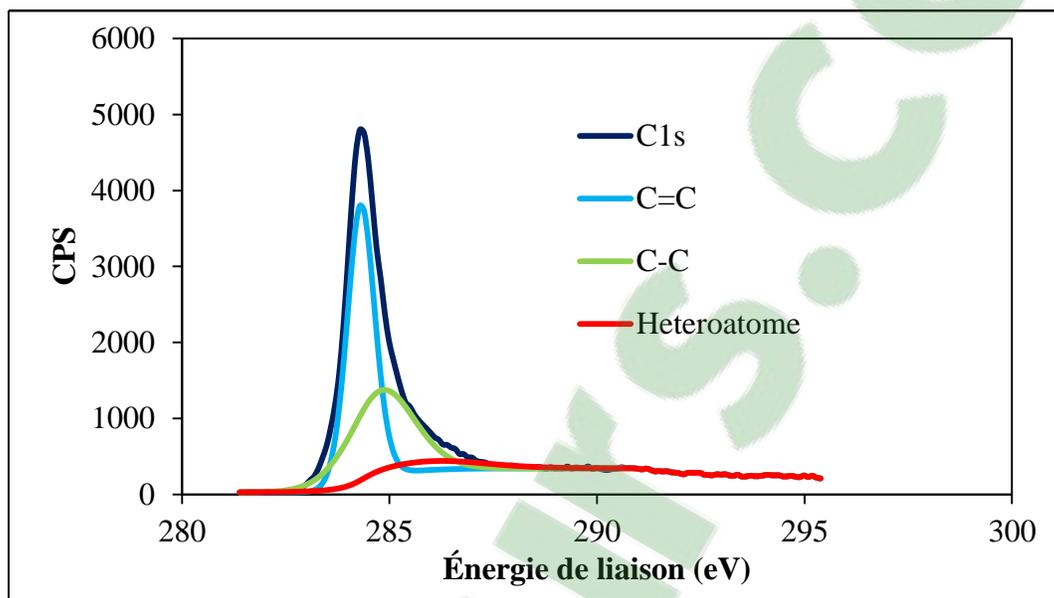


Figure C. 1 : Spectre de déconvolution de C1s pour l'échantillon de l'anode standard.

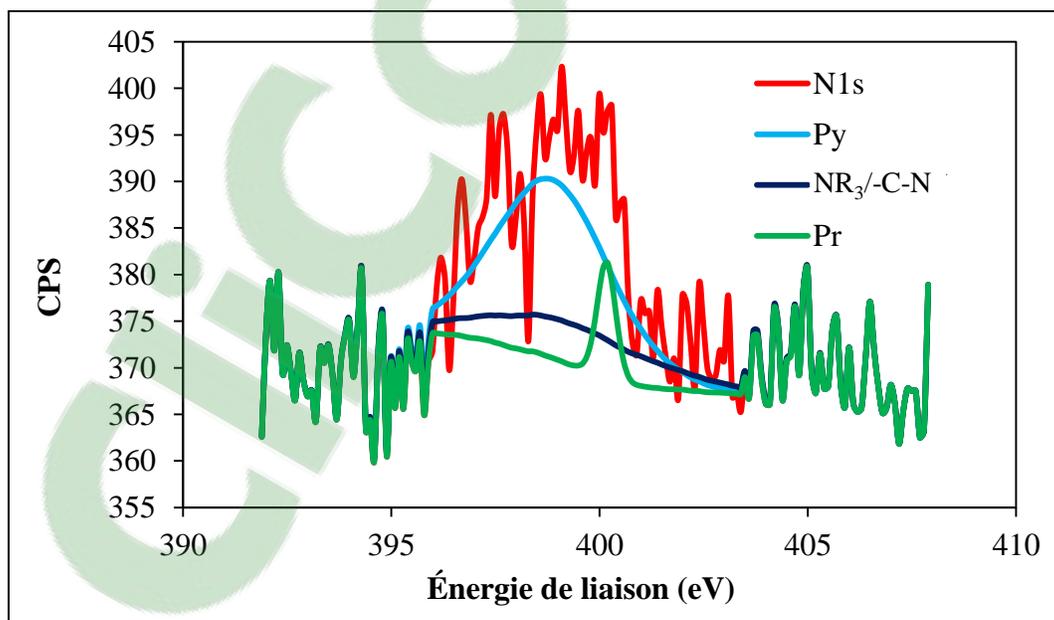


Figure C. 2 : Spectre de déconvolution de N1s pour l'échantillon de l'anode standard.

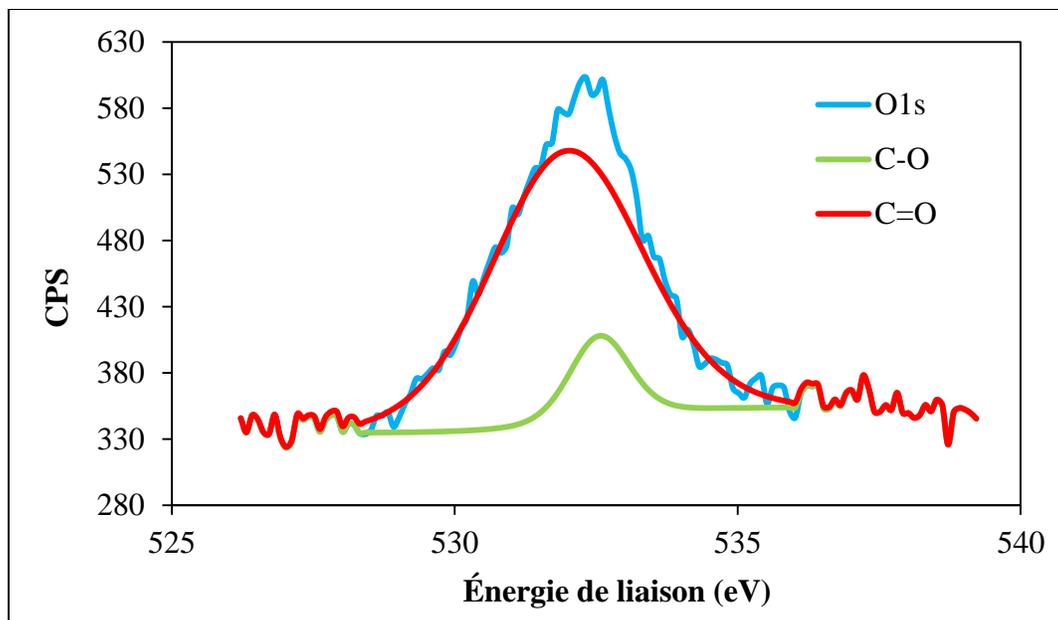


Figure C. 3 : Spectre de déconvolution d'O1s pour l'échantillon de l'anode standard.

B. Anode avec ajout de 1,2% soufre élémentaire

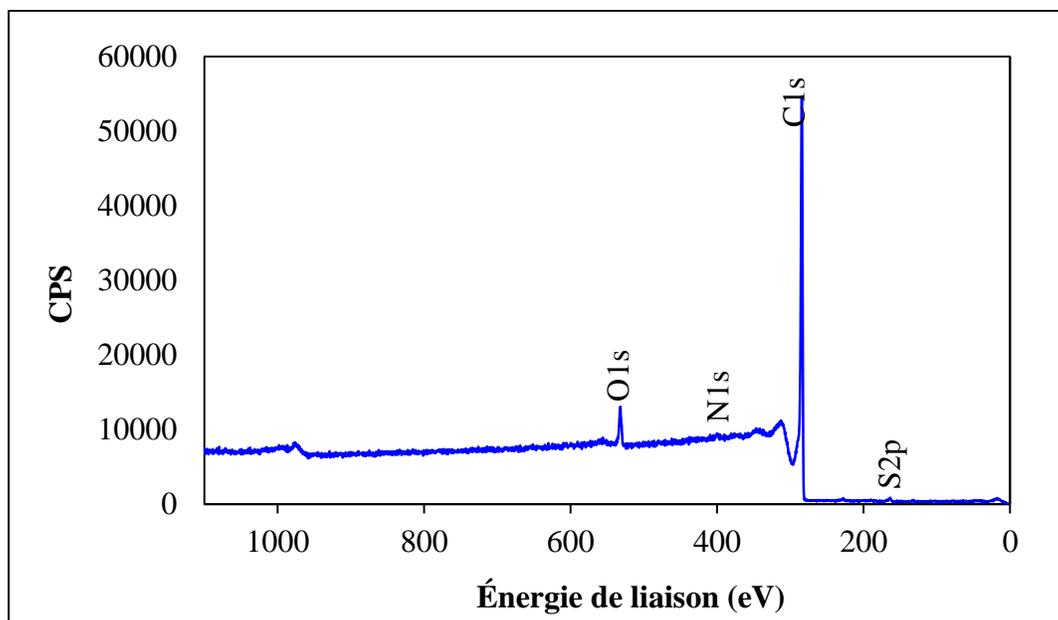


Figure C. 4 : Spectre XPS pour l'anode avec ajout de 1,2% soufre élémentaire (cuite).

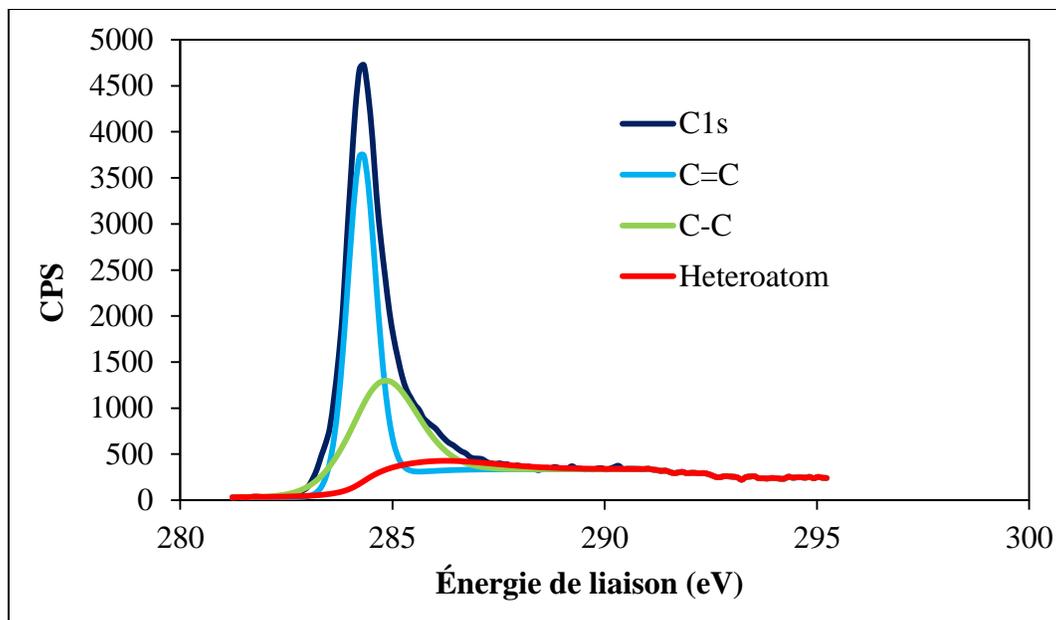


Figure C. 5 : Spectre de déconvolution de C1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,2% soufre élémentaire (cuite).

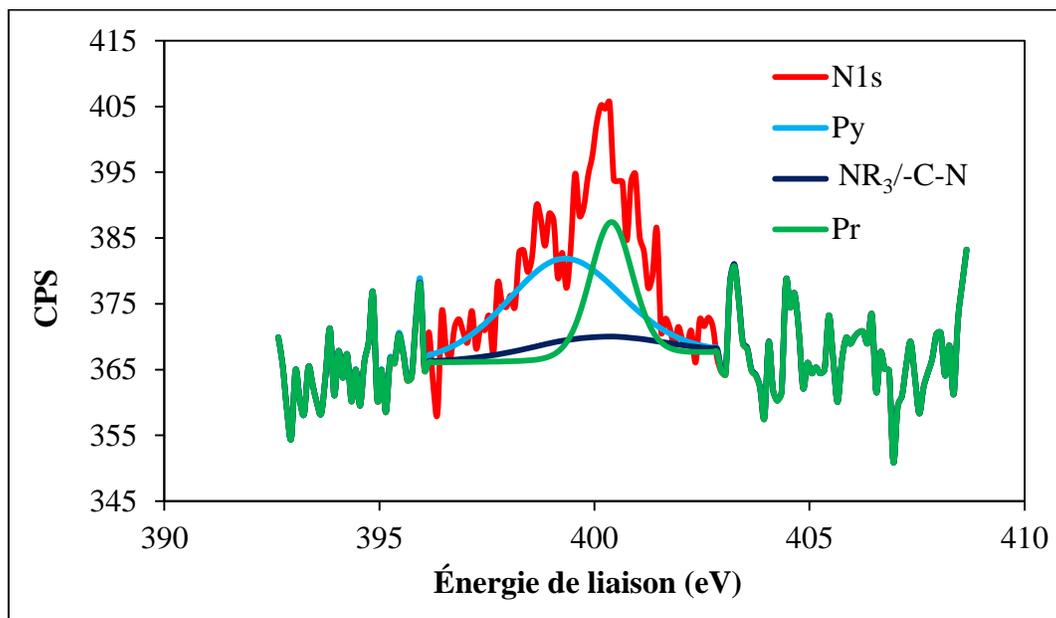


Figure C. 6 : Spectre de déconvolution de N1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,2% soufre élémentaire (cuite).

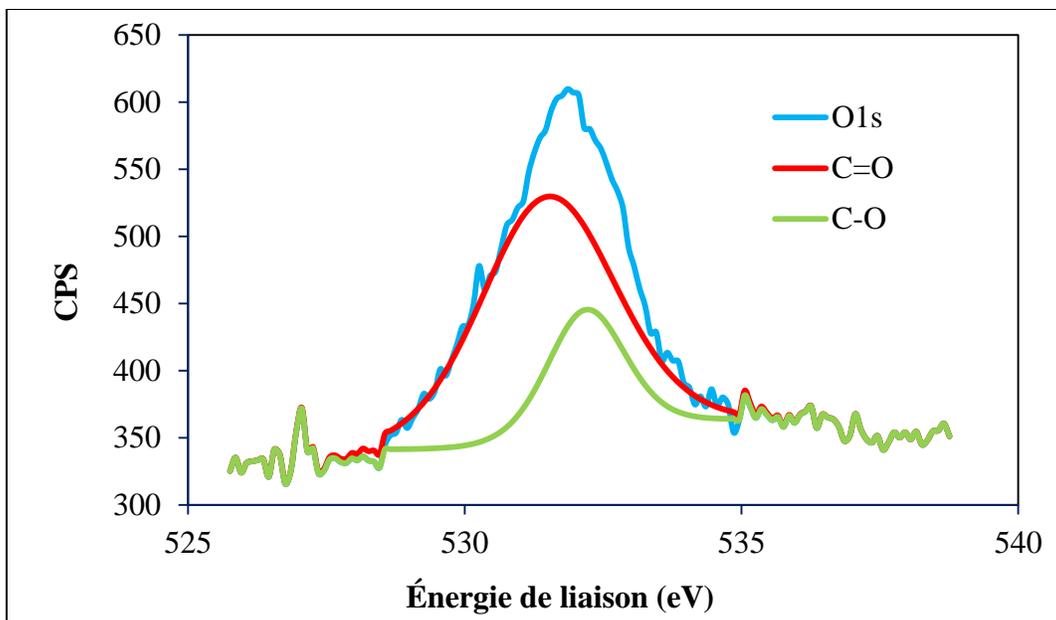


Figure C. 7 : Spectre de déconvolution de O1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,2% soufre élémentaire (cuite).

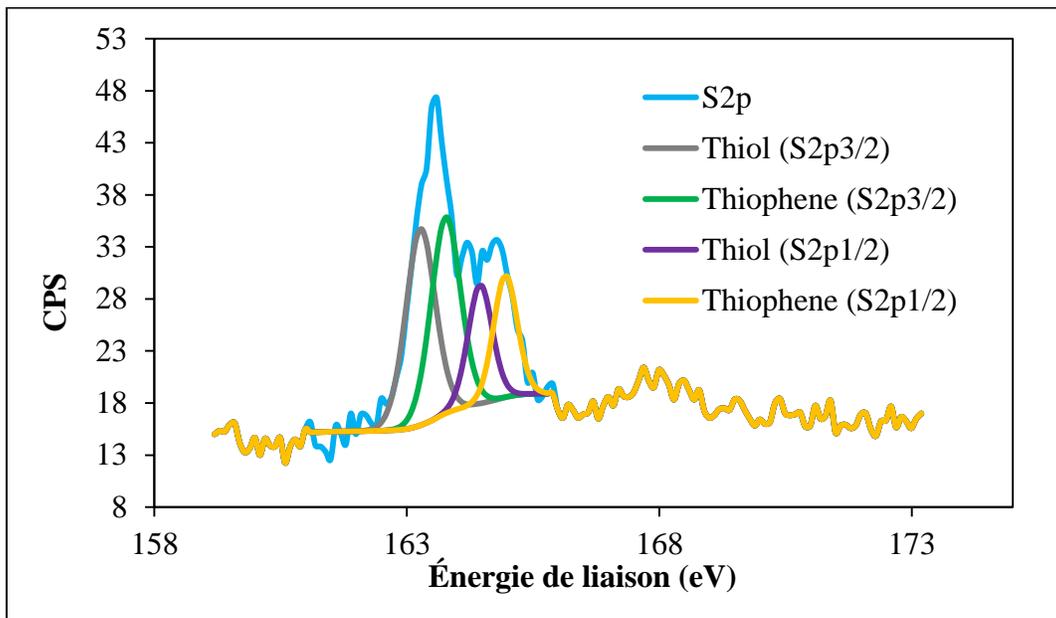


Figure C. 8 : Spectre de déconvolution de S2p pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,2% soufre élémentaire (cuite).

C. Anode avec ajout 1,5 DBT

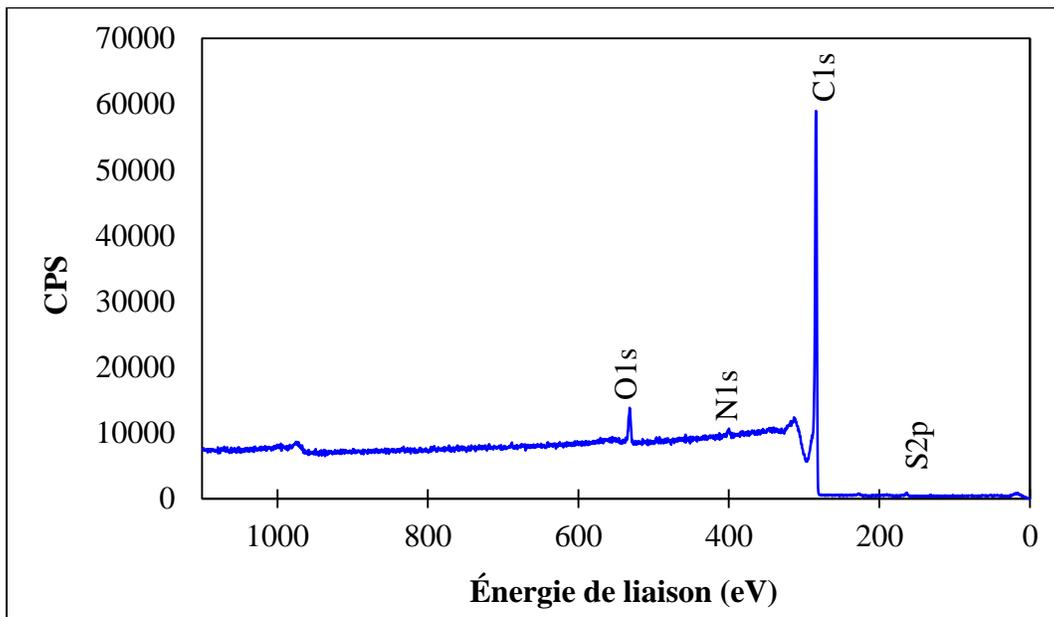


Figure C. 9 : Spectre XPS pour l'anode avec ajout de 1,5% DBT (cuite).

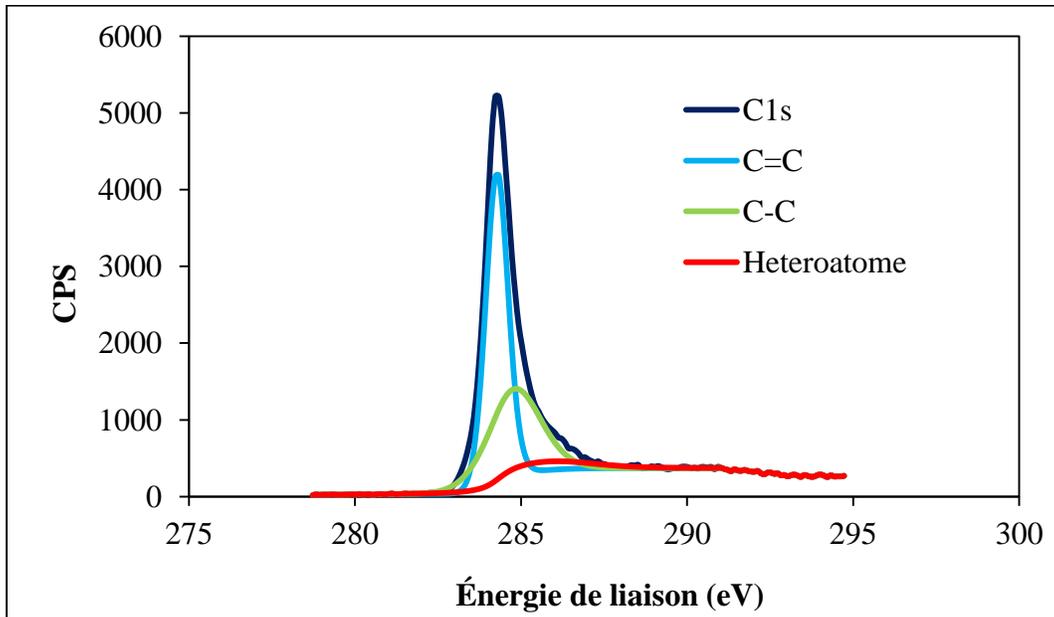


Figure C. 10 : Spectre de déconvolution de C1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,5% DBT (cuite).

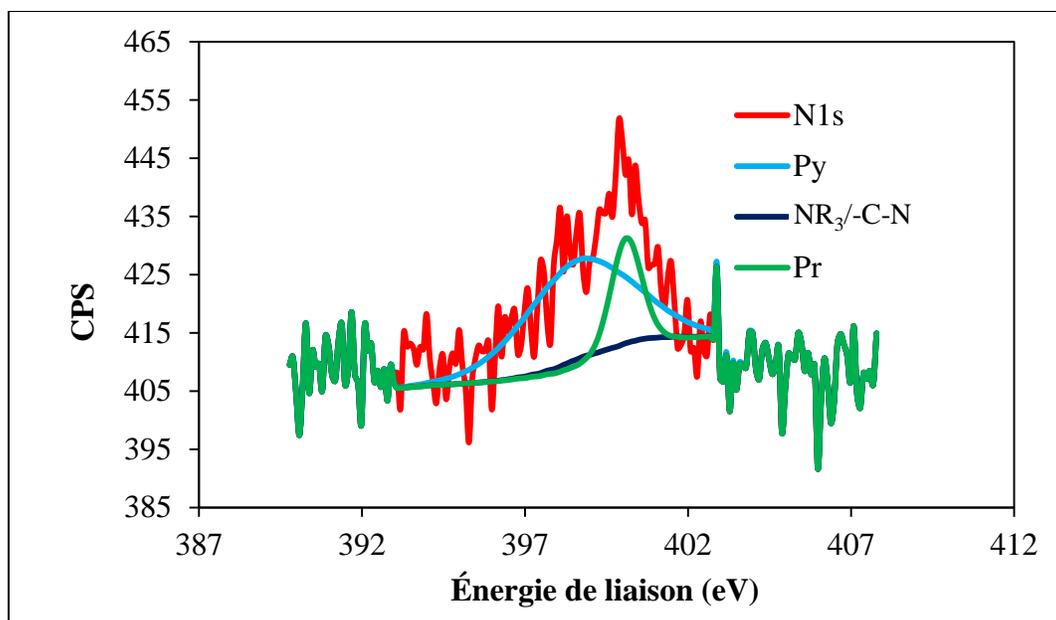


Figure C. 11 : Spectre de déconvolution de N1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,5% DBT (cuite).

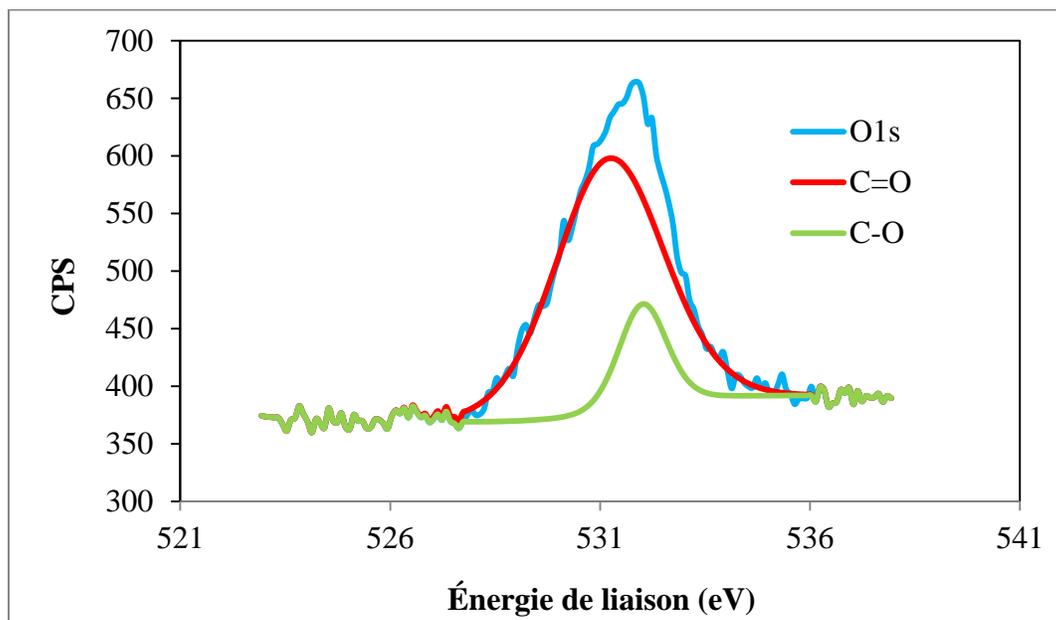


Figure C. 12 : Spectre de déconvolution d'O1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,5% DBT (cuite).

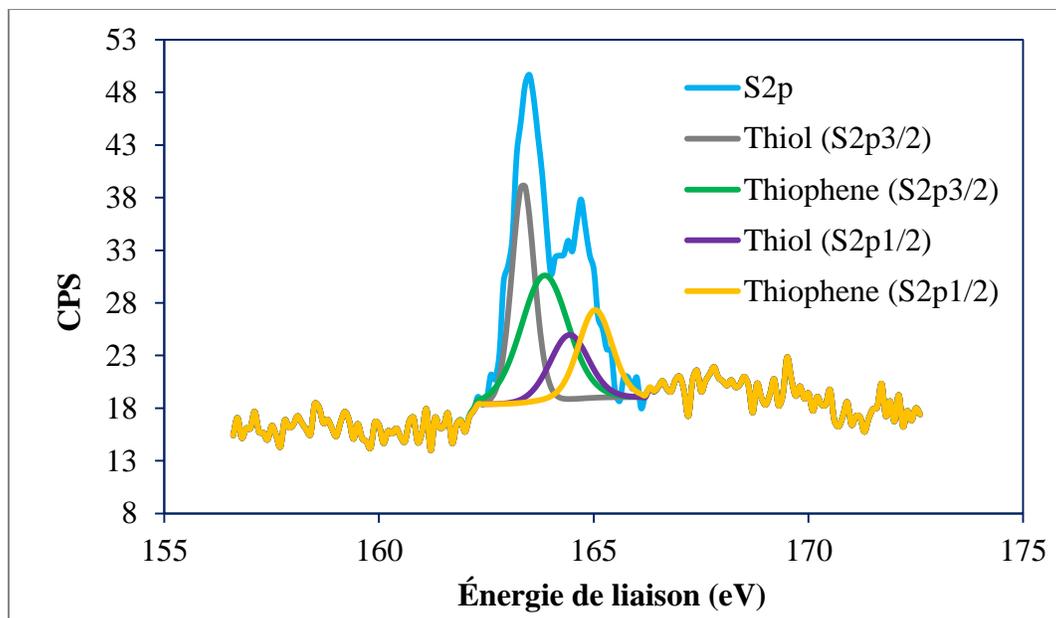


Figure C. 13 : Spectre de déconvolution de S2p pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,5% DBT (cuite).

D. Anode avec ajout de 1,75% de DBT

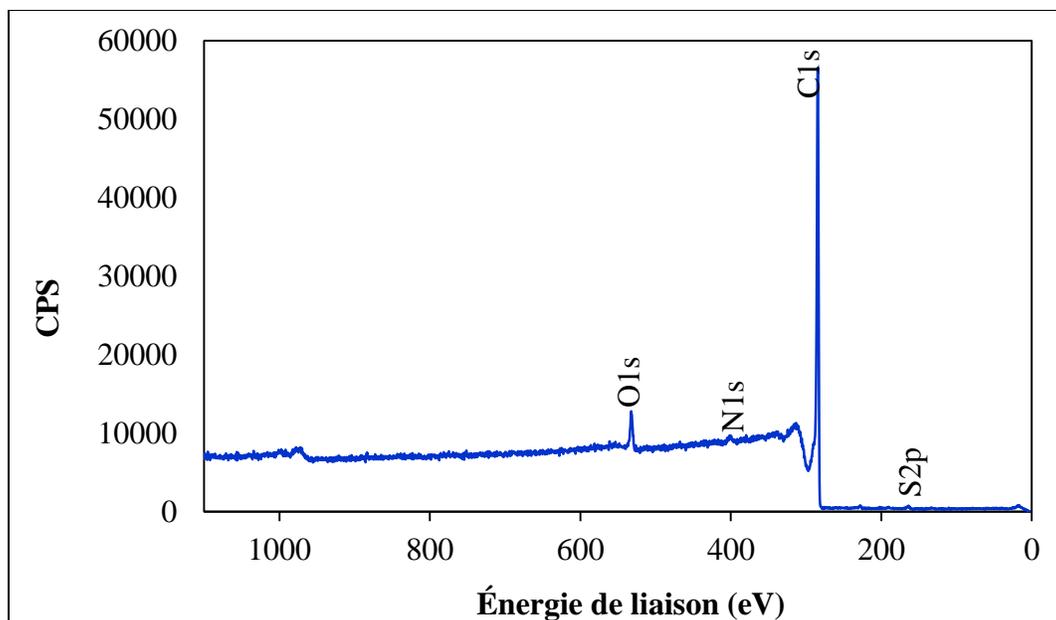


Figure C. 14 : Spectre XPS pour l'anode avec ajout de 1,75% DBT (cuite).

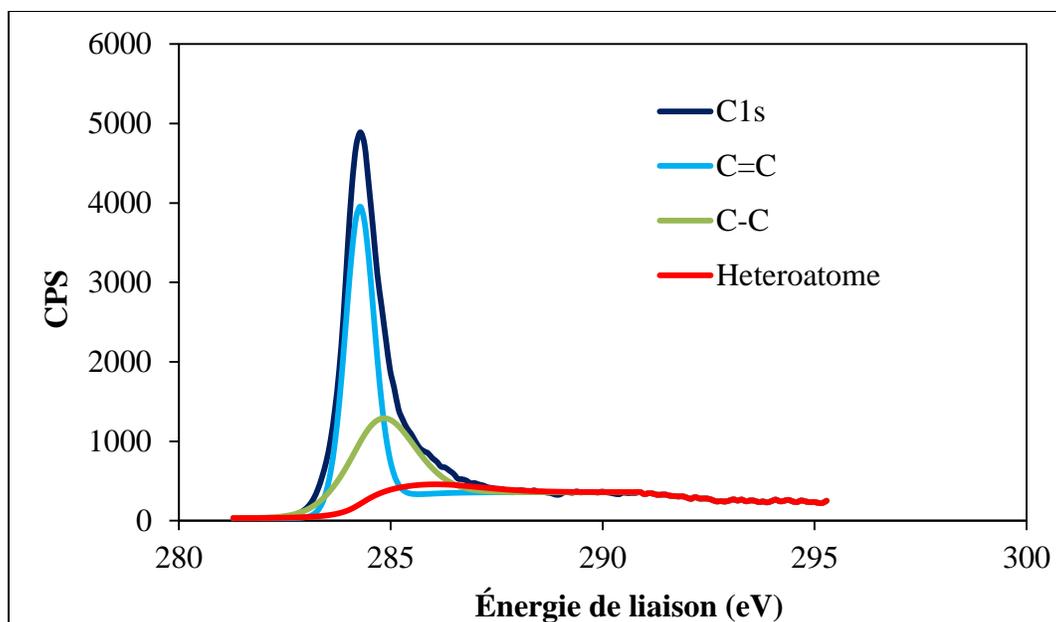


Figure C. 15 : Spectre de déconvolution de C1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,75% DBT (cuite).

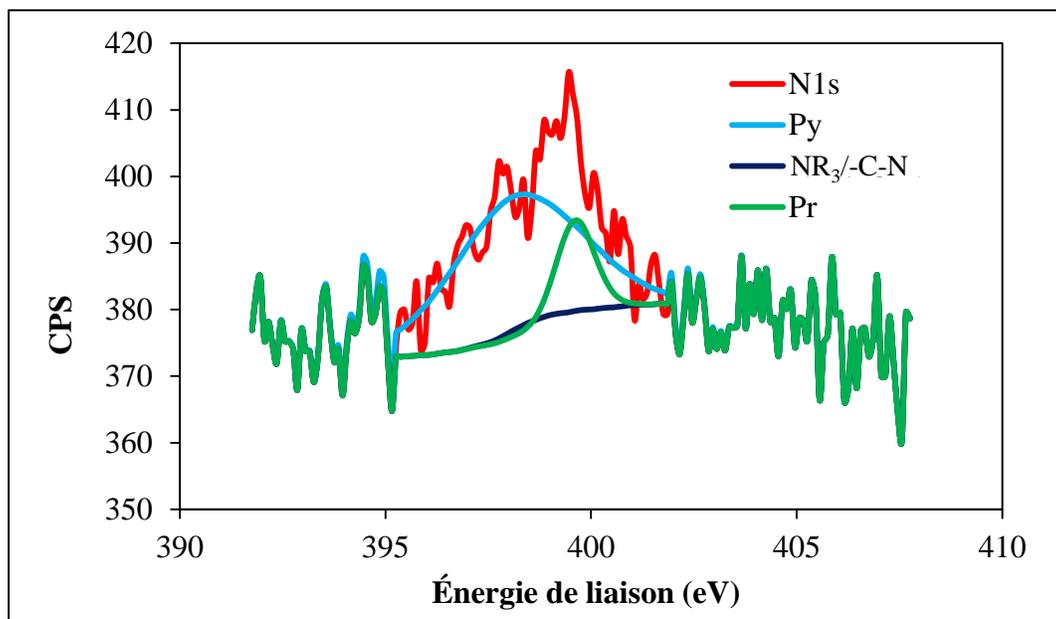


Figure C. 16 : Spectre de déconvolution de N1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,75% DBT (cuite).

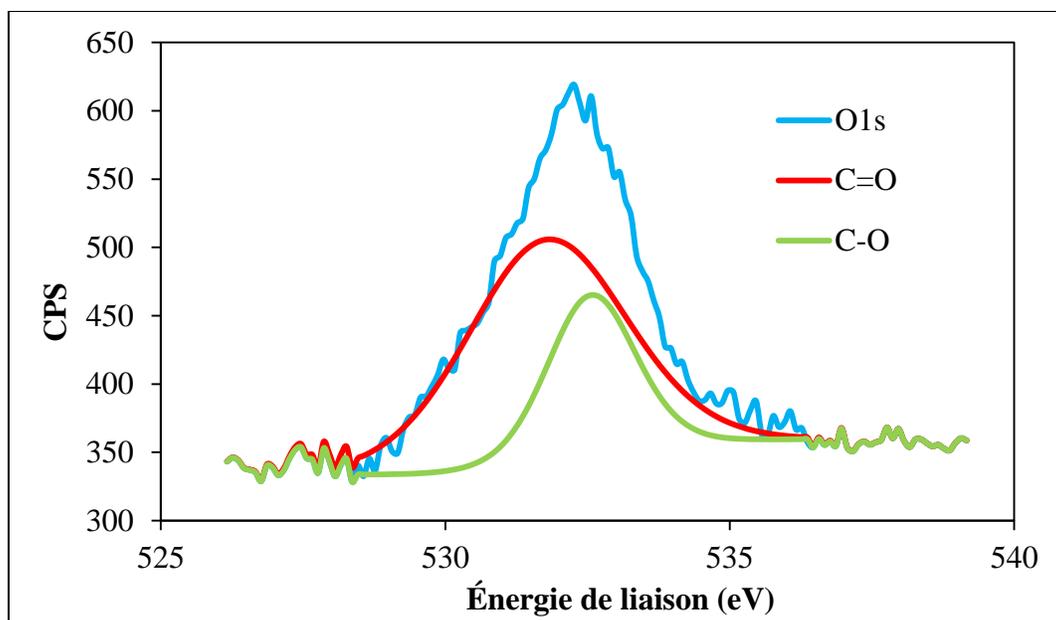


Figure C. 17 : Spectre de déconvolution d'O1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,75% DBT (cuite).

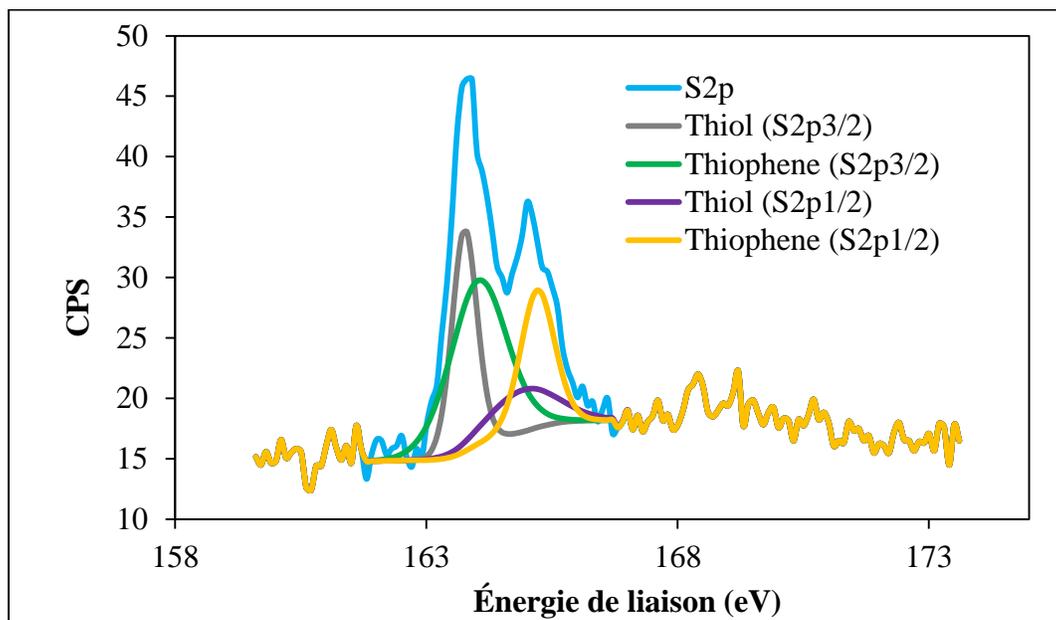


Figure C. 18 : Spectre de déconvolution de S2p pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 1,75% DBT (cuite).

E. Anodes avec ajout de 2,2 de soufre élémentaire

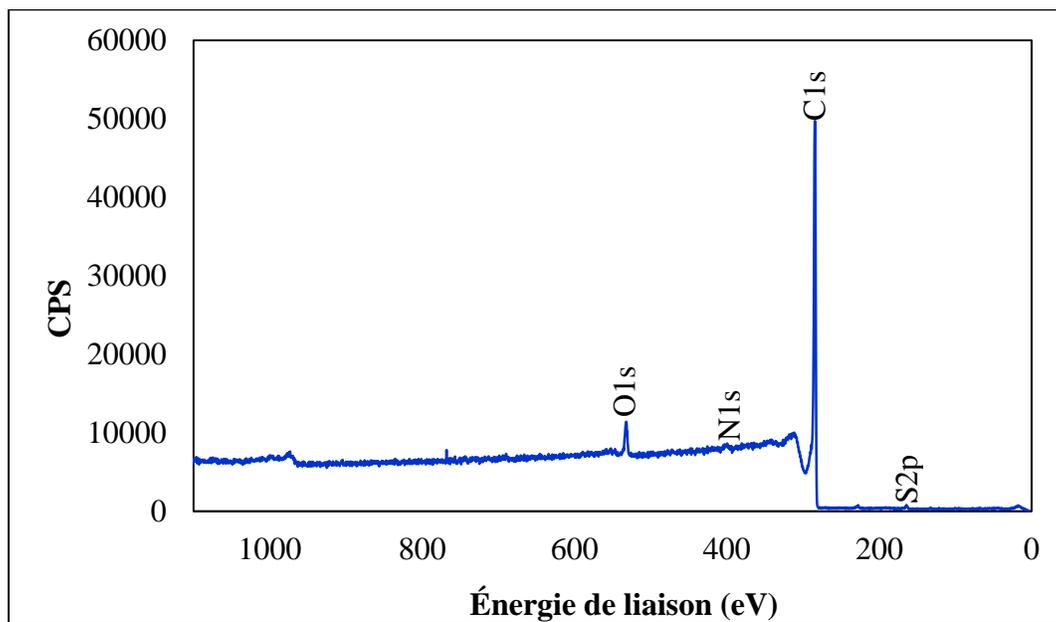


Figure C. 19 : Spectre XPS pour l'anode avec ajout de 2,2% soufre élémentaire (cuite).

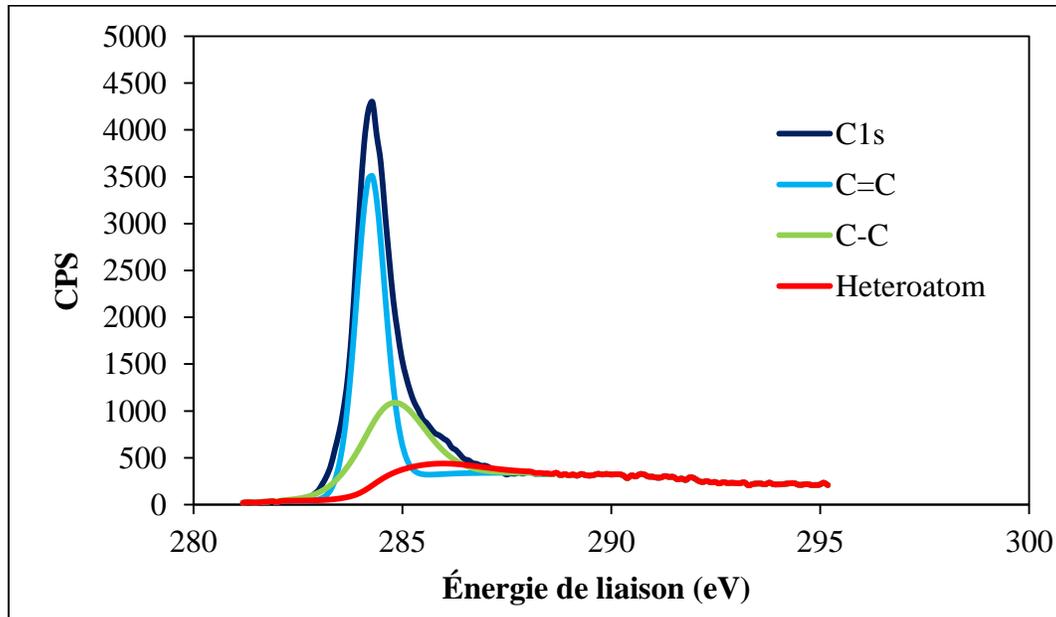


Figure C. 20 : Spectre de déconvolution de C1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 2,2% soufre élémentaire (cuite).

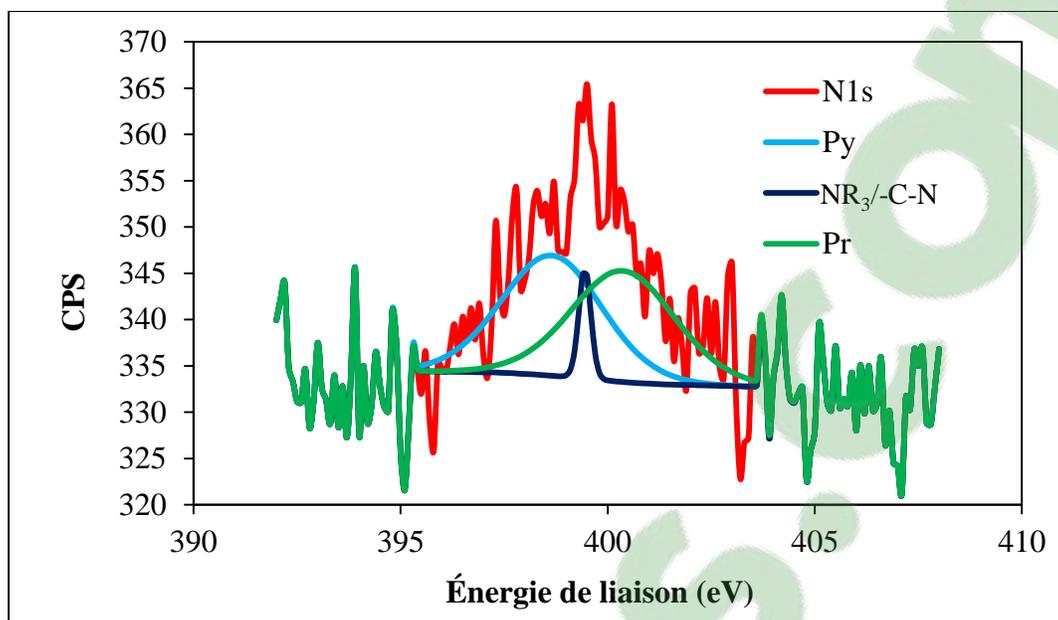


Figure C. 21 : Spectre de déconvolution de N1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 2,2% soufre élémentaire (cuite).

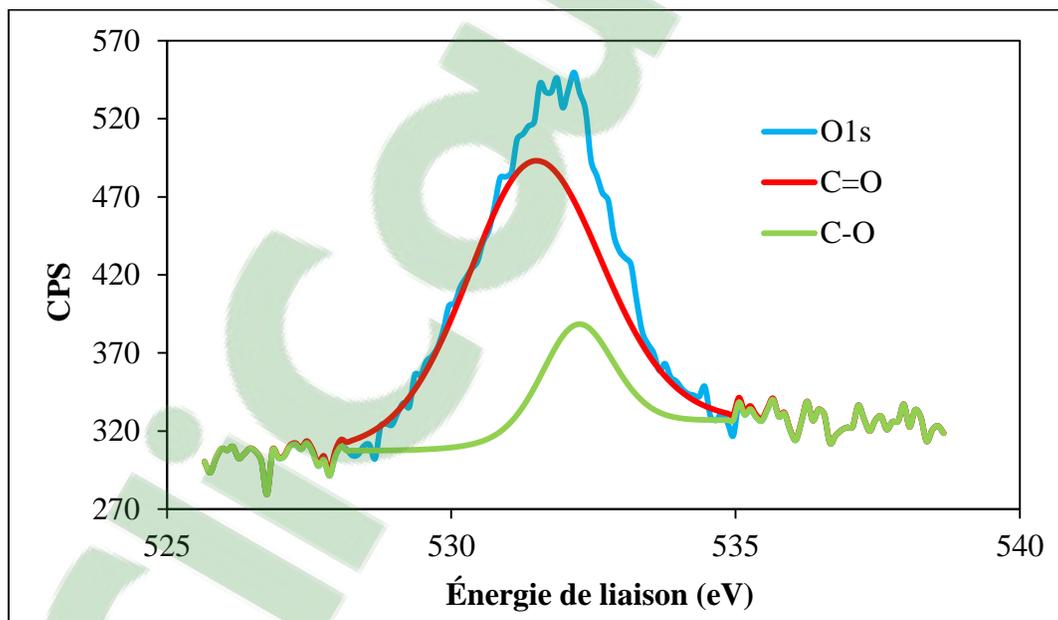


Figure C. 22 : Spectre de déconvolution d'O1s pour l'échantillon de l'anode avec ajout de 2,2% soufre élémentaire (cuite).

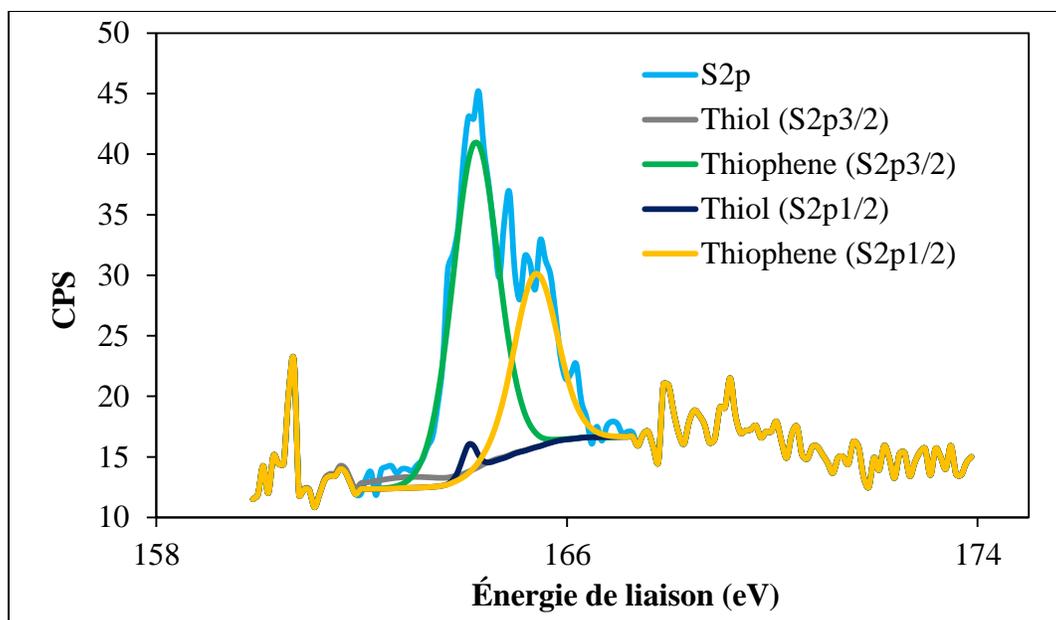


Figure C. 23 : Spectre de déconvolution de S2p pour l'échantillon de l'anode ajout de 2,2% soufre élémentaire (cuite).