Table des matières

Résumé ii

Table des matières v

Liste des figures ix

Liste des tableaux xv

Liste des symboles et abréviations xviii

Remerciements xxii

Avant-propos xxiv

Chapitre 1 Introduction 1

1.1. Procédé Hall-Héroult 1

1.2. Fabrication des anodes de carbone 3

1.3. Interaction entre le brai et le coke 5

1.4. Modification de la matière première 6

1.5. Problématique 7

1.6. Objectifs 9

1.7. Méthodologie 9

1.8. Contenu du mémoire 10

Chapitre 2 Recherche bibliographique 14

2.1. Matières premières 14

2.1.1. Brai 16

2.1.1.1. Processus de fabrication 16

2.1.1.2. Composition chimique 17

2.1.1.3. Propriétés du brai de goudron de houille 18

2.1.2. Coke 22

2.1.2.1. Processus de fabrication et type de coke obtenu 22

2.1.2.2. Composition chimique 23

2.1.2.3. Propriétés du coke de pétrole calciné 23

2.2. Anode de carbone 25
2.2.1. Cuisson des anodes 25
2.2.2. Propriétés des anodes 26
I. Densité et perméabilité 26
II. Réactivité à l'air et au CO_2 27
III. Résistance électrique spécifique 29
IV. Autres propriétés 29
2.2.3. Consommation des anodes 31
2.3. Interactions moléculaires entre le coke et le brai 32
2.3.1. Mouillabilité et pénétration du brai dans le coke 33
2.3.2. Paramètres qui influencent la mouillabilité 35
2.4. Modification des propriétés du brai par les additifs chimiques 36
2.4.1. Tensioactifs 36
2.4.2. Rôle des additifs chimiques 39
2.4.3. Additifs chimiques utilisés pour la modification du brai 40
2.5. Réseau neuronal artificiel 44

Chapitre 3 Matériel et méthode 46

3.1. Matériel 47
3.2. Caractérisation des brais, des additifs chimiques et des cokes 48
3.3. Modification du brai pour la caractérisation 48
3.4. Analyse FTIR des brais modifiés 50
3.5. Test goutte-sessile 50
3.6. Analyse par réseau neuronal artificiel 51
3.7. Fabrication des anodes 52
3.7.1. Préparation de la matière première 52
3.7.2. Formation de l'anode 53
3.7.3. Caractérisation des échantillons d'anode 55
3.7.3.1. Préparation des échantillons 56
3.7.3.2. Mesure de la densité apparente (ASTM D5502-00) 58
3.7.3.3. Mesure de la résistivité électrique spécifique (ASTM D6120-97) 59
3.7.3.4. Test de flexion en trois points (ISO CD 12986) 60

3.7.3.5. Tests de réactivité à l'air et au CO_2 (ASTM D6559-00a et D6558-00a) 62
3.8. Analyse des particules de cokes 63

Chapitre 4 Modification des propriétés du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes 68

4.1. Résumé 68
4.2. Introduction 69
4.3. Matériel et méthode 73
4.3.1. Matériel 73
4.3.2. Caractérisation des brais et des additifs chimiques 74
4.3.3. Modification du brai 75
4.3.4. Analyse FTIR des brais modifiés 76
4.3.5. Test goutte-sessile 78
4.4. Résultats et discussion 79
4.4.1. Analyse FTIR des brais 79
4.4.1.1. Brai 1 modifié avec l'additif 1 80
4.4.1.2. Brai 1 modifié avec l'additif 2 82
4.4.1.3. Brai 1 modifié avec l'additif 3 84
4.4.2. Analyses des tests de mouillabilité 86
4.5. Conclusions 91
4.6. Remerciements 93

Chapitre 5 Modification des propriétés du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes (Tests complémentaires) 94

5.1. Analyse FTIR 94
5.1.1. Analyse FTIR des cokes 94
5.1.2. Analyse FTIR des Brais 2, 3 et 4 95
5.2. Tests de mouillabilité (complément) 103
5.3. Analyse RNA 105
5.4. Sélection de l'additif chimique selon les matières premières 108

Chapitre 6 Étude de l'amélioration des propriétés des anodes par le brai modifié.....111

6.1. Résumé.....111

6.2. Introduction.....112

6.3. Matériel et méthode 115

6.3.1. Matériel 115

6.3.2. Préparation des matières premières.....120

6.3.3. Fabrication des anodes 121

6.3.4. Caractérisation des brais modifiés.....123

6.3.5. Caractérisation des échantillons d'anodes.....124

6.4. Résultats et discussion 126

6.4.1. Analyse FTIR des brais modifiés 126

6.4.2. Caractérisation des échantillons d'anodes.....128

6.4.3. Impacts possibles de l'ajout des additifs 136

6.5. Conclusions.....139

6.6. Remerciements.....140

Chapitre 7 Conclusions et recommandations.....141

7.1. Conclusions.....141

7.2. Recommandations.....145

Références.....148

Annexe 155

Annexe 1. Images des brais modifiés 155

Annexe 2. Analyse de la taille des particules des deux cokes standards utilisés.....157

Liste des figures

Figure 1.1. Schéma d'une cellule industrielle moderne (précuite); distribution des pertes thermique (à droite) et des voltages (à gauche) [1]. 3

Figure 1.2. Schéma de la fabrication des anodes [1]. 4

Figure 1.3. Système agrégat/brai [2].....6

Figure 1.4. Structure brai/coke selon la quantité de brai [2].....6

Figure 2.1. Schéma de la production du brai [1]. 17

Figure 2.2. Certains des groupements fonctionnels contenant des hétéroatomes présents dans le brai [24]. 18

Figure 2.3. Comportement d'une anode dans une cellule électrolytique : a) Réactivité à l'air, b) Réactivité au CO_2 [32] et c) Poussiérage formé lors de la réactivité à l'air et au CO_2 [31].....29

Figure 2.4. Consommation en carbone (RF : rendement Faraday) [33]. 32

Figure 2.5. Schéma représentant le principe de mouillage liquide-solide [15]: γ_{SL} : tension interfaciale solide-liquide; γ_{LV} : tension interfaciale liquide-vapeur; γ_{SV} : tension interfaciale solide-vapeur; θ : angle de contact. 34

Figure 2.6. Structures de différents types de tensioactifs [37].....37

Figure 2.7. Exemples de systèmes formés : a) agrégat lamellaire, b) bicouche et c) micelle [43].....39

Figure 2.8. Représentation des fonctions chimiques (f_i) entre les différentes composantes (R: groupes organiques).....40

Figure 2.9. Étapes générales de construction d'un réseau neuronal artificiel.....45

Figure 3.1. Schéma global de la méthodologie développée. 46

Figure 3.2. a) Appareil Nicolet 6700 à l'UQAC, b) Représentation schématique de l'expérimentation FTIR. 48

Figure 3.3. Schéma de l'enceinte utilisée pour modifier le brai à l'UQAC. 49

Figure 3.4. a) Montage expérimental goutte-sessile à l'UQAC b) Diagramme schématique du système expérimental goutte-sessile à l'UQAC [5].....51

Figure 3.5. Appareil de tamisage à l'UQAC. 53

Figure 3.6. a) Mixeur à l'UQAC, b) Vibrocompacteur à l'UQAC.....54

Figure 3.7. Plan de carottage des échantillons d'anodes crues vues de haut. 57

Figure 3.8. Plan de coupe de la carotte 4 de l'anode # XXX vue de face a) échantillons crus (XXX-1) b) échantillon cuits du haut (H) et du bas (B). 57

Figure 3.9. Four de cuisson à l'UQAC. 58

Figure 3.10. Mesure des dimensions pour le calcul de la densité apparente [28, 52, 57]. ...59

Figure 3.11. Diagramme schématique du support d'échantillon pour la mesure de la résistivité électrique spécifique des échantillons [28, 53, 57]. 60

Figure 3.12. a) Appareil mesurant la flexion en trois points à l'UQAC (b) Diagramme schématique d'un test de flexion en trois points [28, 54, 57].....61

Figure 3.13. a) Appareil d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air de l'échantillon d'anode à l'UQAC. b) Diagramme schématique de TGA [28]. 63

Figure 3.14. Photos pour l'analyse de la forme des particules de coke : a) Coke 1a et b) Coke 1b. 64

Figure 3.15. Mesure d'un feret. 65

Figure 3.16. Schéma de l'obtention du diamètre interne [58]. 66

Figure 3.17. Schéma de l'obtention du diamètre externe [58].....66

Figure 3.18. Schéma de l'obtention du diamètre sphérique [58]. 67

Figure 4.1. Représentation schématique du principe de mouillage. 70

Figure 4.2. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B1 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 82

Figure 4.3. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B1 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 83

Figure 4.4. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B1 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 85

Figure 4.5. Capture d'image lors des tests goutte-sessile réalisés avec le Coke 1 et le brai B1 non modifié ou modifié avec c2 de chacun des additifs soit : B1 à: a) 0 s et b) 97,8 s; A1c2B1 à: c) 0 s et d) 98,5 s; A2c2B1 à e) 0 s et f) 98,2 s et A3c2B1 à g) 0 s et h) 98,2 s. 87

Figure 4.6. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différentes concentrations des additifs A1, A2 et A3 sur le Coke 1. 89

Figure 4.7. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 2. 90

Figure 4.8. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 3. 90

Figure 5.1. Spectre FTIR de différents tests effectués sur les Cokes 1, 2 et 3. 95

Figure 5.2. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B2 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 96

Figure 5.3. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B2 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 97

Figure 5.4. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B2 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 98

Rapport-Gratuit.com

Figure 5.5. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B3 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 99

Figure 5.6. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B3 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 99

Figure 5.7. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B3 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 100

Figure 5.8. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B4 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 101

Figure 5.9. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B4 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 101

Figure 5.10. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B4 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé). 102

Figure 5.11. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différente concentrations des additifs A1, A2 et A3 sur le Coke 1. 103

Figure 5.12. Angles de contact dynamique du brai B2 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 1. 104

Figure 5.13. Angles de contact dynamique du brai B3 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 1. 104

Figure 5.14. Angles de contact dynamique du brai B4 modifié avec différentes concentrations des additifs A1, A2 et A3 sur le Coke 1. 104

Figure 5.15. Analyses RNA du Ratio A en fonction du temps de mouillage (O : Ratio O, H : Ratio H; min : minimum, max : maximum, moy : moyenne). 105

Figure 5.16. Analyses RNA du Ratio O en fonction du temps de mouillage (A : Ratio A, H : Ratio H; min : minimum, max : maximum, moy : moyenne). 106

Figure 5.17. Analyses RNA du Ratio H en fonction du temps de mouillage (A : Ratio A, O : Ratio O; min : minimum, max : maximum, moy : moyenne). 107

Figure 6.1. Plan de carottage des échantillons d'anodes crues vu de haut. 125

Figure 6.2. Plan de coupe de la carotte « i » de l'anode # « i » vu de face a) échantillons crues b) échantillon cuits du haut (H) et du bas (B). 125

Figure 6.3. Spectre FTIR des brais B1 modifiés avec c3 de l'additif A1 128

Figure 6.4. Comparaison des propriétés physiques des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B1.....132

Figure 6.5. Comparaison de la réactivité à l'air et au CO_2 des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B1. 133

Figure 6.6. Comparaison de la caractérisation physique des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B4.....136

Figure 6.7. Comparaison de la réactivité à l'air et au CO_2 des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B4. 136

Figure A.1.1. Photos des différentes modifications du brai B1 : a) B1, b) A1c1B1, c) A1c2B1, d) A1c4B1, e) A2c1B1, f) A2c2B1, g) A2c4B1, h) A3c1B1, i) A3c2B1 et j) A3c4B1. 155

Figure A.1.2. Photos des différentes modifications du brai B4 : a) B4, b) A1c1B4, c) A1c2B4, d) A1c4B4, e) A2c1B4, f) A2c2B4, g) A2c4B4, h) A3c1B4, i) A3c2B4 et j) A3c4B4. 156

Figure A.2.1. Fréquences relatives du ratio de l'aspect de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 158

Figure A.2.2. Fréquences relatives du diamètre sphérique de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).....159

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Figure A.2.3. Fréquences relatives du diamètre interne de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 159

Figure A.2.4. Fréquences relatives de la longueur de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 160

Figure A.2.5. Fréquences relatives du diamètre externe de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 160

Figure A.2.6. Fréquences relatives du périmètre de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 161

Figure A.2.7. Fréquences relatives de l'aire de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 161

Figure A.2.8. Fréquences relatives de la circularité de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 162

Figure A.2.9. Fréquences relatives de la sphéricité de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 163

Figure A.2.10. Fréquences relatives de la largeur de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm). 163

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Propriétés du brai de goudron de houille [1]. 21

Tableau 2.2. Propriétés du coke de pétrole calciné [1]. 24

Tableau 2.3. Propriétés typiques des anodes [1]. 30

Tableau 2.4. Analyse chimique des impuretés dans les anodes [1]. 31

Tableau 2.5. Résumé des expériences réalisées, par de nombreux chercheurs, de modification du brai afin d'améliorer son imprégnation dans le coke. 43

Tableau 3.1. Sommaire des brais non modifiés et modifiés utilisés dans la fabrication des anodes. 55

Tableau 3.2. Plan de la caractérisation des échantillons. 56

Tableau 4.1. Propriétés des additifs. 74

Tableau 4.2. Codification des différentes modifications des brais selon la concentration d'additif chimique employée. 76

Tableau 4.3. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B1 et de l'additif A1 selon différentes concentrations. 82

Tableau 4.4. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B1 et de l'additif A2 selon différentes concentrations. 84

Tableau 4.5. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B1 et de l'additif A3 selon différentes concentrations. 85

Tableau 4.6. Temps de pénétration total des tests goutte-sessile de l'ensemble des brais avec le Coke 1. 89

Tableau 5.1 Résumé des pics communs des Cokes 1, 2 et 3 selon l'analyse des brais présentée à la section 4.4.1. 95

Tableau 5.2. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B2 et de l'additif A1 selon différentes concentrations. 97

Tableau 5.3. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B2 et de l'additif A2 selon différentes concentrations. 97

Tableau 5.4. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B2 et de l'additif A3 selon différentes concentrations. 98

Tableau 5.5. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B3 et de l'additif A1 selon différentes concentrations. 99

Tableau 5.6. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B3 et de l'additif A2 selon différentes concentrations. 100

Tableau 5.7. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B3 et de l'additif A3 selon différentes concentrations. 100

Tableau 5.8. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du Brai 4 et de l'additif A1 selon différentes concentrations. 101

Tableau 5.9. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B4 et 102

Tableau 5.10. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B4 et de l'additif A3 selon différentes concentrations. 102

Tableau 6.1. Propriétés des brais non modifiés. 117

Tableau 6.2. Propriétés du coke. 118

Tableau 6.3. Propriétés des additifs [19]. 118

Tableau 6.4. Sommaire des travaux présentés dans l'étude antérieure [19]. 119

Tableau 6.5. Sommaire des brais non modifiés et modifiés utilisés dans la fabrication des anodes. 123

Tableau 6.6. Plan de la caractérisation des échantillons. 126

Tableau 6.7. Aire sous la courbe des spectres FTIR du brai B1 modifié avec c3 de l'additif A1 pour la fabrication des anodes 2 et 3. 128

Tableau 6.8. Caractérisation des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B1 132

Tableau 6.9. Caractérisation des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B4 (moy. : moyenne, std : standard, Préfab : Préfabriqué, S.O. : sans objet). 135

Tableau 6.10. Impacts possibles de la modification du brai B1 sur la consommation et la production comparativement à l'anode standard, basés sur une anode de 1000 kg et un courant de 400 kA (les valeurs sans parenthèse indiquent un impact positif et celles entre parenthèses un impact négatif). 139

Tableau 6.11. Impacts possibles de la modification du brai B4 sur la consommation et la production comparativement à l'anode standard, basés sur une anode de 1000 kg et un courant de 400 kA (les valeurs sans parenthèse indiquent un impact positif et celles entre parenthèses un impact négatif). 139

Tableau A.2.1. Sommaire de l'analyse des distributions similaires pour chacun des critères d'analyse de la taille de particules des Cokes 1a et 1b. 164

Liste des symboles et abréviations

FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
RNA	Réseau neuronal artificiel
BGH	Brai de goudron de houille
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
IQ	Insolubles dans la quinoléine (%)
ST	Soluble dans le toluène (%)
IT	Insolubles dans le toluène (%)
PR	Point de ramollissement (°C)
L_c	Longueur cristalline (Å soit $1x10^{-10}$ m)
FR	Rendement Faraday
γ_{LV}	Tension superficielle des interfaces liquide/vapeur ou tension de surface ($mN \cdot m^{-1}$)
γ_{SL}	Tension superficielle des interfaces solide/liquide ($mN \cdot m^{-1}$)
γ_{SV}	Tension superficielle des interfaces solide/vapeur ($mN \cdot m^{-1}$)
θ	Angle de contact (°)
γ_S ou γ_L	Énergie de surface d'un solide ou d'un liquide ($mN \cdot m^{-1}$)
(γ^D)	Énergie de dispersion de London (mJ)
(γ^P)	Énergie des interactions polaires (mJ)
$S_{L/SV}$	Coefficient d'étalement ($mN \cdot m^{-1}$)
τ	Tension de mouillage ($mN \cdot m^{-1}$)
υ	Vitesse de pénétration $m^2 \cdot s^{-1}$
η	Viscosité du liquide (mPa·s)

K	Facteur caractérisant la porosité du solide selon la forme et la dimension des pores (m^{-1})
Γ_i	Quantité adsorbée à l'interface ($mol \cdot m^{-2}$)
l_i	La longueur de la chaîne d'hydrocarbure de l'espèce adsorbée i (m)
C	Concentration en vrac ($mol \cdot m^{-3}$)
R	Constante des gaz parfaits (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
T	Température (K ou °C)
ΔG°_{ads}	Énergie libre standard associée au transfert des espèces adsorbantes à l'interface solide/liquide (J)
ΔG°_{elec}	Énergie libre standard de l'interaction électrostatique (J)
ΔG°_{chem}	Énergie libre standard de l'interaction chimique (J)
ΔG°_{c-c}	Énergie libre standard de l'interaction chaîne-chaîne (J)
ΔG°_{c-s}	Énergie libre standard de l'interaction hydrophobe (J)
ΔG°_{H}	Énergie libre standard de liaison hydrogène (J)
$\Delta G^{\circ}_{H_2O}$	Énergie libre standard pour la désolvatation (J)
CMC	Concentration micellaire critique ($mol \cdot l^{-1}$)
Tk	Température au point Krafft (K ou °C)
f_i	Fonction (où i = 1, 2, 3 ou 4)
R	Groupes organiques
CMCNa	Carboxyméthyl-cellulose de sodium
M40	Mobilsol 40
PS	Polystyrène en granules
DVB	Divinylbenzène

PTS	Acide p-toluène sulfonique
PPTB	Phénol para tert-butyle
GA	Glycéride activée
SA-OPE	Sulfate d'aluminium avec des oxydes de polyéthylène
BP	Brai de pétrole
CPC	Coke de pétrole calciné
Abs	Absorbance
Ai	Additif (où i = 1, 2 ou 3)
Bi	Brai (où i = 1, 2, 3 ou 4)
C	Valeur obtenue par la moyenne pondérée
ci	Concentration (où i = 1, 2, 3 ou 4) (g/g)
Ratio A	Indice d’aromaticité
Ratio O	Indice de substitution ortho
Ratio H	Indice de la présence d’hétéroatomes
M	Mesuré expérimentalement

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Rapport-Gratuit.com

« La joie dans la recherche et la compréhension est le plus beau cadeau de la nature. »

Albert Einstein

Remerciements

J’offre mes remerciements les plus sincères à ma directrice, la professeure Duygu Kocaefe. Elle m’a offert mon premier emploi en recherche et m’a permis de présenter mes résultats à des conférences. Puis, elle m’a témoigné sa confiance en m’offrant la possibilité d’effectuer une maîtrise sur un sujet passionnant. Je ne saurai exprimer toute la gratitude qui lui est due pour ses encouragements constants, ses bons conseils et sa disponibilité. Je lui suis profondément reconnaissante de m’avoir accueillie au sein de sa chaire et de m’avoir guidée tout au long de mon cheminement.

J’aimerais remercier mon codirecteur, le professeur Yasar Kocaefe pour ses recommandations, son écoute et ses solutions. Nos discussions enrichissantes ont su faire la différence dans la progression de mon apprentissage. Sa bonté, sa gentillesse et ses encouragements à mon égard me vont droit au cœur.

Je tiens à souligner ma plus sincère gratitude au professeur-chercheur sous octroi Dipankar Bhattacharyay. Son esprit innovant, son expérience et nos nombreux échanges ont cultivé en moi les graines de la recherche. Sa présence a su contribuer à faire de moi une bien meilleure chercheuse.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à madame Brigitte Morais et Dr Xianai Huang pour leurs précieux conseils, leur collaboration et leur implication dans mon projet. J’offre des remerciements tout spécialement aux techniciens Dave Girard, Alexandre Morin et Yannick Gagnon pour leur aide technique, leurs solutions éclairées et leurs disponibilités. Je remercie l’ensemble de mes collègues pour nos échanges, leur aide et leurs suggestions. Un merci tout spécial au professeure Cornélia Krause pour son écoute,

ses précieux conseils et ses recommandations tout au long de mon parcours scolaire pendant ce retour aux études.

Je voudrais également exprimer ma gratitude aux organismes ayant contribué à ce travail, soit : le support matériel de l'Aluminerie Alouette Inc. ainsi que le support financier soutien du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et de l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC).

J'exprime mes plus vifs remerciements aux organismes et industries qui ont contribué au financement de mes études en m'octroyant une bourse d'excellence pour mon travail: Rio Tinto, le Fonds de développement de l'UQAC (Bourse d'excellence Elkem), la Fondation Desjardins, et la Fondation de l'UQAC (Bourses de la Fondation J. Armand Bombardier) et le Centre de recherche sur l'aluminium (Prix Aluminerie Alouette). Je remercie le Décanat de la recherche et de la création et le Décanat des études de m'encourager dans la poursuite de mon parcours intellectuel en m'octroyant une bourse de cheminement.

Je veux souligner ma gratitude à ma plus grande source d'encouragement, ma mère. Sa totale confiance en mes capacités et son amour me sont tout particulièrement précieux. Je remercie profondément mon conjoint pour son amour et son soutien qui m'a permis ce retour aux études. Un merci tout particulièrement chaleureux à ma famille et mes amis, grâce à eux, il m'a été bien plus facile de rester confiante et motivée.

Enfin, je remercie toutes les personnes intéressées par ce projet. En espérant que ce mémoire puisse contribuer à faire progresser l'avancement d'autres travaux.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Avant-propos

Le projet de recherche de maîtrise intitulé « Étude de l'amélioration de la qualité des anodes par la modification des propriétés du brai » a été réalisé au sein de la Chaire de recherche institutionnelle sur les matériaux industriels (CHIMI). Ce projet de maîtrise consiste à étudier l'effet de l'ajout d'additifs chimiques sur la composition chimique du brai afin d'améliorer les propriétés des anodes. Ce projet vise à comprendre les mécanismes sous-jacents entre le brai et le coke afin de sélectionner un additif chimique pouvant améliorer la qualité des anodes, peu importe la matière première. Pour des raisons de confidentialités, les matières premières utilisées dans ce projet sont présentées sous la forme de symboles. De plus, certains résultats sont présentés en forme « normalisée » ou d'une différence comparativement aux valeurs d'un standard à cause de la confidentialité des données.

Chapitre 1

Introduction

1.1. Procédé Hall-Héroult

De nos jours, le procédé de fabrication de l'aluminium est basé sur la méthode développée simultanément par Hall et Héroult en 1886 [1, 2]. Cette découverte a significativement augmenté la production de ce métal passant de 180 tonnes en 1890 à 1430 tonnes en 1895 [1, 2]. La production d'aluminium primaire actuelle se chiffre en millions de tonnes; soit 41,4 millions de tonnes produites mondialement en 2010, dont le principal pays producteur est la République populaire de Chine [1]. Les nombreuses propriétés caractéristiques de l'aluminium en font un métal de choix dans plusieurs applications. Une de ses particularités est sa capacité de pouvoir être recyclé indéfiniment sans pour autant perdre ses propriétés. L'énergie requise à la refusion du métal pour la production d'aluminium secondaire représente 5 à 8% de l'énergie de la production d'aluminium primaire [1]. Ce qui entraîne des économies énergétiques importantes et une diminution considérable des impacts environnementaux néfastes [1-3].

Dans le but de produire de l'aluminium primaire en fusion, le procédé électrolytique nécessite l'emploi de l'alumine (Al_2O_3) préalablement dissout dans la cryolithe (Na_3AlF_6). Ces deux composantes constituent le bain qui va réagir avec le carbone des anodes selon l'équation globale 1.1 [1, 2]:

$$2\ Al_2O_3\ (\text{bain}) + 3\ C\ (\text{anode}) \rightarrow 4\ Al_{(liq)} + 3\ CO_2 \qquad (1.1)$$

De manière générale, le carbone à la surface de l'anode réagit avec l'oxygène de l'alumine pour former du CO_2 selon l'équation 1.2 :

$$C + 2\ O^{2-} \rightarrow CO_{2(g)} + 4\ (\text{à l'anode}) \tag{1.2}$$

Simultanément, l'aluminium est réduit pour former de l'aluminium liquide à la cathode selon l'équation 1.3:

$$Al^{3+}(\text{bain}) + 3\ é\ \rightarrow Al_{(liq)}\ (\text{à la cathode}) \tag{1.3}$$

Toutefois, l'équation 1.1 représente la réaction globale et non pas le mécanisme réel qui est extrêmement compliqué. En effet, les ions d'aluminium et d'oxygène n'existent pas dans le processus d'électrolyse. Ces réactions nécessitent l'intégration de la cryolithe dans l'équation 1.3 pour devenir l'équation 1.4 et l'équation 1.5 [1]:

$$AlF_4^-(\text{bain}) + 3é\ \rightarrow Al + 4F^-(\text{bain})\ (\text{à la cathode}) \tag{1.4}$$

$$2Al_2O_2F_4^{2-} + C \rightarrow CO_2 + 2Al_2OF_4 + 4é\ (\text{à l'anode}) \tag{1.5}$$

La figure 1.1 représente le schéma d'une cellule industrielle moderne typique. Les anodes employées sont cuites avant le procédé et sont régulièrement changées. Bien qu'une précuisson des anodes entraîne une augmentation des coûts énergétiques, cette technologie offre plusieurs avantages. En effet, la cuisson dans les fours permet d'éliminer d'importantes quantités de gaz toxiques et cancérigènes ce qui procure davantage de contrôle des émissions gazeuses produites au cours du procédé d'électrolyse. De plus, dans le cas des anodes précuites, une qualité de compaction est supérieure ce qui entraîne une diminution de la consommation des anodes. Par conséquent, ce type de cellule est priorisée par l'industrie pour des raisons environnementales [1, 2]. De surcroît, la technologie des anodes précuites peut utiliser des cuves beaucoup plus grandes que la technologie Söderberg. L'augmentation de la dimension des cellules signifie une augmentation de la productivité tout en diminuant les coûts au cours du procédé d'électrolyse.

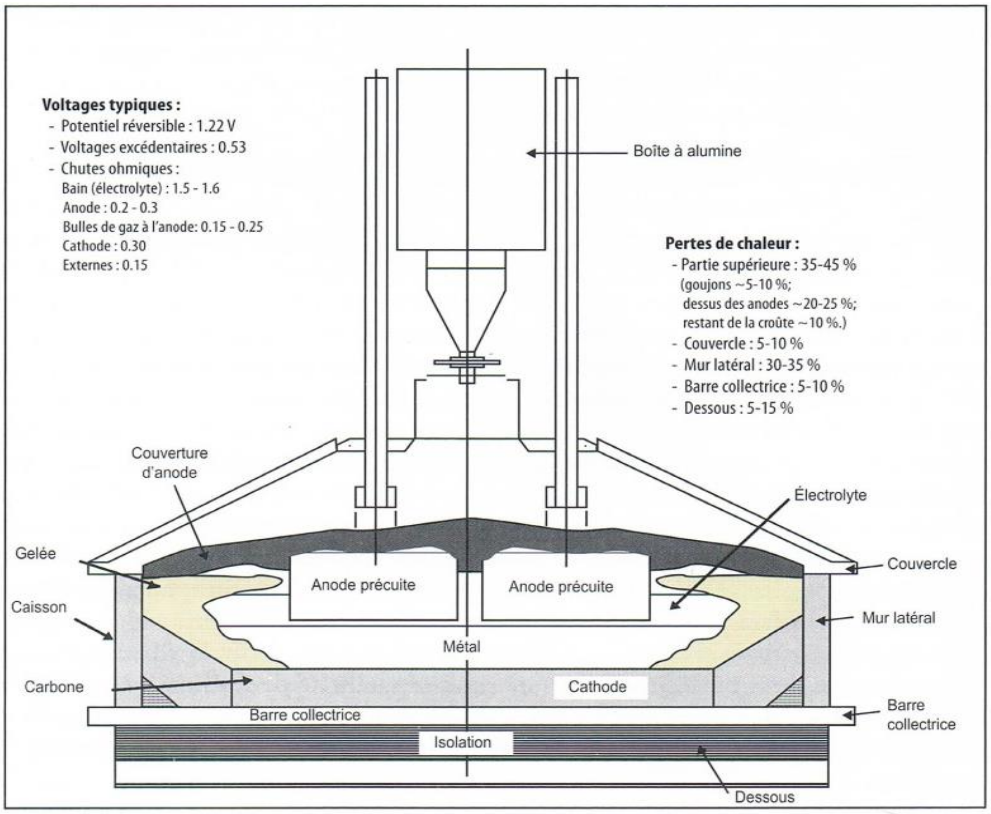

Figure 1.1. Schéma d'une cellule industrielle moderne (précuite); distribution des pertes thermique (à droite) et des voltages (à gauche) [1].

1.2. Fabrication des anodes de carbone

Une anode crue est constituée d'une pâte d'anode qui comprend environ 85% d'agrégats secs (coke de pétrole frais, mégot, rejets crus et cuits) et de 15% de liant (brai de goudron de houille). Les anodes crues et cuites rejetées ainsi que les mégots sont écrasés et ajoutés à l'agrégat sec, et ils représentent environ 20% de la pâte d'anode. La figure 1.2 illustre un schéma du processus de fabrication des anodes. La préparation de la pâte commence par le broyage et le triage de chacun des constituants des agrégats secs selon leur granulométrie. Le matériel granulaire est ensuite ajouté selon la recette établie par l'industrie afin d'obtenir les propriétés requises des anodes cuites. Par la suite, les agrégats secs sont incorporés dans un mélangeur de type *Sigma blade* ou encore de type *Eirich*, ou

encore un malaxeur où le mélange est préchauffé à environ 150 °C avant de le combiner au brai préalablement chauffé à 200 °C. La pâte homogénéisée est ensuite refroidie à environ 170 °C si nécessaire puis transférée dans un compacteur (presse hydraulique ou vibrocompacteur) afin de façonner une anode crue. Le processus de fabrication se poursuit en plaçant les anodes dans des fours de cuisson horizontaux (généralement) et les espaces sont complétés par du coke de remplissage afin de préserver leur intégrité. La cuisson s'élève autour de 1 150 °C (selon l'industrie) pour ensuite refroidir les anodes autour de 100 °C. Enfin, un goujon de métal est fixé à l'anode afin de relier l'anode à la cellule électrolytique [1, 2].

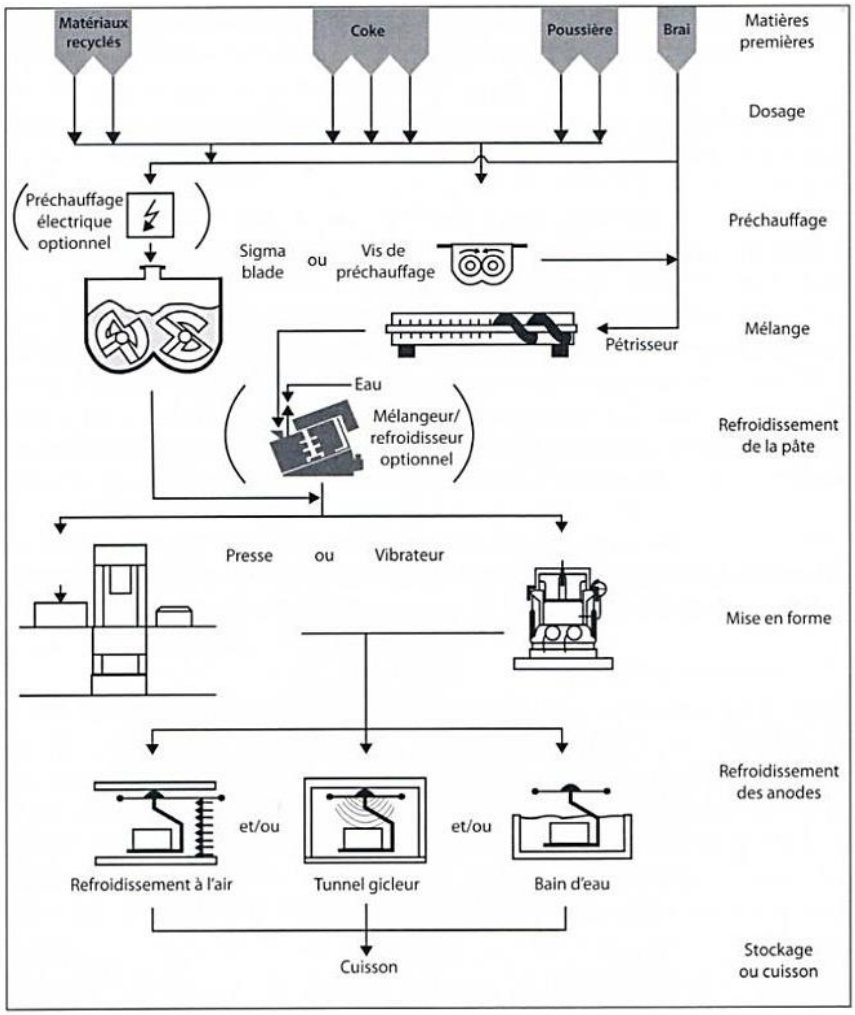

Figure 1.2. Schéma de la fabrication des anodes [1].

1.3. Interaction entre le brai et le coke

La capacité d'interaction du brai avec le coke dépend directement de sa composition chimique afin d'obtenir une imprégnation adéquate. Comme mentionné précédemment, le brai sert d'agent liant aux particules des agrégats secs afin de former les anodes. En pénétrant dans les pores du matériau granulaire, il procure une cohésion de la pâte d'anode (figure 1.3). Un brai ayant une bonne mouillabilité doit pouvoir recouvrir d'une fine couche les particules d'agrégats secs (majoritairement du coke) tout en ne laissant aucun espace. De sorte que la quantité de brai ajouté doit être optimale pour favoriser la cohésion du matériel granulaire (figure 1.4). En effet, lors du processus de cuisson des anodes, le brai se décompose et engendre la formation d'une matrice solide (brai cokéfié). Cette matrice contribue à l'amélioration de la conductivité électrique des anodes produites [1, 2, 4, 5]. Si la quantité de brai est inférieure à la quantité optimale, il est dit que l'anode est en sous-brai laissant de grands vides entre les particules de l'anode engendrant une porosité élevée. L'augmentation de la porosité cause une réduction de la densité apparente et des propriétés mécaniques ainsi qu'une augmentation de la résistivité électrique, de la formation de fissures et des réactions de réactivités à l'air et au CO_2 de même que l'oxydation sélective. Si la couche de brai est trop épaisse, l'anode est dite en sur-brai. Par conséquent, il y aura séparation des particules diminuant ainsi les propriétés mécaniques et augmentant le coût de production des anodes. De plus, une anode en sur-brai conduit à une augmentation de la libération de volatiles lors de la cuisson qui peut engendrer la formation de fissures. L'usage excessif de brai peut causer l'adhérence de l'anode au moule au cours de l'étape de compaction ainsi qu'au matériel de compaction au cours de la cuisson. Enfin, une quantité abusive en brai peut entraîner un rétrécissement extrême de l'anode et la déformation du trou d'ancrage prévu pour la tige de métal au cours de la cuisson [2, 4, 6, 7].

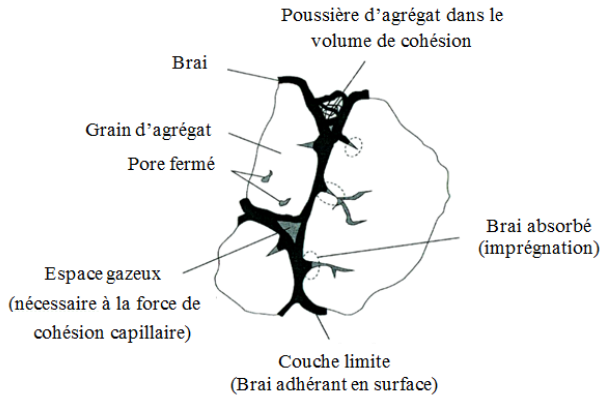

Figure 1.3. Système agrégat/brai [2].

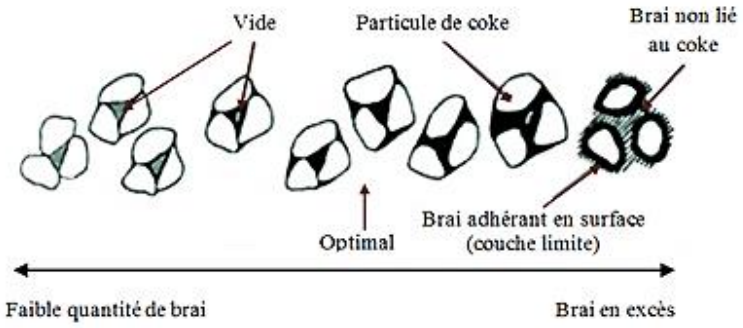

Figure 1.4. Structure brai/coke selon la quantité de brai [2].

1.4. Modification de la matière première

Dans le but d'améliorer les interactions entre le brai et le coke, l'un des moyens est la modification des propriétés du brai. Dans la littérature, plusieurs chercheurs ont publié des travaux traitant de la modification des propriétés du brai. Cependant, le type de brai employé est rarement celui habituellement utilisé dans l'industrie, soit le brai de goudron de houille. De plus, une étude de l'interaction entre le coke et le brai modifié est peu réalisée et n'inclut pas les mécanismes sous-jacents expliquant le comportement du brai modifié avec le coke. La majorité des additifs étudiés contiennent généralement des éléments nuisibles au procédé d'électrolyse ou défavorables du point de vue de l'environnement. Enfin, l'effet de la modification du brai par un additif chimique sur la

fabrication des anodes est très peu documenté. Une autre avenue est la modification des propriétés du coke. Toutefois, la littérature fait très peu mention de cette possibilité. De plus, la modification du coke implique généralement l'usage de solvant afin de lier l'additif étant donné que le coke est à l'état solide.

Afin de sélectionner adéquatement un additif chimique, ce dernier doit répondre à certains critères. Les additifs chimiques doivent avoir un point d'ébullition inférieur à la température maximale de cuisson afin de permettre sa décomposition lors de la cuisson des anodes et possiblement contribuer à la valeur en cokéfaction. Aussi, les additifs chimiques sélectionnés et leurs produits de décomposition ne doivent pas contenir d'atomes nuisibles au procédé d'électrolyse pour prévenir la contamination des anodes et au moins maintenir la pureté de l'aluminium. Une fois les additifs chimiques sélectionnés, il est nécessaire de vérifier si la modification chimique du brai permet d'améliorer la mouillabilité du coke par le brai modifié. Puisque la composition chimique du brai et du coke acheminés en industrie est variable, la compatibilité des matériaux peut fluctuer. Par conséquent, il est important de comprendre les mécanismes sous-jacents entre les additifs chimiques et le brai afin de choisir efficacement l'additif approprié et la quantité à employer. Toutefois, l'ajout d'additif chimique implique une dépense supplémentaire à l'industrie. Afin de justifier économiquement l'usage d'additifs chimiques, il faut démontrer qu'il est possible de favoriser la réduction du coût métal, de la consommation d'énergie et des émissions environnementales ainsi que l'augmentation de la productivité.

1.5. Problématique

Dans plusieurs régions du Québec, l'économie québécoise dépend fortement de l'industrie de l'aluminium. La compétition mondiale dans ce domaine est considérable.

Rapport-Gratuit.com

Le Québec, grâce à son hydroélectricité, produit l'aluminium le plus « vert » au monde. La fabrication de l'aluminium par le procédé d'électrolyse nécessite l'utilisation des anodes. Or, la qualité des anodes a un impact direct sur le coût du métal, la consommation d'énergie et les émissions environnementales. Les défis actuels de l'industrie ont été identifiés comme étant la réduction du coût de production, la diminution de la consommation d'énergie et des émissions environnementales ainsi que l'augmentation de la productivité. Les enjeux ciblés sont donc fortement liés à la qualité des anodes en carbone. Les anodes utilisées dans la production d'aluminium emploient le brai de goudron de houille comme liant. Le brai doit pénétrer à travers les pores du coke et remplir les espaces vides entre les particules du coke au cours de la préparation des anodes. Une bonne interaction entre les particules du coke et le brai est nécessaire pour la production d'une liaison satisfaisante entre ces deux composants qui affectent fortement les propriétés finales de l'anode [8-10]. Par conséquent, la compatibilité du coke avec le brai a une importance significative. Or, la qualité du coke et du brai acheminés vers l'industrie est variable de jour en jour et ne permettent pas toujours d'assurer leurs compatibilités. La qualité décroissante des matières premières mène à l'exploration des différentes solutions.

La nature du lien entre le coke et le brai est considérée comme étant le fondement même pour l'obtention des propriétés finales des anodes [9]. L'interaction entre le coke et le brai se doit donc d'être la plus proche possible de l'optimale. Une façon d'assurer l'affinité entre le brai et le coke consiste à modifier les propriétés du brai. Il est rapporté dans la littérature que des tensioactifs peuvent modifier les propriétés du brai et diminuer la tension de surface [10-18]. Cependant, il n'y a aucune étude systématique pour comprendre les mécanismes sous-jacents qui mèneront à un choix fiable des tensioactifs et des agents

de modification de surface. En outre, les produits chimiques choisis devraient se décomposer au cours de la cuisson des anodes de sorte que les anodes ne soient pas contaminées.

1.6. Objectifs

L'objectif général de cette étude est d'améliorer la mouillabilité du coke par le brai en utilisant des tensioactifs ou agents de modification de surface. De plus, le but de cette étude est aussi de produire des anodes de bonne qualité à partir des brais modifiés, ce qui va permettre l'utilisation de la plupart des matières premières offertes sur le marché. Les objectifs spécifiques sont de :

1. Identifier des additifs chimiques répondant aux critères établis (composition chimique, température de fusion et d'ébullition ainsi que le coût d'achat).
2. Améliorer la mouillabilité du coke par le brai ;
3. Comprendre les mécanismes sous-jacents entre les additifs chimiques et le brai ;
4. Déterminer si les additifs chimiques sélectionnés sont fiables et peuvent prévenir la contamination des anodes ;
5. Produire des anodes de bonne qualité avec les matières premières disponibles.

1.7. Méthodologie

Premièrement, une revue de la littérature est réalisée au sujet de la modification du brai afin de sélectionner judicieusement des tensioactifs ou des agents de modification de surface. Les additifs chimiques sont choisis afin d'enrichir les groupements fonctionnels requis pour favoriser la mouillabilité tout en considérant l'impact environnemental, économique et industriel de cet ajout.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES
Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Deuxièmement, des essais systématiques sont effectués en utilisant différents additifs chimiques identifiés pour modifier les propriétés des brais utilisés par l'industrie. Les brais non modifiés et modifiés sont caractérisés par l'utilisation de l'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la réalisation des tests de mouillabilité. L'analyse FTIR est employée afin de déterminer l'évolution de l'intensité des pics associés aux groupements fonctionnels des additifs chimiques. La mouillabilité permet de déterminer l'affinité entre un brai modifié et un coke ainsi que de comparer son apport relativement à un brai non modifié. L'analyse est complétée grâce à l'étude des données par réseau neuronal artificiel (RNA) afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents.

Finalement, les anodes sont produites en utilisant des brais non modifiés et des brais modifiés. Les anodes crues, les échantillons crus et cuits sont caractérisés incluant les tests de réactivité. Les résultats de la caractérisation sont comparés afin d'en évaluer l'amélioration de la qualité des anodes produites par la modification des propriétés du brai.

1.8. Contenu du mémoire

Le mémoire est divisé en sept chapitres comme suit :

Le premier chapitre est l'introduction du mémoire qui permet de mettre en place les fondements du projet. Le chapitre commence par la présentation du procédé Hall-Héroult, la fabrication d'une anode de carbone, l'interaction brai/coke, la modification des matières premières et une des problématiques rencontrées dans ce processus de fabrication. Le chapitre est complété par les objectifs et la méthodologie préconisée afin de proposer une solution au problème.

Le deuxième chapitre présente la recherche bibliographique associée à ce projet. Afin de mieux comprendre les différents aspects du projet, il est essentiel de bien poser les

notions de base. Dans un premier temps, les processus de fabrication, la composition chimique ainsi que les propriétés des matières premières (le brai et le coke) sont présentés. Ensuite, davantage d'informations concernant les anodes complètent les éléments présentés dans l'introduction. Puis, le chapitre se poursuit par les interactions entre le brai et le coke et comment la modification des propriétés du brai peut améliorer la qualité des anodes. Enfin, la recherche bibliographique est complétée en introduisant quelques notions de l'analyse par réseau neuronal artificiel.

Le troisième chapitre contient la méthodologie employée afin de réaliser ce projet. Le chapitre présente dans un premier temps le matériel employé, par quel moyen le brai est modifié et la caractérisation de la matière première par la FTIR et la mouillabilité. Les résultats de la caractérisation sont analysés par RNA pour établir les liens possibles entre la composition chimique du brai et son comportement en présence du coke. En deuxième lieu, la méthodologie se poursuit avec la fabrication des anodes de laboratoire à partir de brai non modifié et modifié. Puis des échantillons d'anodes sont préparés et caractérisés dans le but d'étudier l'effet de la modification du brai sur les propriétés des anodes. Finalement, une analyse supplémentaire est réalisée afin de comparer la taille des particules d'un deuxième coke standard utilisé pour compléter la distribution de 4 mm de deux des anodes fabriquées.

Le quatrième chapitre est un article qui sera publié en français dans le Canadian Journal of Chemical Engineering [19]. L'article s'intitule : « Modification des propriétés du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes. » L'article présente les résultats de la FTIR du brai non modifié, identifié comme étant le moins favorable, et les différentes modifications de ce brai avec les trois additifs choisis. L'article renferme

également une synthèse des résultats de l'ensemble des tests de mouillabilités réalisés au cours de ce projet. L'article a été accepté et la publication est sous-presse. Les numéros des références sont ajustés pour être compatibles avec la liste de références donnée à la fin de la thèse. De plus, les figures et les tableaux déjà présentés dans les chapitres précédents sont ajoutés dans ce chapitre tel qu'ils apparaissent dans la publication. Les numéros des figures et des tableaux ainsi que le format de l'article suivent le modèle établi dans le mémoire.

Le cinquième chapitre contient certains compléments d'analyse afin de sélectionner un additif chimique en fonction des matières premières. Ce chapitre se compose de l'analyse FTIR de l'ensemble des cokes et des brais non présentés dans le premier article. Cette section du mémoire contient aussi un complément d'information des tests de mouillabilité non inclus dans le premier article. Puis, les résultats de l'analyse par RNA viennent parachever l'examen des données de la FTIR et de mouillabilité. Enfin, un sous-chapitre indique comment sélectionner un additif chimique en fonction des matières premières disponibles.

Le sixième chapitre est lui aussi un article qui s'intitule : « Amélioration des propriétés des anodes par le brai modifié » [20]. L'article explique comment la modification d'un brai par l'ajout d'un additif chimique peut influencer les propriétés des anodes. Le document inclut un bref récapitulatif des résultats du chapitre 4 ainsi que les résultats de la caractérisation de l'ensemble des anodes produites au cours de ce projet. Enfin, l'article présente un examen de l'impact possible de l'amélioration de la qualité des anodes sur la production d'aluminium ainsi que la consommation en carbone et l'économie énergétique. L'article a été accepté pour fin de publication par le journal « Canadian Journal of Chemical Engineering ». Tout comme dans le chapitre 4, le format du texte et les

numéros des références sont ajustés afin d'assurer leur compatibilité avec le mémoire. Les figures et les tableaux sont présentés tels que soumis au journal même s'ils figurent déjà dans un chapitre précédent et leurs numéros respectent le modèle établi dans le mémoire.

Le septième chapitre présente les conclusions de ce projet de même que les recommandations jugées nécessaires.

Chapitre 2

Recherche bibliographique

Ce chapitre contient un résumé des informations connexes au sujet du projet actuel, qui sont disponibles dans les publications écrites. La première partie portera sur la matière première soit principalement le brai et le coke. Leurs procédés de fabrication, leur composition chimique et leurs propriétés sont abordés. La seconde partie portera sur la cuisson, les propriétés et la consommation des anodes afin de compléter les informations présentées dans l'introduction sur le sujet. La troisième partie concerne l'interaction entre le brai et le coke. Dans ce projet, il est essentiel de comprendre comment la composition chimique et les propriétés des matières premières influencent leur compatibilité. La quatrième section traite d'une des avenues possibles afin d'améliorer l'interaction entre le brai et le coke, soit la modification des propriétés du brai par l'ajout d'un additif. Enfin, la cinquième partie discute d'une méthode statistique pouvant aider à la compréhension des mécanismes sous-jacents entre le brai et le coke, soit l'analyse RNA.

2.1. Matières premières

Comme mentionnée dans l'introduction, une anode de carbone se compose de coke de pétrole frais, de brai de goudron de houille et des matières recyclées soient : les mégots et anodes rejetées crues et cuites.

Lors du procédé d'électrolyse, les anodes sont partiellement submergées dans le bain électrolytique afin de réagir avec l'alumine pour former l'aluminium. Lorsque l'anode est consommée jusqu'à une certaine hauteur, elle est retirée afin de prévenir la dégradation de la tige de métal et d'éventuels effets d'anode dans la cuve d'électrolyse. La partie de

l'anode qui n'a pas réagi, appelée mégot, est nettoyée, broyée et réutilisée dans la production d'anodes. L'utilisation du mégot permet la revalorisation de ce matériel et diminue la production de déchets. Belitskus [21] a démontré que l'ajout de mégot augmente la densité des anodes et diminue la résistance électrique ainsi que le rétrécissement au cours de la cuisson. Toutefois, au cours du procédé d'électrolyse, le mégot absorbe du sodium. La présence de particules de mégot dans la recette d'anode influence alors le pourcentage de sodium dans les anodes et, consécutivement, la réactivité de l'anode [1, 2, 4]. Tout comme pour le mégot, la réutilisation des anodes rejetées crues ou cuites permet de réduire les déchets industriels tout en les valorisant. De plus, Belitskus [21] a conclu que l'utilisation des anodes rejetées influence peu ou pas les propriétés des anodes. Selon la nature du mégot, les impuretés contenues dans le mégot ne peuvent être maintenues constantes affectant par le fait même la composition des rejets. Afin de diminuer l'impact de leur influence lors de la fabrication d'anode de laboratoire, il est essentiel d'utiliser des matières premières provenant d'une même source. Néanmoins, un manque d'homogénéité est tout de même possible.

Les deux autres matières premières employées dans la recette de la fabrication de la pâte d'anode sont le brai et le coke. Ces matières sont à la base même de la fabrication des anodes et leurs propriétés ont une influence considérable sur la qualité des anodes. Leurs propriétés dépendent fortement de leur processus de fabrication et de leur composition chimique. Dès lors, une description exhaustive de chacun s'impose.

2.1.1. Brai

2.1.1.1. Processus de fabrication

Les précurseurs de la carbonisation et de la graphitisation du brai sont le pétrole, le charbon ou encore des composés aromatiques uniques ayant subi une transformation thermique [1]. Dans l'industrie de l'aluminium, le brai employé provient essentiellement d'un processus de transformation du charbon. Le procédé d'obtention du brai débute avec la pyrolyse du charbon pendant 12 à 36 heures à des températures s'élèvent entre 1100 et 1200 °C. Ceci permet d'obtenir le coke métallurgique. Le condensat des vapeurs recueillies, le goudron de houille, est acheminé vers une colonne de distillation ou encore un procédé de traitement thermique afin d'obtenir le brai de goudron de houille (BGH) (figure 2.1) [1, 2]. La distillation sous vide offre l'avantage de soumettre le brai à des conditions thermiques moins intenses. Des chaleurs excessives sont propices à la formation de composés appelés mésophases souvent défavorable à la formation des anodes [1]. En effet, Suriyapraphadilok [22] mentionne que le procédé de polymérisation augmente l'aromaticité. À un certain stade, le brai est isotrope. Puis, les réactions de polymérisation se poursuivre pour former de plus grosses molécules aromatiques, sous forme de feuillet, appelées mésogènes. Les matériaux qui constituent le brai ont alors des propriétés optiques intermédiaires appelées la mésophase ou la phase anisotrope sous forme de cristal liquide. Si les réactions de polymérisation se poursuivent, la mésophase sera croissante jusqu'à finalement obtenir le coke solide [10, 22]. Ainsi, les propriétés chimiques et physiques du brai sont donc influencées principalement par : le processus de carbonisation, la nature et la composition de la matière première ainsi que le processus de traitement [1, 2].

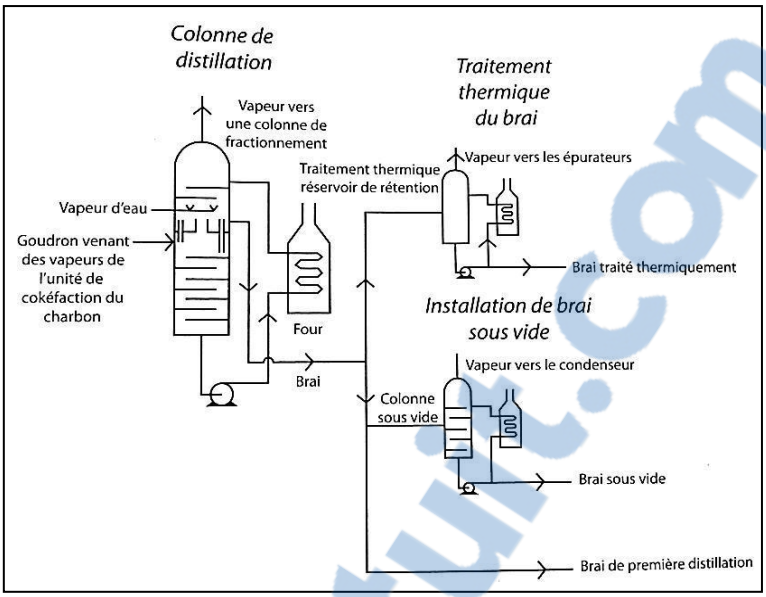

Figure 2.1. Schéma de la production du brai [1].

2.1.1.2. Composition chimique

Essentiellement, le brai est un mélange complexe d'environ 90% de composés polycycliques aromatiques possédant entre 3 et 7 anneaux et de composés hétérocycliques [2]. Ces molécules sont aussi pourvues de groupements aliphatiques indispensables à l'interaction entre le brai et les matériaux granulaires [1]. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) se retrouvent dans le brai sous la forme : de HAPs alkylés, de fragments HAPs cyclopenténiques partiellement hydrogénés, d'oligo-arylméthanes, de HAPs hétérosubstitués : amine, hydroxyle ou encore des dérivés carbonylés de HAPs [22, 23]. Des solvants sont aussi utilisés afin de caractériser le brai. Ils permettent d'extraire sélectivement des composés ayant des groupes fonctionnels spécifiques selon la taille moléculaire, la topologie, et le degré de planéité. Les différents types de composantes sont classés selon : les insolubles dans la quinoléine (IQ, α-résine), les solubles (ST, γ-résine) ou insolubles (IT) dans le toluène, la β-résine (IT – IQ) ainsi que les impuretés [1, 2, 22]. Les fractions solubles et les résidus obtenus peuvent être analysés par FTIR. Les

Rapport-Gratuit.com

résultats des spectres permettent d'associer les différents groupes fonctionnels avec des squelettes aromatiques ou aliphatiques ou selon la distribution des masses moléculaires de différents composés dans un échantillon. Ainsi, l'hexane peut dissoudre les composés aliphatiques et aromatiques, alors que le toluène est sélectif des composés aromatiques. La figure 2.2 illustre certain des groupements contenant des hétéroatomes présents dans le brai.

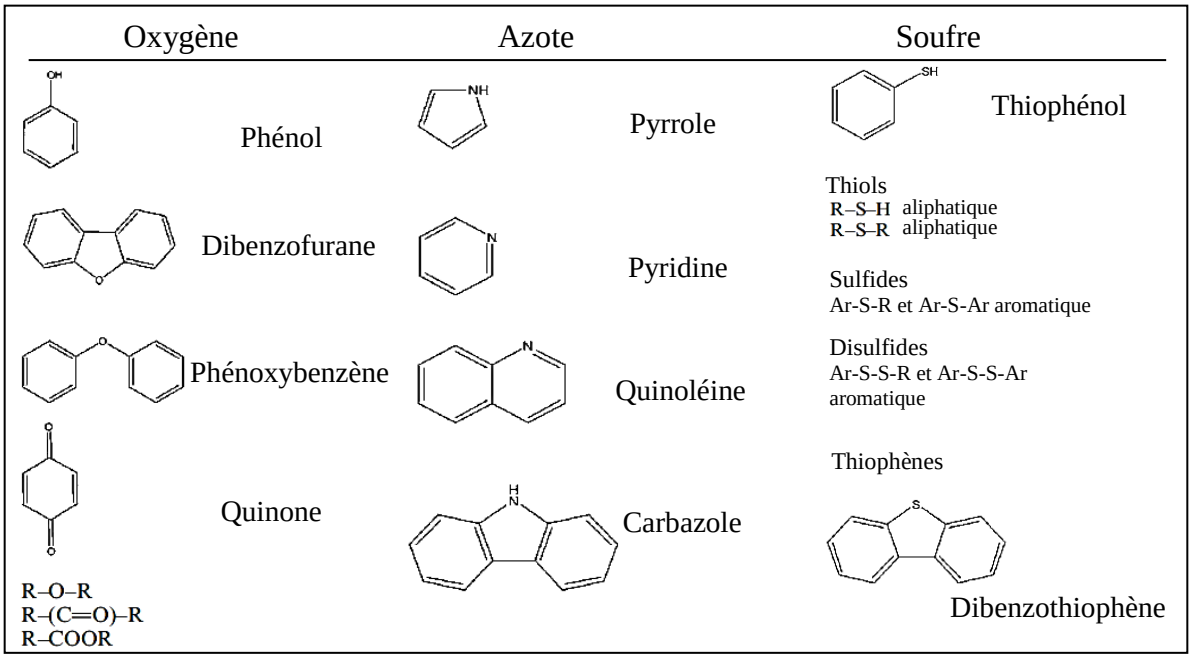

Figure 2.2. Certains des groupements fonctionnels contenant des hétéroatomes présents dans le brai [24].

2.1.1.3. Propriétés du brai de goudron de houille

Tel que mentionné précédemment, les propriétés du brai de goudron de houille sont principalement influencées par la nature de la matière première et de son procédé de transformation. Les différents composés du brai sont classés selon leur affinité avec divers solvants (α, γ et β résines, IT et les impuretés). Chacune de ces fractions procure des propriétés caractéristiques du brai. D'abord, la fraction soluble ST (γ-résine) agit comme agent de ramollissement pendant le chauffage du brai et agira sur le point de

ramollissement (PR). Alors que la β-résine contribue à la valeur en cokéfaction et à la formation de lien entre le brai et le coke selon Charrette et al. [1]. De plus, Couderc et al. [9] attribuent l'obtention des propriétés finales des anodes entre autres à : l'aromaticité, la nature et la quantité de IQ et de β-résine ainsi qu'à la tension de surface du brai. Enfin, la dernière fraction, les IQs ou α-résine, correspondant à des composés de hauts poids moléculaires [1, 2, 22, 25] dont plusieurs propriétés du brai leurs sont attribuables.

Au cours du processus de transformation du charbon, les composés volatils se polymérisent augmentant les IQs primaires ou secondaires [1, 2, 4, 22, 26]. Charrette et al. [1] rapporte que l'emploi de la distillation sous vide est préférable puisqu'il évite la formation d'une phase liquide cristalline métastable, appelée mésophase, diminuant les qualités du brai. Cette phase est associée aux particules lourdes, les IQs secondaires dont le rapport carbone/hydrogène (C/H) est inférieur à 3 [1, 2, 4]. Tandis que la fraction IQ primaire est issue du craquage thermique [1, 4] et de la combustion incomplète des matières volatiles [4]. La présence de IQ primaire contribue à stabiliser les particules de IQ secondaire [1]. Aucun consensus concernant la quantité nécessaire en IQ primaire versus la qualité des anodes n'est fourni par la littérature [1, 4, 22, 26]. Wombles et Sadler [26] rapportent que l'absence totale de IQ primaire nuit à la qualité des anodes, un minimum est nécessaire, mais des expérimentations supplémentaires sont nécessaires. Charrette et al. [1] stipule d'éviter un IQ compris entre 0 et 1,5 %. Oh et Park [11] mentionnent les particules appartenant à la mésophase peuvent produire un rendement élevé de carbone nécessaire à la qualité de l'anode suite à sa cuisson. Lin et al. [12] émet ce même constat pour les particules de grand poids moléculaire moyen. Ren et al. [16] mentionnent que si la taille des particules d'IQ est supérieure aux pores ouverts du coke, cela nuit à la mouillabilité.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Une diminution de l'imprégnation implique une diminution de la densification des anodes [16], ce qui détériore la capacité de graphitisation [12]. Enfin, Oh et Park [11] ainsi que et Lin et al. [12] affirment que la mésophase procure un rendement élevé de carbone lorsque le brai est carbonisé. Par contre, sa présence nuit aux propriétés rhéologiques. Lu et al. [27] ont constaté que la taille de QI importe davantage que la quantité présente. En effet, les particules QI de grandes tailles bloquent les pores du coke et diminuent la mouillabilité du coke même si le contenu en QI est faible. D'autre part, de petites particules de QI peuvent entrer dans les pores du coke tout en obtenant une bonne mouillabilité même si la teneur en QI est relativement plus élevée.

Puisque le brai possède une structure thermoplastique non cristalline, son point de fusion n'est pas défini. Le passage d'un état solide à un liquide visqueux est donc graduel [1, 2]. Suriyapraphadilok [22] évoque qu'à mesure que la température augmente, l'état vitreux du brai est ramolli. Le point de ramollissement correspondra au moment où la viscosité diminue. La viscosité sera alors mesurée à des températures précises. De plus, la tension de surface est inversement proportionnelle à la température (absolue). Toutefois, plusieurs auteurs mentionnent qu'il n'y a pas de lien direct entre la tension de surface et la viscosité [22]. Hulse [2] ainsi que Charrette et al. [1] spécifient que la fabrication de la pâte d'anode et la formation de l'anode est sensiblement liée à la viscosité. Ce paramètre est donc important à contrôler afin d'obtenir les propriétés souhaitées [1, 2]. Kamran [4] rapporte que le brai ayant un haut PR renferme une fraction de mésophase plus grande et dont les particules sont plus importantes. Ce constat est attribuable au traitement thermique subit par le brai. Ceci occasionne une forte viscosité nuisant à la pénétration du brai dans le coke. Étant donné que la viscosité et le PR sont liés, un brai ayant un PR élevé nécessite

une augmentation de la température lors de la fabrication des anodes afin d'obtenir la compaction requise [4]. Enfin la mouillabilité du brai dépendra de sa nature, tout particulièrement la quantité et la nature en IQ et en β-résine ainsi que de sa tension de surface [9].

Afin d'obtenir les qualités requises pour les anodes, les valeurs des différentes propriétés du brai devraient se situer dans l'intervalle correspondant tel que décrit dans le tableau 2.1. La présence d'eau est généralement due à une contamination lors du transport du brai solide, mais aujourd'hui les usines reçoivent habituellement le brai sous forme liquide, éliminant ce problème.

Tableau 2.1. Propriétés du brai de goudron de houille [1].

Propriétés		Méthode	Unités	Intervalle
Contenu en eau		ISO 5939	%	0,0 – 0,2
Distillation	0 – 270°C	AKK 109	%	0,1 – 0,6
	0 – 360 °C	AKK 109	%	3 – 6
Point de ramollissement (Mettler) (PR)		ASTM D3104-87	°C	110 – 115
Viscosité	à 140 °C	ASTM D4402-87	cP	3 000 – 12 000
	à 160 °C	ASTM D4402-87	cP	1 000 – 2 000
	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	%	56 – 60
Insolubles dans la quinoléine (IQ)		ISO 6791	%	7 – 15
Insolubles dans le toluène (IT)		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 – 500

2.1.2. Coke

Le coke est la principale composante des anodes relativement au poids. Il procure la majeure partie du carbone nécessaire à la réduction de l'aluminium. C'est pourquoi une bonne compréhension de ce matériel est nécessaire pour évaluer les impacts sur la fabrication d'une anode.

2.1.2.1. Processus de fabrication et type de coke obtenu

Le coke de pétrole calciné utilisé pour la production des anodes provient des unités de cokéfaction de certaines raffineries de pétrole à partir des résidus de pétrole [1]. Ce dérivé de l'industrie pétrolière représente environ 2 % de la production d'une raffinerie, de sorte que la qualité du coke produit n'est pas la principale préoccupation des producteurs [25]. Les propriétés mécaniques et physiques du coke dépendent directement de la matière première et des conditions de calcination [1, 2, 4, 25]. De ce fait, il existe plusieurs types de coke. Celui de meilleure qualité pour la production des anodes est de type anisotrope, soit le coke aiguille. Il est constitué de lamelles dont l'arrangement est parallèle assurant un meilleur ordre structural du coke [1]. À l'opposé, le produit obtenu à la base de l'unité de cokéfaction, le *shot coke*, est de faible qualité. Il possède une très faible porosité nuisant à sa mouillabilité avec le brai. Pour des raisons économiques et temporelles, le coke employé dans la fabrication des anodes est un matériau intermédiaire, soit le coke partiellement isotrope [1]. Les lamelles de ce coke sont disposées aléatoirement et sa structure est amorphe [1]. Afin d'obtenir un coke de qualité pour les anodes, le coke subit un traitement thermique généralement à l'aide d'un des trois systèmes suivants : un four tubulaire rotatif, un four à sole tournante ou encore un calcinateur vertical.

2.1.2.2. Composition chimique

Le principal composant du coke est le carbone. Lorsqu'il est vert, le coke contient entre 5 et 15 % de composés volatils, principalement du méthane, de l'hydrogène et des hydrocarbures polycycliques lourds. Lors de la calcination du coke, il se produit une combustion partielle des composés volatils. Suite à la dévolatilisation, des groupements fonctionnels à base d'oxygène (hydroxyle, carbonyle, carboxyle, quinone, lactone, phénol, etc.), mais aussi des groupements à base d'azote (amine, pyridine) [22, 28] et de soufre [22] peuvent être présents à la surface du coke calciné. Afin de comprendre son interaction avec le brai, il est essentiel de connaître la composition chimique du coke.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2.1.2.3. Propriétés du coke de pétrole calciné

Afin d'améliorer les propriétés pour obtenir une « qualité anode », le coke vert est traité à haute température (entre 1150 et 1350 °C) [2]. La calcination est importante afin :

- d'obtenir une résistance des grains suffisante pour la manutention ;
- de minimiser la réduction de la taille des grains ;
- de faire en sorte que la structure des pores soit accessible au liant [1, 2, 4, 25].

Ce dernier point est tout particulièrement important puisque la porosité du coke a un impact direct sur sa capacité de mouillabilité avec le brai et conséquemment la densité apparente de l'anode [1, 2, 4, 25]. Si le coke, suite à la calcination, renferme un nombre trop élevé de pores fermés, celui-ci devra être broyé et conservé pour constituer la fraction fine de la recette de pâte. En plus, la structure du coke influence les propriétés mécaniques de l'anode. En effet, la résilience du coke ne doit pas être élevée afin de diminuer sa capacité d'expansion et conséquemment diminuer la formation de fissures dans l'anode [1, 2, 25]. Suriyapraphadilok [22] spécifie que le coke est hydrophobe, mais que son degré

d'hydrophobicité diminu avec l'accroissement de la teneur en oxygène. Il mentionne également qu'il contient des liaisons non spécifiques et avec des forces de dispersion prédominante. Enfin, Sarkar et al. [29] ont constaté qu'au fur et à mesure que la température de calcination augmente, la mouillabilité du coke par le brai diminue puisque certains des groupements fonctionnels sont détruits à des températures plus élevées. Le tableau 2.2 présente les propriétés moyennes du coke de pétrole calciné rencontrées en industries.

Tableau 2.2. Propriétés du coke de pétrole calciné [1].

Propriétés		Méthode	Unités	Intervalle
Contenu en eau		DIN 51904	%	0,0 – 0,2
Contenu en huile		ISO 8723	%	0,10 – 0,30
Facteur de formation de poussière		RDC177	%	0,002 – 0,001
Granulométrie	> 8mm	ISO 2325	%	10 – 20
	8 – 4 mm	ISO 2325	%	15 – 25
	4 – 2 mm	ISO 2325	%	15 – 25
	2 – 1 mm	ISO 2325	%	10 – 20
	1 – 0,5 mm	ISO 2325	%	5 – 15
	0,5 – 0,25 mm	ISO 2325	%	5 – 15
	< 0,25 mm	ISO 2325	%	2 – 8
Densité apparente tassée	8 – 4 mm	ISO DIS 10236	kg/dm^3	0,64 – 0,70
	4 – 2 mm	ISO DIS 10236	kg/dm^3	0,73 – 0,79
	2 – 1 mm	ISO DIS 10236	kg/dm^3	0,80 – 0,86
	1 – 0,5 mm	ISO DIS 10236	kg/dm^3	0,86 – 0,92
	0,5 – 0,25 mm	ISO DIS 10236	kg/dm^3	0,88 – 0,93
Densité apparente moyenne		-	kg/dm^3	0,78 – 0,84
Stabilité des grains		ISO DIS 10142	%	75 – 90
Densité dans le xylène		ISO 8004	kg/dm^3	2,05 – 2,10
Résistance électrique spécifique		ISO DIS 10143	μΩm	460 – 540
Réactivité au CO_2 (1 000 °C)		ISO N 802	%	3 – 15
Réactivité à l'air à 525 °C		ISO N 803	%/min	0,05 – 0,3
Longueur cristalline (L_c)		-	Å	25 – 32
Contenu en cendres		ISO 8005	%	0,10 – 0,20
Éléments	S	ISO N 837	%	0,5 – 3,5
	V	ISO N 837	ppm	30 – 350
	Ni	ISO N 837	ppm	50 – 220
	Si	ISO N 837	ppm	50 – 250
	Fe	ISO N 837	ppm	50 – 400
	Al	ISO N 837	ppm	50 – 250
	Na	ISO N 837	ppm	30 – 120
	Ca	ISO N 837	ppm	20 – 100
	Mg	ISO N 837	ppm	10 – 30

2.2. Anode de carbone

La dernière étape de fabrication des anodes est la cuisson. Cette étape est la plus coûteuse et la durée d'un cycle complet de cuisson est approximativement deux semaines [1, 2]. La cuisson des anodes crues est nécessaire afin de cokéfier le brai et d'assurer une bonne liaison avec les agrégats secs. Plus spécifiquement, il s'agit de convertir le liant sous une forme cristalline et permettre l'obtention des propriétés finales de l'anode cuites [1, 2].

2.2.1. Cuisson des anodes

Au cours du procédé de cuisson, l'anode subit plusieurs changements. D'abord, la solidité du brai diminue lorsqu'il dépasse son point de ramollissement. Entre 150 et 350 °C, le brai s'écoule dans les pores des agrégats secs et dans les espaces gazeux laissés entre les particules. C'est alors que l'anode ramollie, elle est sujette à la déformation, dont un possible affaissement autour des trous d'ancrage. Le coke de garnissage, placé autour des anodes, permet la prévention de ses phénomènes. Entre 200 et 400 °C, il y a libération des matières volatiles légères contenues dans le brai. L'anode subit alors plusieurs contraintes dues à la dilatation thermique pouvant causer des fissures. À partir de 450 °C jusqu'à 600 °C intervient la cokéfaction du brai, c'est alors que les matières volatiles lourdes du brai s'évaporent. De 500 à 900 °C, il y d'important dégagement d'hydrogène et de méthane libérés par des réactions de polymérisation des grosses molécules contenues dans le brai. Enfin, entre 900 et 1200 °C, il y a réorientation de la structure amorphe du coke de brai et du coke de pétrole vers une structure cristalline plus régulière. De plus, à partir de 1150 °C, de l'azote sera libéré par le brai alors que du soufre sera libéré par le coke si ce dernier est à teneur élevée en soufre. Une fois l'anode cuite, celle-ci est refroidie graduellement pour éviter un changement thermique brusque et prévenir la formation de fissure [1, 2, 30].

2.2.2. Propriétés des anodes

Il est primordial de concevoir des anodes de qualité sans toutefois nuire au procédé d'électrolyse afin de résister à l'environnement hostile de la cellule électrolytique. Les caractéristiques les plus essentielles sont :

- Une haute densité et une faible perméabilité;
- Une faible réactivité à l'air et au CO_2;
- Une faible résistance électrique spécifique;
- Un grand degré de pureté;
- Une résistance élevée aux chocs thermiques;
- Une résistance mécanique suffisante [1, 2].

I. Densité et perméabilité

Habituellement, la densité moyenne apparente d'une anode cuite est d'environ 1,50 à 1,60 kg/dm^3 [1]. La durée de vie moyenne d'une anode se situe entre 14 et 28 jours compte tenu des conditions dans la cellule et de leurs propriétés [2]. La densité est influencée par les propriétés de la matière première, la granulométrie des agrégats secs, le contenu en brai ainsi que les conditions lors du mélange de la pâte d'anode et sa formation. Une haute densité entraîne une plus grande quantité de carbone pour un même volume d'anode, ce qui augmente sa durée de vie. De plus, une densité apparente élevée implique une diminution du volume occupé par les pores. La présence de moins de pores ouverts et de canalisation signifie une diminution de la perméabilité à l'air et par conséquent une diminution des réactions d'oxydation et de la résistivité électrique. Par contre, une densité élevée extrême peut provoquer des problèmes de résistance aux chocs thermiques. À l'opposé, une faible

densité indique la présence d'un volume de pores élevé impliquant une perméabilité élevé ainsi qu'une faible conductivité thermique et une faible résistance mécanique [1, 2, 6].

II. Réactivité à l'air et au CO_2

Lors du procédé d'électrolyse, certaines réactions secondaires ont lieu et entraînent une augmentation de la consommation en carbone dont la réactivité à l'air et au CO_2. De fait, le carbone des anodes peut réagir avec l'oxygène de l'air selon l'équation 2.1. Cette réaction avec l'air survient à la partie supérieure et latérale de l'anode lorsque ces régions ont une température se situant au-delà de 450 °C (figure 2.3a) [31].

$$O_2 + C \rightarrow CO_2 \tag{2.1}$$

Afin de diminuer la réactivité à l'air, les anodes doivent être recouvertes par une quantité suffisante de bain. L'entrée d'air est aussi diminuée par la présence d'un couvercle qui vient fermer la cuve et diminuer l'échange gazeux avec l'environnement externe du système. La réactivité à l'air est catalysée par la présence d'impuretés, soit : le nickel, le vanadium et le sodium. L'effet du sodium peut toutefois être inhibé par la présence de soufre [2, 6]. Les principaux paramètres qui influencent la réactivité à l'air sont :

- les paramètres de conception de la cellule électrolytique;
- le choix des matériaux du couvercle de la cuve;
- la profondeur des anodes dans la cellule;
- les propriétés de la matière première qui compose les anodes;
- la température finale lors de la cuisson des anodes [2].

Selon l'équation 1.1, la réaction d'électrolyse produit du CO_2 au bas de l'anode. Le CO_2 libéré peut à son tour réagir avec le carbone des anodes pour former du monoxyde de carbone selon l'équation 2.2 (figure 2.3b) [6].

Rapport-Gratuit.com

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \tag{2.2}$$

La réactivité au CO_2 est thermodynamiquement favorisée lorsque la température du bain se situe autour de 950 et 960 °C [6]. Cette réaction endothermique est catalysée par la présence du calcium, du soufre et tout particulièrement du sodium. Les paramètres qui affectent la réactivité au CO_2 sont :

- les propriétés de la matière première;
- la formulation de la pâte d'anode;
- la température finale de la cuisson des anodes;
- la température du bain dans la cellule électrolytique;
- la perméabilité à l'air de l'anode [2, 6].

Conséquemment, une augmentation de la réactivité à l'air et au CO_2 entraînement non seulement une augmentation du coût de production de l'aluminium, mais aussi une augmentation des émissions de gaz à effet de serre (CO et CO_2). De plus, au cours de ces réactions survient un phénomène souvent appelé poussiérage. La formation de cette poussière est due à un déséquilibre de réactivité entre les différentes phases de coke et la matrice liante (brai cokéfié) ce qui provoque une oxydation sélective de la phase liante, de sorte que des particules de coke peuvent se détacher seules de la matrice ou encore être arraché par des forces mécaniques, thermiques ou magnétiques (figure 2.3c). L'oxydation sélective est généralement attribuée à une sous calcination du brai et une sur calcination du coke [28]. Cependant, la présence d'impuretés dans les agrégats secs à l'interface agrégat/liant peut aussi favoriser ce phénomène [2, 6].

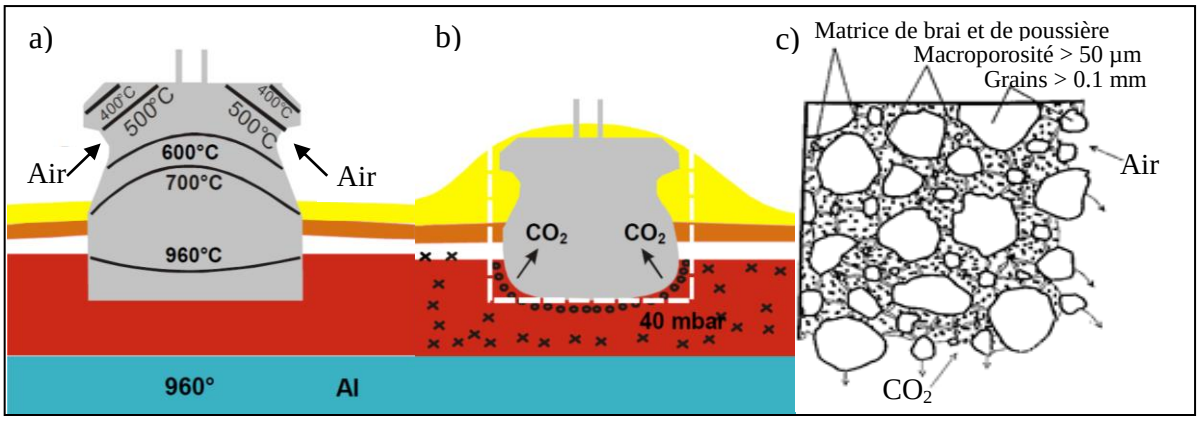

Figure 2.3. Comportement d'une anode dans une cellule électrolytique :
a) Réactivité à l'air, b) Réactivité au CO_2 [32] et c) Poussiérage formé
lors de la réactivité à l'air et au CO_2 [31].

III. Résistance électrique spécifique

Une faible résistance électrique spécifique est importante afin de réduire la consommation énergétique. Cependant, une faible résistance électrique implique une conductivité thermique élevée. Étant donné qu'un accroissement de la conductivité thermique favorise l'augmentation de la température à la surface de l'anode. Conséquemment, une trop faible résistance électrique spécifique entraîne l'augmentation de la réactivité à l'air. À l'inverse, une résistance électrique spécifique élevée signifie la présence possible de fissures de l'anode et une augmentation de la consommation énergétique. Par conséquent, une faible résistance électrique est donc préférable jusqu'à un certain seuil afin de prévenir l'augmentation de la réactivité à l'air et contrôler la consommation énergétique.

IV. Autres propriétés

Les caractéristiques des anodes produites ainsi que les concentrations en impuretés doivent se situer dans les valeurs de l'intervalle présenté au tableau 2.3 et au tableau 2.4. À noter qu'un grand degré de pureté permet d'éviter la contamination de l'aluminium produit

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

et la consommation prématurée de l'anode par des réactions catalytiques défavorables. De plus, une résistance élevée aux chocs thermiques peut prévenir la fissuration de l'anode lorsqu'elle est introduite dans la cellule électrolytique. Enfin, une résistance mécanique suffisante, en flexion et en compression, est nécessaire afin de conserver l'intégrité de l'anode et favoriser sa manipulation [1, 2].

Tableau 2.3. Propriétés typiques des anodes [1].

Propriétés de l'anode	Unités	Intervalle typique	2σ typique	Méthode
Densité apparente, anode crue	kg/dm^3	1,55 – 1,65	0,03	Dimensions
Densité apparente, anode cuite	kg/dm^3	1,50 – 1,60	0,03	ISO N 838
Perte à la cuisson	%	4,5 – 6,0	0,5	Dimensions
Résistance électrique spécifique	μΩm	50 – 60	5	ISO N 752
Perméabilité à l'air	nPm	0,5 – 2,0	1,5	RDC 145
Résistance à la compression	MPa	40 – 55	8	DIN 51910
Résistance à la flexion	MPa	8 – 14	4	ISO N 848
Module d'élasticité statique	GPa	3,5 – 5,5	1	RDC 150
Module d'élasticité dynamique	GPa	6 – 10	2	Grindosonique
Coefficient d'expansion thermique	$10^{-6}/K$	3,7 – 4,5	0,5	RDC 158
Énergie de fracture	J/m^2	250 – 350	100	RDC 148
Conductivité thermique	W/mK	3,0 – 4,5	1,0	ISO N 813
Réactivité à l'air, résidu	%	65 – 90	12	ISO N 805
Réactivité à l'air, poussière	%	2 – 10	4	ISO N 805
Réactivité à l'air, perte	%	8 – 30	8	ISO N 805
Réactivité au CO_2, résidu	%	84 – 95	5	ISO N 804
Réactivité au CO_2, poussière	%	1 – 10	3	ISO N 804
Réactivité au CO_2, perte	%	4 – 10	3	ISO N 804

Tableau 2.4. Analyse chimique des impuretés dans les anodes [1].

Éléments	Unités	Intervalle typique	2σ typique
Soufre (S)	%	0,5 – 3,2	0,1 – 0,8
Vanadium (V)	ppm	30 – 320	10 – 60
Nickel (Ni)	ppm	40 – 200	10 – 40
Silicium (Si)	ppm	50 – 300	100 – 400
Fer (Fe)	ppm	100 – 500	100 – 500
Aluminium (Al)	ppm	150 – 600	100 – 600
Sodium (Na)	ppm	150 – 600	100 – 800
Calcium (Ca)	ppm	50 – 200	50 – 100
Potassium (K)	ppm	5 – 30	5 – 10
Magnésium (Mg)	ppm	10 – 50	10 – 30
Fluor (F)	ppm	150 – 600	100 – 500
Chlore (Cl)	ppm	10 – 50	10 – 20
Zinc (Zn)	ppm	10 – 50	10 – 20
Plomb (Pb)	ppm	10 – 50	10 – 20

2.2.3. Consommation des anodes

En théorie, la réduction d'un kilogramme d'aluminium nécessite 0,334 kg de carbone fourni par les anodes [1]. Cette réaction requiert 6,34 kWh d'énergie par kilogramme d'aluminium [1]. Néanmoins, ces données représentent la consommation minimale théorique et non réelle du procédé d'électrolyse. Dû aux différentes pertes, la valeur réelle de consommation en carbone au minimum de 0,400 kg [25] et de 13,00 kWh par kilogramme d'aluminium [1]. Les pertes sont attribuables à la consommation électrolytique due au rendement Faraday, aux réactions dues à l'air et au CO_2 ainsi qu'à l'oxydation sélective [2, 28]. De plus, le retrait de l'anode afin de prévenir la dégradation de la tige de métal entraîne la perte d'une certaine quantité en carbone bien que le mégot soit recyclé en

partie. La figure 2.4 représente un schéma de la consommation en carbone nécessaire au procédé d'électrolyse.

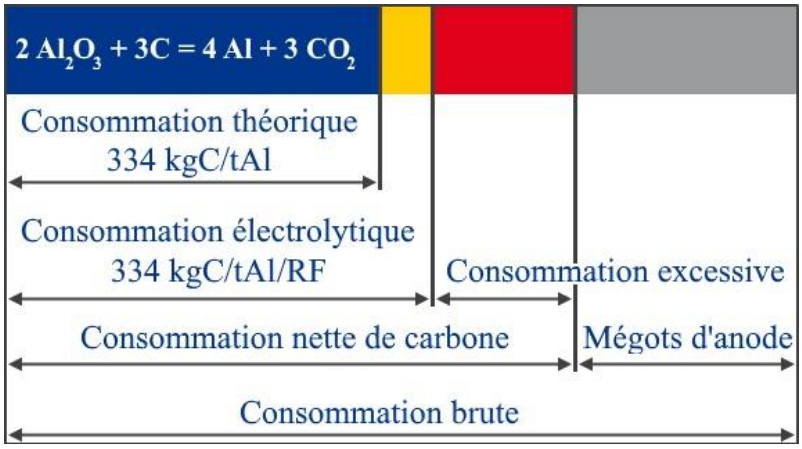

Figure 2.4. Consommation en carbone (RF : rendement Faraday) [33].

2.3. Interactions moléculaires entre le coke et le brai

Lors de la fabrication des anodes, le brai pénètre dans les pores des agrégats secs afin d'assurer la cohésion de la pâte. L'adhérence du brai dépend entre autre de son interaction avec le coke. Dans l'industrie de l'aluminium, plusieurs types d'interactions sont principalement rencontrés entre le coke et le brai. Différents auteurs suggèrent la présence de liaisons hydrogènes [22, 23, 25], d'interactions électrostatiques [23, 25, 28], de forces de dispersion [22], d'interactions acide-base [22, 23, 28] et de liaisons covalentes [25]. La liaison hydrogène est un lien dont le donneur est un hydrogène acide (d'une fonction alcool ou amine par exemple) et l'accepteur est un hétéroatome fortement électronégatif (uniquement N, O ou F). Toutefois, le coke renferme peu d'hydrogène et d'oxygène, ce qui limite les types d'interactions possibles [22]. L'interaction électrostatique est une interaction de type cation-Π entre, par exemple, le nuage d'électrons Π négativement chargé d'un noyau aromatique et un centre chargé positivement tel qu'un ion ammonium quaternaire. Les forces de dispersion, aussi nommées forces de London, sont des

interactions électrostatiques attractives entre deux multipôles induits. Contrairement aux autres interactions, celle-ci est une interaction physique. L'augmentation des forces de dispersion tend à diminuer la tension de surface. Ainsi, l'ajout de chaînes aliphatiques ou d'acide gras est généralement incompatible avec les noyaux aromatiques du brai. En conséquence, ces groupements remontent généralement à la surface du brai et agit comme un lubrifiant ce qui a pour effet de diminuer la tension de surface [22]. L'interaction dite « acide-base » intervient en présence d'un groupement fonctionnel acide (carboxyle ou phénol) et un groupement fonctionnel basique (amine). Ce type d'attraction tend à former un lien covalent libérant ainsi une molécule d'eau.

2.3.1. Mouillabilité et pénétration du brai dans le coke

La mouillabilité peut se définir comme étant l'interaction entre un liquide à la surface d'un solide. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, une forme caractéristique de la goutte est observable selon l'affinité du liquide avec le solide. L'angle de contact θ formé entre les vecteurs associés à l'énergie de l'interface solide/liquide (γ_{SL}) et solide/vapeur (γ_{SV}) avec le vecteur liquide/vapeur (γ_{LV}) correspond au mouillage. Un angle compris entre 90 et 180° signifie un mouillage faible. L'inverse, soit un mouillage complet, implique que θ est égale à 0°. L'entre-deux, soit entre 0 et 90°, est appelé mouillage partiel (figure 2.5) [1, 15].

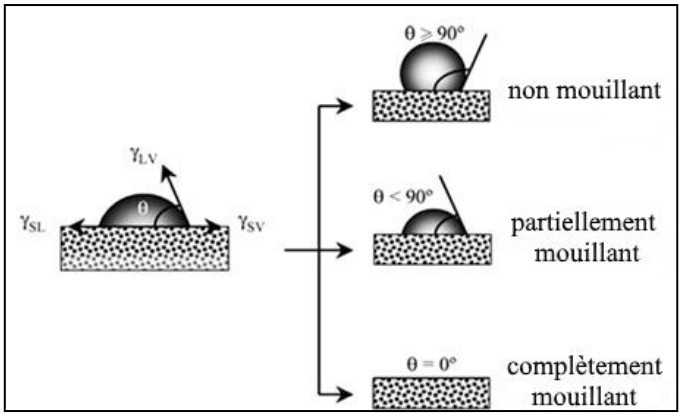

Figure 2.5. Schéma représentant le principe de mouillage liquide-solide [15]:
γ_{SL} : tension interfaciale solide-liquide; γ_{LV} : tension interfaciale liquide-vapeur;
γ_{SV} : tension interfaciale solide-vapeur; θ : angle de contact.

L'équation de Young permet d'établir la relation à l'état d'équilibre entre l'angle et les vecteurs d'énergies superficielles γ_{SL}, γ_{LV} et γ_{SV} selon l'équation 2.3 [1, 15, 34]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \tag{2.3}$$

Considérant que l'énergie de surface d'un solide (γ_s) ou d'un liquide est la somme des interactions de dispersion de London (γ^D) et des interactions polaires (γ^P) selon l'équation 2.4 [34]:

$$\gamma_s = \gamma^D + \gamma^P \tag{2.4}$$

Considérant que la capacité de mouillabilité entre un liquide et un solide peut aussi s'exprimer selon le coefficient d'étalement ($S_{L/SV}$) selon l'équation 2.5 [34]:

$$S_{L/SV} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \tag{2.5}$$

L'équation 2.3 peut donc être réécrite sous la forme [34]:

$$S_{L/SV} = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1) \tag{2.6}$$

De plus, la tension de mouillage (τ) peut aussi être employé pour traduire la capacité de mouillabilité, dont la relation s'exprime selon l'équation 2.7 [34]:

$$\tau = \gamma_{LV} \cos\theta \tag{2.7}$$

Dans le cas d'une surface poreuse, il est essentiel d'approximer une surface lisse afin de respecter l'équation de Young (équation 2.3). Cependant, la nature poreuse du solide implique l'intervention d'un autre phénomène, la pénétration du liquide au travers du solide. L'équation 2.7 s'avère utile afin de calculer la vitesse de pénétration (υ) du liquide avec le solide selon l'équation 2.8 [15]:

$$\upsilon = \mathrm{K}\eta^{-1}\tau + Cte \tag{2.8}$$

où η correspond à la viscosité du liquide, K est un facteur caractérisant la porosité du solide selon la forme et la dimension des pores et Cte est une constante déterminée expérimentalement.

Dès lors, l'interaction entre le brai et le coke peut être comprise à l'aide de deux phénomènes, soit le mouillage et la pénétration. Le mouillage, soit l'étalement du brai sur le coke dépendra de la tension de surface. Alors que la pénétration, soit l'écoulement du brai à travers les particules de coke dépendra de sa viscosité. Si la tension est trop grande, la propagation du brai à la surface du coke est défavorisée même si la viscosité est faible. À l'inverse, si la viscosité est trop importante, le brai ne pourra se répandre entre les particules de coke même si la tension de surface est faible [15].

2.3.2. Paramètres qui influencent la mouillabilité

La mouillabilité du coke (solide) par le brai (liquide) permet d'évaluer leur degré d'interactions physiques et chimiques. La mouillabilité physique intervient s'il n'y a aucune réaction entre le solide et le liquide. Celle-ci dépendra des interactions de Van Der Waals dans les milieux. La mouillabilité est dite chimique en présence de réaction entre le solide et le liquide. Les produits de la réaction obtenue changent la surface du solide, de

sorte que la tension de surface est transformée et conséquemment la mouillabilité est probablement modifiée. La caractérisation physique et chimique du coke et du brai est donc essentielle afin de mieux comprendre leur degré d'interactions. Ces interactions dépendent des caractéristiques du coke (la texture, la porosité, la taille des particules et les groupements fonctionnels chimiques à la surface) et du brai (la composition chimique, le point de ramollissement, la tension superficielle et la viscosité) [15] tel que décrit dans les sous-chapitres 2.1.1 et 2.1.2.

2.4. Modification des propriétés du brai par les additifs chimiques

Comme mentionnée dans la problématique, la qualité de la matière première est variable de jour en jour. De plus, la fabrication du brai nécessite un temps considérable et son procédé est coûteux. L'ajout de tensioactifs ou d'agents chimiques est donc un moyen de réduire le temps et les coûts de fabrication [14].

2.4.1. Tensioactifs

De manière générale, l'adsorption de tensioactifs sur l'interface solide/liquide assure le contrôle de bien des procédés industriels tel que la floculation, la dispersion, la flottation sélective des minéraux, la récupération assistée du pétrole ou encore le nettoyage des sols contaminés par des hydrocarbures [35, 36]. Un tensioactif est formé d'une partie hydrophile (la tête) et d'une partie hydrophobe (la queue) (figure 2.6) [36-38]. La partie hydrophobe est généralement composée d'un monomère ou d'un dimère de chaînes à « n » carbones. La partie hydrophile est formée à partir d'un groupement, polaire ou chargé, soit : non ionique, cationique, anionique ou zwitterionique [37, 38]. Selon la composition chimique de la matière première, la partie hydrophobe d'un tensioactif se liera possiblement avec le coke, alors que la partie hydrophile se liera probablement avec le brai.

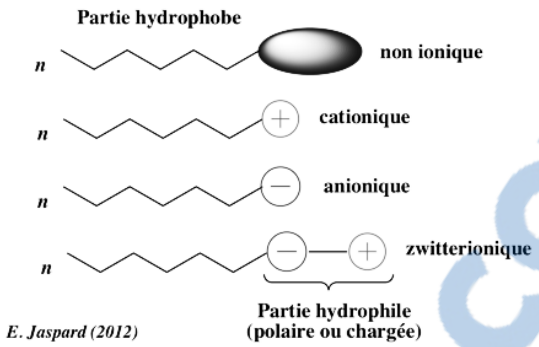

Figure 2.6. Structures de différents types de tensioactifs [37].

Plusieurs facteurs influencent le comportement des tensioactifs tel que l'attraction électrostatique, les liens covalents, l'échange ionique, la liaison hydrogène, l'absorption par polarisation des électrons Π, l'adsorption par des forces de dispersion, les interactions non polaires entre les adsorbats et l'interface, les interactions latérales entre les adsorbats, les effets de désolvatation et la précipitation de surface [35, 36, 39, 40]. La nature et l'efficacité de l'adsorption dépendent de la composition chimique du tensioactif, des propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat. Les propriétés sont influencées par le pH et la température du système, la force ionique de la solution, la nature des espèces du solvant, ainsi que des minéraux dissouts et les espèces biologiques. La quantité de paramètres possible rend la compréhension de ce processus complexe [35, 39]. L'une des façons acceptées de calculer si l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat est énergétiquement favorable est donnée par l'équation 2.9 et l'équation 2.10 [35, 39, 40]:

$$\Gamma_i = l_i C \exp \frac{-\Delta G^{\circ}_{abs}}{RT} \tag{2.9}$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{elec} + \Delta G^{\circ}_{chem} + \Delta G^{\circ}_{c-c} + \Delta G^{\circ}_{c-s} + \Delta G^{\circ}_{H} + \Delta G^{\circ}_{H_2O} \tag{2.10}$$

où Γ_i est la quantité adsorbée à l'interface en mol·m^{-2}

l_i est la longueur de la chaîne d'hydrocarbure de l'espèce adsorbée i en m

C est la concentration en vrac en mol·m^{-3}

Rapport-Gratuit.com

R est la constante des gaz parfaits

T est la température absolue (K)

$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta G^{\circ}_{bi}$ correspond à l'énergie libre associée au transfert des espèces adsorbantes à l'interface solide/liquide selon les différents types d'interaction.

Plusieurs auteurs affirment que la diversité des applications et des paramètres ne permettent pas d'établir un modèle unique assurant la compréhension de l'adsorption des tensioactifs [36, 41]. Somasundaran et Huang [35], ainsi que Zhang et Somasundaran [39] proposent plusieurs modèles d'isotherme d'adsorption en fonction de la nature d'un seul tensioactif ou encore d'un mélange. Atkins et al. [42] se sont concentrés sur l'étude de l'ensemble des mécanismes applicables aux tensioactifs cationiques. Ils considèrent les isothermes d'adsorption valable pour ce type de tensioactif. Paria et Khilar [40] ont concentré leur étude de l'adsorption des tensioactifs sur une interface hydrophile. Selon Levitz [41], l'étude des mécanismes s'appuyant sur les isothermes d'adsorption n'est pas suffisante. Cases et al. [36] ont étudié les mécanismes d'adsorption de tensioactifs ionique en fonction de leur champ d'utilisation. De façon globale, il est possible de classer un système de liaisons normales adsorbat-adsorbant en deux grandes catégories selon la force d'attraction à l'interface, soit forte ou faible [36]. Les systèmes à liaisons fortes forment des agrégats lamellaires à une couche rendant la surface hydrophobe si la tête est dirigée vers le solide (figure 2.7a). Si la concentration du tensioactif est suffisamment importante, il y a alors formation d'une bicouche à l'équilibre (figure 2.7b) [38]. Ce type de structure est présent entre autres dans les membranes tissulaires et permet le passage d'espèces hydrophobes tel que les lipides alors que l'extérieur demeure hydrophile [38]. Tandis que les systèmes à liaisons faibles conduisent à trois autres sous catégories selon la

concentration micellaire critique (CMC) et la température (T) comparativement au point Krafft (Tk). Le point Krafft étant la température au-dessus de laquelle la conformation des chaînes aliphatiques des agrégats est entièrement tendue (chaine C-C en position trans uniquement). Si la concentration du tensioactif est légèrement inférieure à la CMC et T supérieur à Tk, il y a alors formation d'une structure sphérique des tensioactifs appelée micelle (figure 2.7c). De même, mais pour T inférieur à Tk, il y aura création d'agrégats à deux couches. Enfin, si le tensioactif est apte à précipiter avec les espèces ioniques présentes en solution, une condensation tri-dimensionnelle sur un support sera possible si T est inférieur à Tk [36].

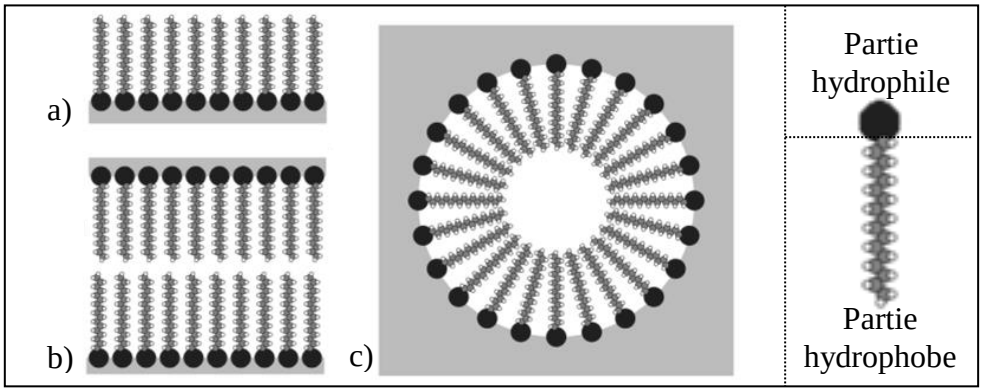

Figure 2.7. Exemples de systèmes formés : a) agrégat lamellaire, b) bicouche et c) micelle [43].

2.4.2. Rôle des additifs chimiques

Comme mentionnée précédemment, la composition chimique des matières premières ne procure pas toujours une cohésion suffisante de la matière. L'une des causes principales est le manque d'interaction entre les différents groupements chimiques à la surface du brai et du coke. Selon la nature des matériaux, certaines fonctions chimiques ne permettent pas de lier le brai au coke. Par exemple, une fonction f_1 du coke n'aurait pas la capacité de former une liaison avec une fonction f_4 du brai (voir la figure 2.8). L'ajout d'un additif

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

chimique choisi peut venir compléter la liaison par la présence de fonctions chimiques f_2 et f_3 compatible avec, respectivement, la fonction f_1 du coke et f_4 du brai. Conséquemment, l'ajout d'additifs chimiques permet d'enrichir la quantité de groupements fonctionnels requis afin de favoriser l'augmentation de la formation de lien entre le coke et le brai (figure 2.8). L'augmentation possible du nombre d'interactions entre les matériaux de base peut contribuer à améliorer la qualité des anodes produites.

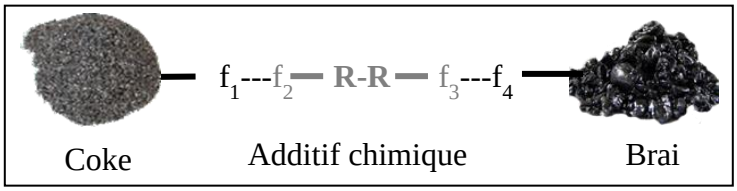

Figure 2.8. Représentation des fonctions chimiques (f_i) entre les différentes composantes (R: groupes organiques).

2.4.3. Additifs chimiques utilisés pour la modification du brai

Différentes méthodes de modifications des propriétés du brai par l'ajout de tensioactifs ont été rapportées par plusieurs auteurs. Cependant, ils proposent des modifications applicables au brai de houille sans toutefois l'appliquer à l'imprégnation du coke par le brai [44-49]. Yeom et al. [44] a étudié l'effet d'un tensioactif non ionique, le polyoxyéthylène, afin d'évaluer le taux de solubilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques d'un sol contaminé par le BGH. Paterson et al. [45] propose des tensioactifs afin d'extraire le phénanthrène et l'anthracencetrois du brai, soit des copolymères EO-P($(EO)_x(PO)_{56}(EO)_x$), le Triton X 100 ou le Tween 20. Saeki et Usui [46] a modifié du charbon humidifié afin d'en réduire la viscosité, faciliter son transport et diminuer les coûts associés. Dong et al. [47] propose d'employer des poloxamines. Mahmoud et Dardir [48] a synthétisé un tensioactif cationique préparé à partir de phénols de goudron de houille activé. Le composé est alkylé puis transformé en une base de Mannich qui subira une

quaternisation. Il a employé plusieurs tensioactifs à base de sel de sodium ou d'ammonium ou encore des polymères soufrés [48]. Kostarelos et al. [49] avaient pour but de dissoudre le BGH en le modifiant avec des co-solvants ou des électrolytes tels que : l'isopropanol, le butyle secondaire alcool, le chlorure de calcium ou encore le chlorure de sodium.

Une revue des différentes méthodologies développées antérieurement, applicables à l'amélioration de l'interaction entre le coke et le brai, a été réalisée. Le tableau 2.5 présente un résumé de différentes méthodes développées par les différents auteurs. [10-18]. Plusieurs de ces méthodes seront présentées au chapitre 4 et au chapitre 6. Oh et Park [11] ont utilisé du soufre élémentaire afin de traiter le BGH. Le rapport de la Commission Européenne ont réalisé des essais systématiques avec trois différents additifs pour modifier le BGH, soit : du carboxyméthyl-cellulose de sodium (CMCNa) mélangé à de l'eau (5 % m/v), du Mobilsol 40 (M40) et des granules de polystyrène (PS) [18]. Lin et al. [12] ont modifié 100 g de BGH avec du divinylbenzène (DVB) en présence d'acide p-toluène sulfonique (PTS) ou encore catalysé par phénol para tert-butyle (PPTB). Rocha et al. [13] utilise des additifs nommés A et B renfermant respectivement 22,8 % et 10,8% d'oxygène au BP. Ren et al. [16] ont ajouté l'un des additifs suivants: le glycéride activée (GA), le sulfate d'aluminium avec des oxydes de polyéthylène (SA-OPE) et le divinylbenzène avec de l'acide p-toluène sulfonique (DVB-PTS). Afin d'éviter la redondance, seuls les auteurs non mentionnés au chapitre 4 et au chapitre 6 sont présentés avec plus de détails dans ce chapitre.

Rocha et al. [10] ont étudié l'effet de l'ajout de 3 différents additifs au brai de pétrole (BP) sur l'imprégnation du coke de pétrole calciné (CPC). Ces tensioactifs sont l'additif A contenant un groupement phosphoré, l'additif B possédant des fonctions alkyles et

carbonyles et l'additif C ayant des groupements alkyles et soufrés. Les auteurs rapportent une amélioration substantielle de la mouillabilité avec un minimum d'ajout de 0,05 g/g pour les additifs B et C. L'additif A nécessite toutefois un ajout minimum de 0,15 g/g.

Rocha et al. [15] ont développé des méthodes afin de modifier le BP et d'étudier leur interaction avec le BGH broyé et tamisé à 100-125 µm. L'une des méthodes utilise un agent tensioactif (d'acide gras) provenant de l'industrie de fabrication du papier, le STM (le nom de ce symbole n'est pas précisé dans la publication). L'ajout de STM améliore les propriétés de mouillabilité d'un brai non mouillant. Par contre, d'après les résultats obtenus, il est impossible de déterminer la valeur minimale de la tension superficielle et de viscosité requises qui garantira l'amélioration de la mouillabilité.

Rocha et al. [17] ont aussi réalisé d'autres essais avec autre type de tensioactifs en suivant la méthode proposée dans leurs précédents articles [10, 15]. L'additif employé dans cet article contient des groupements alkyles et soufrés, ajouté selon une concentration de 0,05 g/g à BP. L'ajout du tensioactif employé réduit la tension de surface et maintient la viscosité à des valeurs similaire initialement sans modifier les autres propriétés. Néanmoins, la température initiale de l'imprégnation est supérieure, ce qui est moins efficace. Cependant, le temps d'imprégnation est plus rapide, probablement grâce à la présence de QI primaire selon les auteurs. Ce qui implique que le BP modifié nécessite des températures plus élevées afin de surmonter les forces de cohésion. Une fois cette barrière franchie, la diffusion de ce brai au travers du coke de pétrole est thermodynamiquement possible.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Tableau 2.5. Résumé des expériences réalisées, par de nombreux chercheurs, de modification du brai afin d'améliorer son imprégnation dans le coke.

Auteurs	Liant/ Agrégat sec	Additifs ajoutés	Composition des mélanges	Méthodologie pour modifier le brai
Oh et Park, 1999 [11]	BGH 20 g	- Ajout de soufre - Traitement air-soufflé air ou N_2	0,05 ou 0,10 g/g Air : 10–40 $ml \cdot min^{-1} l \cdot g^{-1}$ N_2 : 50–75 $ml \cdot min^{-1} l \cdot g^{-1}$	Chauffer à 250-310 °C pendant une heure
Comm. Eur., 1999 [18]	BGH	CMCNa 0,05g/ml, M40 et Granules de polystyrène	0,75% en masse sec de CMCNa; 0,01; 0,03; 0,05 g/g de M40; 0,05 g/g de PS	Ajouter au CTP lors de la fabrication des anodes
Lin et al., 2004 [12]	GBH 100 g	DVB en présence de PTS et catalysé PPTB (0,2-0,8 g)	BGH mélangé avec 10 g de PTS et ajout de DVB de x ml, soit Dx : D0, D10, D15 et D20.	Chauffer, agiter à 50 rpm à 100 °C; à 140 °C augmenter à 80 rpm. Ajouter DVB et PPTB. Maintenir pendant 3h avec N_2 50 $ml \cdot min^{-1}$
Rocha et al., 2004 [13]	BP CPC	A et B (22,8 % et 10,8% d'oxygène)	0,025; 0,05 ou 0,10 g/g de A; 0,05; 0,10 ou 0,15 g/g de B.	Non spécifiée
Lin et al., 2005 [14]	BGH 250 g	PMB en présence de PTS (10 g)	BGH avec PTS et des ajouts de PMB de 25g (A), 40g (B) ou 50g (C)	Chauffér à 100 °C, agiter à 90 rpm à 200 °C, augmenter à 240 rpm. Maintenir pendant 2h (A), 5h (B) et 6h (C)
Rocha et al., 2005 [10]	BP CPC	A (phosphoré) B (alkyle/carbonyle) C (alkyle/soufre)	Ajout de 0,05, 0,10 ou 0,15 g/g d'additif à l'échantillon de brai	Dans un réacteur sous agitation à 130 ° C, 30 min sous $N_{2(g)}$ 10 $L \cdot h \cdot K^{-1}$
Rocha et al., 2005 [15]	BP CPC	STM (KOH acidité de 200 mg GK1)	Ajout de 0,025; 0,05 et 0,10 g/g à BGP-B	Dans un réacteur sous agitation à 130 ° C, 30 min sous $N_{2(g)}$ 10 $L \cdot h \cdot K^{-1}$
Ren et al., 2006 [16]	BGH 100 g	GA SA-OPE DVB-PTS	GA 0,03 g/g SA-OPE 0,04 g/g DVB-PTS 0,20 g/g	Ajout graduel des tensioactifs à 140 °C entre 40 à 180 min.
Rocha et al., 2010 [17]	BP CPC	Additif (alkyle/soufre)	Ajout de 0,05 g/g à PP	Placer dans un réacteur sous agitation à 130 ° C pendant 30 min sous $N_{2(g)}$ 0,1 MPa

2.5. Réseau neuronal artificiel

Généralement les méthodes analytiques utilisent des algorithmes afin de traiter des données de façon linéaire. Ces méthodes permettent de résoudre des problèmes à partir de phénomènes connus ce qui constitue un facteur limitant. Dans un autre ordre d'idée, le réseau neuronal artificiel (RNA) est un ensemble d'algorithmes inspiré des systèmes nerveux biologiques. Ce réseau se compose d'un vaste nombre d'éléments interconnectés, appelés neurones, travaillant de concert afin de résoudre un problème de façon similaire à un cerveau humain [50, 51].

Le RNA est souvent employé comme outil statistique afin d'établir s'il existe une relation mathématique entre la variable dépendante et indépendante. Afin de bâtir le réseau, le modèle accepte une série de variables indépendantes et dépendantes de départ. Le réseau est alors capable d'observer certains modèles dans les données et affecte un certain poids aux variables d'entrées d'une même série de données. Puis, les données sont manipulées selon différents algorithmes afin d'obtenir un nouvel ensemble de données de sortie. Ceci facilite la reconnaissance des motifs entre les données afin d'établir des prédictions. Durant la phase d'entraînement, les informations d'erreurs entre les valeurs de sortie expérimentales et prédites sont renvoyées au système. Ce processus d'apprentissage effectue alors tous les réglages de leurs paramètres de poids de manière systématique. L'étape d'apprentissage est répétée jusqu'à ce que la sortie souhaitée soit acceptable. Une fois le réseau construit, des données de sortie non connue peuvent être prédites à partir des données d'entrée désirées. La figure 2.9 illustre les différentes étapes de la modélisation d'un réseau neuronal artificiel [50, 51].

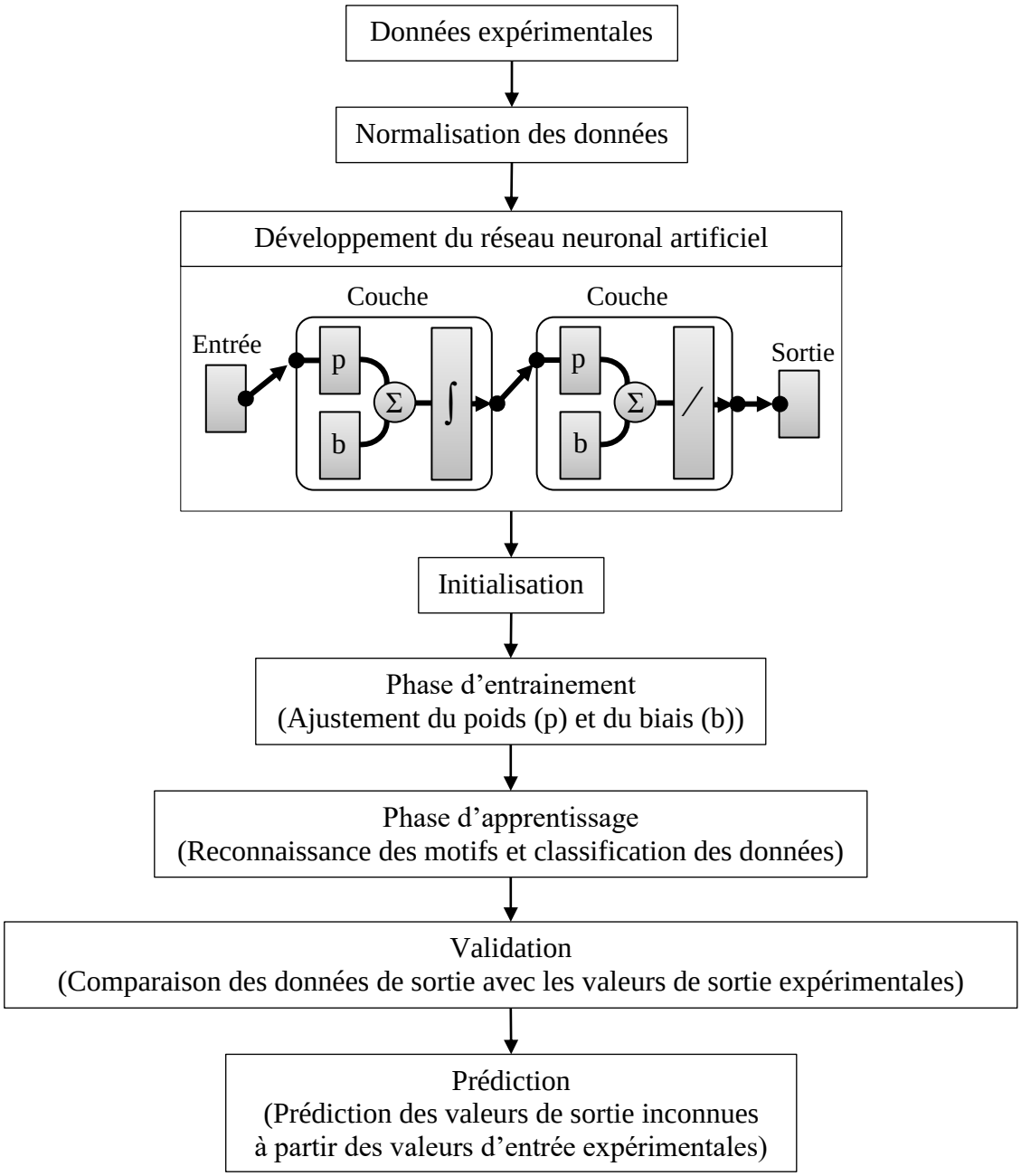

Figure 2.9. Étapes générales de construction d'un réseau neuronal artificiel.

Le modèle RNA présente l'avantage de prédire et de pouvoir ajuster différentes variations dans le processus de production de l'aluminium selon les changements dans la qualité et la quantité de matières premières [50, 51].

Chapitre 3

Matériel et méthodes

Un schéma général de la méthodologie est présenté à la figure 3.1. L'ensemble des brais et des cokes est caractérisé afin d'évaluer leurs interactions. Selon la composition chimique des matières premières, des additifs chimiques sont sélectionnés, et caractérisés, afin de possiblement enrichir les groupements fonctionnels nécessaires à l'amélioration de la compatibilité entre les brais et les cokes. Puis, différentes modifications de brais sont réalisées et caractérisées dans le but d'évaluer leur interaction avec différents cokes. Les résultats obtenus permettent de sélectionner des brais non modifiés ou modifiés d'intérêt en vue de fabriquer des anodes. Ensuite, l'effet de la modification des propriétés du brai par l'ajout d'additif chimique est étudié grâce à la caractérisation des échantillons d'anodes fabriquées. Enfin, des analyses par réseau neuronal artificiel (RNA) contribuent à mieux comprendre les mécanismes sous-jacents de manière à sélectionner un additif chimique efficient en fonction de la matière première disponible.

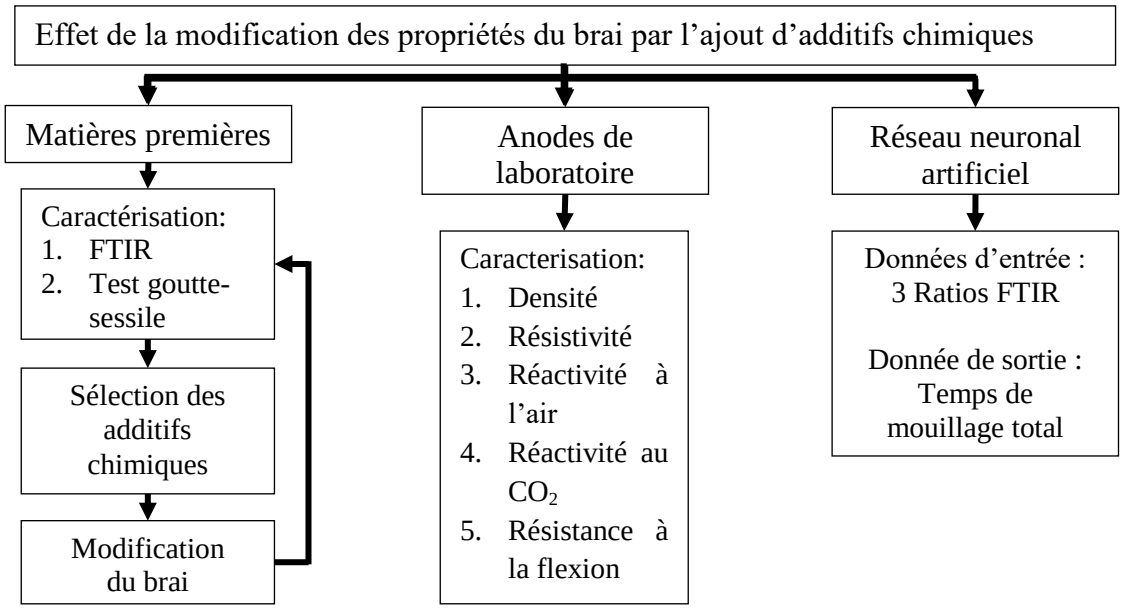

Figure 3.1. Schéma global de la méthodologie développée.

3.1. Matériel

Le matériel nécessaire afin de réaliser les différentes expérimentations de ce projet se divise en deux catégories. Pour la partie de la caractérisation FTIR et de la mouillabilité, quatre brais de goudron de houille sont employés tels que reçus. Ces brais, issus de l'industrie de l'aluminium, sont nommés : Brai 1 (B1), Brai 2 (B2), Brai 3 (B3) et Brai 4 (B4). Dans le but de modifier les brais, trois additifs (un tensioactif et deux agents de modification de surface) sont utilisés, soit respectivement l'Additif 1 (A1), l'Additif 2 (A2) et l'Additif 3 (A3), achetés chez Alfa Aesar. Les modifications sont effectuées selon différentes concentrations ($0{,}005 < c1 < c2 < c3 < c4 \leq 0{,}05$ g/g) correspondant au pourcentage de la masse d'additif sur la masse de l'échantillon. Afin d'étudier leur interaction avec les brais (non modifiés et modifiés), trois cokes provenant de l'industrie de l'aluminium sont employés. Afin de former un lit de coke lisse, lors des tests de mouillabilité, les cokes ont d'abord été broyés pour ensuite être tamisés afin de conserver la distribution comprise entre 100 et 125 µm [5]. Les trois cokes sélectionnés sont : un coke standard (Coke 1), un coke dont la teneur en soufre est faible (Coke 2) et un coke à teneur élevée en soufre (Coke 3).

Pour la fabrication des anodes, les agrégats secs contiennent du Coke 1 (coke typiquement utilisé par l'industrie), du mégot et des rejets d'anodes crues et cuites provenant de l'industrie de l'aluminium d'une même source. Les agrégats secs sont tous broyés et tamisés individuellement de façon à préparer une recette d'anode similaire à celle utilisée typiquement en industrie. Pour le liant, les Brais 1 et 4 sont utilisés. Enfin, certaines anodes ont été fabriquées à partir de brais modifiés avec c1 ou c3 de l'Additif 1 ou c3 et c4 de l'Additif 3.

Rapport-Gratuit.com

3.2. Caractérisation des brais, des additifs chimiques et des cokes

Afin de comprendre les interactions entre un brai, un additif chimique et un coke, il est primordial de connaître leur composition chimique. Compte tenu de la nature des échantillons, la méthode privilégiée serait sans doute la spectrométrie photoélectronique X (SPX). Seulement, étant donné le coût pour chaque analyse, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été préférée. Cette méthode est peu coûteuse et permet de réaliser une série d'analyse rapidement. Lorsqu'elle est combinée à la réflectance totale atténuée (FTIR-RTA), les propriétés de la surface sont mesurées plutôt que les propriétés en vrac de l'échantillon. Puisque le brai et le coke ne sont pas homogènes, cette technique serait à préconiser. Considérant la quantité considérable d'échantillons à analyser et l'absence de cet appareil dans le laboratoire de la chaire, la méthode FTIR employant des pastilles de bromure de potassium (KBr) est employée. La méthodologie est décrite en détail dans le chapitre 4, section 4.3.2. L'appareil employé est un Nicolet 6700 (figure 3.2).

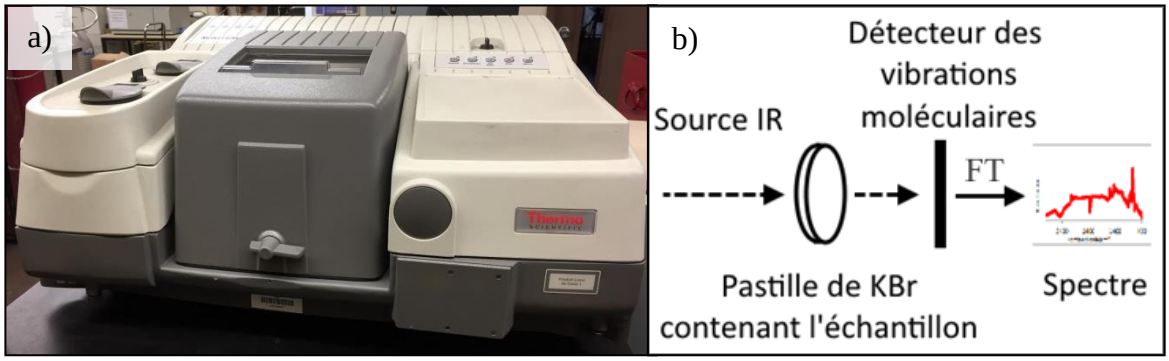

Figure 3.2. a) Appareil Nicolet 6700 à l'UQAC, b) Représentation schématique de l'expérimentation FTIR.

3.3. Modification du brai pour la caractérisation

Dans le but de modifier les propriétés du brai, un additif chimique est ajouté à un brai provenant directement de l'industrie afin de possiblement modifier sa structure chimique.

La méthode développée est décrite plus en détail à la section 4.3.3 du chapitre 4. La figure 3.3 présente le schéma de l'enceinte utilisée pour modifier le brai à l'UQAC. L'additif chimique est d'abord placé au fond d'une éprouvette et recouvert de brai afin de prévenir la perte d'additif pendant le chauffage. Ensuite, l'éprouvette est introduite au centre de l'enceinte isolée et maintenue dans un socle de métal. Puis, un flux d'azote (N_2) est passé à l'entrée de l'éprouvette à l'aide d'un tube afin de prévenir l'oxydation du brai au-delà du point de ramollissement (≈ 120 °C). Un thermocouple relié à un thermomètre électronique (Fluke 52 II) est inséré près du fond de l'éprouvette sans toutefois toucher l'additif. L'air contenu dans l'enceinte est réchauffé avec un pistolet thermique (Master Appliance corp. Model VT-750C) afin que le brai atteigne la température cible de 170 °C, soit 50 °C au-dessus du point de ramollissement. Puis, la température est maintenue entre 170 et 190 °C et le contenu de l'éprouvette est agité pendant une minute. La température ne doit pas dépasser les 200 °C afin d'éviter des réactions d'oxydations et est limitée à 190 °C pour plus de sécurité. Le brai modifié est ensuite récupéré dans le but de procéder aux tests de la FTIR et de la goutte-sessile. Afin de s'assurer que la méthodologie n'influence pas les résultats, les brais de goudron de houille issus de l'industrie sont aussi chauffés dans le système avant de procéder aux expérimentations de FTIR et de mouillabilité.

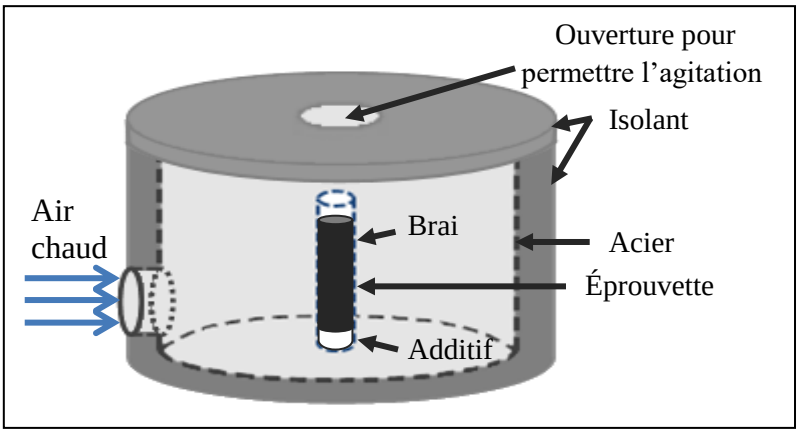

Figure 3.3. Schéma de l'enceinte utilisée pour modifier le brai à l'UQAC.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

3.4. Analyse FTIR des brais modifiés

Suite à la modification des brais, l'effet de l'ajout d'un additif est évalué à l'aide de la méthode FTIR. L'absorbance mesurée expérimentalement pour un brai modifié est comparée à l'absorbance calculée selon la moyenne pondérée d'un brai non modifié et de l'additif employé pour une même concentration. En plus, trois différents ratios sont ensuite calculés afin de mieux faire ressortir les différences entre un brai mesuré et calculé, soit : l'indice d'aromaticité (Ratio A), l'indice de substitution ortho (Ratio O) et l'indice de la présence d'hétéroatomes (Ratio H). Le détail de ces calculs est présenté dans la section 4.3.4 du chapitre 4.

3.5. Test goutte-sessile

Une fois les brais modifiés et caractérisés, l'effet de l'ajout d'additif sur l'interaction entre un brai et un coke est étudié à l'aide de la méthode goutte-sessile. Le système expérimental goutte-sessile se compose d'un four tubulaire (thermolyne 21100), d'un tube Inconel muni d'un système d'injection du brai, d'un creuset d'échantillon de graphite, d'une caméra vidéo numérique (B/W, APPRO, modèle KC) et d'une pompe à vide rotative secondaire (GE, Precision Vacuum Pump, Model D25) (figure 3.4) Une vidéo de la goutte est captée jusqu'à l'obtention d'un mouillage total. Le système peut capturer des images statiques et dynamiques. Pour mesurer l'angle de contact, le logiciel FTA 32 est utilisé. Pour pouvoir diminuer la teneur en oxygène (O_2) et en humidité de N_2, le gaz passe par des filtres afin de capter l'O_2 (Chromatographic Specialties, Oxygen Trap C36084) et l'humidité (Chromatographic Specialties, Glass Moisture Trap – C36150) avant d'entrer dans le système.

Les expérimentations goutte-sessile sont réalisées avec le système expérimental développé à l'UQAC tel que décrit par Sarkar et al. [5]. La méthodologie est décrite à la

section 4.3.5 du présent ouvrage. Les expériences de goutte sessile ont été effectuées à 170 °C, soit après le chauffage du tube Inconel.

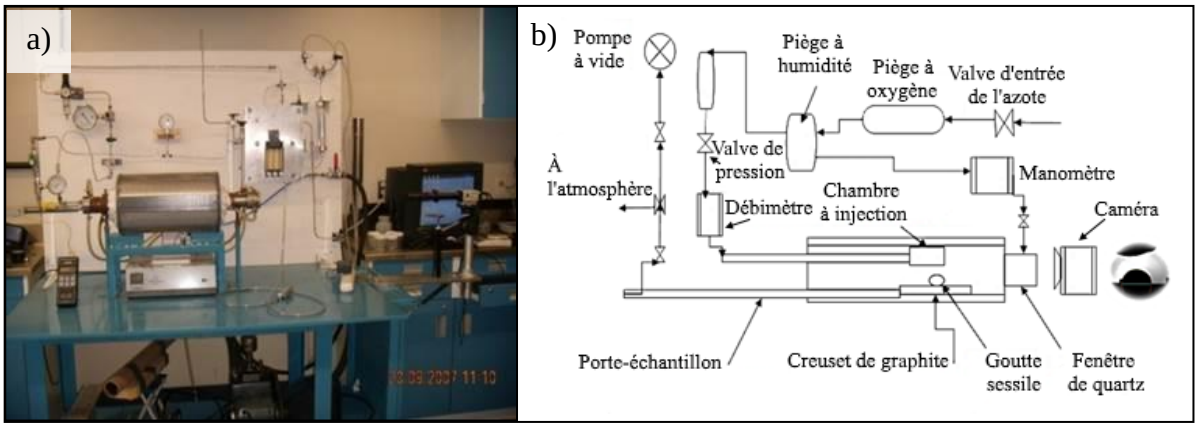

Figure 3.4. a) Montage expérimental goutte-sessile à l'UQAC b) Diagramme schématique du système expérimental goutte-sessile à l'UQAC [5].

3.6. Analyse par réseau neuronal artificiel

Afin de dégager des tendances entre la composition chimique des brais modifiés et leur mouillabilité avec le coke, une analyse RNA est réalisée selon la méthodologie développée par Bhattacharyay et al. [50, 51]. Dans cette étude, les valeurs obtenues pour les temps de mouillages des tests goutte-sessile sont analysées en fonction des ratios calculés par analyse FTIR. L'ensemble des données est introduit dans le programme RNA développé à l'aide du logiciel Matlab 7.2. Chacun des ratios (Ratios A, O et H) est étudié séparément en fixant les deux autres soit au maximum, au minimum ou encore à une valeur moyenne. Le résultat final procure plusieurs graphiques dont la variable indépendante est le ratio étudié en fonction du temps de mouillage total selon les différentes valeurs des deux autres ratios.

3.7. Fabrication des anodes

La mouillabilité est une des façons d'évaluer si un brai modifié peut améliorer son interaction avec le coke. Néanmoins, afin de vérifier l'impact de la modification des propriétés du brai, il est nécessaire de fabriquer des anodes. Une anode standard est d'abord fabriquée afin de servir de référence en utilisant le brai non modifié. Puis, des anodes sont fabriquées avec la même recette d'agrégats secs que l'anode standard. Toutefois, le brai est modifié avec un additif selon les modifications présentant le plus d'intérêt.

3.7.1. Préparation de la matière première

Dans le but de fabriquer des anodes, une préparation des agrégats secs (coke de pétrole frais, mégot et rejets crus et cuits) est nécessaire. Chaque type d'agrégats est d'abord tamisé afin de séparer les particules selon leur granulométrie (figure 3.5). Puis, chaque distribution est pesée selon la recette établie au laboratoire de carbone de l'UQAC. Après avoir pris soin de bien mélanger tous les agrégats secs, ceux-ci sont placés dans un four pour l'étape de préchauffage. Concernant la préparation des brais modifiés, deux méthodologies sont expérimentées. La première méthode consiste à ajouter directement l'additif au brai non modifié, préalablement chauffé, quelques instants avant de le combiner aux agrégats secs lors de la fabrication de l'anode. Avant de verser le brai dans la cuve de malaxage, le mélange est agité brièvement pour amalgamer le brai fondu et l'additif. La deuxième méthode prévoit de préalablement modifier le brai avec l'additif chimique dans une enceinte sous flux d'azote. Le brai non modifié est chauffé à une température située au-dessus du point de ramollissement à l'aide un pistolet thermique (Master Appliance corp. Model VT-750C) de manière d'obtenir une pâte visqueuse. Un thermocouple relié à un thermomètre électronique (Fluke 52 II) mesure la température interne du brai. Lorsque le

brai est suffisamment fondu pour être agité, l'additif est ajouté au brai. Le mélange est agité jusqu'à l'uniformisation des constituants. Puis, le brai modifié est progressivement refroidi, toujours sous flux d'azote. Lorsque le mélange est à température ambiante, le brai modifié est récupéré et grossièrement broyé. Le brai est ensuite conservé dans un sac scellé jusqu'à l'étape de préchauffage lors de la fabrication de l'anode.

Figure 3.5. Appareil de tamisage à l'UQAC.

3.7.2. Formation de l'anode

Les anodes sont fabriquées au laboratoire de carbone de l'UQAC selon la méthodologie développée. Le brai et les agrégats secs sont préalablement chauffés séparément. Lorsque le moule, le brai et les agrégats secs ont atteint des températures prédéfinies, le brai est ajouté aux agrégats secs. C'est alors que débute l'étape du malaxage dont les paramètres sont préalablement établis sur un contrôleur (figure 3.6a). Après un temps défini d'agitation, la pâte est versée dans un moule qui est transféré dans le vibrocompacteur (figure 3.6b). La vibrocompaction s'effectue selon les paramètres prévus par la méthode développée à l'UQAC. L'anode crue est ensuite démoulée, pesée et sa taille est mesurée afin de déterminer sa densité. L'ensemble des anodes fabriquées au cours de ce

projet contiennent la même quantité d'agrégats secs et de brai prévue selon la recette établie. Pendant la fabrication, les températures et le temps de préchauffage des agrégats secs, du brai et du moule sont les mêmes. De plus, les paramètres des procédés de malaxage et de vibrocompaction sont tous maintenus constants. Le seul élément qui diffère dans la conception de ces anodes est le type de brai ajouté. Deux anodes sont fabriquées à partir des brais B1 et B4 non modifiés afin d'obtenir des anodes standards. Puis, huit autres anodes sont fabriquées à partir de brais modifiés tels que présenté au tableau 3.1. De plus, les méthodes de modification du brai, expliquées à la section 3.7.1, sont d'abord expérimentées pour les anodes 2 et 3 avant de sélectionner la méthode jugée plus appropriée. Ces anodes sont ensuite caractérisées afin de choisir laquelle des méthodologies de modification du brai est à préconiser.

Figure 3.6. a) Mixeur à l'UQAC, b) Vibrocompacteur à l'UQAC.

Tableau 3.1. Sommaire des brais non modifiés et modifiés utilisés dans la fabrication des anodes.

Anode	Brai	Additif	Concentration
Anode 1[a]	B1	-	-
Anode 2[b]	B1	A1	c3
Anode 3	B1	A1	c3
Anode 4	B1	A1	c1
Anode 5	B1	A3	c4
Anode 6[a]	B4	-	-
Anode 7	B4	A3	c2
Anode 8	B4	A3	c4
Anode 9	B4	A1	c1
Anode 10	B4	A1	c3

[a] Anode standard produite avec les brais non modifiés

[b] Même composition que l'anode 3, mais produite en ajoutant de l'additif immédiatement avant la fabrication de l'anode (l'anode 3 est produite avec le brai pré-modifié).

3.7.3. Caractérisation des échantillons d'anode

Une fois l'anode fabriquée, celle-ci est ensuite carottée pour obtenir quatre échantillons crus (figure 3.7) puis séchés au four. La caractérisation des échantillons d'anodes est effectuée selon le plan présenté au tableau 3.2. La densité apparente et la résistance électrique spécifique de chacune des carottes sont obtenues selon les normes ASTM D5502-00 et D6120-97 [52, 53]. Puis, la cuisson des carottes 1 et 4 est effectuée pour ensuite les caractériser en mesurant leur densité apparente cuite (ASTM D5502-00) [52] et leur résistance électrique (ASTM D6120-97) cuite [53]. Les carottes 2 et 3 sont conservées à titre préventif. La caractérisation se poursuit par la mesure de la résistance à la flexion en trois points (ISO CD 12986) de l'échantillon 1 [54]. Tandis que l'échantillon 4, est coupé et séchée, afin de réaliser les tests de réactivité à l'air (ASTM D6559-00a) [55] et au CO_2 (ASTM D6558-00a) [56]. Les résultats de la caractérisation (densités et résistances

électriques) constituent la moyenne des quatre échantillons crus ou la moyenne des deux échantillons cuits.

Tableau 3.2. Plan de la caractérisation des échantillons.

Échantillon	Crue		Cuit			
	Densité apparente	Résistivité électrique	Densité apparente	Résistivité électrique	Résistance à la flexion	Réactivité à l'air et au CO_2
1	✓	✓	✓	✓	✓	
2	✓	✓				
3	✓	✓				
4	✓	✓	✓	✓		✓

3.7.3.1. Préparation des échantillons

Dans le but de caractériser l'anode, des échantillons sont prélevés de l'anode crue. Un emporte-pièce cylindrique est utilisé pour carotter l'anode afin d'obtenir quatre échantillons de 50 mm de diamètre à l'aide d'une perceuse électrique (figure 3.7). Puis, les carottes sont sectionnées de manière à ce que les 4 échantillons crus soient de 130 mm de longueur (figure 3.8a). Les échantillons sont ensuite séchés pendant 17h à 80 °C. Une fois refroidis à température ambiante, les échantillons crus sont caractérisés et prêts pour la cuisson. Les carottes 1 et 4 sont placées dans le four fabriqué par Pyradia (Model No-B07D02029021SVCCH) (figure 3.9) et entouré de coke de remplissage pour conserver leur structure lors de la cuisson. Les échantillons sont chauffés selon la méthodologie développée à l'UQAC sous flux d'azote. Une fois refroidis, les échantillons peuvent être caractérisés. Toutefois, afin de procéder aux tests de réactivité à l'air et au CO_2, la carotte 1 est coupée à nouveau pour d'obtenir deux échantillons de même hauteur (figure 3.8b) et séchée pendant 17h à 80 °C. Les carottes 2 et 3 sont conservées crues dans l'éventualité qu'un problème survienne au cours de la cuisson.

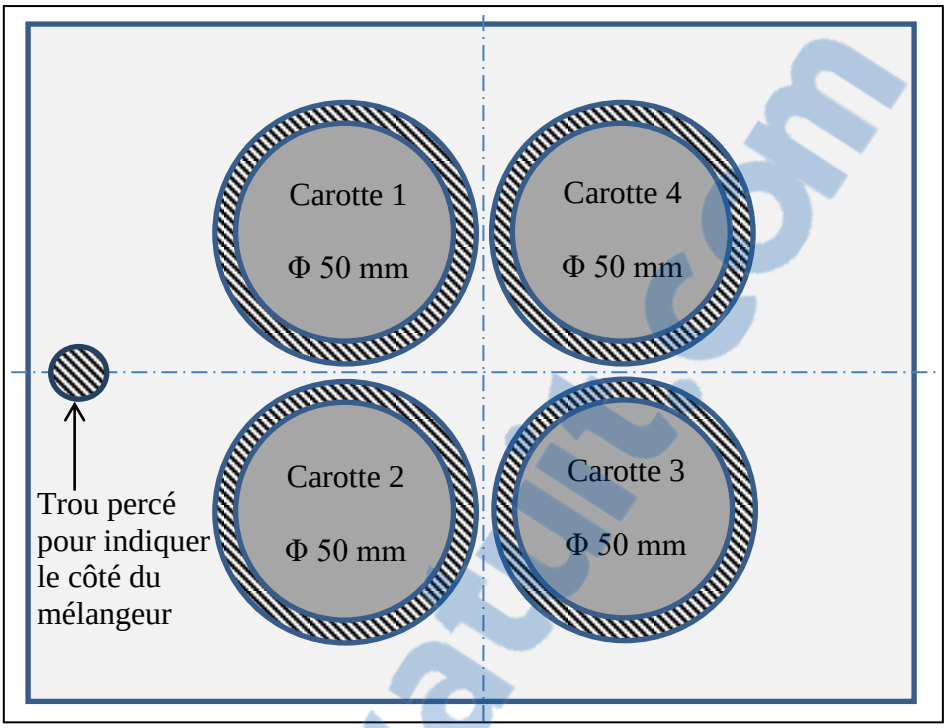

Figure 3.7. Plan de carottage des échantillons d'anodes crues vues de haut.

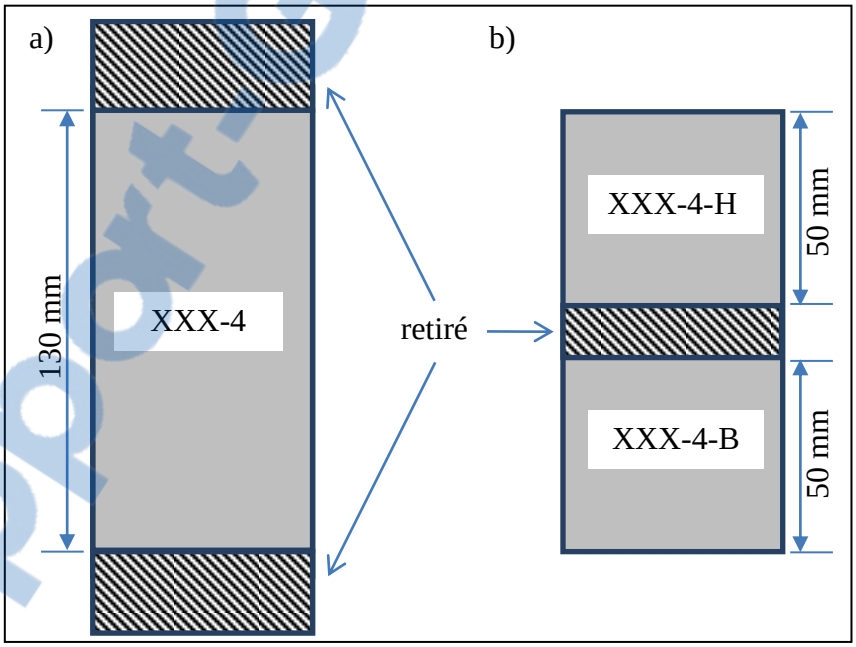

Figure 3.8. Plan de coupe de la carotte 4 de l'anode # XXX vue de face a) échantillons crus (XXX-1) b) échantillon cuits du haut (H) et du bas (B).

Rapport-Gratuit.com

Figure 3.9. Four de cuisson à l'UQAC.

3.7.3.2. Mesure de la densité apparente (ASTM D5502-00)

La densité apparente est obtenue selon les équations 3.1 et 3.2 d'après la norme ASTM D5502-00 [52]. La masse de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une balance. Puis, les dimensions de l'échantillon sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse. Le diamètre et la longueur obtenus constituent la moyenne de mesures. La longueur moyenne est le résultat de huit mesures dont les longueurs l_2, l_4, l_6 et l_8 sont mesurées selon le tracé de la figure 3.10a des longueurs l_1 l_3, l_5 et l_7 plus un angle de 45°. Le diamètre moyen est calculé à partir de huit diamètres pour les carottes entières (XXX-i) (figure 3.10b) et six diamètres pour les carottes servant aux tests de réactivité (XXX-i-H ou B) (figure 3.10c).

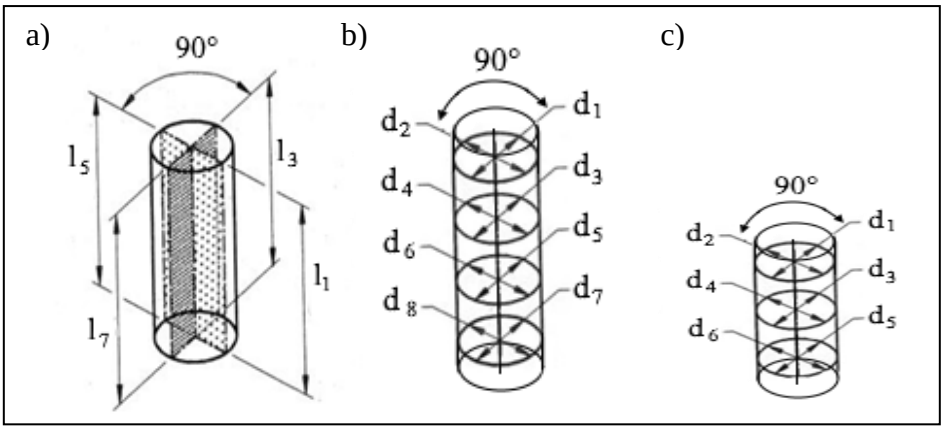

Figure 3.10. Mesure des dimensions pour le calcul de la densité apparente [28, 52, 57].

$$D = \frac{M}{V} \tag{3.1}$$

$$V = \pi\left(\frac{d^2}{4}\right)L \tag{3.2}$$

où D est la densité apparente (g/cm^3) ;

M est la masse de l'échantillon (g) ;

V est le volume de l'échantillon (cm^3) ;

L est la longueur moyenne, soit la hauteur de l'échantillon (cm) ;

d est le diamètre moyen de l'échantillon (cm).

3.7.3.3. Mesure de la résistivité électrique spécifique (ASTM D6120-97)

La résistivité électrique spécifique est calculée selon les équations 3.3 et 3.4 d'après la norme ASTM D6120-97 [53]. Le voltage est mesuré en plaçant l'échantillon dans le montage présenté schématiquement à la figure 3.11. Le dessus de la carotte fait face à la plaque de cuivre relié à la borne positive de la source de courant. L'étau est refermé de sorte que l'échantillon est en contact uniquement avec les plaques de cuivres. La source de courant est ajustée afin de fournir un courant de 1 A. Puis, la différence de potentiel aux bornes (à 100 mm de distance) est mesurée pour chacun des segments formés par les huit

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

longueurs tracés pour la mesure de la densité apparente (figure 3.11). Le voltage moyen constitue la moyenne des huit voltages mesurés. Les dimensions nécessaires au calcul de l'aire de la section sont celles obtenues telles que décrites à la section 3.7.3.2.

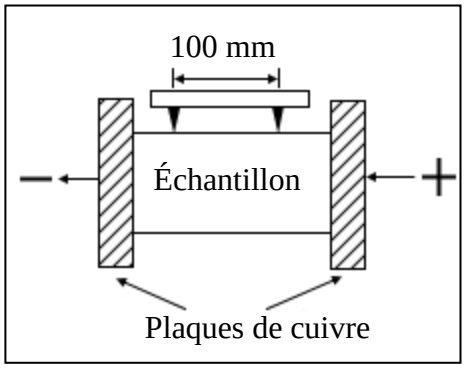

Figure 3.11. Diagramme schématique du support d'échantillon pour la mesure de la résistivité électrique spécifique des échantillons [28, 53, 57].

$$\rho_{el} = \frac{U \cdot A}{I \cdot L} \tag{3.3}$$

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

où ρ_{el} est la résistivité électrique spécifique (μΩm) ;

U est le voltage moyen (V) ;

A est l'aire de la section de l'échantillon (m^2) ;

I est l'intensité de courant électrique passant à travers l'échantillon (A) ;

L est la distance entre les points de contact (m) ;

d est le diamètre moyen de l'échantillon (m).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

3.7.3.4. Test de flexion en trois points (ISO CD 12986)

Le test de flexion est une méthode qui permet de déterminer la résistance à la flexion d'un échantillon d'anode. Le principal avantage de ce test est sa facilité de préparation et de réalisation. Un échantillon d'anode de 50 mm de diamètre et de 130 mm de longueur est déposé

sur un socle composé de deux points d'appui et la barre de chargé est rapprochée sans appliquer de charge (figure 3.12). Lorsque l'appareil (MTS Alliance RT100) est mis en marche, la force est appliquée à un taux de chargement constant jusqu'à la rupture de l'échantillon. La force maximale enregistrée permet d'obtenir la résistance à la flexion selon l'équation 3.5, d'après la norme ISO CD 12986 [54].

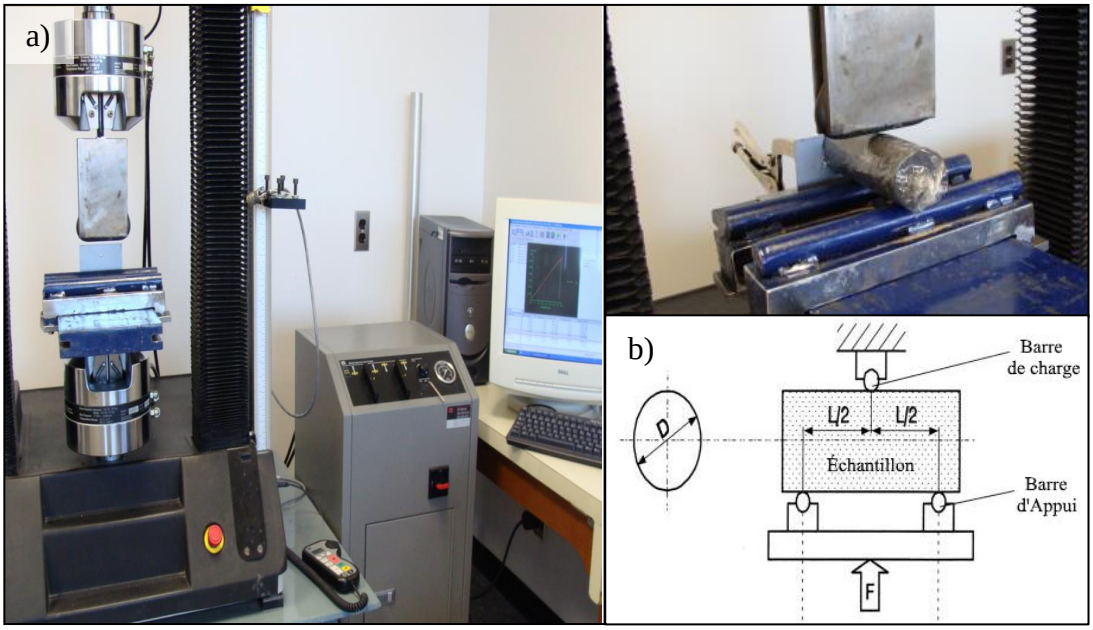

Figure 3.12. a) Appareil mesurant la flexion en trois points à l'UQAC (b) Diagramme schématique d'un test de flexion en trois points [28, 54, 57].

$$\sigma_{max} = \frac{8 \cdot F_{max} \cdot L}{\pi \cdot d^3} \tag{3.5}$$

où σ_{max} est la résistance à la flexion (N/m^2) ;

F_{max} est la charge maximale appliquée (N) ;

L est la distance entre les supports d'appui (m) ;

D est le diamètre de l'échantillon (m).

3.7.3.5. Tests de réactivité à l'air et au CO_2 (ASTM D6559-00a et D6558-00a)

Les réactivités à l'air et au CO_2 de même que le poussiérage sont déterminés par thermogravimétrie (TGA) selon les normes ASTM, respectivement ASTM D6559-00a [55] et ASTM D6558-00a [56]. Le four est préalablement chauffé à la température requise selon le test, soit 525 °C pour la réactivité à l'air et 960 °C pour la réactivité au CO_2. Un échantillon (Φ 50 mm x 50 mm) d'anode est introduit dans un four de type « Carbolite » d'un TGA modèle (TVS 12/600) et suspendu afin de le relier à une balance digitale (Mettler toledo model XS2002S) (figure 3.13). La face supérieure de l'échantillon est dirigée vers le bas du four pour la réactivité à l'air. Tandis que la face inférieure de l'échantillon est introduite vers le bas pour la réactivité au CO_2. L'échantillon est d'abord préchauffé pendant 30 min sous atmosphère d'azote avant que le gaz réactionnel ne soit introduit. La durée de l'expérimentation est soit de 3 h (réactivité à l'air) ou de 7 h (réactivité au CO_2). La masse initiale est mesurée dès que le gaz réactionnel est introduit, alors que la masse finale de l'échantillon est mesurée dès la fin de l'expérimentation. La masse de poussière totale constitue l'ensemble des particules recueillies dans le creuset et se libérant de l'échantillon. Le calcul de la réactivité et du poussiérage est obtenu selon les équations 3.6 et 3.7. L'aire de la surface exposée est calculée selon l'équation 3.8.

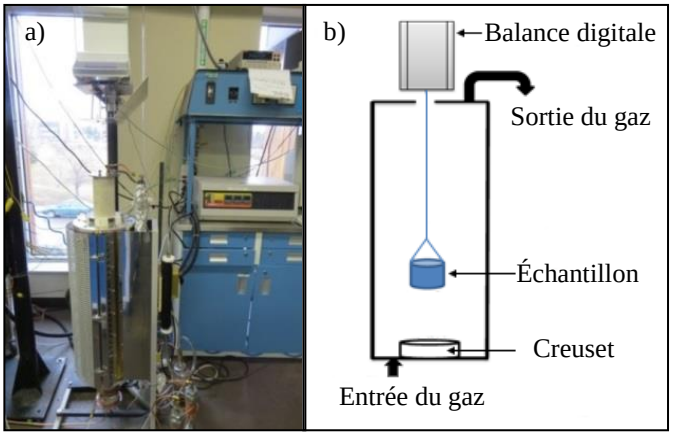

Figure 3.13. a) Appareil d'analyse thermogravimétrique (TGA) pour la réactivité à l'air de l'échantillon d'anode à l'UQAC. b) Diagramme schématique de TGA [28].

$$R_{gaz} = \frac{(m_i - m_f) + m_{pt}}{A \cdot t} \tag{3.6}$$

$$P_{gaz} = \frac{m_{pt}}{A \cdot t} \tag{3.7}$$

$$A = \pi \cdot d \cdot L + \frac{2\pi \cdot d^2}{4} \tag{3.8}$$

où R_{gaz} est la réactivité à l'air ou au CO_2 (mg/(cm^2·h));

m_i est la masse initiale de l'échantillon (mg);

m_f est la masse finale de l'échantillon (mg) ;

m_{pt} est la masse totale de poussière (mg) ;

P_{gaz} est le poussiérage obtenu lors de la réactivité à l'air ou au CO_2 (mg/(cm^2·h));

A est l'aire de la surface totale de l'échantillon (cm^2) ;

d est le diamètre moyen de l'échantillon (cm);

L est la longueur moyenne, soit la hauteur de l'échantillon (cm).

3.8. Analyse des particules de cokes

Au cours du projet, la quantité de coke nécessaire à la fabrication des anodes étaient limitées. Pour compléter la distribution de 4 mm du Coke 1 standard des anodes 9 et 10, un

second coke provenant probablement d'un même chargement à l'usine est utilisé. Ces deux cokes sont nommées respectivement Coke 1a et Coke 1b. Bien que leurs compositions chimiques soient possiblement semblables, une différence dans la forme des particules de coke peut influencer la mouillabilité du coke (section 2.3.2). Il importe alors d'analyser la forme des particules de coke employé de façon à évaluer l'influence de l'usage du Coke 1b et compléter la recette des agrégats secs.

Dans le but de comparer la forme des particules de cokes, un échantillonnage de chacun est disposé sur une feuille blanche en tentant de séparer chacun des grains. La feuille a été préalablement marquée d'une ligne d'un centimètre pour la calibration. Une photo (figure 3.14) est captée pour chaque coke et importée dans le logiciel Clemex vision 7.0 afin d'analyser différents aspects des particules : l'aire, le ratio de l'aspect, les diamètres (interne, externes et sphérique), la longueur, la largeur, le périmètre, la sphéricité et la circularité en fonction de l'unité de calibration.

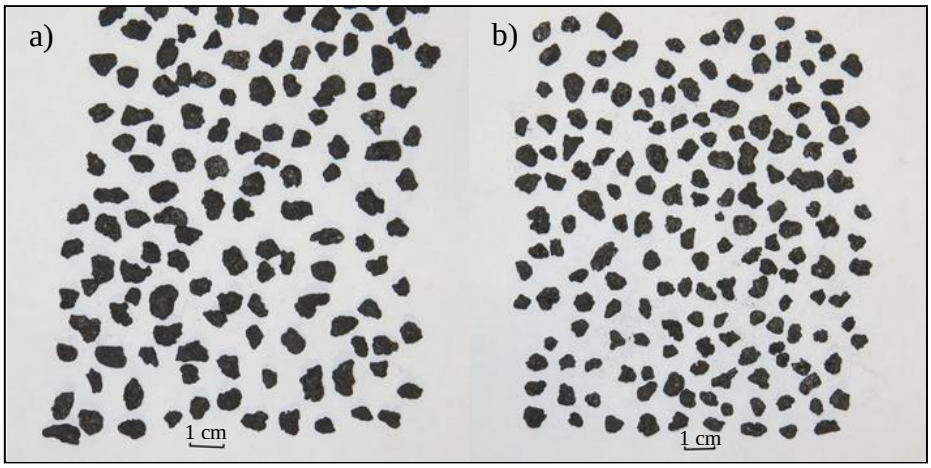

Figure 3.14. Photos pour l'analyse de la forme des particules de coke :
a) Coke 1a et b) Coke 1b.

L'aire est mesurée selon la somme des pixels appartenant à une particule exprimée en μm^2 [58]. La longueur est la mesure maximale obtenue en mesurant 8, 16, 32 ou 64 ferets exprimés en µm, un feret étant la distance entre deux tangentes d'un angle connu (figure 3.15). La largeur correspond à la mesure minimale obtenue en mesurant 8, 16, 32 ou 64 ferets exprimés en µm [58].

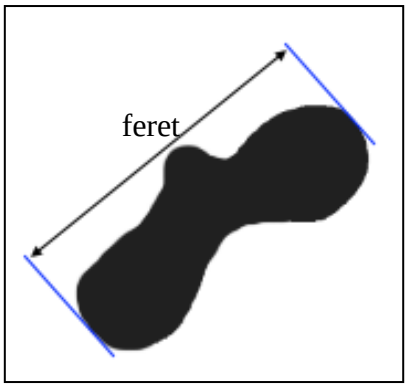

Figure 3.15. Mesure d'un feret.

Le ratio de l'aspect est le rapport de la longueur sur la largeur selon l'équation 3.9:

$$\frac{\text{Plus grande longueur de feret}}{\text{Plus petite longueur de feret}} = \frac{\text{Longueur}}{\text{Largeur}} \tag{3.9}$$

Le périmètre correspond à la somme de toutes les bordures, incluant les zones concaves, appartenant à une particule sélectionnée interpolée à partir de trois points. Le diamètre interne correspond au diamètre du disque centré sur le centroïde de la particule dont la portée s'étend jusqu'à la bordure la plus proche du centroïde (figure 3.16). Noter qu'il ne faut pas confondre le diamètre interne avec le diamètre du plus grand cercle inclus dans la particule. La position du centre du disque est essentielle afin de déterminer le diamètre interne [58].

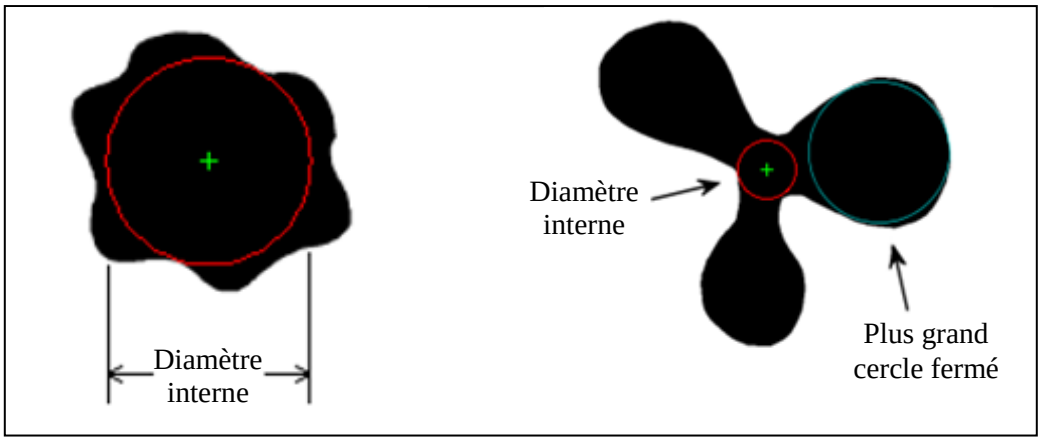

Figure 3.16. Schéma de l'obtention du diamètre interne [58].

Le diamètre externe correspond au diamètre du disque centré sur le centroïde de la particule dont la portée s'étend jusqu'à la bordure la plus éloignée du centroïde (figure 3.17). À remarquer qu'il ne faut pas confondre le diamètre externe avec le diamètre du plus grand cercle incluant toute la particule. Tout comme le diamètre interne, la position du centre du disque au centroïde est nécessaire [58].

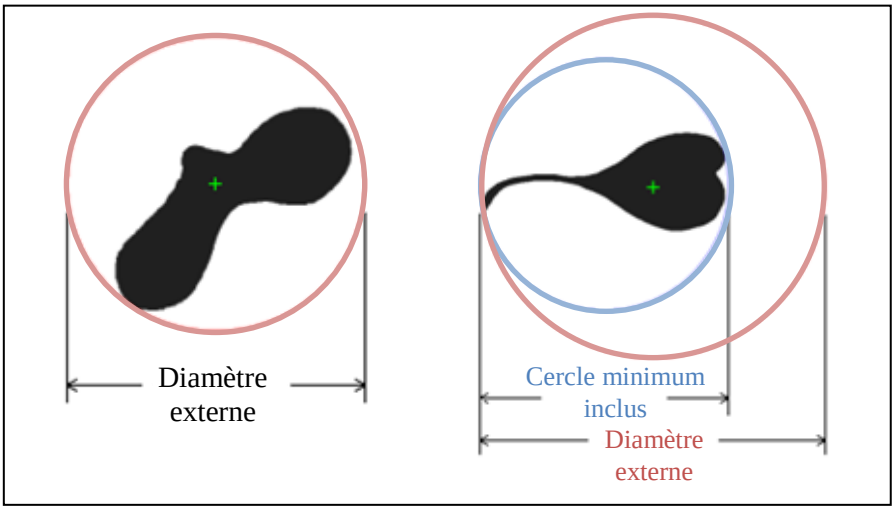

Figure 3.17. Schéma de l'obtention du diamètre externe [58].

Le diamètre sphérique est estimé comme si la forme de la particule était un objet bidimensionnel. La figure 3.18 présente le processus d'obtention de l'objet bidimensionnel. D'abord, la photo de la particule est convertie en image binaire. Puis, un disque ayant la

même aire que l'image binaire forme l'objet bidimensionnel. Le diamètre de ce disque correspond au diamètre sphérique et est estimé à partir de l'équation 3.10 [58]:

$$\text{Diamètre sphérique} = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{3.10}$$

où A est l'aire de la particule (μm^2)

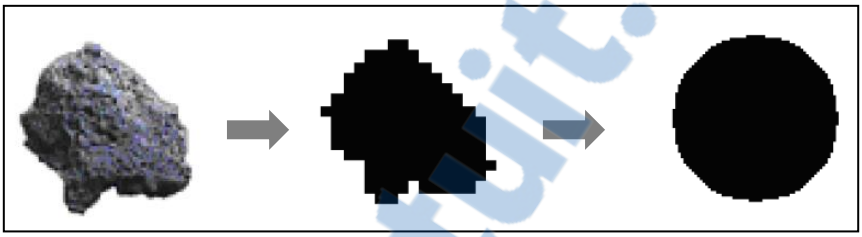

Figure 3.18. Schéma de l'obtention du diamètre sphérique [58].

La circularité de la bordure d'une particule permet d'estimer sa « rondeur » selon l'équation 3.11 [58] :

$$\text{Circularité} = \frac{4 \cdot A}{\pi \cdot L \cdot L} \tag{3.11}$$

où A est l'aire de la particule (μm^2)

et L est la longueur de la particule (µm)

La sphéricité d'une particule est estimée selon l'équation 3.12 [58]:

$$\text{Sphéricité} = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{p^2} \tag{3.12}$$

où A est l'aire de la particule (μm^2)

et p est le périmètre de la particule (µm)

Rapport-Gratuit.com

Chapitre 4

Modification des propriétés du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes

(Cet article est accepté pour publication et sous presse dans le journal « Canadian Journal of Chemical Engineering » [19])

Julie Bureau, Duygu Kocaefe*, Yasar Kocaefe, Dipankar Bhattacharyay, Brigitte Morais

Chaire institutionnelle sur les matériaux industriels (CHIMI) et Centre de recherche sur l'Aluminium-REGAL
Université du Québec à Chicoutimi, 555 boulevard de l'Université, Chicoutimi, Québec, G7H 2B1, Canada

Mots clés : Propriétés du brai, Additifs, Mouillabilité, FTIR, Interaction Coke/Brai

4.1. Résumé

La fabrication de l'aluminium par le procédé d'électrolyse nécessite l'utilisation des anodes. Or, la qualité des anodes a un impact direct sur le coût du métal, la consommation d'énergie et les émissions environnementales. Une liaison satisfaisante entre le coke et le brai affecte fortement les propriétés finales de l'anode. Une des avenues les plus prometteuses pour améliorer cette liaison est la modification des propriétés du brai. L'objectif de ce travail est d'améliorer la mouillabilité du coke par le brai en modifiant les propriétés du brai par l'ajout de produits chimiques. Des tensioactifs ou agents de modification de surface sont sélectionnés afin d'enrichir les groupements fonctionnels requis pour augmenter la mouillabilité. De plus, les additifs chimiques sont choisis en fonction de l'impact environnemental de même que l'impact économique de cet ajout d'additif pour l'industrie tout en prévenant la contamination des anodes. La méthodologie prévoit d'analyser la composition chimique des brais modifiés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'évaluer l'enrichissement des

groupements fonctionnels requis. Puis, l'interaction du brai modifié en présence du coke est vérifiée par la méthode goutte-sessile afin d'en évaluer la mouillabilité du coke par le brai. Une amélioration de la mouillabilité signifie une possible amélioration de l'interaction entre les deux matériaux pouvant améliorer les propriétés des anodes. Dans cette étude, deux des additifs sélectionnés ont permis de démontrer une modification significative des propriétés du brai favorisant l'amélioration de la compatibilité du brai avec le coke.

4.2. Introduction

Afin d'obtenir l'aluminium primaire en fusion, le procédé électrolytique élaboré par Hall-Héroult emploie de l'alumine (Al_2O_3) dissoute dans la cryolithe (le bain) [1, 2]. Le carbone nécessaire à la réduction de l'aluminium est fourni par les anodes. La fabrication d'une anode crue comprend la préparation de la pâte d'anode qui se compose des agrégats secs (coke du pétrole calciné, mégot, anode recyclée crue et cuite) (85 %) et d'un liant (brai de goudron de houille) (15 %) [1, 2, 4]. En pénétrant dans les pores et couvrant la surface du matériel granulaire, le brai procure une cohésion de la pâte d'anode. Le matériel est transféré dans un vibrocompacteur afin de former l'anode avant de procéder à la cuisson. Au cours du processus de cuisson des anodes, la décomposition du brai engendre la formation d'une matrice solide par la carbonisation du brai ce qui contribue à l'amélioration de la résistance et de la conductivité électrique des anodes produites [1, 2, 4, 5]. Par conséquent, la capacité de mouillabilité du brai doit donc être suffisante afin d'interagir adéquatement avec les agrégats secs, plus particulièrement le composant majoritaire, le coke.

La mouillabilité peut se définir comme étant le degré d'étalement d'un liquide sur un solide et dépend de la tension de surface des phases gazeuses, liquides et solides.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, elle adopte une forme caractéristique selon son affinité avec le solide. Généralement, l'étude de la mouillabilité mesure l'angle de contact ce qui correspond au degré de mouillage lorsqu'un solide et un liquide interagissent [29]. La figure 4.1 montre que l'angle θ formé entre les vecteurs associés à l'énergie de l'interface solide/liquide (γ_{SL}) et liquide/vapeur (γ_{LV}) correspond au mouillage. Plus un angle est petit (<< 90°), plus la mouillabilité est grande. À l'inverse, plus l'angle de contact est élevé (>> 90°), plus le mouillage est considéré comme étant faible [1, 15, 29, 34]. La relation, à l'état d'équilibre, entre l'angle et les vecteurs d'énergies superficielles γ_{SL}, γ_{LV} et γ_{SV} est donnée par la relation de Young (équation 4.1) [1, 15, 34].

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \tag{4.1}$$

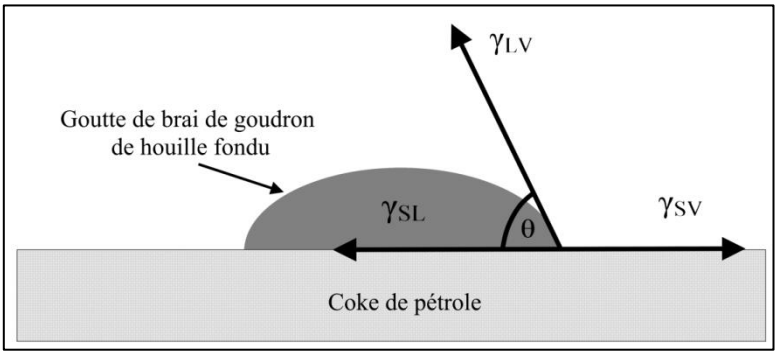

Figure 4.1. Représentation schématique du principe de mouillage.

Plus spécifiquement, le mouillage dynamique permet d'observer le comportement d'écoulement du brai sur un lit de coke. La mouillabilité dépend alors des propriétés physiques et chimiques du coke (la texture, la porosité, la taille des particules et la composition chimique) et du brai (la composition chimique, le point de ramollissement, la tension superficielle et la viscosité) [15, 29]. De plus, les groupements fonctionnels à la surface du coke et du brai sont susceptibles d'induire des interactions intermoléculaires entre les molécules du brai et du coke pouvant favoriser la mouillabilité. Plusieurs types

d’interactions sont principalement rencontrés entre le coke et le brai. Différents auteurs suggèrent la présence de liaisons hydrogènes, d’interactions électrostatiques, de forces de dispersion, d’interactions acide-base et de liaisons covalentes [22, 23, 25, 28].

De fait, la nature du lien entre le coke et le brai est considérée comme étant le fondement même pour l’obtention des propriétés finales des anodes [8, 9, 15]. Ainsi, la qualité des anodes a un impact direct sur le coût du métal, la consommation d'énergie et les émissions environnementales. Par conséquent, la compatibilité du coke avec le brai a une importance significative. Toutefois, la qualité du coke et du brai acheminés vers l’industrie sont variables de jour en jour et ne permettent pas toujours d’assurer leurs compatibilités [59]. La qualité décroissante des matières premières mène à l'exploration des différentes solutions. Une des avenues possibles pour favoriser la formation du lien est la modification du brai par l’ajout d’un agent de modification de surface ou d’un tensioactif. L’ajout d’additifs chimiques pourrait potentiellement réduire le coût de production, diminuer de la consommation d'énergie et des émissions environnementales ainsi qu'augmenter de la productivité par l’amélioration des propriétés des anodes.

Plusieurs auteurs rapportent différentes méthodes de modifications des propriétés du brai par l’ajout d’additifs [11-15, 17]. Oh et Park [11] mentionnent l’usage d’un ajout de soufre élémentaire comme additif chimique pour le traitement du brai. La présence de soufre peut avoir un effet positif ou négatif dans la fabrication des anodes selon sa concentration [22]. Toutefois, son utilisation a un impact environnemental défavorable [22]. L’addition de soufre a permis l’obtention d’une meilleure carbonisation du brai comparativement au brai non modifié. L’ajout induit une augmentation du point de ramollissement, attribué à l’augmentation de la fraction d’insolubles dans la quinoléine

(IQ), et une stabilité thermique élevée [11]. Lin et al. [12] ont réalisé la modification de 100 g de brai de goudron de houille (BGH) avec du divinylbenzène (DVB) en présence d'acide p-toluène sulfonique (PTS) et catalysé par phénol para tert-butyle (PPTB). Les BGHs modifiés obtiennent de 8 à 15 % d'augmentation de la valeur en cokéfaction et une amélioration de la texture optique due à l'amélioration de la texture anisotropique comparativement au brai non modifié. Ren et al. [16] ont réalisé des essais systématiques avec trois différents additifs : le glycéride activée (GA), le sulfate d'aluminium avec des oxydes de polyéthylène (SA-OPE) et le divinylbenzène avec de l'acide p-toluène sulfonique (DVB-APTS). L'ajout de GA ne modifie pas la composition chimique du BGH, mais en augmente tout de même la viscosité induisant une amélioration de la perméabilité de 9,46 à 14,21 % pour un ajout maximum de 3 % de GA. Le SA-OPE agit sur les particules d'IQ primaire permettant la formation d'agrégat de plus grandes particules de gel. La création de particules plus grandes engendre une hausse de la porosité augmentant ainsi le coefficient de perméabilité à un maximum de 16,95 % de façon non linéaire avec la concentration de SA-OPE. L'ajout de DVB par catalyse de APTS jusqu'à concurrence de 20 % diminue la perméabilité. Même en augmentant la quantité de DVB, la perméabilité obtenue demeure inférieure au BGH non modifié.

L'objectif de cette étude est d'améliorer la mouillabilité du coke par le brai en modifiant les propriétés du brai par l'ajout d'additifs chimiques. Plus spécifiquement, les additifs choisis doivent être peu coûteux et renfermer des groupements fonctionnels pouvant se lier chimiquement au brai. De plus, leurs compositions chimiques doivent pouvoir se lier au coke afin de possiblement favoriser la compatibilité entre le coke et le brai. Le point d'ébullition des additifs doit être inférieure à la température maximale de

cuisson afin permettre leurs décompositions lors de la cuisson des anodes tout en contribuant à la valeur en cokéfaction. Les additifs chimiques sélectionnés et leurs produits de décomposition ne doivent pas contenir d'atome nuisible au procédé d'électrolyse et donc prévenir la contamination des anodes et au moins maintenir la pureté de l'aluminium. Dans un premier temps, les brais et les additifs sont caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les brais sont ensuite modifiés et leur composition chimique est comparée à l'aide de la méthode FTIR. Enfin, l'interaction entre le brai et le coke est étudiée grâce à la mouillabilité par la méthode goutte-sessile. L'analyse des résultats permet d'évaluer l'effet de la modification des propriétés du brai sur la mouillabilité du coke par le brai dans le but de fabriquer des anodes.

4.3. Matériel et méthode

4.3.1. Matériel

Dans cette étude, quatre brais de goudron de houille (Brai 1, Brai 2, Brai 3 et Brai 4) provenant de l'industrie de l'aluminium ont été employés tels que reçus. Les brais ont été modifiés avec un tensioactif (Additif 1) ou deux agents de modification de surface (Additif 2 et Additif 3) achetés chez Alfa Aesar. Les additifs ont été ajoutés selon quatre différentes concentrations (ci) en pourcentage de la masse d'additif sur la masse de l'échantillon (g/g), soit $0{,}005 < c1 < c2 < c3 < c4 \leq 0{,}05$ g/g. Le tableau 4.1 présente quelques propriétés des additifs employés. Enfin, trois cokes issus de l'industrie de l'aluminium ont été employés afin d'étudier leur interaction avec les brais (non modifiés et modifiés), soit un coke standard (Coke 1) et un dont la teneur en soufre est faible (Coke 2) et l'autre élevée (Coke 3). Les cokes ont été broyés, puis tamisés afin de conserver les particules entre 100 et

125 µm afin d'obtenir une surface lisse permettant d'approximer l'équation de Young (équation 4.1) [5].

Tableau 4.1. Propriétés des additifs.

Additif	Apparence physique à température ambiante	Point de fusion (PF) (°C)	Point d'ébullition (PE) (°C)	Classe générique
A1	Solide	58	238	Ester d'acide carboxylique aliphatique-poly-ol et longue chaîne aliphatique
A2	Solide	200	228	Poly(alkénol)
A3	Liquide	7.5	248	Phényl-alkyl-aldéhyde

4.3.2. Caractérisation des brais et des additifs chimiques

Les structures chimiques d'échantillons de brai non modifié et d'agents chimiques purs ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ambiante. Une pastille de bromure de potassium (KBr, grade FTIR) contenant 1% d'analyte est placée dans le spectromètre Nicolet 6700 FTIR. L'acquisition du spectre s'effectue dans un nombre d'ondes compris entre 399 et 4000 cm^{-1} à raison de 26 balayages par échantillon. La résolution d'enregistrement est de 4 cm^{-1}. L'expérimentation a été répétée à trois reprises pour chacun des échantillons. Un blanc est enregistré avant d'effectuer une série d'analyse afin de diminuer l'effet de l'environnement sur l'analyse. Le logiciel Omnic32 version 7,3 a été utilisé pour l'analyse des spectres représentant la moyenne des trois essais. Les spectres IR de chaque expérimentation ont été transformés en spectres d'absorbance. Puis l'ensemble des spectres a été corrigé en effectuant une ligne de base tracée à partir du point le plus bas à 399 cm^{-1} jusqu'au point le plus bas à 4000 cm^{-1}. Les aires sous la courbe ont été obtenues grâce à un programme développé par MATLAB-

version 2008b. La programmation inclut la correction des valeurs en corrigeant l'absorbance de chacun des tests à une concentration exacte de 0,01 g/g d'analyte/KBr. Les résultats constituent la moyenne des intégrations des analyses des trois expérimentations.

4.3.3. Modification du brai

Les brais sont modifiés en ajoutant préalablement l'additif sélectionné dans une éprouvette, puis le brai, selon les concentrations présentées au tableau 4.2 pour une masse totale de 20 g. L'éprouvette est placée dans un socle de métal au centre d'une enceinte isolée, sous atmosphère d'azote (N_2) afin de prévenir l'oxydation du brai au-delà du point de ramollissement (≈ 120 °C). L'enceinte est chauffée avec un pistolet thermique (Master Appliance corp. Model VT-750C). La température interne du brai est mesurée à l'aide d'un thermocouple relié à un thermomètre électronique (Fluke 52 II). Le système atteint une température de 170 °C en environ trois minutes, soit la température habituellement utilisée en industrie correspondant à 50 °C au-dessus du point de ramollissement. Puis la température est maintenue entre 170 et 190 °C pendant une minute durant l'agitation manuelle du mélange. Le tube est alors refroidi sous flux d'azote pendant environ cinq minutes afin d'abaisser le brai modifié sous le point de ramollissement. Lorsque le mélange est à température ambiante, l'éprouvette est cassée afin de récupérer le brai solide (exempt de verre). L'homogénéité du brai modifié est vérifiée par l'analyse FTIR. Des prélèvements du mélange en plusieurs endroits de l'éprouvette sont analysés pour chacun des additifs chimiques (Additif 1 (A1), Additif 2 (A2) et Additif 3 (A3)) ajoutés au Brai 1 (B1) selon une concentration c4, soit les brais modifiés : A1c4B1, A2c4B1 et A3c4B1 (tableau 4.2). La méthode de chauffage pour la modification du brai a aussi été appliquée aux brais non modifiés sans ajouter de tensioactifs ou d'agents de modification de surface de sorte que la

modification du brai n'influence pas la comparaison des brais non modifiés et modifiés. L'ensemble des brais modifiés a été caractérisé par l'analyse FTIR selon la méthode employée pour les brais non modifiés.

Tableau 4.2. Codification des différentes modifications des brais selon la concentration d'additif chimique employée.

Brai	Tensioactif ou agent de modification de surface										
	Additif A1				Additif A2			Additif A3			
	Concentration (% g/g)				Concentration (% g/g)			Concentration (% g/g)			
	c1	c2	c3	c4	c1	c2	c4	c1	c2	c3	c4
B1	A1c1B1	A1c2B1	A1c3B1	A1c4B1	A2c1B1	A2c2B1	A2c4B1	A3c1B1	A3c2B1	A3c3B1	A3c4B1
B2	A1c1B2	A1c2B2	A1c3B2	A1c4B2	A2c1B2	A2c2B2	A2c4B2	A3c1B2	A3c2B2	A3c3B2	A3c4B2
B3	A1c1B3	A1c2B3	A1c3B3	A1c4B3	A2c1B3	A2c2B3	A2c4B3	A3c1B3	A3c2B3	A3c3B3	A3c4B3
B4	A1c1B4	A1c2B4	A1c3B4	A1c4B4	A2c1B4	A2c2B4	A2c4B4	A3c1B4	A3c2B4	A3c3B4	A3c4B4

4.3.4. Analyse FTIR des brais modifiés

Les brais modifiés ont été caractérisés par FTIR selon la méthode employée pour les brais non modifiés. Dans cette étude, l'analyse FTIR permet de déterminer l'évolution de l'intensité des pics associés aux groupes fonctionnels sur les surfaces du brai modifiés par les additifs chimiques. Dans le but de déterminer si un brai est chimiquement modifié, l'absorbance mesurée du brai modifié est comparée à l'absorbance calculée du brai non modifié selon une moyenne pondérée. Par exemple, pour le brai modifié A1c2B3 mesuré, l'absorbance du brai B3 à une longueur d'onde donnée (λ) est additionnée à l'absorbance correspondante de l'additif A1 pur, A1c2B3 calculé, selon l'équation 4.2 :

$$\text{Absorbance calculée pour A1c2B3} = (\text{Abs}_\lambda \times c2/100)_{A1} + (\text{Abs}_\lambda \times (100 - c2)/100)_{B3} \quad (4.2)$$

Ensuite, trois différents ratios ont été calculés, soit l'indice d'aromaticité (Ratio A), l'indice de substitution ortho (Ratio O) et l'indice de la présence d'hétéroatomes (Ratio H). Afin de pouvoir comparer l'ensemble des résultats, les bandes d'absorbances choisies doivent être

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

présentes sur l'ensemble des spectres. Le Ratio A représente l'absorbance des pics aromatiques (≈ 3050 cm^{-1}) par rapport au total des pics aromatiques (≈ 3050 cm^{-1}) et aliphatiques (≈ 2800 et 2990 cm^{-1}). Le Ratio O correspond au rapport entre l'absorbance des pics de la substitution ortho (≈ 750 cm^{-1}) et l'ensemble des substitutions possibles (ortho, méta et para, soit entre ≈ 700 et 900 cm^{-1}). Pour le Ratio H, est le rapport entre l'absorbance des hétéroatomes et le total des pics aromatiques (≈ 3050 cm^{-1}) et aliphatiques (≈ 2800 et 2990 cm^{-1}). Les bandes entre 3400 et 3600 cm^{-1}, autour de 1700 cm^{-1} et entre 1000 et 1400 cm^{-1} contiennent des hétéroatomes. Considérant qu'un même groupement chimique peut générer des pics dans plus d'une de ces régions, seule une de ses bandes doit être sélectionnée dans le calcul du Ratio H. En comparant les résultats pour les différentes bandes, les pics entre 3400 et 3600 cm^{-1} et autour de 1700 cm^{-1} ne permettent pas de les mettre en corrélation avec les résultats obtenus pour les tests goutte-sessile. La bande sélectionnée, contenant des hétéroatomes, pour le calcul du Ratio H est donc comprise entre 1000 et 1400 cm^{-1}. Le Ratio H est obtenu en effectuant le rapport de l'absorbance des hétéroatomes sur la majorité des carbones présents dans le brai, soit les aromatiques et les aliphatiques. Ces ratios ont été calculés selon les équations suivantes :

Ratio A : $$\mathrm{Abs}_{Aromatique}/\mathrm{Abs}_{Aromatique\ et\ aliphatique} \quad (4.3)$$

Ratio O : $$\mathrm{Abs}_{\mathrm{Substitution\ ortho}}/\mathrm{Abs}_{Total\ des\ substitutions\ aromatiques} \quad (4.4)$$

Ratio H : $$\mathrm{Abs}_{Hétéroatome}/\mathrm{Abs}_{Aromatique\ et\ aliphatique} \quad (4.5)$$

Les ratios sont obtenus pour l'ensemble des brais non modifiés, des brais modifiés, ainsi que des brais non modifiés incluant les additifs chimiques purs correspondant à différentes modifications effectuées (tableau 4.2). Les résultats des brais modifiés mesurés

Rapport-Gratuit.com

expérimentalement, pour chacun des ratios, sont comparés avec les ratios calculés du brai non modifié et de l'additif associé. Une différence significative entre les absorbances mesurées et calculées implique une modification de la structure chimique. Le changement de la composition chimique du brai signifie que la surface du brai est modifiée. Conséquemment, la modification du brai indique la présence possible de nouvelles fonctions chimiques en surface pouvant améliorer l'interaction entre le brai modifié avec le coke.

4.3.5. Test goutte-sessile

La compatibilité entre le brai et le coke a été étudiée à l'aide de la méthode goutte-sessile. Tel que mentionné, les agrégats secs qui entrent dans la composition de l'anode sont constitués de coke de pétrole frais, de mégot et de rejets d'anode crus et cuits. Toutefois, les impuretés contenues dans le mégot ne peuvent être maintenues constantes affectant par le fait même la composition des rejets d'anode. Par conséquent, seul le coke est employé afin de diminuer l'influence des impuretés sur les résultats des tests. Les expérimentations goutte-sessile sont réalisées avec le système expérimental développé à l'UQAC tel que décrit par Sarkar et al. [5]. La méthode consiste à compacter la poudre de coke dans le creuset d'échantillon pour former un lit de coke dont la surface est lisse. L'échantillon de brai solide (non modifié ou modifié) est placé dans la chambre d'injection. Cette chambre a un petit trou au fond et est placée juste au-dessus de l'échantillon de coke au cours de l'expérience. Les expériences ont été conduites sous atmosphère d'azote (N_2). Une ligne de N_2 est reliée à la chambre d'injection. La pression de cette ligne est supérieure à celle du système afin de pressuriser légèrement la chambre. L'ouverture de la valse reliée à cette ligne force la sortie d'une goutte de brai liquide vers l'échantillon solide. Les

expériences de goutte-sessile ont été effectuées à 170 °C. La goutte de brai fondu est déposée directement sur le substrat de coke en tournant la chambre d'injection selon la position du trou. Une vidéo de la goutte est captée jusqu'à l'obtention d'un mouillage total. Le système peut capturer des images statiques et dynamiques. Pour mesurer l'angle de contact, le logiciel FTA 32 est utilisé. Pour chaque expérience, l'angle de contact a été pris comme la moyenne des angles mesurés sur deux côtés de la goutte. Chaque expérience a été répétée deux fois et le résultat final représente la moyenne de ces deux expérimentations. Quatre brais non modifiés différents et trois cokes différents ont été expérimentés à l'aide du système goutte-sessile. De même, plusieurs brais modifiés ont été étudiés avec, en totalité ou en partie, les trois cokes sélectionnés. La mouillabilité des échantillons dépend de l'interaction entre le brai en contact avec la surface des particules de coke. Une amélioration de la mouillabilité grâce à un additif chimique pour l'ensemble des brais ayant une composition chimique différente avec plusieurs cokes de nature différente signifie une amélioration possible pour l'ensemble des brais reçu par l'industrie.

4.4. Résultats et discussion

4.4.1. Analyse FTIR des brais

Les groupements fonctionnels à la surface des échantillons ont été identifiés par FTIR. La figure 4.2, la figure 4.3 et la figure 4.4 présentent les spectres mesurés du brai B1 non modifié et des brais B1 modifiés avec, respectivement, les additifs A1, A2 et A3 à différentes concentrations (c1, c2 et c4), ainsi que le spectre calculé du brai B1 additionné de chacun des additifs pour la concentration c4. Plusieurs groupements fonctionnels sont observables sur les spectres FTIR des brais. La bande située à 3000 et 3100 cm^{-1} correspond à une élongation de C-H aromatique [60]. Alors que les pics situés entre 2800 et

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2980 cm^{-1} correspondent à une liaison C-H aliphatique [60]. Les pics situés dans la bande comprise entre 1400 et 1660 cm^{-1} sont associés aux alcanes (C-C) ou alcènes (C=C). Plus spécifiquement, les C-C se retrouvent entre 1400 et 1475 cm^{-1} sous forme de pics forts, les C=C présentent des pics forts à 1400 et 1455 cm^{-1} et moyens, s'ils sont conjugués, à 1620 et 1660 cm^{-1}, tandis que les C=C aromatiques auront des pics moyens-forts compris entre 1450 et 1650 cm^{-1} [60]. Les pics présents dans la bande à 1000 et 1400 se rapportent aux hétéroatomes : ester, éthers, alcool, phénols, amines, etc. [60]. Enfin, la bande entre 700 et 900 cm^{-1} est associée aux substitutions de l'anneau aromatique [60]. Seules les expérimentations du brai B1, modifié avec l'additif A1 pour une concentration c2 et plus, présentent un pic compris entre 1660 et 1820 cm^{-1}. Ce pic est associé au groupement fonctionnel d'un carbonyle (C=O) provenant de l'ajout de l'additif A1 qui possède un groupement ester [60]. Dû à la présence de groupements voisins, le pic du C=O peut varier de position. Pour cette raison, un nombre d'onde spécifique pour ce pic n'a pas été utilisé pour l'analyse. L'ensemble des pics présents entre 1660 et 1820 cm^{-1} a donc été considéré.

4.4.1.1. Brai 1 modifié avec l'additif 1

Les spectres d'absorbance, présentés à la figure 4.2, et les Ratios A, O et H présenté au tableau 4.3 du brai B1 et des brais modifiés avec l'additif A1, un tensioactif, montrent une différence significative des résultats mesurés expérimentalement. L'augmentation de la concentration de l'additif A1 entraîne une diminution progressive importante pour le Ratio A et une diminution moins marquée pour le Ratio H, ainsi qu'une augmentation du Ratio O. Toutefois, l'additif A1 contient plusieurs hétéroatomes dans sa composition chimique. À l'inverse des résultats mesurés expérimentalement, l'augmentation de la concentration augmente le Ratio H pour les résultats calculés. De plus, en comparant les Ratios A

mesurés et calculés, la diminution du ratio décroit plus rapidement avec l'accroissement de la concentration pour les brais modifiés (mesurés). Ces résultats expérimentaux permettent d'affirmer que la composition chimique du brai B1 a été modifiée par l'additif A1. La modification du brai B1 avec l'additif A1 augmente le nombre de chaînes aliphatiques libres diminuant ainsi le Ratio A. La tête polaire de l'additif A1, composée d'un ester d'acide carboxylique, s'est possiblement liée au brai B1 en réagissant avec un carbone ayant un dipôle positif dû à la présence d'un hétéroatome ou d'une délocalisation d'électrons Π. Par conséquent, la queue du tensioactif A1 est donc disponible pour interagir avec le coke. Habituellement, les chaînes aliphatiques libres inhibent le mouillage dû à l'encombrement stérique. Cependant, ces chaînes pourraient favoriser les réactions de condensation. De plus, en présence de chaleur, les chaînes aliphatiques peuvent conduire à des réactions de cyclisation intramoléculaire. Ces réactions sont habituellement importantes lors de la calcination puisqu'elles augmentent le rapport carbone-hydrogène. D'ailleurs, ces réactions sont favorisées par l'accroissement de la substitution ortho (Ratio O). Donc, il est possible que l'augmentation de la concentration de l'additif A1 augmente l'interactivité du brai avec le coke. Une augmentation de l'interactivité pourrait alors augmenter la mouillabilité entre ces deux matériaux.

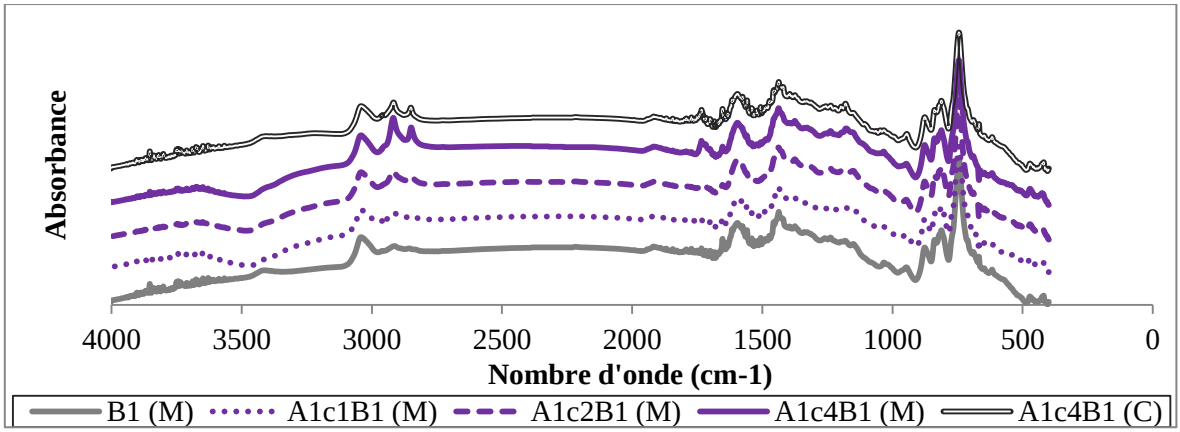

Figure 4.2. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B1 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 4.3. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B1 et de l'additif A1 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B1 modifié avec l'additif A1 (mesuré)			Brai B1 et l'additif A1 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B1	86	67	30	86	67	30
A1c1B1	73	72	30	82	68	31
A1c2B1	66	74	28	78	68	33
A1c4B1	51	73	27	67	73	36

4.4.1.2. Brai 1 modifié avec l'additif 2

Les spectres d'absorbance du brai B1 modifié avec l'additif A2 sont donnés à la figure 4.3. Les Ratios A, O et H (calculés et mesurés) obtenus à partir de ses spectres sont présentés au tableau 4.4. En effet, l'augmentation de la concentration de l'additif A2 entraîne une légère augmentation du Ratio A, mais peu significative ainsi qu'aucune variation significative des Ratios O et H. L'analyse FTIR ne permet pas d'affirmer que la surface du brai B1 a été modifiée chimiquement par l'additif A1. Par conséquent, il est possible que les groupements alcools ne soient pas accessibles pour se lier au brai. En effet, il est probable que les atomes d'oxygène de la fonction alcool ont interagi avec les atomes

d'hydrogène appartenant à d'autres fonctions d'alcool de l'agent de modification de surface pour former une liaison hydrogène. De plus, le brai se compose généralement de molécules de grandes tailles et les fonctions alcools de l'additif A2 sont situées sur de longues chaînes aliphatiques. De sorte que la taille des chaînes aliphatiques de l'additif A2 en présence des molécules de brai provoque probablement un encombrement stérique défavorable à l'interaction avec les groupements fonctionnels situés à la surface du brai. L'ajout de l'additif A2 ne pouvant se lier au brai, le brai n'est alors pas modifié chimiquement. De plus, la présence des longues chaînes aliphatiques du mélange peut nuire à l'interaction du brai et du coke. Ainsi donc, l'ajout de l'additif A2 n'améliore probablement pas l'interactivité du brai B1 avec un coke.

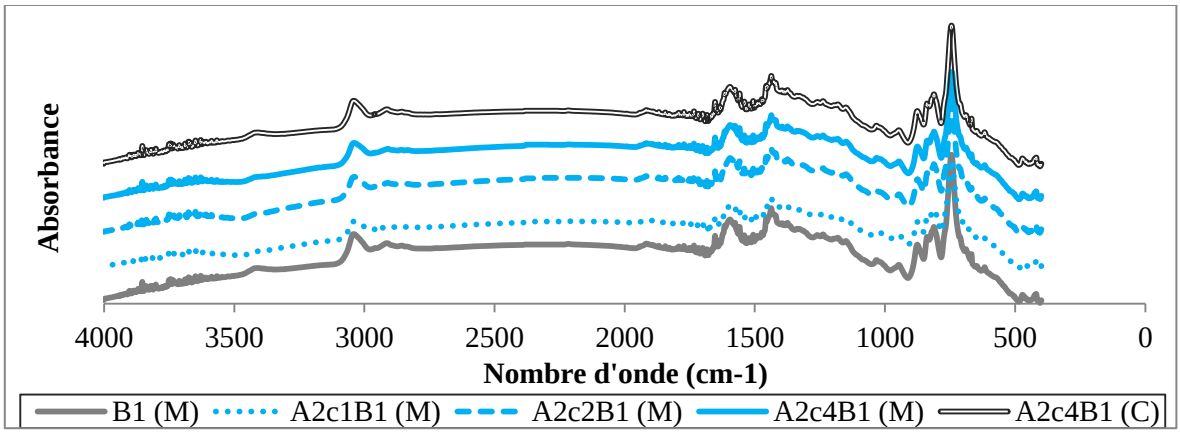

Figure 4.3. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B1 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 4.4. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B1 et de l'additif A2 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B1 modifié avec l'additif A2 (mesuré)			Brai B1 et l'additif A2 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B1	86	67	30	86	67	30
A2c1B1	88	67	30	88	67	29
A2c2B1	89	65	33	88	67	29
A2c4B1	90	67	31	85	67	28

4.4.1.3. Brai 1 modifié avec l'additif 3

Les spectres d'absorbance, présentés à la figure 4.4, du brai B1 et des brais modifiés avec l'additif A3 présentent des courbes similaires sauf vers 1640 cm^{-1} correspondant à des liaisons C=C conjuguées. L'intensité du pic mesuré croit avec l'augmentation de la concentration de l'additif dans le brai modifié. Au tableau 4.5, les Ratios A, O et H mesurés du brai B1 et des brais modifiés avec l'additif A3 montrent que les ratios tendent à augmenter de façon peu significative avec l'augmentation de la concentration. De plus, les Ratios A et O mesurés et calculés présentes des résultats similaires. Toutefois, le Ratio H, des brais calculés, diminue avec l'accroissement de la concentration de l'additif A3. Selon le calcul établi à l'équation 4.2, l'absorbance calculée du brai est fonction de la masse de brai par rapport au total de l'échantillon. Conséquemment, le nombre d'hétéroatomes par rapport aux hydrogènes aromatiques et aliphatiques (équation 4.4) contenus dans l'additif A3 est possiblement inférieur au ratio présent dans le brai B1, de sorte que le Ratio H calculé diminue avec l'augmentation de la concentration de l'additif A3. L'écart entre les résultats mesurés et calculés pour le Ratio H démontre que la composition chimique du brai B1 a été modifiée par l'additif A3 en augmentant le ratio d'hétéroatomes présents. De plus, les différents groupements fonctionnels de l'additif A3 ont tous la possibilité de réagir avec

les groupements fonctionnels à la surface du brai. Des analyses supplémentaires, par exemple la spectrométrie photoélectronique induite par rayon X, seraient nécessaires afin d'établir comment l'additif A3 se lie au brai. Néanmoins, l'augmentation de l'ensemble des ratios tend à démontrer une possible augmentation de l'ensemble des types d'interactions possibles entre le brai et le coke. Donc, la modification du brai B1 avec l'additif A3 pourrait améliorer la mouillabilité du coke par le brai modifié.

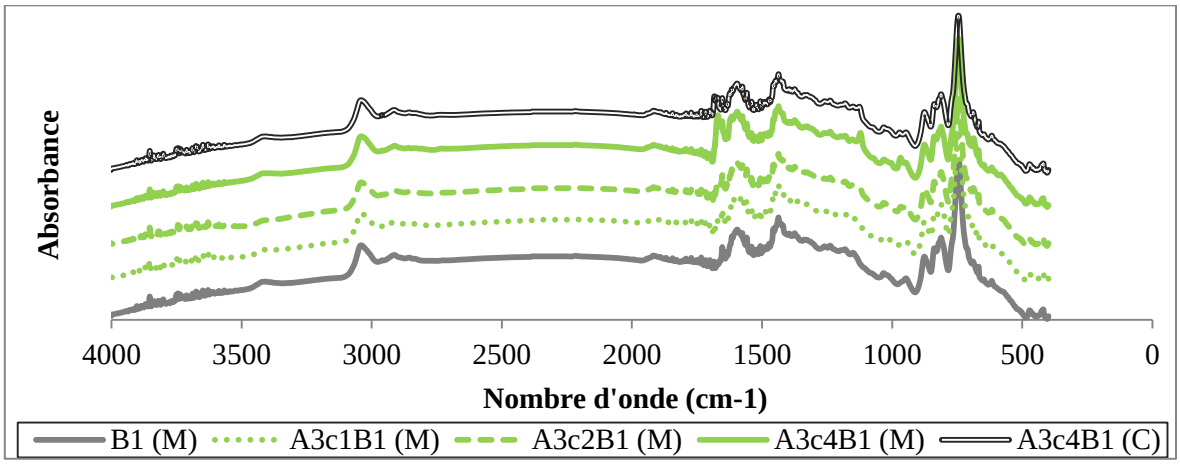

Figure 4.4. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B1 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 4.5. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B1 et de l'additif A3 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B1 modifié avec l'additif A3 (mesuré)			Brai B1 et l'additif A3 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B1	86	67	30	86	67	30
A3c1B1	88	69	32	88	68	28
A3c2B1	88	70	35	88	70	26
A3c4B1	89	71	39	88	71	15

Étant donné que la mouillabilité et les résultats FTIR avec tous les brais et les additifs ont montré des tendances similaires, seuls les résultats FTIR des expérimentations menées avec le brai B1 sont présentés dans cet article.

4.4.2. Analyses des tests de mouillabilité

L'analyse par test goutte-sessile permet de comparer le comportement de mouillage du coke par le brai en observant l'angle de contact en fonction du temps. Afin de visualiser l'effet de l'ajout d'additifs chimiques au brai comparativement à un brai non modifié, la forme des gouttes de brai fondu sur un lit de coke, pour une même concentration d'additif, peut être révélatrice. La figure 4.5 montre certaines des images capturées lors de l'enregistrement vidéo durant les tests goutte-sessile du brai B1 non modifié et modifié avec une concentration c2 pour chacun des trois additifs sur un lit de particules de Coke 1 à 0 et environ 100 s. Au temps initial, il est possible d'observer que l'angle de contact des gouttes est similaire pour chacune des expérimentations. De plus, un résultat similaire des angles de contact est aussi obtenu à environ 100 s pour le brai A3c2B1, (figure 4.5h) et le brai B1 (figure 4.5b). Ce qui permet d'affirmer que cette concentration n'est possiblement pas suffisante pour améliorer l'affinité du brai B1 avec le Coke 1. Par contre, la comparaison de la figure 4.5b et de la figure 4.5d obtenues à partir des expérimentations avec le brai B1 et le brai A1c2B1 à environ 100 s démontre une diminution de l'angle de contact avec l'ajout de l'additif A1. Une amélioration de l'angle de contact signifie une possible amélioration de l'interaction coke/brai grâce à la modification avec l'additif A1. À l'opposé, la figure 4.5b et la figure 4.5f captées lors de l'enregistrement du test goutte-sessile à environ 100 s pour le brai B1 et le brai A2c2B1 démontre que l'angle de contact à

augmenter avec l'ajout de l'additif A2. Ce résultat indique que l'additif A2 n'est sans doute pas favorable à l'amélioration de la mouillabilité.

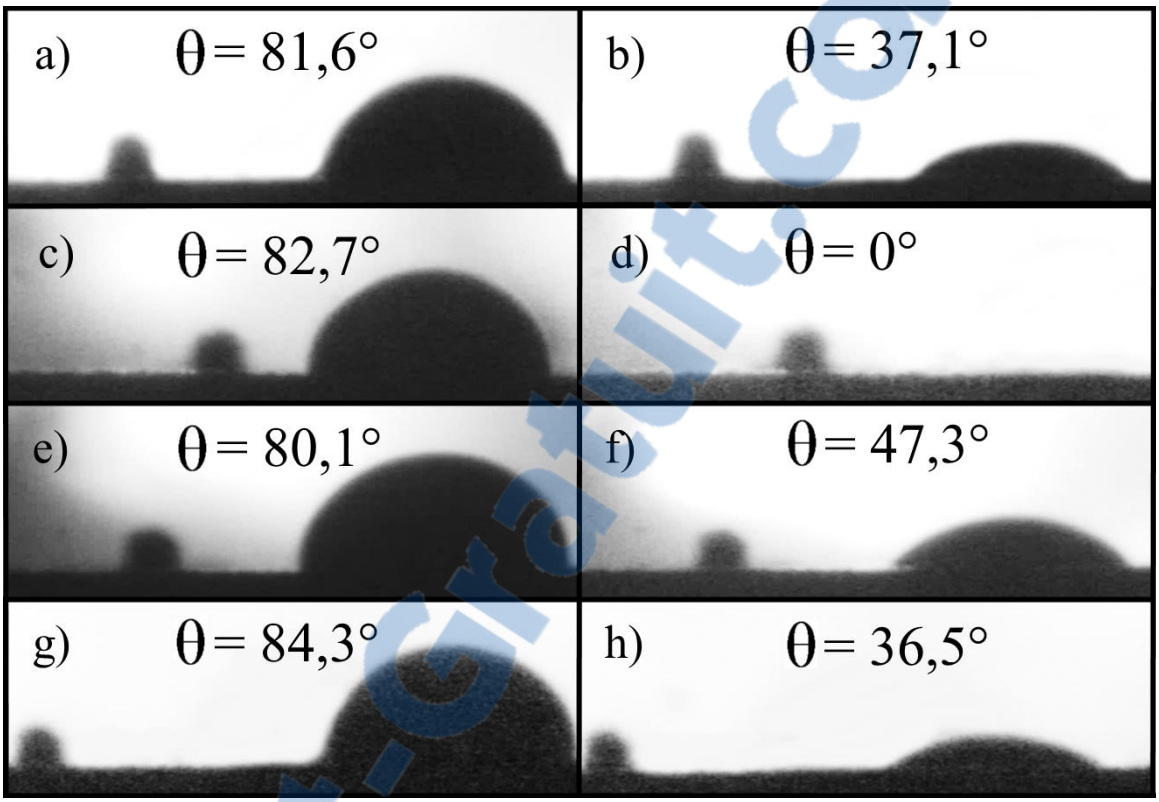

Figure 4.5. Capture d'image lors des tests goutte-sessile réalisés avec le Coke 1 et le brai B1 non modifié ou modifié avec c2 de chacun des additifs soit : B1 à: a) 0 s et b) 97,8 s; A1c2B1 à: c) 0 s et d) 98,5 s; A2c2B1 à e) 0 s et f) 98,2 s et A3c2B1 à g) 0 s et h) 98,2 s.

La figure 4.6 présente les angles de contact dynamique du brai B1 non modifié et quelques-unes des modifications effectuées en fonction du temps avec le Coke 1. Il est possible d'observer que les courbes décroissent de façon proportionnelle jusqu'à pénétration totale. Pour chacune des expérimentations réalisées, l'angle de contact initial est similaire. À noter que les tests de mouillabilité ne sont pas réalisés sur une surface complètement solide. Néanmoins, de petites particules de coke sont compactées pour former un lit de coke afin d'approximer une surface lisse lors de chaque expérimentation. Étant donné la nature de la surface, les résultats des tests goutte-sessile sont affectés par

Rapport-Gratuit.com

deux phénomènes, soit: le mouillage et la pénétration. De plus, ces deux phénomènes sont également liés, car si le liquide ne mouille pas le solide, il ne pénètre pas dans le lit de coke. Par conséquent, les différentes expérimentations sont comparées selon le temps de pénétration, car un meilleur mouillage entraînera des temps de pénétration plus courts.

Dans cette étude, l'ensemble des brais non modifiés a été analysé. Les brais B2, B3 et B4 ont tous des temps de pénétration similaire tels que présentés au tableau 4.6. Ces brais ont donc été classés, en ordre croissant, selon leur capacité à diminuer le temps de pénétration lorsqu'ils sont modifiés. L'observation des résultats obtenus permet d'affirmer que la modification des propriétés des brais a diminué le temps de mouillage total grâce à l'additif A1 ou l'additif A3. Une concentration de c1 de l'additif A1 est suffisante afin d'améliorer le temps de mouillage pour le brai B1, tandis qu'une concentration minimale de c3 est requise pour l'additif A3. À l'opposé, la modification du brai B1 avec l'additif A2 a augmenté le temps de mouillage total. Puisque l'additif A2 n'a pas permis l'amélioration des propriétés ayant la moins bonne mouillabilité (brai B1), l'effet de cet ajout d'additif n'a pas été étudié davantage. Enfin, le brai B1 non modifié possède un temps de pénétration supérieur aux trois autres brais. Donc, le brai B1 permet possiblement moins de liaisons avec le Coke 1 et est probablement moins compatible. Par conséquent, les analyses goutte-sessile ont principalement porté sur la modification du brai B1 avec les deux autres additifs.

De façon plus générale, il est possible d'affirmer que la modification des brais par l'ajout des additifs A1 ou A3 a pour effet de diminuer le temps de mouillage comparativement au brai non modifié (figure 4.6 et tableau 4.6). De plus, l'augmentation de la concentration d'additif diminue le temps de mouillage total. Conséquemment, l'interaction du brai B1 modifié avec l'additif A1 ou A3 augmente avec l'augmentation de

la concentration d'additif. En comparant les temps de mouillage total des additifs A1 et A3 de même concentration (tableau 4.6), il est possible d'observer que l'effet est plus important pour l'additif A1. Le brai modifié avec l'additif A1 permet possiblement plus d'interaction avec le Coke 1 comparativement avec le brai modifié par l'additif A3. Cependant, des similarités sont observables entre ces deux additifs. En effet, les temps de pénétration de l'additif A3 pour une concentration de c3 et c4 sont respectivement similaires à ceux de l'additif A1 pour une concentration de c1 et c2.

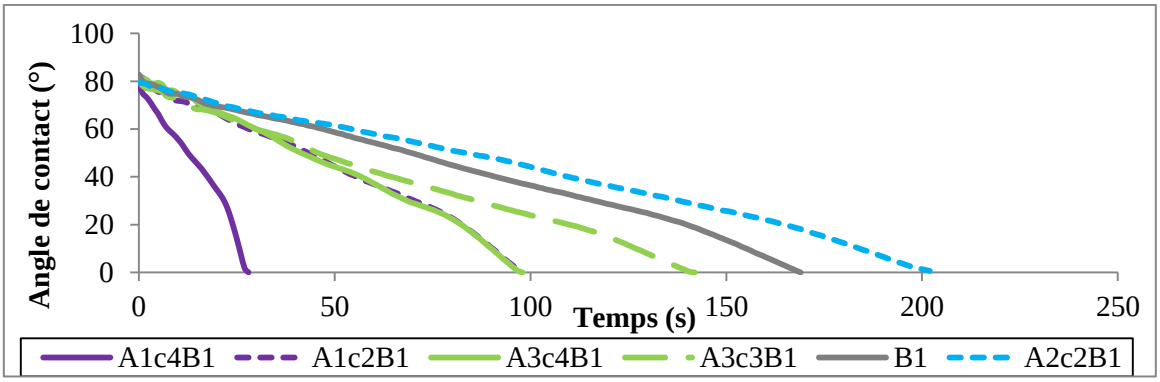

Figure 4.6. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différentes concentrations des additifs A1, A2 et A3 sur le Coke 1.

Tableau 4.6. Temps de pénétration total des tests goutte-sessile de l'ensemble des brais avec le Coke 1.

Brai	Temps de pénétration des brais avec le Coke 1 (s)									
	Non modifié	Modifié avec l'additif A1				Modifié avec l'additif A2 (c2)	Modifié avec l'additif A3			
		c1	c2	c3	c4		c1	c2	c3	c4
B1	168,3	140,6	97,6	56,1	30,1	201,4	169,0	169,1	140,6	97,2
B2	140,9	-	-	67,7	-	-	-	-	-	96,7
B3	135,8	-	-	46,5	-	-	-	-	-	96,7
B4	139,1	-	69,3	-	-	140,1	-	117,8	98,0	68,1

La figure 4.7 et la figure 4.8 présentent les résultats des tests goutte-sessile du brai B1 pour deux différents cokes, le Coke 2 à basse teneur en soufre (figure 4.7) et le Coke 3 (figure 4.8) à haute teneur en soufre. Bien que ces deux cokes soient de mêmes

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

granulométries que le Coke 1, la forme des particules n'est pas nécessairement la même. Puisque la forme des particules a une influence sur la compaction sur la formation du lit de coke, le temps de pénétration sera lui aussi influencé. De sorte que les résultats de la mouillabilité obtenus pour un brai modifié doivent être comparés uniquement avec le brai non modifié pour un même coke.

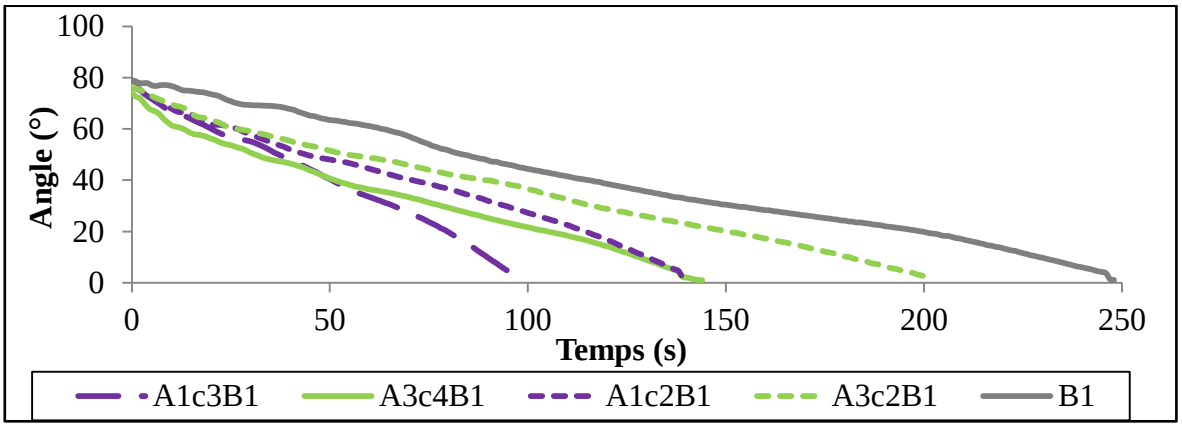

Figure 4.7. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 2.

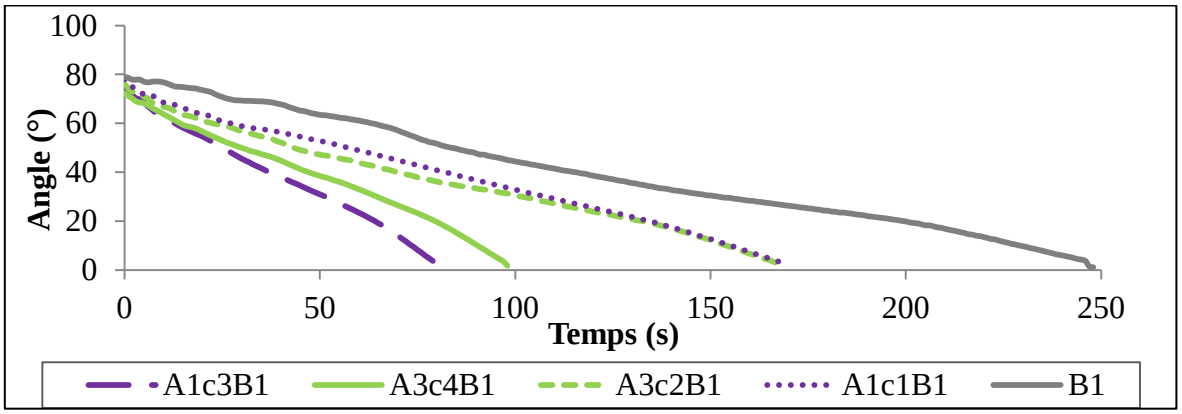

Figure 4.8. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 3.

En observant les courbes des deux graphiques, il est possible de constater que plus la concentration en additif augmente, plus le temps de pénétration total diminue. De plus, la modification du brai par l'additif A1 a une capacité de mouillage plus accrue pour une

même concentration de l'additif A3. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus pour le Coke 1. Conséquemment, la modification du brai B1 par l'additif A1 ou A3 permet d'améliorer la mouillabilité pour l'ensemble des cokes analysés. D'ailleurs, il a été démontré que la modification de quatre brais différents avec l'additif A1 ou A3 peut diminuer le temps de pénétration total. Dès lors, il est probable que les additifs A1 et A3 modifient la surface des brais de sorte qu'ils améliorent l'interaction avec des cokes, et ce peu importe les matériaux de base.

Ce projet est réalisé dans le cadre d'une maîtrise en ingénierie à l'Université du Québec à Chicoutimi et constitue la première étape de l'étude. La suite des travaux prévoit la fabrication d'anodes de laboratoire afin de vérifier l'effet de la modification des brais par l'ajout d'additifs.

4.5. Conclusions

Dans ce projet, l'effet de la modification de brais par l'ajout de trois différents additifs a été étudié à l'aide de la méthode FTIR et du test goutte-sessile. Tout d'abord, la composition chimique des brais non modifiés et modifiés ont été comparée par la méthode FTIR. Ensuite, l'interaction entre le brai modifié et le coke a été évaluée par mouillabilité. Les conclusions suivantes peuvent être formulées à partir de l'analyse des résultats obtenus.

Tout d'abord, la composition chimique des brais non modifiés et modifiés ont été comparée par la méthode FTIR. L'analyse des résultats obtenus pour la modification par l'ajout de l'additif A1 indique une diminution de l'indice d'aromaticité et une augmentation du nombre de substitutions en position ortho. L'additif A1 est un tensioactif dont la tête polaire se lie probablement au brai et dont la queue hydrophobe est disponible pour se lier

au coke. Dès lors, la diminution du ratio d'aromatique est probablement attribuable à l'augmentation du nombre de chaînes aliphatiques présentes par rapport au nombre des composés aromatiques. La présence de ses chaînes aliphatiques peut favoriser les réactions de condensation et de cyclisation intramoléculaire favorable à une augmentation de la valeur en cokéfaction. L'analyse des résultats pour la modification par l'ajout de l'additif A2 ne permet pas de démontrer que le brai a été modifié chimiquement. Enfin, l'analyse des résultats de la modification du brai par l'additif A3 indique que le brai non modifié a été transformé chimiquement en augmentant la présence d'hétéroatomes. Une augmentation de la présence d'hétéroatomes signifie une augmentation possible du nombre de liaisons hydrogènes, d'interactions électrostatiques, d'interactions acide-base et de liaisons covalentes entre le brai et le coke. Par conséquent, la méthode FTIR a permis de démontrer que l'ajout de l'additif A1 ou A3 peut modifier chimiquement la composition du brai, tandis qu'aucun changement significatif n'est observé avec l'additif A2. L'influence de la modification chimique des brais a été évaluée par la mouillabilité du coke par le brai. Les résultats des tests goutte-sessile démontrent une amélioration du mouillage entre le coke et le brai modifié avec l'augmentation de l'ajout des additifs A1 et A3. À l'inverse, l'ajout d'additif A2 démontre une diminution du mouillage entre le coke et le brai modifié. Par conséquent, il est possible que seuls les additifs A1 et A3 améliorent les interactions entre le brai et le coke.

Cette étude a permis de démontrer qu'il est possible de modifier chimiquement les propriétés du brai afin d'améliorer sa mouillabilité avec le coke en utilisant des tensioactifs ou agents de modification de surface. Les additifs chimiques A1 et A3 ont permis de réduire le temps de mouillage ce qui pourrait contribuer à améliorer l'adhésion du brai au

coke lors de la fabrication des anodes. Étant donné la composition chimique des additifs employés, celle-ci ne contaminera pas les anodes fabriquées. De plus, leurs produits de décomposition pourraient contribuer à augmenter la valeur en cokéfaction lors de la cuisson des anodes et ne nuiront pas au processus de fabrication de l'aluminium.

4.6. Remerciements

Nous tenons à remercier vivement le soutien du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et de l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC).

Chapitre 5

Modification des propriétés du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes (Tests complémentaires)

Étant donné que ce mémoire est rédigé en partie par article, certains résultats et analyses ne sont pas inclus dans le chapitre précédent. Ceux-ci sont donc ajoutés dans ce chapitre afin de compléter les résultats et discussion des expérimentations menées en lien avec le chapitre 4.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

5.1. Analyse FTIR

5.1.1. Analyse FTIR des cokes

Dans cette étude, l'analyse des spectres FTIR permet de déterminer les groupements fonctionnels présents à la surface du coke afin de choisir les additifs appropriés pour modifier le brai (figure 5.1). La méthode d'analyse FTIR développée pour le programme Matlab prévoit de tracer la ligne de base à partir du point le plus bas à 399 cm^{-1} jusqu'au point le plus haut à 4000 cm^{-1}. Ce tracé permet d'assurer l'uniformité des résultats afin de les comparer adéquatement. Toutefois, afin de pouvoir observer les groupements fonctionnels présents dans les échantillons de coke, la ligne de base est tracée manuellement. La procédure n'ayant pas été suivie, aucun calcul des ratios n'est effectué pour le coke. Par conséquent, l'analyse des spectres FTIR des cokes expérimentés s'effectue de façon qualitative uniquement.

L'observation des spectres d'absorbance présentés à la figure 5.1 permet d'identifier plusieurs groupements fonctionnels à la surface des échantillons des Cokes 1, 2 et 3. La majorité des pics présents se retrouvent également sur les spectres des brais non modifiés et

modifiés. Le tableau 5.1 résume l'ensemble des pics communs entre les cokes et les brais selon l'analyse présentée à la section 4.4.1. Quelques différences sont visibles pour les Cokes 1 et 2 qui montrent la présence d'hétéroatomes dans la bande se situant entre 3300-3700 cm^{-1}. Enfin, seules les expérimentations des cokes et du brai B1, modifié avec l'additif A1 pour une concentration c2 et plus, présentent un pic compris entre 1660 et 1820 cm^{-1}. Ce pic est associé au groupement fonctionnel d'un carbonyle (C=O) provenant de l'ajout de l'additif A1 [60].

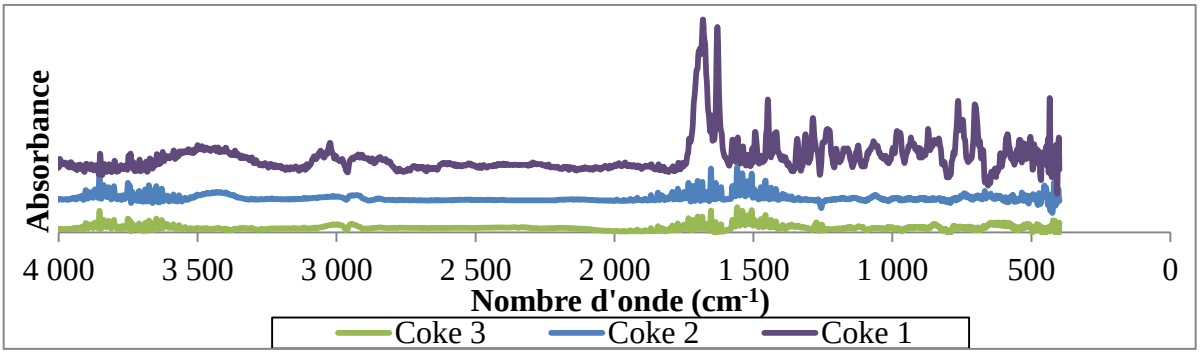

Figure 5.1. Spectre FTIR de différents tests effectués sur les Cokes 1, 2 et 3.

Tableau 5.1 Résumé des pics communs des Cokes 1, 2 et 3 selon l'analyse des brais présentée à la section 4.4.1.

Fréquences théoriques (cm^{-1})	**Assignations**
3000 - 3100	C-H aromatique
2700 - 2980	C-H aliphatique
1400 - 1660	C-C ou C=C
1000 - 1400	Groupements contenant des hétéroatomes
700 - 900	Types de substitutions de l'anneau aromatique

5.1.2. Analyse FTIR des Brais 2, 3 et 4

Une analyse complète du brai B1 est présentée au chapitre 4. Cependant, les trois autres brais sont aussi caractérisés pour l'ensemble des modifications effectuées. Certains

spectres obtenus sont illustrés aux figures Figure 5.2 à Figure 5.10 et les ratios présentés du tableau 5.2 au tableau 5.10. Étant donné la similitude des résultats entre le brai B1 et les autres brais, seules les différences et les valeurs grossières pour chacun des brais seront mises en lumière pour terminer avec une analyse globale des expérimentations FTIR.

En ce qui concerne les résultats du brai B2, les ratios expérimentaux de la modification de ce brai avec l'additif A1 sont similaires (figure 5.2 et tableau 5.2) à ceux du brai B1 avec le même additif. Pour la modification avec l'additif A2, les ratios expérimentaux ne sont pas semblables avec l'ensemble des ratios mesurés pour le brai B1. Toutefois, les ratios mesurés et calculés du brai B2 modifié par l'additif 2 démontrent que la composition chimique du brai est inchangée, ce qui correspond aux résultats obtenus pour le brai B1 (figure 5.3 et tableau 5.3). Pour l'additif A3, les tendances relativement aux ratios pour les modifications du brai B2 sont comparables aux modifications du brai B1. Par contre, le Ratio H calculé pour le brai B2 ne décroît pas autant que pour le brai B1 (figure 5.4 et tableau 5.4).

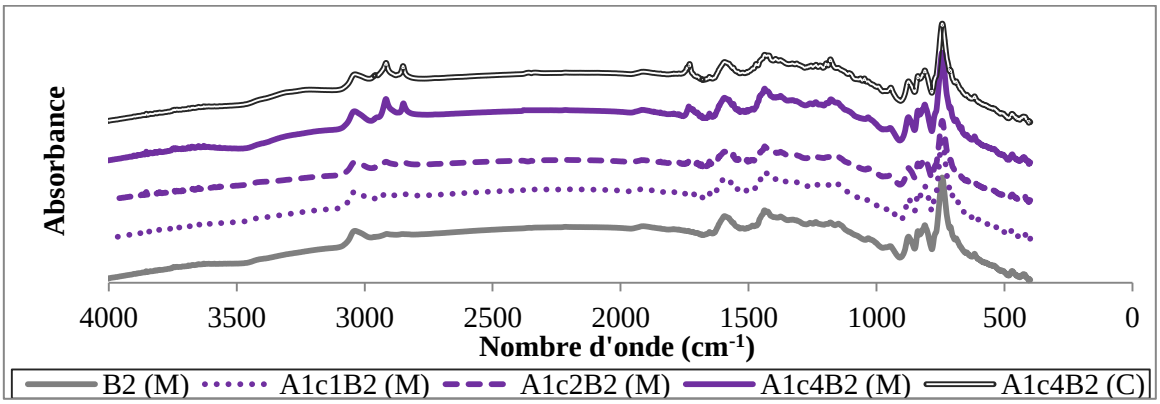

Figure 5.2. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B2 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.2. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B2 et de l'additif A1 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B2 modifié avec l'additif A1 (mesuré)			Brai B2 et l'additif A1 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B2	93	67	35	93	67	35
A1c1B2	78	67	35	73	67	54
A1c2B2	71	66	31	63	67	61
A1c4B2	53	68	31	46	67	70

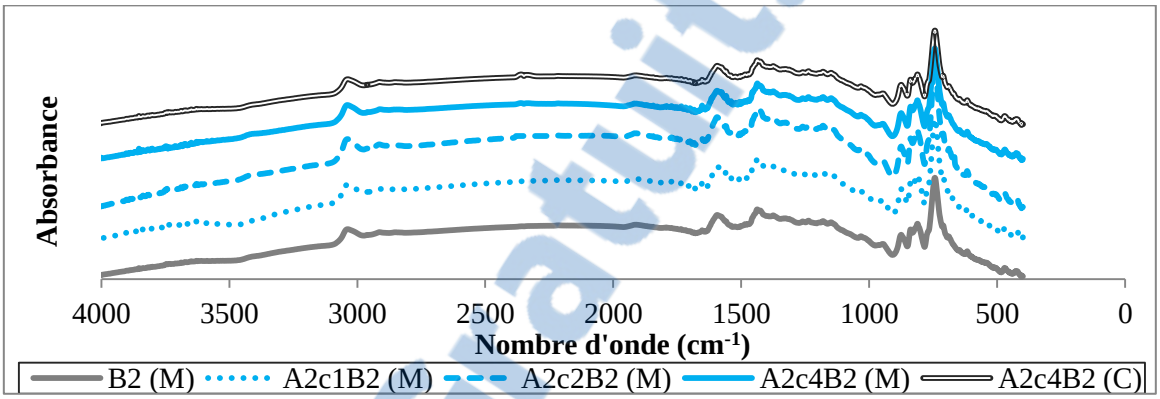

Figure 5.3. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B2 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.3. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B2 et de l'additif A2 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B2 modifié avec l'additif A2 (mesuré)			Brai B2 et l'additif A2 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B2	93	67	35	93	67	35
A2c1B2	92	66	47	92	69	42
A2c2B2	93	67	39	90	69	42
A2c4B2	95	68	40	87	69	42

Rapport-Gratuit.com

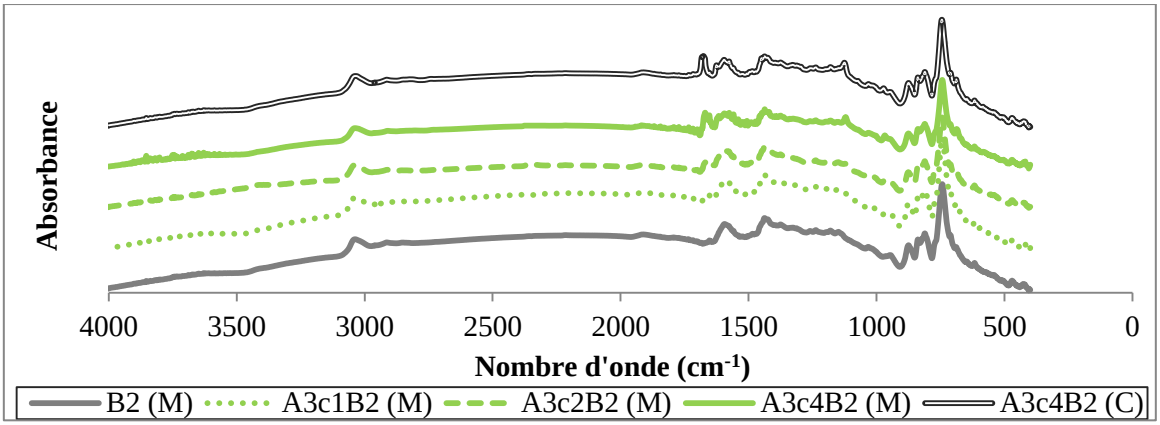

Figure 5.4. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B2 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.4. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B2 et de l'additif A3 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B2 modifié avec l'additif A3 (mesuré)			Brai B2 et l'additif A3 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B2	93	67	35	93	67	35
A3c1B2	96	66	48	91	69	49
A3c2B2	94	68	32	91	69	25
A3c4B2	98	67	44	92	67	39

En ce qui a trait au brai B3, les ratios mesurés et calculés pour la présence d'hétéroatomes semblent parfois contenir des valeurs grossières. En effet, la progression de ces ratios ne reflète pas les tendances démontrées comparativement aux brais B1 et B2, ce qui laisse supposer que ces données s'écartent possiblement des valeurs attendues. En comparant les ratios mesurés et calculés, la modification à l'aide des additifs A1 et A3 montre clairement que la composition chimique du brai B3 est changée (figure 5.5 et tableau 5.5, ainsi que figure 5.7 et tableau 5.7). Pour l'additif A2, bien que les ratios mesurés et calculés différents, la modification de la composition chimique par l'ajout de cet additif n'est pas aussi significative en excluant les résultats du Ratio H (figure 5.6 et tableau 5.6). Par conséquent, il est difficile d'établir si l'additif A2 modifie chimiquement

le brai B3. À noter que la modification du brai B3 avec l'additif A1 présente une décroissante du Ratio A similaire au brai B1. Toutefois, le Ratio O est relativement stable pour le brai B3 alors que ce ratio tend à augmenter avec l'augmentation de la concentration de l'additif A1 dans le brai B1.

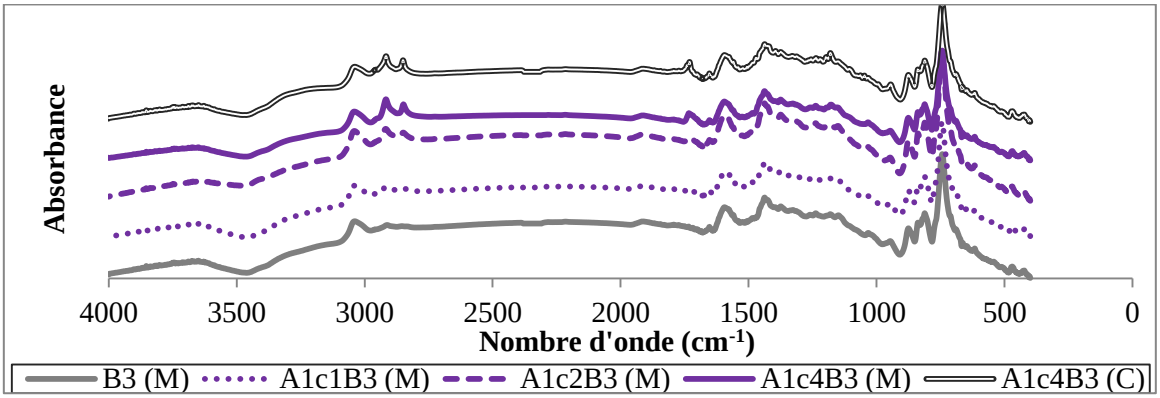

Figure 5.5. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B3 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.5. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B3 et de l'additif A1 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B3 modifié avec l'additif A1 (mesuré)			Brai B3 et l'additif A1 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B3	98	67	17	98	67	17
A1c1B3	86	68	15	85	67	24
A1c2B3	66	67	36	83	67	27
A1c4B3	71	69	15	51	68	70

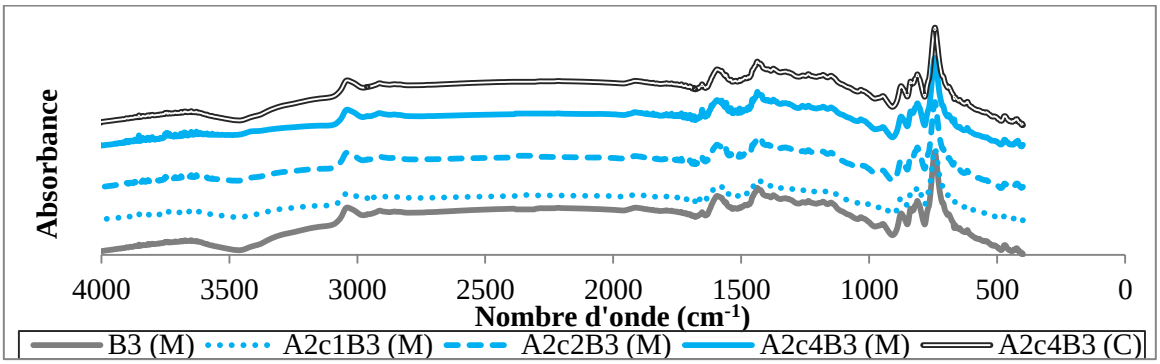

Figure 5.6. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B3 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Tableau 5.6. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B3 et de l'additif A2 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B3 modifié avec l'additif A2 (mesuré)			Brai B3 et l'additif A2 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B3	98	67	17	98	67	17
A2c1B3	82	68	40	92	67	30
A2c2B3	89	64	37	92	67	30
A2c4B3	86	71	41	91	67	31

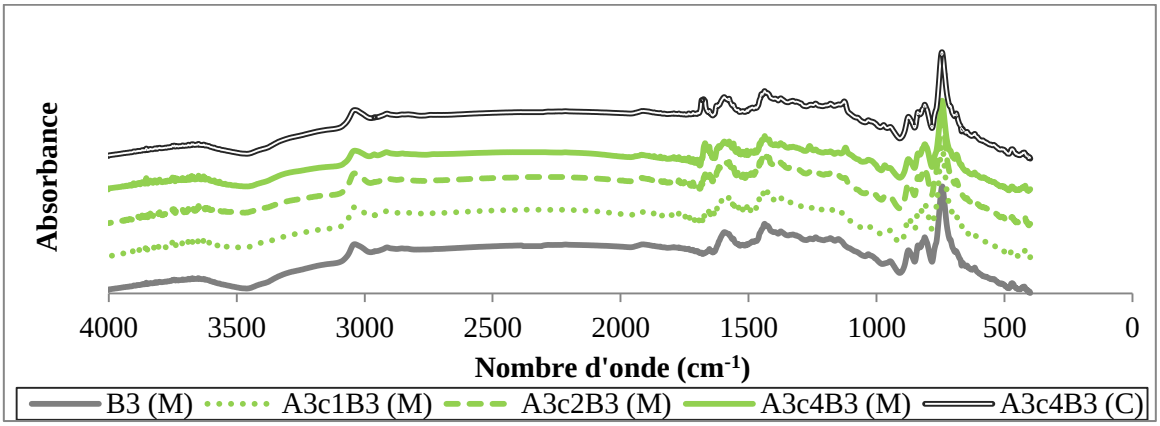

Figure 5.7. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B3 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.7. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B3 et de l'additif A3 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B3 modifié avec l'additif A3 (mesuré)			Brai B3 et l'additif A3 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B3	98	67	17	98	67	17
A3c1B3	87	70	31	92	67	31
A3c2B3	89	71	38	92	68	34
A3c4B3	82	72	47	91	68	19

Enfin, les ratios mesurés et calculés de la présence d'hétéroatome obtenus pour le brai B4 semblent, tout comme le brai B3, obtenir des valeurs grossières pour les mêmes raisons évoquées (figure 5.8 et tableau 5.8 ; figure 5.9 et tableau 5.9 ; figure 5.10 et tableau 5.10).

Les tendances des ratios obtenus pour le brai B4 sont similaires à celles obtenues pour le brai B3.

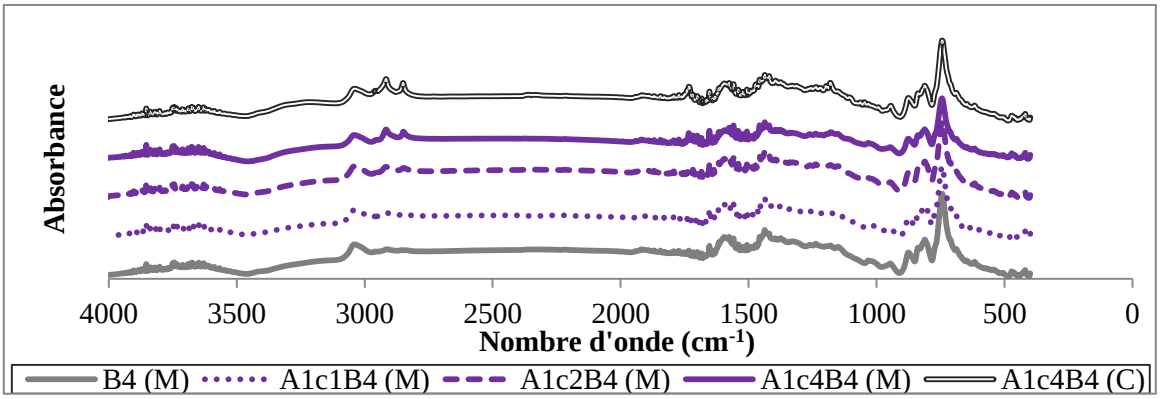

Figure 5.8. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B4 et de l'additif A1 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.8. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du Brai 4 et de l'additif A1 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B4 modifié avec l'additif A1 (mesuré)			Brai B4 et l'additif A1 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B4	90	64	36	90	64	36
A1c1B4	77	64	35	77	65	51
A1c2B4	68	67	31	67	65	53
A1c4B4	57	67	40	50	74	61

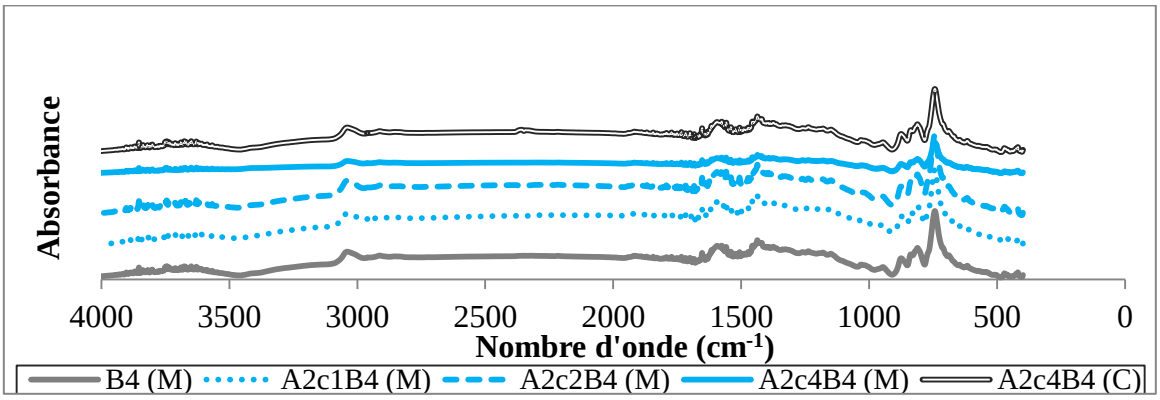

Figure 5.9. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B4 et de l'additif A2 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.9. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B4 et de l'additif A2 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B4 modifié avec l'additif A2 (mesuré)			Brai B4 et l'additif A2 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B4	90	64	36	90	64	36
A2c1B4	93	65	40	91	64	29
A2c2B4	91	65	45	91	65	29
A2c4B4	88	78	14	87	64	30

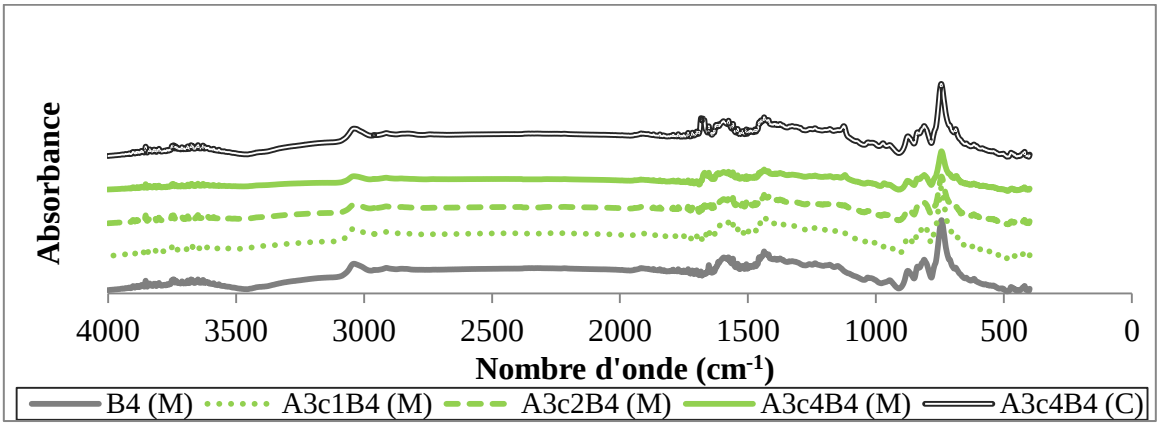

Figure 5.10. Spectre FTIR de différents tests effectués à partir du brai B4 et de l'additif A3 à température ambiante (M : mesuré, C : calculé).

Tableau 5.10. Ratios obtenus pour les spectres FTIR du brai B4 et de l'additif A3 selon différentes concentrations.

Brai	Brai B4 modifié avec l'additif A3 (mesuré)			Brai B4 et l'additif A3 pur (calculé)		
	Ratio A	Ratio O	Ratio H	Ratio A	Ratio O	Ratio H
B4	90	64	36	90	64	36
A3c1B4	88	76	23	91	67	35
A3c2B4	87	80	16	90	68	23
A3c4B4	87	73	39	89	68	32

Ainsi, les données recueillies pour les brais B2, B3 et B4 démontrent, tout comme le brai B1, que l'additif A1 et l'additif A3 modifient chimiquement la composition de ces brais. Par contre, contrairement aux résultats obtenus pour les brais B1 modifiés avec l'additif A2, l'examen des ratios obtenus pour les brais B2, B3 et B4 semble démontrer que l'additif A2 modifie possiblement leur composition chimique. À rappeler que le temps de

pénétration pour le brai A2c2B4 comparativement au brai B4 ne permet pas l'amélioration de la mouillabilité (tableau 4.6). L'angle de contact ne change presque pas ; par contre, le brai A2c2B1 augmente le temps de pénétration comparativement au brai B1, et donc la modification par l'additif A2 ne procure pas une amélioration du brai B1. L'objectif étant d'abord et avant tout d'améliorer les brais dont l'adhésion aux cokes est peu favorable, la suite de la méthodologie prévoyant la fabrication d'anode à partir de brais modifiés n'est pas tentée à l'aide de l'additif A2.

5.2. Tests de mouillabilité (complément)

L'analyse des tests de mouillabilité est présentée au chapitre 4. Toutefois, l'ensemble des graphiques des angles de contact en fonction du temps pour chacun des brais n'est pas inclus et est ajouté ci-après (voir les figures 5.11 à 5.14). Comme mentionné au chapitre 4, l'additif A2 n'améliore pas la mouillabilité et peut parfois même aggraver le mouillage. Tandis que les additifs A1 et A3 améliorent le mouillage, et une augmentation de leur concentration permet d'améliorer davantage le mouillage. Enfin, plus le brai non modifié favorise le mouillage, plus le mouillage des brais modifiés avec l'additif A1 ou A3 est amélioré.

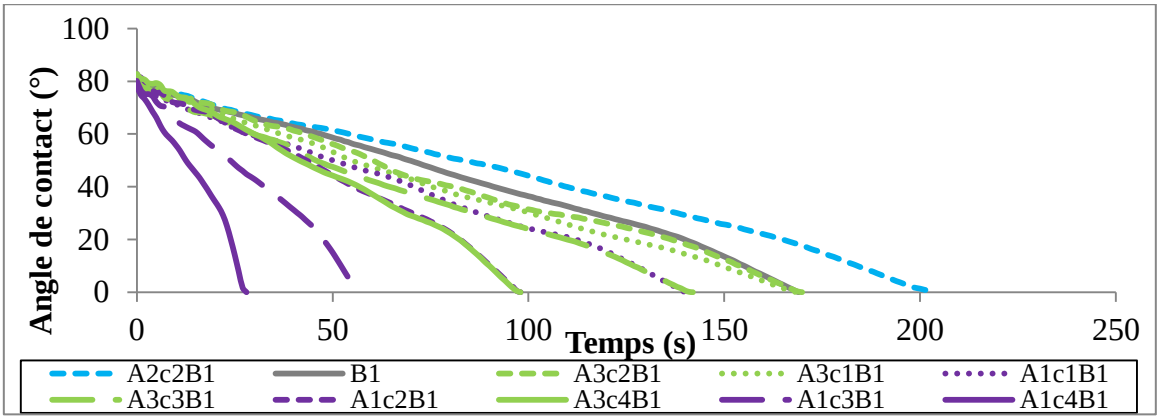

Figure 5.11. Angles de contact dynamique du brai B1 modifié avec différente concentrations des additifs A1, A2 et A3 sur le Coke 1.

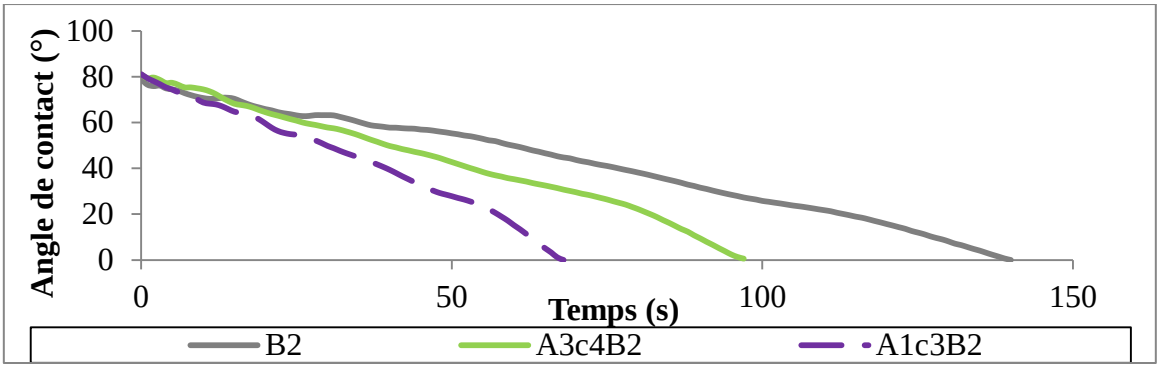

Figure 5.12. Angles de contact dynamique du brai B2 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 1.

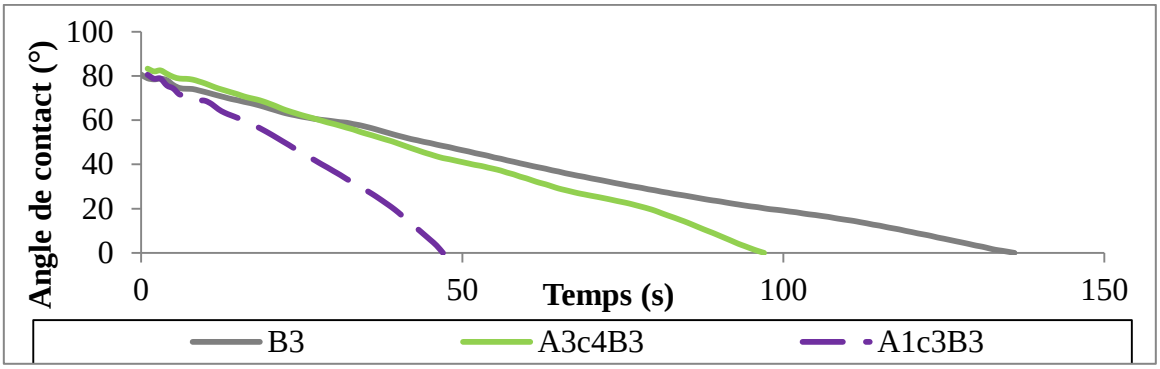

Figure 5.13. Angles de contact dynamique du brai B3 modifié avec différentes concentrations des additifs A1 et A3 sur le Coke 1.

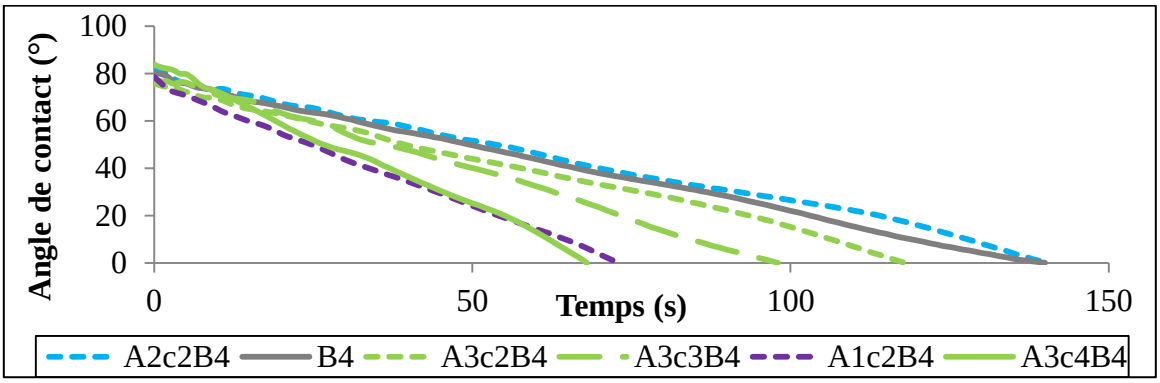

Figure 5.14. Angles de contact dynamique du brai B4 modifié avec différentes concentrations des additifs A1, A2 et A3 sur le Coke 1.

5.3. Analyse RNA

Dans cette étude, les valeurs obtenues pour les temps de mouillages des tests goutte-sessile sont analysées en fonction des ratios calculés par analyse FTIR à l'aide de la RNA. Chacun des ratios est étudié séparément en fixant les deux autres soit au maximum, au minimum ou encore à une valeur moyenne. L'ensemble des graphiques de la figure 5.15 montre que le temps de mouillage total diminue avec la diminution du Ratio A. De plus, peu importe le Ratio O, pour un même Ratio A, le temps de mouillabilité diminue avec l'augmentation du Ratio H.

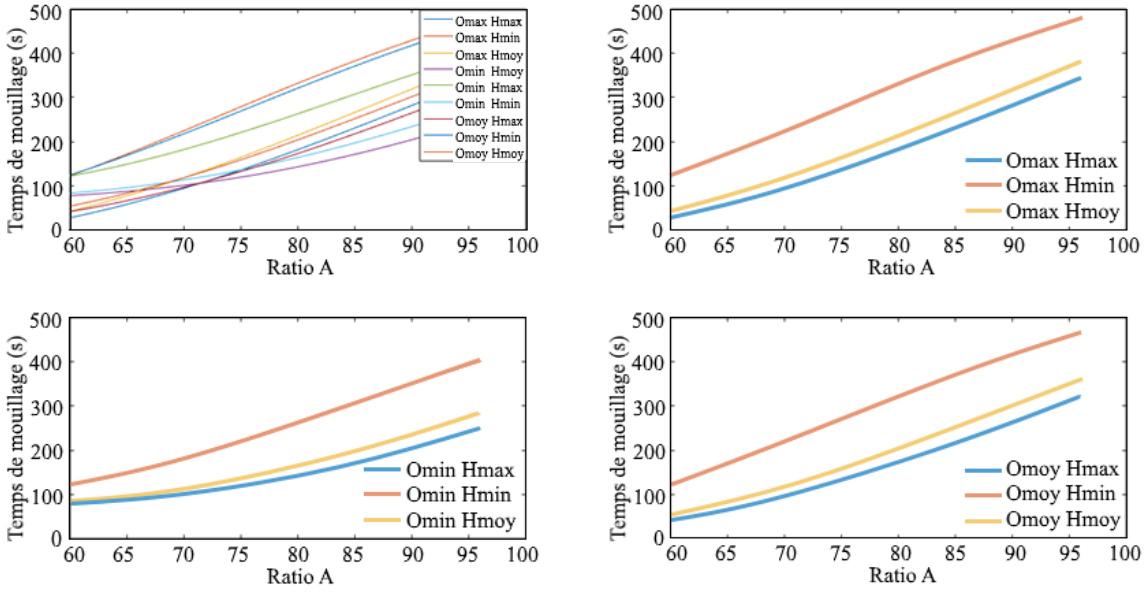

Figure 5.15. Analyses RNA du Ratio A en fonction du temps de mouillage
(O : Ratio O, H : Ratio H; min : minimum, max : maximum, moy : moyenne).

La figure 5.16 présente l'analyse RNA du Ratio O. La variation du Ratio O ne semble pas avoir d'effet sur le temps de mouillabilité dans les cas suivants : A_{min} et H_{min}, A_{moy} et H_{max}, A_{moy} et H_{moy}. L'augmentation du Ratio O diminue le temps de mouillabilité pour A_{min} et H_{moy} ainsi que pour A_{min} et H_{max}. Enfin, la diminution du Ratio O diminue le temps de mouillabilité pour A_{moy} et H_{min}, ainsi que pour A_{max} peu importe le Ratio H. Toutefois,

lorsque le Ratio A est maximum, l'ensemble des temps de mouillabilité sont supérieurs aux autres cas de figure. Ces graphiques suggèrent donc que l'augmentation du Ratio O diminue plus favorablement le temps de mouillage lorsque le Ratio A est minimum pour un Ratio H moyen et plus.

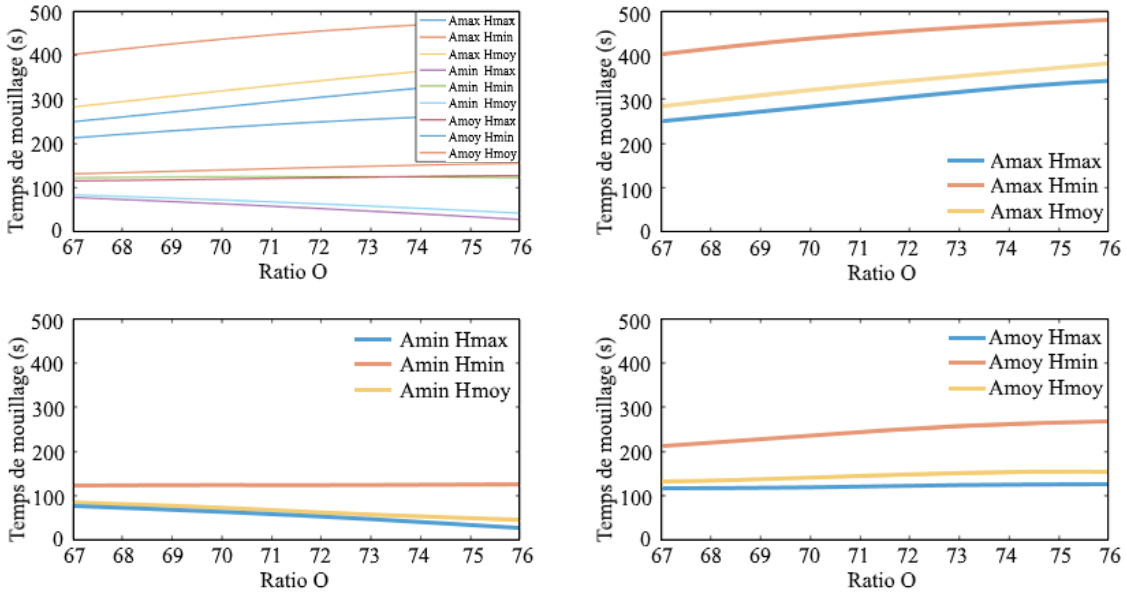

Figure 5.16. Analyses RNA du Ratio O en fonction du temps de mouillage
(A : Ratio A, H : Ratio H; min : minimum, max : maximum, moy : moyenne).

Enfin, l'ensemble des graphiques de la figure 5.17 démontre que l'augmentation du Ratio H diminue le temps de mouillage. Parallèlement, plus le Ratio A diminue, plus l'augmentation du Ratio H réduira le temps de mouillage.

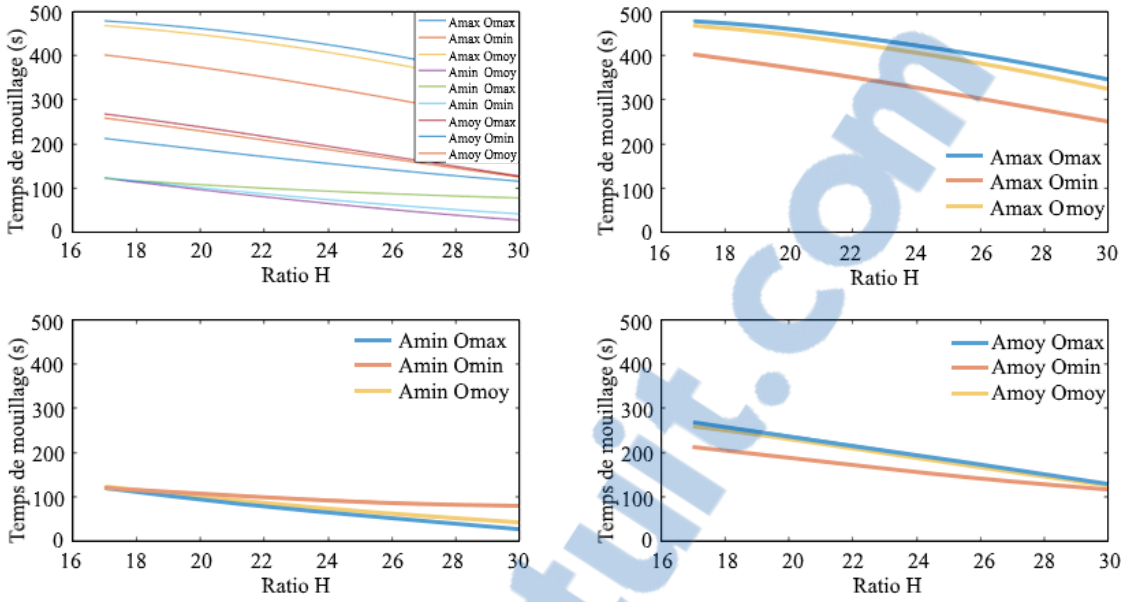

Figure 5.17. Analyses RNA du Ratio H en fonction du temps de mouillage
(A : Ratio A, O : Ratio O; min : minimum, max : maximum, moy : moyenne).

Les résultats obtenus par l'analyse RNA montrent qu'une diminution de l'aromaticité, une augmentation du nombre d'hétéroatomes et l'augmentation de l'indice de substitution ortho sont favorables à la mouillabilité. La diminution de l'aromaticité du brai pourrait favoriser l'interaction avec le coke pourvu qu'il contienne peu d'ammonium quaternaire (interaction cation-Π). L'augmentation du nombre d'hétéroatomes favorise les interactions « acide-base », les réactions de condensation et la formation de lien covalent. L'augmentation de la présence d'hétéroatome pourrait aussi, selon les groupements présents, contribuer à la formation de liaisons hydrogènes. Enfin, l'augmentation de l'indice de substitution ortho implique la présence de groupements activant sur la fonction primaire. La substitution ortho est alors favorisée lorsqu'il y a peu d'encombrement stéarique. En présence de molécules plus encombrantes, la position para sera favorisée. Donc un indice de substitution ortho élevé procure une flexibilité accrue à la structure moléculaire. En plus, une augmentation de la substitution ortho signifie une augmentation

Rapport-Gratuit.com

de la proximité de groupements fonctionnels secondaires avec le groupement fonctionnel primaire. Une courte distance entre les groupements favorise les réactions de cyclisation et de condensation.

5.4. Sélection de l'additif chimique selon les matières premières

En appliquant ces résultats d'analyses en fonction des cokes et des brais disponibles sur le marché, certaines généralités peuvent être supposées. Afin de sélectionner adéquatement un additif chimique, la composition chimique des matières premières doit d'abord être déterminée.

Un coke de pétrole calciné dont la structure tend vers le graphite renferme très peu ou pas de groupements fonctionnels contenant des hétéroatomes à la surface. Dû au manque d'hétéroatome, un tel coke peut plus difficilement se lier chimiquement au brai. Dans ces conditions, l'adhésion coke/brai doit être favorisée en améliorant leur affinité ou les propriétés physiques du brai. Selon les résultats obtenus dans cette étude, l'utilisation de l'additif A1 est préférable. De fait, l'analyse RNA a démontré que la diminution du ratio d'aromatique (par l'augmentation du nombre d'aliphatique) et l'augmentation du ratio de substitution ortho dû à la cyclisation intramoléculaire sont favorable à la mouillabilité. L'additif A1 contient des chaînes aliphatiques pouvant se condenser et se cycliser. La structure de l'additif A1 favorise une diminution du Ratio A et une augmentation du ratio H. Il a été établi que la tête polaire du ce tensioactif se lie au brai et que la queue hydrophobe est libre. Le coke étant majoritairement hydrophobe, des constituants hydrophobes présentant une affinité similaire peuvent favoriser leur adhésion grâce aux forces de Van der Waals, plus précisément les forces de dispersions. En plus, les chaînes aliphatiques de l'additif A1 agiront tel un lubrifiant en glissant les unes sur les autres et

diminuant par le fait même la tension de surface. Une diminution de la tension de surface améliore la pénétration du brai dans les pores du coke. Toutefois, un trop grand nombre de chaînes aliphatiques peuvent aussi nuire aux interactions dues à l'encombrement stéarique. La quantité de l'additif A1 à employer est aussi influencée par le nombre d'hétéroatomes présent dans le brai. Plus le brai contiendra d'hétéroatomes, moins il est hydrophobe. Par conséquent, pour lier un brai riche en hétéroatomes avec un coke très faible en hétéroatome, la concentration en additif A1 doit être augmentée au seuil limite des perturbations associées à l'encombrement stéarique.

Pour un coke contenant davantage d'hétéroatomes, la sélection de l'additif A3 s'impose. Les analyses RNA montrent qu'une augmentation du nombre d'hétéroatomes améliore la mouillabilité. D'ailleurs, la présence d'hétéroatome diminue l'hydrophobicité du coke et lui confère davantage d'affinité avec le brai. Avec l'augmentation du nombre d'hétéroatomes présents dans le brai, la quantité d'additif A3 nécessaire pour lier le brai au coke diminuera afin d'obtenir un effet comparable à un brai plus pauvre en hétéroatomes. Néanmoins, une augmentation de l'ajout d'additif A3 améliore la mouillabilité et peut favoriser l'augmentation de la densité apparente. C'est pourquoi l'utilisation de la même concentration en additif pourrait davantage améliorer les propriétés des anodes par l'augmentation de la densité apparente. La concentration optimale d'additif A3 reste à déterminer.

Considérant que le coke disponible sur le marché contient souvent du soufre, un hétéroatome, l'ajout d'additif A3 est possiblement plus approprié. Néanmoins, les additifs A1 et A3 possèdent des mécanismes d'action différents. L'ajout de ces deux additifs pourrait permettre un travail en synergie pouvant promouvoir davantage d'interactions

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

entre le brai et le coke. Cette combinaison de ces deux additifs pourra faire l'objet d'une étude éventuelle.

Chapitre 6

Étude de l'amélioration des propriétés des anodes par le brai modifié

(Cet article est accepté pour publication par le journal « Canadian Journal of Chemical Engineering » [20])

Julie Bureau, Duygu Kocaefe*, Yasar Kocaefe, Dipankar Bhattacharyay

Chaire institutionnelle sur les matériaux industriels (CHIMI) et Centre de recherche sur l'Aluminium-REGAL
Université du Québec à Chicoutimi, 555 boulevard de l'Université, Chicoutimi, Québec, G7H 2B1, Canada

Mots clés : Production d'aluminium, Propriétés d'anodes, Additifs chimiques, Brais modifiés

6.1. Résumé

Dans l'industrie de l'aluminium, les anodes sont utilisées afin de fournir le carbone nécessaire à la réduction électrolytique de l'aluminium. Toutefois, la compatibilité des matériaux de base est compromise par la qualité décroissante du coke et du brai nuisant à l'obtention des propriétés finales des anodes. L'objectif de ce travail est de vérifier si l'amélioration de la mouillabilité du coke par un brai modifié chimiquement peut contribuer à améliorer certaines des propriétés d'anodes. La méthodologie prévoit la fabrication d'anodes au laboratoire de carbone de l'UQAC à partir de brais modifiés à l'aide d'un additif chimique et la comparaison avec des anodes standards. Deux additifs chimiques ont été testés. Les anodes sont ensuite carottées et les échantillons sont caractérisés à l'état cru et cuit selon les normes appropriées. Dans cette étude, les deux additifs sélectionnés ont permis de démontrer une amélioration significative de certaines des propriétés des anodes.

6.2. Introduction

Dans le but d'obtenir l'aluminium primaire en fusion, l'alumine (Al_2O_3) dissoute dans la cryolithe (le bain) est réduite grâce au procédé électrolytique élaboré par Hall-Héroult selon l'équation globale 6.1 [1, 2] :

$$2\ Al_2O_3\ (\text{bain}) + 3\ C\ (\text{anode}) \rightarrow 4\ Al_{(liq)} + 3\ CO_{2\ (g)} \qquad (6.1)$$

Le carbone nécessaire à la réduction de l'aluminium, soit 0,334 kg de C/kg d'Al, est fourni par les anodes. L'énergie nécessaire à la réaction est de 6,34 kWh / kg Al [1, 2]. Cependant, ces données représentent la consommation minimale théorique et ne tiennent pas compte des diverses pertes selon l'efficacité du procédé. La consommation réelle est d'au moins 0,400 kg de C / kg Al et d'environ 13,00 kWh / kg Al et plus [1, 2]. Le courant nécessaire à l'électrolyse dans la plupart des usines est approximativement de 200 à 400 kA. De nouvelles technologies permettent actuellement l'usage d'un courant se situant entre 500 et 600 kA [1].

La fabrication d'une anode crue comprend la préparation de la pâte d'anode qui se compose des agrégats secs (coke de pétrole calciné, mégot, rejets crus et cuits) (~85 %) et d'un liant (brai de goudron de houille) (~15 %) [2]. La cuisson des anodes entraîne la dévolatilisation des composants légers du brai et engendre la formation d'une matrice solide due à la carbonisation, ce qui contribue à l'obtention des propriétés finales des anodes cuites [1, 2, 4, 5]. La densité moyenne d'une anode cuite est d'environ 1,55 kg/dm^3 et possède une durée de vie d'environ 21 jours [2]. Une anode de qualité se doit de résister à l'environnement hostile de la cellule électrolytique sans toutefois nuire à l'électrolyse. Parmi les caractéristiques essentielles d'une anode, celle-ci devrait avoir une haute densité et une faible perméabilité aussi bien qu'une faible porosité pour diminuer la consommation

de carbone et augmenter le cycle de vie de l'anode. De plus, afin de minimiser la consommation excessive de carbone, une haute résistance à l'oxydation est requise. De fait, le carbone des anodes peut réagir en surface avec l'air (la réactivité à l'air) et libérer du dioxyde de carbone. En plus, le dioxyde de carbone libéré lors de l'électrolyse au bas de l'anode peut réagir avec le carbone de l'anode pour former du monoxyde de carbone (la réactivité au CO_2). Enfin, de l'oxydation sélective peut survenir dû à la réactivité inégale des différentes particules de coke et la matrice liante, ce qui fragilise la structure. Par conséquent, des particules de cokes peuvent se libérer seules de la matrice ou encore être soustraites par des forces mécaniques, thermiques ou magnétiques. Ce phénomène est communément appelé poussiérage. Ces réactions secondaires augmentent la consommation de carbone. En outre, un grand degré de pureté de l'anode est nécessaire afin d'éviter la contamination de l'aluminium produit et la consommation prématurée de l'anode. De plus, une faible résistance électrique spécifique est requise afin de réduire la consommation énergétique. Toutefois, une faible résistance électrique implique une conductivité thermique élevée. Un accroissement de la conductivité thermique favorise l'augmentation de la température à la surface de l'anode et conséquemment l'augmentation de la réactivité à l'air. À l'inverse, une résistance électrique spécifique élevée signifie la présence possible de fissures de l'anode et une augmentation de la consommation énergétique. Une faible résistance électrique est donc préférable jusqu'à un certain seuil. Ensuite, une résistance élevée aux chocs thermiques est bénéfique dans le but de diminuer les risques de fissuration lorsque l'anode est introduite dans la cellule électrolytique chaude. Enfin, une résistance mécanique suffisante conserve son intégrité et favorise sa manipulation [1, 2, 6].

Plusieurs auteurs rapportent différentes méthodes de modifications des propriétés du brai par l'ajout d'additifs [10-15, 17, 18]. Toutefois, l'interaction entre le brai et le coke n'est pas toujours étudiée. Rocha et al. ont publiés plusieurs articles utilisant les tests de mouillabilité pour évaluer l'interaction coke/brai [10, 13, 15, 17]. Une seule de ses études emploie le brai de goudron de houille (BGH), qui est utilisé en général dans la production des anodes, comme type de brai. En effet, Rocha et al. proposent une modification du BGH par l'ajout d'additif dont la composition exacte n'est pas spécifiée [13]. Les additifs nommés A et B renfermaient respectivement 22,8 % et 10,8 % d'oxygène. Les essais ont permis d'affirmer qu'un ajout de 0,025 g/g de l'additif A ne modifie pas les propriétés du brai. Par contre, l'ajout de 0,05 et 0,10 g/g de l'additif A diminuent la tension de surface et augmente la mouillabilité. Des résultats similaires sont obtenus pour l'additif B, mais nécessitent un ajout minimal de 0,15 g/g. Enfin, peu de chercheurs ont publié des travaux portant sur l'ajout d'additifs chimique lors de la fabrication des anodes. En 1999, la Commission européenne a publié un rapport qui présente des modifications du BGH avec du carboxyméthyl-cellulose de sodium (CMCNa) 0,05 g/ml eau, du Mobilsol 40 (M40) ou des granules de polystyrène (PS) [18]. Les proportions suivantes d'additifs ont été ajoutées à la pâte d'anode lorsque placées dans le mélangeur, soit : 0,75 % en masse sèche de CMCNa; 0,01; 0,03 et 0,05 g/g de M40; 0,05 g/g de PS. L'ajout de CMCNa à la pâte d'anode produit des anodes de pauvre qualité. Les chercheurs ont établi que le CMCNa a encapsulé le BGH nuisant à la pénétration du coke. L'ajout de Mobilsol 40 ou de PS à 100 °C ou encore entre 180 et 220 °C n'améliorent pas de façon significative l'ensemble des propriétés des anodes.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

L'objectif de cette étude est de produire des anodes de bonne qualité à partir des matières premières offertes sur le marché. Plus spécifiquement, le but de cette étude est d'explorer s'il est possible d'améliorer certaines propriétés des anodes par l'ajout d'additifs chimiques dans le brai. En outre, les additifs choisis doivent contenir des groupements fonctionnels susceptibles de se lier chimiquement au brai tout en étant peu coûteux. De plus, leurs compositions chimiques doivent favoriser la compatibilité entre le coke et le brai en se liant également au coke. Afin de permettre la décomposition des réactifs et contribuer à la valeur en cokéfaction, le point d'ébullition des additifs doit être inférieur à la température finale au cours de l'étape de cuisson des anodes. Enfin, dans le but de prévenir la contamination des anodes et maintenir l'efficacité du procédé d'électrolyse, les additifs chimiques sélectionnés de même que leurs produits de décomposition ne doivent pas contenir d'atome jugé nuisible.

Une étude publiée par Bureau et al. a permis d'identifier des additifs chimiques prometteurs pour la fabrication des anodes [19]. Selon ces résultats obtenus, des anodes de laboratoire ont été fabriquées et caractérisées dans cette étude afin de déterminer l'effet de l'ajout d'un brai modifié sur les propriétés des anodes comparativement à une anode standard.

6.3. Matériel et méthode

6.3.1. Matériel

Dans cette étude, des anodes ont été produites au laboratoire de carbone de l'UQAC. Les anodes standards qui y sont fabriquées possèdent des propriétés similaires à celles des anodes industrielles. Afin de fabriquer ces anodes, deux brais de goudron de houille (brai B1 et brai B4) provenant de l'industrie de l'aluminium ont été employés tels que reçus. Ces

brais ont été sélectionnés en fonction des résultats d'une étude antérieure sur les brais B1, B2, B3 et B4 [19]. Dans la même étude, plusieurs additifs ont été testés; et deux de ces additifs sont retenus pour le travail présenté dans cet article [19]. Donc, les brais sélectionnés (B1 et B4) ont été modifiés avec un tensioactif (additif A1) ou un agent de modification de surface (additif A3), tous les deux achetés chez Alfa Aesar. Afin de modifier un brai, un additif chimique renfermant des groupements fonctionnels pouvant enrichir l'interaction avec un coke standard a été ajouté dans le processus de fabrication des anodes. L'analyse au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) effectuée dans l'étude antérieure démontre une modification des spectres FTIR indiquant qu'une réaction chimique a bien eu lieu [19]. Ainsi, l'amélioration est due à une réaction chimique des brais B1 et B4 avec l'additif ajouté qui modifie les propriétés de surface (présence de groupements fonctionnels plus compatible avec la surface de coke), et par conséquent améliore l'interaction coke-brai, c'est-à-dire la mouillabilité. Les additifs sélectionnés ont été identifiés comme étant peu coûteux, avec un point d'ébullition inférieur à la température maximale de cuisson et dont les produits de décomposition ne seront pas nuisibles au processus de fabrication de l'aluminium étant donné la nature de leurs compositions chimiques.

Pour la modification des brais, une concentration (ci) en pourcentage de la masse d'additif sur la masse de l'échantillon, soit $0{,}005 < c1 < c3 < c4 \leq 0{,}05$ g/g, ont été employés. Ensuite, un coke de pétrole standard (Coke 1) utilisé dans l'industrie de l'aluminium a été employé afin de fabriquer des anodes de laboratoire. Enfin, les autres agrégats secs nécessaires à la fabrication des anodes, soit le mégot et les rejets d'anodes (crus et cuits) qui sont aussi similaires à ceux utilisés dans l'industrie de l'aluminium, ont

été ajoutés. Chacune des matières premières utilisées provient du même lot afin de diminuer l'impact des impuretés présentes sur les résultats obtenus. Les propriétés des matières premières sont présentées dans le tableau 6.1 pour les brais, le tableau 6.2 pour le coke et le tableau 6.3 pour les additifs. Le tableau 6.4 présente un sommaire des travaux présentés dans l'étude antérieure mentionnée ci-haut [19]. À noter qu'habituellement, les résultats de mouillabilité sont présentés en comparant les angles de mouillage. Toutefois, les tests de mouillabilité ne sont pas réalisés sur une surface complètement solide. Afin d'approximer une surface lisse, de petites particules de cokes ont été compactées pour former le lit de coke. Étant donné la nature de la surface, les résultats des tests goutte-sessile sont affectés par deux phénomènes, soit: le mouillage et la pénétration. De plus, ces deux phénomènes sont également liés, car si le liquide ne mouille pas le solide, il ne pénètre pas dans le lit de coke. Par conséquent, les différentes expérimentations ont été comparées selon le temps de pénétration, car un meilleur mouillage entraînera des temps de pénétration plus courts.

Tableau 6.1. Propriétés des brais non modifiés.

Propriétés	Brai de goudron de houille	
	B1	B4
Cendre à 900 °C (g/g)	0,0017	0,0012
β Résine (g/g)	0,221	0,222
Densité (g/ml)	1,312 (à 25 °C)	1,320 (à 20 °C)
Insoluble dans la quinoléine (%)	7,5	6,9
Insoluble dans le toluène (%)	29,6	29,1
Valeur de cokéfaction (%)	59,9	59,1
Point de ramollissement (°C)	121,5	119,6
Viscosité dynamique à 170 °C (mPa·s)	2070	1390

Rapport-Gratuit.com

Tableau 6.2. Propriétés du coke.

Propriétés	Coke de pétrole frais (Coke 1)
Densité en vrac tassée (g/m^3)	0,89
Densité réelle (g/m^3)	2,06
Réactivité au CO_2 (%)	9
Contenu en cendre (%)	0,2
Teneur en humidité (%)	< 0,1
Na (ppm)	70
Si (ppm)	100
P (ppm)	6
S (%)	2,75
Ca (ppm)	100
V (ppm)	310
Fe (ppm)	200
Ni (ppm)	200

Tableau 6.3. Propriétés des additifs [19].

Additif	Apparence physique à température ambiante	Point de fusion (PF) (°C)	Point d'ébullition (PE) (°C)	Classe générique
A1	Solide	58	238	Ester d'acide carboxylique aliphatique-poly-ol et longue chaîne aliphatique
A3	Liquide	7.5	248	Phényl-alkyl-aldéhyde

Tableau 6.4. Sommaire des travaux présentés dans l'étude antérieure [19].

Brai utilisé	Temps de mouillage total (s)	Sommaire de l'analyse des résultats FTIR	Mécanisme possible
B1	168,3	S.O.**	S.O.**
B4	139,1	S.O.**	S.O.**
A1c1B1*	140,6	L'additif A1 modifie chimiquement le brai en augmentant le nombre de chaînes aliphatiques présentes par rapport au nombre des composés aromatiques.	La présence de ses chaînes aliphatiques courtes peut favoriser les réactions de condensation et de cyclisation intramoléculaire favorable à une augmentation de la valeur en cokéfaction.
A1c3B1*	56,1		
A1c2B4*	69,3		
A3c2B1*	169,1	L'additif A3 transforme chimiquement le brai en augmentant la présence d'hétéroatomes.	L'augmentation d'hétéroatomes signifie une augmentation possible du nombre de liaisons hydrogènes, d'interactions électrostatiques, d'interactions acide-base et de liaisons covalentes entre le brai et le coke.
A3c4B1*	97,2		
A3c2B4*	117,8		
A3c4B4*	68,1		

* Brai modifié (Exemple: A3c2B1 signifie que l'additif A3 est ajouté selon une concentration c2 pour modifier le brai B1).
** S.O.: sans objet.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

6.3.2. Préparation des matières premières

Afin de fabriquer des anodes, la matière première doit être préparée. Les agrégats secs sont d'abord tamisés afin de séparer les différentes fractions. Des quantités différentes pour chacune des granulométries des agrégats secs sont pesées selon une recette prédéterminée. Les agrégats secs sont ensuite bien mélangés et chauffés avant d'être ajoutés au malaxeur. Pendant ce temps, le brai non modifié est chauffé dans un four et est ajouté directement au coke préalablement placé dans le malaxeur. Pour les brais modifiés, deux méthodologies ont été expérimentées. La première méthode prévoit d'ajouter l'additif directement au brai non modifié quelques instants avant la fabrication de l'anode. Le brai non modifié est préliminairement chauffé dans un four afin d'atteindre une température cible au-dessus du point de ramollissement. Lorsque les températures du brai, du coke et du moule sont adéquates pour effectuer le mélange, l'additif est ajouté au brai. Une brève agitation est effectuée et le mélange de brai est déversé dans la cuve pour être mélangé au coke. La seconde méthode consiste à préalablement modifier le brai avec l'additif chimique dans une enceinte sous flux d'azote. Le brai non modifié est chauffé avec un pistolet thermique (Master Appliance corp. Model VT-750C) afin d'obtenir une pâte visqueuse dont la température se situe au-dessus du point de ramollissement. La température interne du brai est mesurée à l'aide d'un thermocouple relié à un thermomètre électronique (Fluke 52 II). Puis, l'additif est ajouté au brai et agité jusqu'à l'obtention d'un mélange uniforme. Le brai modifié est refroidi graduellement sous le point de ramollissement, toujours sous flux d'azote. Le brai modifié est ensuite récupéré, broyé grossièrement et scellé afin de le conserver jusqu'à l'étape de préchauffage lors de la fabrication de l'anode.

6.3.3. Fabrication des anodes

La fabrication des anodes s'effectue selon la méthodologie développée à l'UQAC. Dans cette étude, la recette d'agrégat sec, les températures et le temps de préchauffage, les paramètres des procédés de malaxage et de vibrocompaction sont tous maintenus constants. Le seul paramètre modifié se situe par rapport au brai utilisé. Deux brais non modifiés (brais B1 et B4) ont été employés et deux méthodes de modification du brai ont été expérimentées. Ces deux brais ont été choisis puisque les brais B1 et B4 possèdent l'interactivité la plus faible et la plus forte avec le coke, respectivement [19]. Conséquemment, une amélioration des propriétés d'anodes fabriquées à partir du brai B1 et B4 implique une possible amélioration pour les brais intermédiaires.

Une première série d'anodes sont fabriquées à partir du brai non modifié ayant démontré la plus faible compatibilité comparativement aux autres brais non modifiés, soit le brai B1. D'abord, une anode standard est produite à partir du brai B1 non modifié et du Coke 1 comme base de référence (anode 1). Puis deux anodes, de même concentration d'additif, sont fabriquées afin de choisir la méthode de modification appropriée selon la méthodologie de fabrication des anodes à l'UQAC (anodes 2 et 3). L'additif A1 obtient une amélioration de la mouillabilité plus importante comparativement à l'additif A3. L'additif A1 est donc sélectionné afin de déterminer l'impact d'autres modifications (type et concentration de l'additif) pour les anodes suivantes. Une concentration c3 a été choisie pour modifier le brai B1 avec l'additif A1 puisque le temps de mouillage total de ce brai, nommé A1c3B1, est similaire au temps de mixage des agrégats secs et du brai en milieu industriel (tableau 6.4). Ensuite, l'effet de la concentration de l'additif A1 présent est étudié

en employant une concentration moindre de c1 (anode 4). Enfin, l'effet de l'ajout de l'additif A3 pour une concentration c4 est observé par la fabrication de l'anode 5.

Puis, selon la quantité des matériaux encore disponibles, une deuxième série d'anodes sont produites avec le brai modifié ayant démontré la plus grande amélioration de la mouillabilité pour chacun des additifs, soit le brai B4. D'abord, l'anode 6 est fabriquée à partir du brai B4 non modifié afin de servir d'anode standard. Puis, quatre autres anodes ont été fabriquées afin d'étudier différents aspects. Puisque la concentration c4 de l'additif A3 a été étudiée avec le brai B1, cette même concentration est donc sélectionnée pour le brai B4 aux fins de comparaison. De plus, la concentration c2 de l'additif A3 a démontré une amélioration de la mouillabilité (tableau 6.4) pour le brai B4 modifié contrairement au brai B1 modifié. Afin d'étudier l'effet de la variation de la concentration d'additif A3 sur le brai B4, les anodes 7 et 8 sont fabriquées à l'aide d'une concentration c2 et c4, respectivement. Pour l'additif A1, des concentrations de c1 et c3 sont sélectionnées afin de fabriquer les anodes 9 et 10. Ces mêmes concentrations ont été employées pour le brai B1. Le choix de ces concentrations d'additif A1 permet ainsi de comparer les résultats de la deuxième série d'anodes fabriquées à partir du brai B4 avec les résultats obtenus pour la première série d'anodes fabriquées à partir du brai B1. De plus, l'effet de l'augmentation de la quantité de l'additif A1 ajouté peut être également étudié. Le tableau 6.5 présente un sommaire des anodes produites et des brais employés dans la fabrication de ces anodes au laboratoire de carbone de l'UQAC. La recette d'agrégats secs est la même pour l'ensemble des anodes produites.

Tableau 6.5. Sommaire des brais non modifiés et modifiés utilisés dans la fabrication des anodes.

Anode	Brai	Additif	Concentration
Anode 1[a]	B1	-	-
Anode 2[b]	B1	A1	c3
Anode 3	B1	A1	c3
Anode 4	B1	A1	c1
Anode 5	B1	A3	c4
Anode 6[a]	B4	-	-
Anode 7	B4	A3	c2
Anode 8	B4	A3	c4
Anode 9	B4	A1	c1
Anode 10	B4	A1	c3

[a] Anode standard produite avec les brais non modifiés

[b] Même composition que l'anode 3, mais produite en ajoutant de l'additif immédiatement avant la fabrication de l'anode (l'anode 3 est produite avec le brai pré-modifié).

6.3.4. Caractérisation des brais modifiés

Les groupements fonctionnels présents dans les brais B1 modifiés avec l'additif A1 préalablement et ceux recueillis après le préchauffage lors de la fabrication des anodes ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à température ambiante. Les analyses sont réalisées avec le spectromètre Nicolet 6700 FTIR à raison de 26 balayages pour un nombre d'ondes compris entre 399 et 4000 cm^{-1}. La résolution d'enregistrement a été fixée à 4 cm^{-1}. La méthode d'analyse débute par le façonnage d'une pastille de bromure de potassium (KBr, grade FTIR) dont le spectre sert de blanc afin de diminuer l'effet de l'environnement sur l'analyse subséquente. Puis, chacun des brais

modifiés est analysé à partir de pastilles de KBr contenant 1% d'analyte. Chaque expérimentation a été répétée trois fois en confectionnant une nouvelle pastille pour chacun des brais modifiés. L'ensemble des spectres IR enregistrés est transformé en spectre d'absorbance puis corrigé en effectuant une ligne de base tracée à partir du point le plus bas à 399 cm^{-1} jusqu'au point le plus bas à 4000 cm^{-1}. Les spectres d'absorbance et les aires sous la courbe ont été obtenus à l'aide du logiciel Omnic 32 version 7,3. Enfin, l'absorbance des expérimentations et les aires sous la courbe ont été corrigées pour une concentration exacte de 0,01 g/g d'analyte/KBr et correspondent à la moyenne des trois essais.

6.3.5. Caractérisation des échantillons d'anodes

Une fois que l'anode fabriquée est démoulée, celle-ci est pesée et mesurée afin de déterminer sa densité apparente crue. L'anode est ensuite carottée et coupée pour obtenir quatre échantillons crus puis séchés au four pendant 17 h selon le plan de la figure 6.1 et de la figure 6.2a. Chaque carotte est caractérisée afin d'obtenir leur densité apparente et leur résistance électrique spécifique selon les normes ASTM appropriées, respectivement D5502-00 et D6120-97 [52, 53]. Les carottes 1 et 4 sont ensuite cuites puis caractérisées en mesurant leur densité apparente (ASTM D5502-00) et leur résistance électrique (ASTM D6120-97) [52, 53]. Ensuite, la carotte 1 est employée pour tester sa résistance à la flexion en trois points (ISO CD 12986) [54]. Alors que la carotte 4, préalablement coupée selon le plan de la figure 6.2b, est séchée 17 h avant d'être utilisée pour les tests de réactivité à l'air (ASTM D6559-00a) et au CO_2 (ASTM D6558-00a) [55, 56]. Les résultats de la caractérisation (densités et résistances électriques) constituent la moyenne des quatre

échantillons crus ou la moyenne des deux échantillons cuits (carottes 1 et 4). Le tableau 6.6 présente un plan des différents tests réalisés afin de caractériser les échantillons d'anodes.

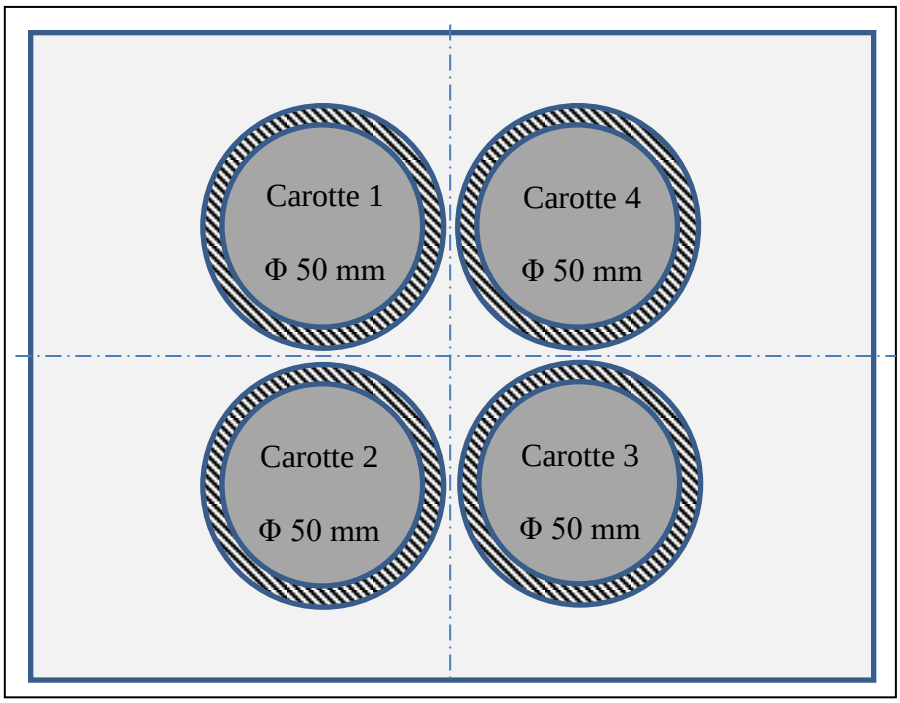

Figure 6.1. Plan de carottage des échantillons d'anodes crues vu de haut.

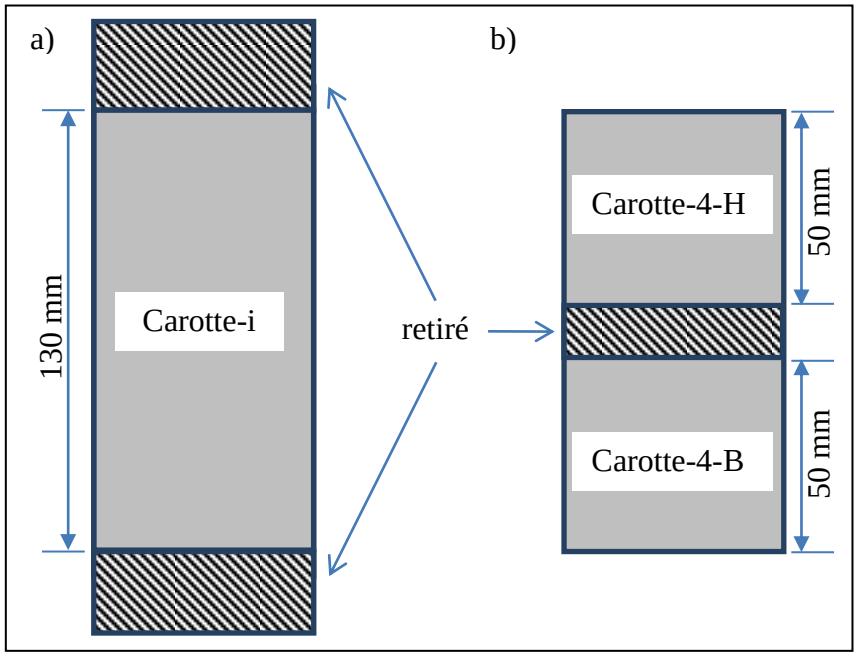

Figure 6.2. Plan de coupe de la carotte « i » de l'anode # « i » vu de face a) échantillons crues b) échantillon cuits du haut (H) et du bas (B).

Tableau 6.6. Plan de la caractérisation des échantillons.

Échantillon	Crue		Cuit			
	Densité apparente	Résistivité électrique	Densité apparente	Résistivité électrique	Résistance à la flexion	Réactivité à l'air et au CO_2
1	✓	✓	✓	✓	✓	
2	✓	✓				
3	✓	✓				
4	✓	✓	✓	✓		✓

6.4. Résultats et discussion

6.4.1. Analyse FTIR des brais modifiés

Afin d'aider à sélectionner la méthode de modification, une analyse FTIR des brais modifiés A1c3B1 (additif A1, concentration c3, brai B1) des anodes 2 et 3 a été effectuée. Le brai nécessaire à la fabrication de l'anode 2 a été modifié en ajoutant l'additif lors de l'étape de préchauffage (1ère méthode) immédiatement avant la fabrication de l'anode, tandis que le brai de l'anode 3 a été pré-modifié (2e méthode). La figure 6.3 présente les spectres d'absorbance des brais recueillis après l'étape de préchauffage (identifié par « * ») lors de la fabrication des deux anodes (anode 2 et 3), de même que le brai préalablement modifié (identifié par « ** ») et utilisé plus tard pour la fabrication de l'anode 3. L'examen des spectres d'absorbances démontre plusieurs groupements fonctionnels contenus dans les brais analysés. La bande comprise entre 3000 et 3100 cm^{-1} peut être associée à une élongation de C-H aromatique [60]. Tandis que les pics situés dans la région des 2800 et 2980 cm^{-1} représentent des liaisons C-H aliphatiques [60]. Des pics situés entre 1660 et 1820 cm^{-1} correspondent au groupement fonctionnel d'un carbonyle (C=O) [60]. La proximité des groupements voisins peut causer le déplacement de la position du pic associé au carbonyle. Pour ce motif, un nombre d'onde distinct de ce pic n'a pas été adopté pour

l'analyse incluant donc tous les pics s'affichant entre 1660 et 1820 cm^{-1}. Des pics associés aux alcanes (C-C) ou alcènes (C=C) sont observable dans la bande comprise entre 1400 et 1660 cm^{-1} [60]. Des groupements fonctionnels contenant des hétéroatomes (ester, éthers, alcool, phénols, amines, etc.) forment des pics dans la bande comprise entre 1000 et 1400 cm^{-1} [60]. Finalement, les pics situés entre 700 et 900 cm^{-1} correspondent entre autres aux substitutions de l'anneau aromatique [60].

En observant les spectres de la figure 6.3, il est possible de voir des différences significatives de l'absorbance de certains pics principaux entre 2800 et 2950 cm^{-1} ainsi qu'entre 1600 et 1750 cm^{-1}. Le tableau 6.7 présente les résultats des aires sous la courbe de ces bandes d'intérêt. Il est possible de constater que les aires sous la courbe obtenue pour le brai préalablement modifié analysé avant la fabrication de l'anode possèdent des valeurs supérieures aux brais recueillis après l'étape de préchauffage. La diminution des valeurs indique une possible perte d'additif ou transformation de la composition chimique du brai au cours de l'étape de préchauffage. De plus, en observant l'aire sous la courbe pour les brais recueillis après l'étape de préchauffage, il est possible de constater un écart significatif. Les valeurs mesurées pour le brai modifié lors de l'étape de préchauffage (anode 2*) sont inférieures aux valeurs du brai ayant été préalablement modifié avant d'être préchauffé (anode 3*). La diminution de l'aire sous la courbe des pics obtenus pour l'anode 2* signifie que la modification du brai au cours de l'étape de préchauffage n'est probablement pas aussi efficace que la modification préalable du brai (anode 3*). Cette constatation devra être soutenue par la caractérisation de ces deux anodes.

Rapport-Gratuit.com

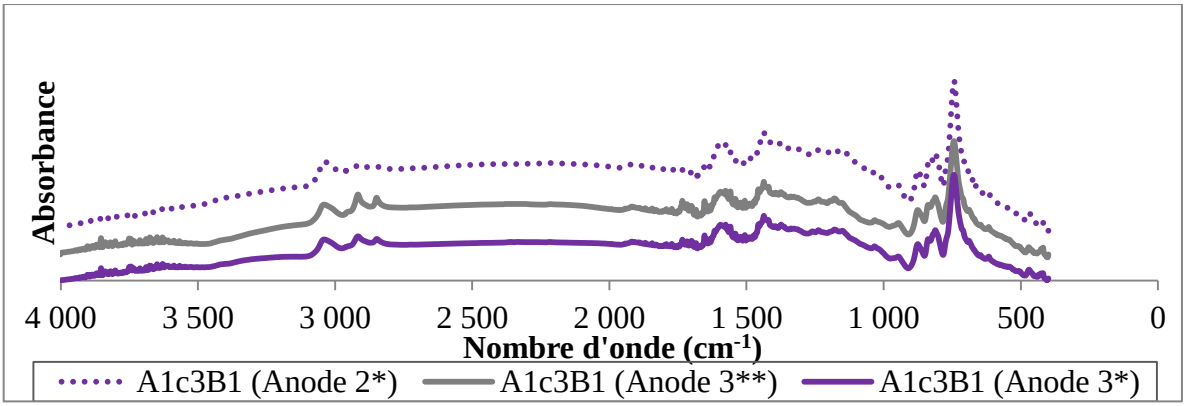

Figure 6.3. Spectre FTIR des brais B1 modifiés avec c3 de l'additif A1 pour la fabrication des anodes 2 et 3.

* Brais recueillis après l'étape de préchauffage lors de la fabrication des anodes 2 et 3
**Brai préalablement modifié pour la fabrication de l'anode 3.

Tableau 6.7. Aire sous la courbe des spectres FTIR du brai B1 modifié avec c3 de l'additif A1 pour la fabrication des anodes 2 et 3.

Bande comprise entre (cm^{-1})	Aire sous la courbe du brai modifié A1c3B1		
	Anode 3**	Anode 3*	Anode 2*
1660 et 1820	0,61	0,41	0,16
2800 et 2980	1,00	0,65	0,38

* Brais recueillis après l'étape de préchauffage lors de la fabrication des anodes 2 et 3
**Brai préalablement modifié pour la fabrication de l'anode 3

6.4.2. Caractérisation des échantillons d'anodes

Le tableau 6.8 présente les résultats de la caractérisation de la première série d'anodes produites à partir du brai B1, tandis que le tableau 6.9 présente les données recueillies pour la deuxième série d'anodes produites à partir du brai B4. Les données dans ces deux tableaux sont présentées sous la forme d'une différence entre la valeur pour l'anode actuelle et la valeur de l'anode standard. Une valeur positive montre que l'anode actuelle (fabriquée par le brai modifié) a une valeur plus élevée pour cette entité comparée à celle de l'anode standard et vice versa. Dès lors, les valeurs pour les anodes standards deviennent égales à zéro. Ces valeurs sont utilisées dans le calcul relatif à l'impact de l'ajout des additifs pour la production de l'aluminium dans la prochaine section.

Afin de favoriser la comparaison des résultats, les valeurs dans le tableau 6.8 et tableau 6.9 ont été normalisées entre -1 et +1 selon l'équation 6.2 pour les anodes produites avec les brais modifiés. La valeur maximale est le plus grand écart (positif ou négatif) comparativement à la valeur standard. Les résultats des calculs sont présentés sous formes graphiques à la figure 6.4, la figure 6.5, la figure 6.6 et la figure 6.7. La figure 6.4 et la figure 6.5 présentent les résultats obtenus des anodes fabriquées à partir du brai B1, alors que la figure 6.6 et la figure 6.7 présentent les résultats de la caractérisation des anodes produites à partir du brai B4.

$$\text{Valeur normalisée} = \text{Valeur à normaliser} / \left| \text{Valeur maximale} \right| \qquad (6.2)$$

Avant de procéder à la fabrication de l'ensemble des anodes, le choix de la méthode de modification du brai a été déterminé préalablement. En observant les anodes fabriquées (anodes 2 et 3) à partir du brai B1 modifié par l'additif A1 pour une concentration c3 (A1c3B1), il est possible d'observer un écart plus ou moins important entre les données (tableau 6.8). Pour l'anode 2, l'additif A1 est ajouté au brai lorsque la température cible est atteinte. Une brève agitation est effectuée puis le mélange est ajouté rapidement au coke afin de ne pas abaisser la température de façon trop importante. Il est donc possible que le mélange ne soit pas uniforme. Ce résultat semble aussi être confirmé selon les résultats de la FTIR obtenus (figure 6.3 et tableau 6.7). Étant donné que les densités crues et cuites sont similaires, de même que le pourcentage de perte à la cuisson pour les anodes 2 et 3, une décomposition de l'additif lors de la fabrication est peu probable ou équivalente pour les deux méthodes. L'écart entre les absorbances signifie un manque possible d'homogénéité du mélange suggérant la présence de micelles. Par conséquent, le brai peut contenir par endroits une concentration supérieure en additif. Puisque l'additif A1 est un tensioactif, une

Rapport-gratuit.com Rapport-gratuit.com LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

concentration élevée en un endroit donné du brai est favorable à la création de micelles. La tête polaire est du tensioactif est donc disponible afin de se lier au brai, mais la queue hydrophobe est emprisonnée à l'intérieur de la micelle et donc inaccessible pour se lier au coke. Conséquemment, l'ensemble de l'additif ajouté directement pourrait procurer moins de sites actifs pour augmenter le nombre de liaisons possibles entre le brai et le coke. Dans le cas de la méthode de la modification préalable à la fabrication de l'anode, une agitation est effectuée jusqu'à ce que le mélange semble uniforme. Puisque les tensioactifs sont possiblement mieux répartis dans le mélange, la formation de micelles est moins favorisée. Par conséquent, les tensioactifs disponibles afin de se lier au Coke 1 dans l'anode 2 sont en quantité inférieure comparativement à l'anode 3. Donc, l'anode 2 renferme une concentration d'additif A1 probablement intermédiaire aux anodes 3 et 4. La méthode de modification préalable du brai avant la fabrication des anodes a été employée pour les anodes suivantes afin de diminuer la possibilité de formation de micelle.

Une fois la méthodologie pour la modification du brai établie, la première série d'anodes a été complétée à partir du brai possiblement le moins compatible avec le Coke 1, soit le brai B1. En comparant les résultats des anodes produites avec le brai B1 non modifié et le brai B1 modifiés avec l'additif A1 (tableau 6.8, figure 6.4 et figure 6.5), il est possible de remarquer une amélioration des densités et de la résistivité des carottes crues pour les anodes 2 et 3. Par contre, l'anode 4 (crue et cuite) présente des densités inférieures et des résistivités supérieures à l'anode standard. En effet, l'anode 4 produite à partir du brai B1 modifié par l'additif A1 pour une concentration c1, soit le brai modifié A1c1B1, possède une résistivité crue nettement supérieure aux trois autres anodes produites. Pourtant, la résistivité cuite de l'anode 4 ne s'écarte pas autant des valeurs mesurées pour les trois

autres. La structure de cette anode renferme possiblement des fissures ou encore un manque de cohésion entre les particules. Concernant les tests de réactivité, aucune amélioration n'est obtenue pour la réactivité à l'air (sauf pour le poussiérage de l'anode 4) et certaines améliorations sont constatées pour la réactivité au CO_2. En effet, le brai modifié A1c1B1 permet de maintenir la réactivité à l'air et de diminuer le poussiérage. Pour la réactivité au CO_2, une amélioration est obtenue avec la diminution de la concentration de l'additif A1. De plus, l'ensemble des modifications avec l'additif A1 permet de diminuer le poussiérage en présence de CO_2. De fait, il est difficile de réduire simultanément les réactivités de l'air et du CO_2. Puisque la réactivité de l'air peut être contrôlée en améliorant la couverture des anodes. Il est donc préférable de réduire la réactivité au CO_2. Enfin, seulement l'échantillon de l'anode 2 démontre de façon significative l'amélioration de la résistance à la flexion pour une concentration c3 de l'additif A1. Étant donné les résultats obtenus, il est possible d'affirmer que la modification du brai B1 par l'additif A1 peut améliorer certaines propriétés des anodes.

Pour la première série d'anodes produites, une seule anode a été fabriquée à partir de l'additif A3 pour une concentration c4 avec le brai B1, soit le brai modifié A3c4B1. Les données de la caractérisation démontrent une augmentation à la réactivité à l'air comparativement à l'anode standard. À l'inverse, une amélioration est observée pour la résistivité des carottes cuites, la résistance à la flexion, la densité de l'anode et des carottes crues, ainsi que la réactivité au CO_2. Seules la résistivité pour les carottes crues et la densité des carottes cuites présentent des résultats similaires à l'anode standard. Conséquemment, ces résultats démontrent une amélioration significative des propriétés des anodes par la

modification du brai B1 grâce à l'additif A3. Les résultats de la caractérisation ont permis d'obtenir une amélioration de certaines propriétés du brai B1 avec les additifs A1 et A3.

Tableau 6.8. Caractérisation des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B1 (moy. : moyenne, std : standard, Préfab : Préfabriqué, S.O. : sans objet).

Anode		4	2	3	1(std)	5
Méthode de modification		Préfab.	Ajouté	Préfab.	S.O.	Préfab.
Brai modifié		A1c1B1	A1c3B1	A1c3B1	B1	A3c4B1
Densité (g/cm^3)	anode crue	-0,036	0,014	0,015	0	0,010
	carotte moy. crue	-0,021	0,030	0,024	0	0,019
	carotte moy. cuite	-0,027	0,006	-0,004	0	-0,010
% de perte à la cuisson des carottes		-1,027	0,606	0,535	0	0,476
Résistivité moyenne des carottes (µΩ·m)	crue	1779	-486	-640	0	151
	cuite	1,56	-3,71	-0,19	0	-7,53
Test de réactivité à l'air des carottes (mg/(cm^2·h))	réactivité	0,49	3,55	10,86	0	3,10
	« poussiérage »	-0,157	0,930	0,895	0	0,270
Test de réactivité au CO_2 des carottes (mg/(cm^2·h))	réactivité	-6,83	-2,72	0,61	0	-10,41
	« poussiérage »	-1,909	-1,506	-3,224	0	-3,788
Test de résistance à la flexion (MPa)		-0,447	1,683	0,180	0	2,767

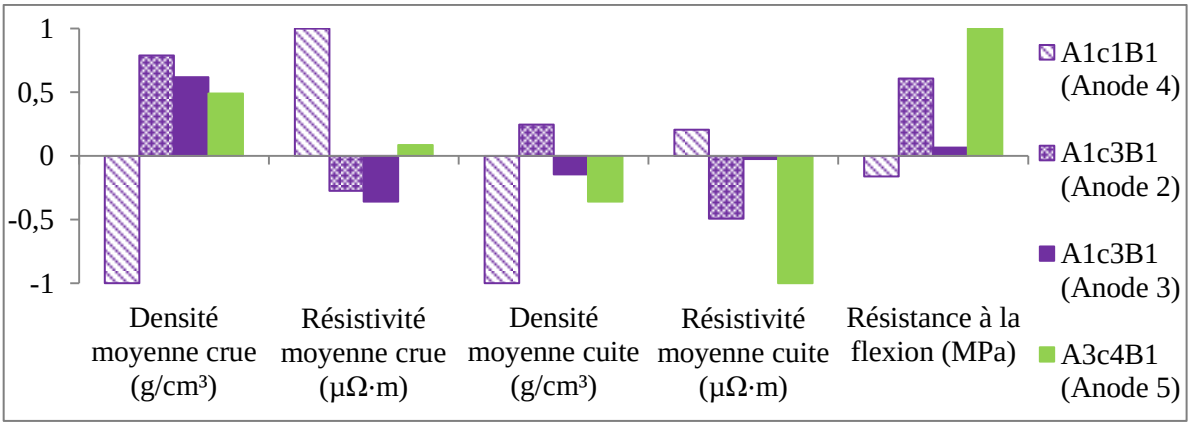

Figure 6.4. Comparaison des propriétés physiques des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B1.

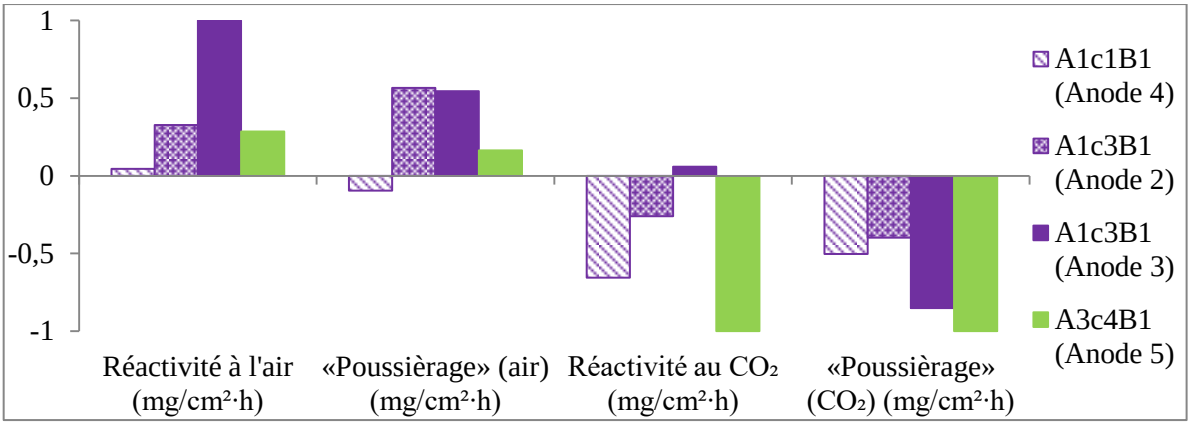

Figure 6.5. Comparaison de la réactivité à l'air et au CO_2 des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B1.

Selon les résultats obtenus dans une étude antérieure, le brai B4 non modifié a démontré un temps de mouillage total inférieur au brai B1 [19]. Par conséquent, le brai B4 non modifié est probablement plus compatible avec le Coke 1 que le brai B1 non modifié. Afin d'étudier l'effet de l'ajout des additifs A1 et A3 sur un brai plus compatible au Coke 1 que le brai B1, une deuxième série d'anodes a été fabriquée avec le brai B4. Une amélioration des propriétés des anodes avec le brai B4 modifié signifie que la modification du brai par l'additif pour une concentration donnée est probablement aussi efficace pour des brais de compatibilités intermédiaires au brai B1 et B4.

Les résultats des échantillons d'anode fabriquée avec le brai B4 non modifié ont été comparés à celles modifiées avec les additifs A1 et A3 (tableau 6.9, figure 6.6 et figure 6.7). En observant les données à la figure 6.6, il est possible de remarquer une diminution des densités pour l'ensemble des anodes fabriquées à partir de brai modifié comparativement à l'anode standard, excepté pour les anodes 8 et 10 crues qui présentent une certaine amélioration. Concernant la résistivité des échantillons crus et cuits des anodes faites de brai modifié, les résultats montrent une augmentation des valeurs pour l'ensemble

des anodes comparativement à l'anode standard, excepté l'anode 8 cuite dont la valeur a diminué. Enfin, l'ensemble des brais modifiés a permis d'améliorer la résistance à la flexion des anodes produites comparativement à l'anode standard, excepté pour l'anode 10 dont la résistance à la flexion a diminué. Ces résultats démontrent que la modification du brai par l'additif A1 ou l'additif A3 ne semble pas améliorer les propriétés physiques de l'anode comparativement à l'anode standard dont le brai non modifié contenu est déjà favorable à l'interaction coke/brai. Selon les résultats obtenus par test goutte-sessile (tableau 6.4), la modification du brai B4 diminue le temps de mouillage total. Une amélioration de la mouillabilité signifie une possible amélioration de la compatibilité du brai avec le coke. Pourtant, les résultats de la caractérisation des anodes ne permettent pas de démontrer une amélioration de l'interaction entre le brai B4 modifié et le Coke 1. Une explication possible de ce résultat est que l'amélioration de la mouillabilité par la modification du brai B4 a davantage amélioré sa compatibilité avec le Coke 1 comparativement au brai B4 non modifié, de sorte que la quantité de brai modifié nécessaire pour assurer la cohésion entre les agrégats secs est supérieure à l'optimal. Il en résulte une diminution de la densité et la libération possible de davantage de volatiles causant des fissures, ce qui entraîne une augmentation de la résistivité.

La figure 6.7 présente les résultats des tests de réactivité des échantillons d'anodes cuites faites à partir du brai B4 modifié avec l'additif A1 ou A3. Il est possible de constater une diminution de la réactivité à l'air et une augmentation du poussiérage à l'air pour l'ensemble des anodes produites (sauf l'anode 10) comparativement à l'anode standard. En effet, l'anode 10 faite à partir d'une concentration c3 de l'additif A1 augmente la réactivité à l'air comparativement à l'anode standard. Pour les résultats de la réactivité au CO_2, il n'y

a aucune différence significative pour les anodes 7 et 10, une augmentation de la réactivité pour l'anode 9 et une diminution de la réactivité pour l'anode 8. Pour ce qui est du poussiérage associé, aucune différence significative n'est obtenue pour l'anode 10, une augmentation est observée pour les anodes 7 et 9, tandis qu'une diminution est constatée pour l'anode 8. Il est donc possible d'affirmer que les résultats obtenus pour les anodes fabriquées à partir du brai B4 modifié avec l'additif A1 ne permettent pas de démontrer une amélioration significative lorsque le brai non modifié est déjà favorable sauf pour la réactivité à l'air pour une concentration c1. En ce qui concerne l'additif A3, de façon générale, l'augmentation de la concentration de l'additif A3 pour modifier le brai B4 diminue les réactivités à l'air et au CO_2 ainsi que le poussiérage associé. De plus, une concentration de c4 de l'additif A3 permet d'obtenir de meilleurs résultats comparativement à l'anode standard sauf pour le poussiérage mesuré lors des tests de réactivité à l'air.

Tableau 6.9. Caractérisation des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B4 (moy. : moyenne, std : standard, Préfab : Préfabriqué, S.O. : sans objet).

Anode		7	8	6 (std)	9	10
Méthode de modification		Préfab.	Préfab.	---	Préfab.	Préfab.
Brai modifié		A3c2B4	A3c4B4	---	A1c1B4	A1c3B4
Densité (g/cm^3)	anode crue	-0,006	0,004	0	-0,013	0,012
	carotte moy. crue	-0,012	-0,001	0	-0,017	0,003
	carotte moy. cuite	-0,025	-0,008	0	-0,018	-0,009
% de perte à la cuisson des carottes		0,382	0,477	0	-0,138	0,633
Résistivité moy. des carottes ($\mu\Omega\cdot m$)	crue	552	124	0	656	419
	cuite	2,98	-1,54	0	3,73	0,86
Test de réactivité à l'air des carottes ($mg/(cm^2\cdot h)$)	réactivité	-3,05	-6,16	0	-10,26	3,87
	« poussiérage »	1,64	1,02	0	0,17	1,13
Test de réactivité au CO_2 des carottes ($mg/(cm^2\cdot h)$)	réactivité	0,13	-2,91	0	1,32	-0,20
	« poussiérage »	0,84	-1,75	0	0,78	0,02
Test de résistance à la flexion (MPa)		0,415	1,126	0	1,124	-0,407

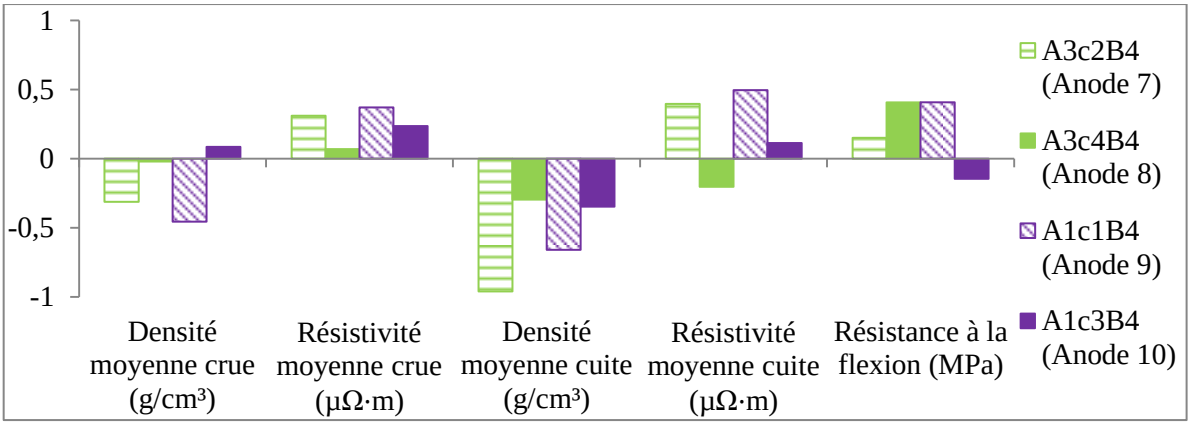

Figure 6.6. Comparaison de la caractérisation physique des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B4.

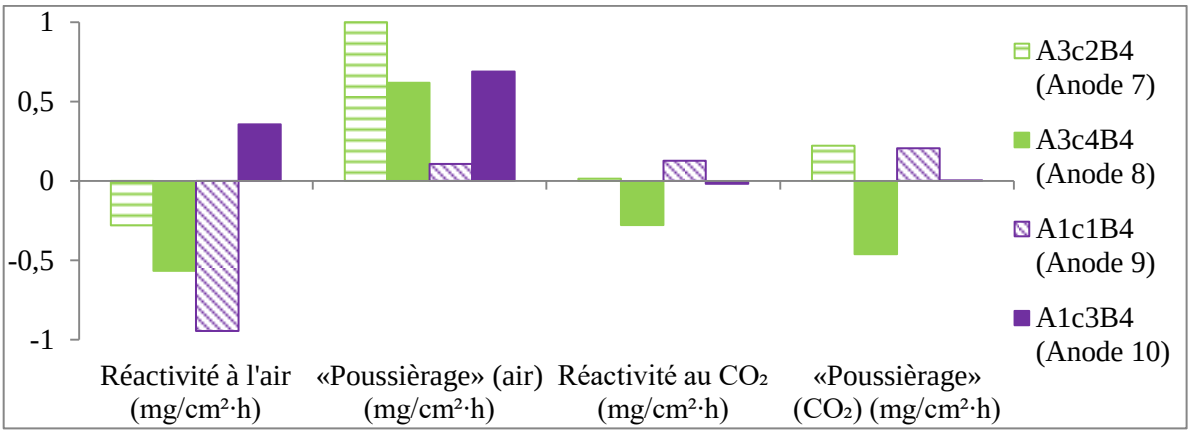

Figure 6.7. Comparaison de la réactivité à l'air et au CO_2 des anodes fabriquées avec le Coke 1 et le brai B4.

Dans le but de mieux comprendre l'ensemble des résultats de la caractérisation des anodes, une étude de l'impact économique et sur la production de l'aluminium a été réalisée et présentée à la section suivante.

6.4.3. Impacts possibles de l'ajout des additifs

Étant donné que la production d'une liaison satisfaisante entre les agrégats secs et le brai affectent fortement le procédé électrolytique, une amélioration significative des propriétés des anodes peut avoir un impact considérable sur le coût de production du métal.

Par exemple, sachant qu'une anode de 0,6 m (L) avec une surface inférieure de 1 m^2 (A) et que l'intensité (I) qui passe par une anode est d'environ 10 kA (soit 400 kA par 40 anodes), alors une amélioration de la résistivité spécifique (ρ) de 1 μΩ·m correspond à une amélioration de la résistance (R) de 0,6 μΩ selon l'équation 6.3:

$$\rho\ (L/A) = 1\ \mu\Omega\cdot m\ (0{,}6\ m\ /1\ m^2) = 0{,}6\ \mu\Omega \qquad (6.3)$$

Ainsi, une amélioration de la résistivité de 1 μΩ·m, pour un courant moyen de 400 kA, diminue la puissance (P) de production requise de 60 W selon l'équation 6.4:

$$P = I^2 \cdot R = (10000\ A)^2\ (0{,}6 \times 10^{-6}\ \Omega) = 60\ W \qquad (6.4)$$

Ce qui correspond à une économie d'environ 30 kWh sur la durée de vie moyenne de 21 jours d'une anode [1]. De plus, en se basant sur une densité moyenne (D) de l'anode cuite de 1,55 kg/dm^3, un gain de 0,01 kg/dm^3 en densité (ΔD) représente environ 6 à 7 kg de carbone supplémentaire ($m_{carbone}$) par anode de 1000 kg (m_{anode}) selon l'équation 6.5 [1, 2]:

$$m_{carbone} = \Delta D \cdot m_{anode} / D = 0{,}01\ kg/dm^3 \cdot 1000\ kg / 1{,}55\ kg/dm^3 \approx 6{,}5\ kg \qquad (6.5)$$

Enfin, une diminution de la réactivité au CO_2 ou à l'air ($R_{éact.}$) de 1 mg/cm^2·h représente une économie d'environ 5 kg de carbone par cycle de vie d'une anode par réactivité (soit un temps t = 504 h) selon l'équation 6.6 :

$$m_{carbone} = R_{éact.} \cdot A \cdot t = 1\ mg/cm^2\cdot h \cdot 10\ 000\ cm^2 \cdot 504\ h \approx 5\ kg\ de\ carbone \qquad (6.6)$$

Considérant que l'équation 6.6 est calculée à partir de l'aire à la base de l'anode, sachant qu'une portion des côtés de l'anode réagit elle aussi, l'économie en carbone obtenue est probablement supérieure à 5 kg. Les gains en carbone réalisés procurent une production

Rapport-Gratuit.com

supplémentaire d'environ 20 à 25 kg d'aluminium par anode en considérant la densité et la réactivité totale d'une anode.

Le tableau 6.10 et le tableau 6.11 présentent les impacts possibles de la modification du brai sur la consommation et la production comparativement aux valeurs moyennes obtenues en industrie pour l'ensemble des anodes produites contenant du brai modifié. Les résultats présentés ont été calculés à partir des données présentées au tableau 6.8 et au tableau 6.9 selon les informations citées au paragraphe précédent. Bien que les résultats de la caractérisation n'aient pas démontré une augmentation significative de la densité spécifique apparente, il est tout de même possible d'observer une diminution en carbone consommé pour certaines modifications du brai. Ce gain s'explique grâce à la diminution de la réactivité à l'air et/ou au CO_2 comparativement à l'anode standard. Pour le brai ayant la moins bonne compatibilité, le brai B1, certaines améliorations sont observées. L'additif A1 permet une économie en carbone et une augmentation de la production en aluminium pour une concentration c1 (anode 4) et une économie en énergie consommée pour l'anode 2. Tandis que l'additif A3, ajouté selon une concentration c4, permet une économie énergétique et en carbone consommé tout en augmentant la production d'aluminium. En ce qui a trait au brai ayant la meilleure compatibilité étudiée, le brai B4, certaines améliorations sont aussi obtenues. Pour l'additif A1, il y a diminution de la consommation en carbone causé par la diminution de la réactivité à l'air et par conséquent une augmentation de la production en aluminium pour une concentration de c1 (anode 9). Toutefois, considérant l'augmentation énergétique due à l'augmentation de la résistivité, la modification du brai B4 par l'ajout d'une concentration c1 de l'additif A1 n'est probablement pas bénéfique globalement pour la quantité de brai modifié utilisée puisque

l'interaction brai B4/Coke 1 est déjà satisfaisante. En ce qui concerne l'additif A3, l'augmentation de la concentration pour modifier le brai B4 permet une diminution de la quantité de carbone consommé et une augmentation de la production en aluminium (anode 7 et 8). De plus, une concentration c4 procure également une économie énergétique (anode 8).

Tableau 6.10. Impacts possibles de la modification du brai B1 sur la consommation et la production comparativement à l'anode standard, basés sur une anode de 1000 kg et un courant de 400 kA (les valeurs sans parenthèse indiquent un impact positif et celles entre parenthèses un impact négatif).

Anode	4	2	3	1	5
Brai utilisé	A1c1B1	A1c3B1	A1c3B1	B1	A3c4B1
Énergie économisée (kWh)	(52)	124	6	0	253
Quantité de carbone économisé (kg)	31	(4)	(56)	0	36
Aluminium supplémentaire produit (kg)	77	(10)	(139)	0	89

Tableau 6.11. Impacts possibles de la modification du brai B4 sur la consommation et la production comparativement à l'anode standard, basés sur une anode de 1000 kg et un courant de 400 kA (les valeurs sans parenthèse indiquent un impact positif et celles entre parenthèses un impact négatif).

Anode	7	8	6	9	10
Brai utilisé	A3c2B4	A3c4B4	B4	A1c1B4	A1c3B4
Énergie économisée (kWh)	(100)	51	0	(125)	(29)
Quantité de carbone économisé (kg)	14	45	0	44	(18)
Aluminium supplémentaire produit (kg)	35	110	0	108	(45)

6.5. Conclusions

Des brais modifiés prometteurs avaient été sélectionnés dans une étude antérieure basés sur l'amélioration de la mouillabilité du coke par ces brais [19]. Dans ce projet, l'effet de l'utilisation d'un brai modifié chimiquement pour produire des anodes de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

laboratoire a été étudié. Des anodes de laboratoire ont été fabriquées à partir d'un brai moins compatible avec un coke standard ainsi qu'avec un brai plus compatible.

L'analyse des résultats permet d'affirmer que l'usage d'un additif peut procurer une amélioration de certaines propriétés des anodes. Plus précisément, la modification par l'additif A1, à faible concentration, permet d'améliorer certaines des propriétés du brai, quand l'interaction coke-brai non modifié n'est pas favorable (brai B1). Si cette interaction est déjà favorable (brai B4), l'additif A1 a peu d'impact. La modification par l'additif A3 semble prometteuse, surtout pour une concentration supérieure à c2. Cet additif a permis d'améliorer les propriétés des anodes fabriquées avec les brais B1 et B4 en augmentant la résistance à la flexion et en diminuant la résistivité électrique ainsi que les réactivités à l'air et/ou au CO_2 comparativement à l'anode standard correspondante. La diminution de la densité apparente spécifique comparativement à l'anode standard associée laisse supposer que l'anode fabriquée avec le brai modifié par l'additif A3 est en sur-brai. Dans cette étude, toutes les anodes ont été faites en utilisant la même quantité de brai. Considérant la modification des propriétés du brai due à l'usage des additifs, il est possible que la quantité optimale de brai requise puisse changer. Donc, il est possible qu'une amélioration supplémentaire des propriétés de l'anode soit obtenue en ajustant le niveau de brai.

6.6. Remerciements

Nous tenons à remercier vivement le soutien du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), de l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) et de la Fondation de l'Université du Québec à Chicoutimi (FUQAC).

Chapitre 7

Conclusions et recommandations

7.1. Conclusions

Le projet réalisé à la Chaire institutionnelle de recherche sur les matériaux industriels traite de l'amélioration des propriétés des anodes de carbone. Les travaux effectués ont permis d'étudier l'influence de l'ajout d'additifs chimiques sur les propriétés du brai. La modification chimique du brai permet de possiblement améliorer de la mouillabilité du coke par le brai modifié. Une amélioration de l'adhésion brai/coke signifie une amélioration de certaines des propriétés des anodes. Les groupements chimiques présents à la surface des brais produits ont été analysés par la méthode FTIR. Puis, l'influence de l'ajout d'additif dans les brais sur la mouillabilité a été étudiée par la méthode goutte-sessile sur un lit de coke et analysée par la RNA. L'effet de l'amélioration de la mouillabilité a été observé par la caractérisation d'anodes fabriquées au laboratoire de carbone de l'UQAC. Ces anodes sont faites à partir de brais modifiés en les comparants à des anodes produites avec les mêmes recettes, mais contenant des brais non modifiés (anodes standards).

Suite aux expérimentations et analyses effectuées, les principaux résultats suivants peuvent être formulés :

1. La recherche dans la littérature a permis de démontrer que plusieurs chercheurs s'intéressent à la modification du brai par des additifs chimiques. Par contre, ces modifications ne sont pas toujours appliquées au domaine de l'industrie de l'aluminium. De plus, peu d'auteurs rapportent des modifications du brai en lien avec

la mouillabilité du coke par le brai. En outre, les additifs sélectionnés sont souvent nuisibles au procédé d'électrolyse et/ou utilisés dans des concentrations supérieures à 0,10 g/g afin d'obtenir une amélioration. De surcroit, ces auteurs ne présentent aucun mécanisme pouvant contribuer à sélectionner efficacement un additif en fonction de la matière première disponible. Enfin, la revue de littérature rapporte très peu d'additifs chimiques ayant servi à modifier le brai dans le but de fabriquer des anodes. Aucune méthode publiée ne démontre une amélioration efficace et sécuritaire des propriétés des anodes par le brai modifié.

2. L'analyse des résultats obtenus par la méthode FTIR démontre que les additifs A1 et A3 modifient la surface des brais contrairement à l'additif A2. Les données recueillies montrent que des groupements fonctionnels pouvant améliorer l'interaction coke/brai se forment ou leur concentration est augmenté grâce à l'ajout des additifs A1 et A3.
3. Il a été identifié que l'additif A1 diminue le ratio d'aromatique par l'augmentation du nombre de chaînes aliphatiques. Puisque l'additif A1 est un tensioactif, ce dernier se lie possiblement au brai grâce à sa tête polaire. La queue, composée d'une chaîne aliphatique, favorise les réactions de condensation suivie d'une cyclisation intramoléculaire pouvant contribuer à lier le brai au coke. De plus, la chaîne aliphatique peut agir tel un lubrifiant en permettant aux chaînes de glisser les unes sur les autres et ainsi diminuer la tension de surface ayant pour effet de faciliter l'étalement du brai à la surface du coke.
4. L'analyse des résultats pour la modification par l'ajout de l'additif A2 ne permet pas de démontrer que le brai B1 a été modifié chimiquement. D'autres brais ont démontré une modification à la concentration la plus élevée. Cependant, l'objectif étant de contribuer à améliorer principalement les brais moins compatibles avec des cokes, peu d'essais

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

ont été réalisés avec cet additif. Bien que cet additif contienne des groupements fonctionnels prometteurs, leurs configurations dans la molécule n'ont pas permis d'améliorer la mouillabilité du coke par le brai modifié.

5. Enfin, la modification chimique du brai par l'additif A3 indique une augmentation de la présence d'hétéroatomes comparativement au brai non modifiés. L'augmentation du nombre d'hétéroatomes présent signifie une augmentation possible du nombre de liaisons entre le brai et le coke de types : liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques, interactions acide-base et liaisons covalentes.
6. L'analyse des tests de mouillabilité démontrent que l'augmentation de la concentration des additifs A1 et A3 présents dans le brai modifié diminue l'angle de contact en fonction du temps comparativement à un brai non modifié. En effet, le temps de mouillage complet décroît avec l'augmentation de la concentration de l'un de ces additifs. Pour une même concentration, l'additif A1 diminue davantage l'angle de contact en fonction du temps que l'additif A3. À l'opposé, l'augmentation de la concentration de l'additif A2 dans le brai modifié augmente l'angle de contact en fonction du temps comparativement au brai non modifié.
7. L'analyse par RNA des résultats obtenus par FTIR et goutte-sessile permet de mieux comprendre comment sélectionner un additif efficacement en fonction des groupements présents dans les matériaux de base. De façon générale, une diminution de l'aromaticité ainsi qu'une augmentation de l'indice de substitution ortho et de la présence d'hétéroatomes sont favorables à la mouillabilité. Compte tenu de la composition chimique de l'additif A1, la mouillabilité des brais modifiés par cet additif pourrait améliorer l'interaction coke/brai puisqu'il augmente le nombre de chaînes aliphatiques présent dans le mélange et donc diminue le ratio d'aromatique. De plus,

l'additif A1 augmente le ratio de substitution ortho favorables réactions de condensation et de cyclisation des chaînes aliphatique. En ce qui concerne l'additif A3, la mouillabilité est favorisée principalement grâce à l'augmentation du ratio des hétéroatomes présents.

8. Les anodes produites au laboratoire de carbone de l'UQAC, à partir de brai modifié, ont permis d'améliorer certaines des propriétés des anodes comparativement à l'anode standard. Les additifs A1 et A3 peuvent donc contribuer à l'amélioration de certaines des propriétés des anodes. Ces deux additifs offrent l'avantage d'être fiable, peu coûteux et leur point d'ébullition assure leur décomposition pendant la cuisson.
9. Une étude de l'impact théorique de la modification des brais permet de mieux juger l'effet de l'ajout d'un additif au brai. Bien que le brai modifié par l'additif A1 favorise davantage le mouillage sur un lit de coke comparativement au brai modifié par l'additif A3, les résultats de l'étude indiquent que l'additif A1 n'est pas aussi favorable que l'additif A3 pour l'amélioration des propriétés des anodes. En effet, le résultat des différents calculs démontre que l'additif A1 est bénéfique pour certaines propriétés quand l'interaction coke-brai n'est pas bonne. Pour l'additif A3, une concentration c4 procure des résultats prometteurs pour un usage industriel.

En conclusion, les objectifs ciblés à la section 1.6 de ce projet ont été atteints avec succès. La recherche dans la revue de littérature a permis d'identifier des additifs pouvant améliorer la mouillabilité du coke par le brai. L'analyse RNA aide à mieux comprendre les mécanismes sous-jacents afin de choisir un additif chimique en fonction du brai. Les essais systématiques réalisés ont mené à la découverte d'au moins un additif fiable pour

l'ensemble des brais testés et dont l'ajout au brai procure une amélioration globale de la qualité des anodes.

7.2. Recommandations

Pour faire suite aux conclusions formulées, les recommandations suivantes peuvent être établies pour des travaux futurs :

1. Tout d'abord, chacune des anodes ayant obtenu des améliorations significatives devrait être refaite au total trois fois et plus. Cette mesure s'impose afin de valider statistiquement les résultats obtenus et vérifier la répétabilité des résultats. De plus, en augmentant le nombre d'expérimentations, une analyse RNA des résultats pourrait être réalisée afin de comprendre davantage l'effet de l'ajout d'additifs.
2. Des essais de différentes techniques d'ajout de l'additif A1, un tensioactif, devraient être réalisés systématiquement. De fait, au moment d'ajouter l'additif A1 au brai, il est possible que la CMC soit atteinte et favorise la formation de micelles. Par conséquent, l'augmentation de la quantité de l'additif ne conduit pas nécessairement à une augmentation du nombre de groupements fonctionnels disponibles afin de lier le brai et le coke dû à la structure micellaire. Une modification du design de la cuve pourrait, par exemple, contribuer à diminuer la CMC tout au long de l'ajout de l'additif.
3. Ensuite, plusieurs concentrations d'additifs pour différents brais devraient être expérimentées afin de déterminer la concentration optimale requise en fonction du brai. Actuellement, les concentrations expérimentées pour l'additif A1 ne permettent pas d'obtenir des résultats suffisamment prometteurs pour certains brais. Une étude plus poussée pourrait mener à des résultats plus concluants. En ce qui concerne l'additif A3, les résultats ont permis de démontrer que l'augmentation de la concentration permet en

général d'améliorer les propriétés des brais. Toutefois, la concentration limite supérieure afin d'obtenir des propriétés optimales en fonction des coûts devrait être examinée.

4. Conséquemment à la modification d'un brai, les conditions de fabrication des anodes devraient être optimisées. D'abord, les résultats ont démontré que la quantité optimale de brai n'est probablement pas atteinte. La quantité de brai modifié employé devrait possiblement être diminuée. De plus, la modification des propriétés du brai par les additifs A1 et A3 peut avoir affecté la viscosité qui diminue avec l'augmentation de la température. De la même façon, le point de ramollissement pourrait être changé principalement dû à la modification par les additifs, surtout par l'additif A3. De fait, le PR du brai augmente avec l'augmentation de la présence de molécules de grandes tailles. La taille de l'additif A3 étant faible comparativement aux autres molécules contenues dans le brai, il est possible que le PR soit diminué. Une amélioration de la viscosité signifie que la température de fabrication des anodes crues pourrait être diminuée. Une étude pourrait être entreprise pour vérifier tous ces aspects du projet.
5. Puisque les additifs A1 et A3 n'interviennent pas de la même façon afin de lier le brai au coke, une combinaison de ces deux additifs pourrait être expérimentée. L'ordre préconisé pour ses deux ajouts serait de débuter avec l'additif A1. De fait, l'additif A1 est un tensioactif dont la tête polaire se lie au brai et dont la queue est disponible pour se lier ou interagir avec le coke, de sorte que la queue ne se lierait pas chimiquement à l'additif A3. L'ajout du deuxième additif pourrait ainsi créer des liaisons chimiques avec les groupements fonctionnels encore disponibles à la surface du brai. Puisque leurs structures chimiques différentes, l'utilisation de ses deux additifs pourrait enrichir davantage de groupements à la surface du brai afin de se lier au coke. De plus, la

combinaison de ces deux additifs pourrait améliorer davantage les propriétés des anodes que l'usage d'un seul additif.

6. Enfin, selon les différents résultats obtenus, les meilleurs brais modifiés devraient être utilisés afin de fabriquer des anodes industrielles et de les tester dans la cuve d'électrolyse pour en vérifier l'efficacité réelle. Afin de concevoir ces anodes, un distributeur d'additif pourrait être installé au silo journalier de brai afin de modifier le brai avant de le mélanger au coke. Le distributeur pourrait être muni d'un contrôleur pour régler le débit dans le but de fournir la concentration optimale d'additif. Étant donné que l'additif serait soumis à une température supérieure à la température ambiante, il est recommandé de vérifier si une exposition prolongée à la chaleur entraîne la décomposition d'une partie des additifs.

Rapport-Gratuit.com

Références

1. Charette A., Kocaefe Y.S., et Kocaefe D., *Le carbone dans l'industrie de l'aluminium*. xxi ed. 2012, Chicoutimi, Québec: Les presses de l'aluminium. 325.

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

3. Barrand P. et Gadeau R., *L'Aluminium*. Production, proprietes, alliages, fabrication des demi-produits, fabrications, annexes (T. 1). 1964, Paris: Eyrolles. 2 volumes (9 f. pliees).

4. Kamran A.D., *Investigation of the materials and paste relationships to improve forming process and anode quality*. Thèse de doctorat, Université Laval, 2013, 148 pages.

5. Sarkar A., Kocaefe D., Kocaefe Y.S., Sarkar D., Bhattacharyay D., Morais B., et Chabot J., *Coke-pitch interactions during anode preparation.* Fuel, 2014. 117(PART A): p. 598-607.

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

7. Lu Y., *Effect of pitch properties on anode properties*. Mémoire de maîtrise, Département des sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, 2016, 221 pages.

8. Cao J., Buckley A.N., et Tomsett A., *Re-examining the pitch/coke wetting and penetration test.* The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2002. 54(2): p. 30-33.

9. Couderc P., Hyvernat P., et Lemarchand J.L., *Correlations between ability of pitch to penetrate coke and the physical characteristics of prebaked anodes for the aluminium industry.* Fuel, 1986. 65(2): p. 281-287.

10. Rocha V. G., Granda M., Santamaría R., Blanco C., Diestre E. I., et Menéndez R., *Pyrolysis behaviour of pitches modified with different additives.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005. 73(2): p. 276-283.

11. Oh S.M. et Park Y.D., *Comparative studies of the modification of coal-tar pitch.* Fuel, 1999. 78(15): p. 1859-1865.

12. Lin Q., Li T., Zheng C., Zhao Y., et Song S., *Carbonization behavior of coal-tar pitch modified with divinylbenzene and optical texture of resultant semi-cokes.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. 71(2): p. 817-826.

13. Rocha V.G., Granda M., Santamaría R., Blanco C., Diestre E.I., et Menéndez R., *Improvement of pitch/coke interactions by addition of surface tension modifiers*, in *Carbon2004*, Carbón Instituto Nacional del, Editor. 2004: Brown University, Providence, RI.

14. Lin Q., Li T., Ji Y., Wang W., et Wang X., *Study of the modification of coal-tar pitch with p-methyl benzaldehyde.* Fuel, 2005. 84(2–3): p. 177-182.

15. Rocha V.G., Blanco C., Santamaría R., Diestre E.I., Menéndez R., et Granda M., *Pitch/coke wetting behaviour.* Fuel, 2005. 84(12): p. 1550-1556.

16. Ren C., Li T., Song F., Sun X., et Lin Q., *Influence of additives on the permeability of impregnating coal-tar pitch.* Materials Letters, 2006. 60(13–14): p. 1570-1574.

17. Rocha V.G., Blanco C., Santamaría R., Menéndez E.I., Granda R., et Diestre M., *The effect of the substrate on pitch wetting behaviour.* Fuel Processing Technology, 2010. 91(11): p. 1373-1377.

18. European Commission, *The use of coal-tar pitches of very high softening point and low carcinogen content as binders for industrial carbon*, in *Technical Coal Research, Report No. EUR 18584 EN*. 1999: Office for Publication of the Europenne Communities, Luxemburg. p. 48.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

19. Bureau J., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., et Morais B., *Modification des propriétés du brai de goudron de houille utilisé dans la fabrication des anodes.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017. Accepted Author Manuscript. doi:10.1002/cjce.22947.

20. Bureau J., Kocaefe D., Kocaefe Y., et Bhattacharyay D., *Étude de l'amélioration des propriétés des anodes par le brai modifié.* The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017. Accepté pour fin de publication.

21. Belitskus D., *Effect of carbon recycle materials on properties of bench scale prebaked anodes for aluminum smelting.* Metallurgical Transactions B, 1981. 12(1): p. 135-139.

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

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

24. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., et Spivey J.J., *Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges.* Energy & Environmental Science, 2011. 4(2): p. 311-345.

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

26. Wombles R. H. et Sadler B. A., *The effect of binder pitch quinoline insolubles content on aluminium anode physical properties*, in *Proceedings 8th Australisian Aluminium Smelting Technology Confenrece and Workshops*. 2004: Rydges Capricorn Resort in Yeppoon, Queensland.

27. Lu Y., Kocaefe D., Kocaefe Y., Huang X.-A., et Bhattacharyay D., *The wettability of coke by pitches with different quinoline-insoluble contents.* Fuel, 2017. 199: p. 587-597.

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

29. Sarkar A., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., Sarkar D., et Morais B., *Effect of Crystallinity on the Wettability of Petroleum Coke by Coal Tar Pitch.* Energy & Fuels, 2016. 30(4): p. 3549-3558.

30. Amrani S., Kocaefe D., Kocaefe Y., Bhattacharyay D., Bouazara M., et Coulombe P., *Evolution of anode properties during baking.* International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology, 2017. 4(4): p. 301-309.

31. Fischer W.K. et Perruchoud R., *Determining Prebaked Anode Properties for Aluminum Production.* JOM, 1987. 39(11): p. 43-45.

32. Perruchoud R.C., Meier M.W., et Fischer W.K., *Survey on worldwide prebaked anode quality*. Light Metals, 2004: p. 573-578.

33. Fischer J.-C. et Perruchoud R. *Prebaked_Anodes_Aluminium_Electrolysis_2014*. 2014 3 juin 2015 à 02:47:26 [accédé 17 mai 2017]; Disponible au: https://www.rd-carbon.com/data/documents/publications/general/Prebaked_Anodes_Aluminium_Electrolysis_2014.pdf.

34. Schultz J. et Kessaissia Z., *Étude des phénomènes de mouillabilité du carbone par le brai liquide*. Carbon, 1982. 20(5): p. 395-400.

35. Somasundaran P. et Huang L., *Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid–liquid interfaces.* Advances in Colloid and Interface Science, 2000. 88(1–2): p. 179-208.

36. Cases J.-M., Mielczarski J., Mielczarska E., Michot L.J., Villiéras F., et Thomas F., *Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces.* Comptes Rendus Geoscience, 2002. 334(9): p. 675-688.

37. Jaspard E. *Application des enzymes dans l'industrie biochimie industrielle ingenierie metabolique microorganisme Enseignement et recherche Biochimie Universite Angers Emmanuel Jaspard biochimej*. 2015 [accédé 17 juin 2015]; Disponible au: http://biochimej.univ-angers.fr/Page2/COURS/3CoursdeBiochSTRUCT/4BiochimieIndustrielle/1BiochIndust.htm.

38. Pratt C. W. et Cornely K., *Biochimie*. 2012, Bruxelles: De Boeck. xxv, 703 p.

39. Zhang R. et Somasundaran P., *Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces.* Advances in Colloid and Interface Science, 2006. 123–126: p. 213-229.

40. Paria S. et Khilar K. C., *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface.* Advances in Colloid and Interface Science, 2004. 110(3): p. 75-95.

41. Levitz P. E., *Non-ionic surfactants adsorption: structure and thermodynamics.* Comptes Rendus Geoscience, 2002. 334(9): p. 665-673.

42. Atkin R., Craig V. S. J., Wanless E. J., et Biggs S., *Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface.* Advances in Colloid and Interface Science, 2003. 103(3): p. 219-304.

43. *Grade 7 Vertical Science*. 2011 [accédé le 2 février 2017]; Disponible au: http://www.verticallearning.org/curriculum/science/gr7/student/unit01/page32.html.

44. Yeom I. T., Ghosh M. M., et Cox C. D., *Kinetic aspects of surfactant solubilization of soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons.* Environmental Science and Technology, 1996. 30(5): p. 1589-1595.

45. Paterson I. F., Chowdhry B. Z., et Leharne S. A., *Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants.* Chemosphere, 1999. 38(13): p. 3095-3107.

46. Saeki T. et Usui H., *Preparationtechniques of coal water mixtures with upgraded low rank coals.* Coal Preparation, 1999. 21(1): p. 161-176.

47. Dong J., Chowdhry B., et Leharne S., *Investigation of the Wetting Behavior of Coal Tar in Three Phase Systems and Its Modification by Poloxamine Block Copolymeric Surfactants.* Environmental Science and Technology, 2004. 38(2): p. 594-602.

48. Mahmoud S. A. et Dardir M. M., *Synthesis and evaluation of a new cationic surfactant for oil-well drilling fluid.* Journal of Surfactants and Detergents, 2011. 14(1): p. 123-130.

49. Kostarelos K., Yoon S., et Lee K. Y., *Coal tar recovery using enhanced 'pump-and-treat'.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2013. 88(12): p. 2252-2263.

50. Bhattacharyay D., Kocaefe D., Kocaefe Y., et Morais B., *An artificial neural network model for predicting the CO_2 reactivity of carbon anodes used in the primary aluminum production.* Neural Computing and Applications, 2017. 28(3): p. 553-563.

51. Bhattacharyay D., Kocaefe D., Kocaefe Y., Morais B., et Gagnon M., *A model for predicting the electrical resistivity of baked anodes.* TMS Light Metals, 2013: p. 1195-1200.

52. An American National Standard, ASTM D5502-00 (Réapprouvé en 2005), *Standard test method for apparent density by physical measurements of manufactured anode and cathode carbon used by the aluminum industry*. 2010, 3 pages.

53. An American National Standard, ASTM D6120-97 (Réapprovée en 2007), *Standard test method for electrical resistivity of anode and cathode carbon material at room temperature*. 2010, 3 pages.

54. International Standard, ISO 12986-1:2000, *Carbonaceous materials used in the production of aluminium -- Prebaked anodes and cathode blocks -- Part 1: Determination of bending/shear strength by a three-point method*. 2000, 7 pages.

55. An American National Standard, ASTM D6559-00a (Réapprouvé en 2005), *Standard test method for determination of tga air reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks*. 2010, 5 pages.

56. An American National Standard, ASTM D6558-00a (réapprouvée en 2005), *Standard test method for determination of tga CO_2 reactivity of baked carbon anodes and cathode blocks*. 2010, 5 pages.

57. Rebaïne F., *Étude de l'influence des paramètres de vibro-compaction sur les propriétés mécaniques des anodes crues en carbone*. Thèse de doctorat, Département des sciences appliquées, Université du Québec à Chicoutimi, 2015, 240 pages.

58. CLEMEX intelligent microscopy, *Vision PE & vision lite 7.0*. 2012. p. 295.

59. Réseau Trans-Al, *Carte routière technologique canadienne de l'aluminium*. 2000, Réseau Trans-Al: Chicoutimi. p. xiv, 70 f.

60. Colthup N.B., *Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region.* Journal of the Optical Society of America, 1950. 40(6): p. 397-400.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Annexe

Annexe 1. Images des brais modifiés

Suite à la modification des brais, ces derniers sont retirés des éprouvettes et conservés pour de futures analyses. Les brais B1 et B4, non modifié et modifié, ont été pris en photo afin de conserve une trace de leur apparence particulière pour certaines modifications (figure A.1.1 et figure A.1.2).

Figure A.1.1. Photos des différentes modifications du brai B1 : a) B1, b) A1c1B1, c) A1c2B1, d) A1c4B1, e) A2c1B1, f) A2c2B1, g) A2c4B1, h) A3c1B1, i) A3c2B1 et j) A3c4B1.

La modification des brais avec l'additif A2 rend le brai modifié plus friable avec l'augmentation de la concentration et sa structure semble plus désorganisée. La modification des brais avec l'additif A3 augmente l'adhérence du brai modifié au verre de l'éprouvette avec l'augmentation de la concentration. De plus, la structure du brai modifié semble plus organisée.

Figure A.1.2. Photos des différentes modifications du brai B4 : a) B4, b) A1c1B4, c) A1c2B4, d) A1c4B4, e) A2c1B4, f) A2c2B4, g) A2c4B4, h) A3c1B4, i) A3c2B4 et j) A3c4B4.

Annexe 2. Analyse de la taille des particules des deux cokes standards utilisés

Afin de fabriquer les anodes, un coke standard (Coke 1) est employé. La quantité de Coke 1 disponible pour fabriquer ces anodes était limitée. Une première série d'anodes est d'abord fabriquée afin d'identifier les brais modifiés présentant les résultats les plus prometteurs pour le brai B1, le brai ayant le moins de pouvoir mouillant. Puisque le brai B1 modifié avec l'additif A3 semblait obtenir des résultats plus avantageux comparativement aux autres anodes, il est choisi afin de débuter la fabrication de la deuxième série d'anodes avec ce brai. Suite à la préparation des recettes d'agrégats secs, la quantité de Coke 1 restante permet de fabriquer deux anodes supplémentaires, sauf pour la distribution de 4 mm. Cette distribution n'étant pas suffisante selon les quantités prévues dans la méthodologie, un autre coke standard provenant du même chargement à l'usine, mais identifié sous un numéro de lot différent (différent contenant), est utilisé. Les anodes 9 et 10 ont donc été fabriquées avec le Coke 1 pour l'ensemble des distributions, sauf pour la distribution de 4 mm. Cette fraction se compose d'environ 5/6 du Coke 1 standard employé pour les autres anodes, renommé Coke 1a. Puis la fraction a été comblée par environ 1/6 du coke standard provenant d'un autre lot, soit le Coke 1b.

Bien que ces deux cokes possèdent des compositions chimiques similaires voir même identique, la distribution des particules contenue dans la distribution des particules ayant un diamètre moyen de 4 mm n'est possiblement pas identique. Ceci risque d'introduire une non homogénéités de la matière première utilisée. Sachant que la mouillabilité est influencée par la taille des particules, une analyse de ses deux échantillons a été réalisée. Une photo des particules de chaque coke est donc analysée grâce au logiciel Clemex. Les résultats de cette analyse sont présentés aux figures A.2.1 à A.2.10.

Rapport-Gratuit.com

La figure A.2.1 présente la fréquence relative du ratio de l'aspect de chacune des particules analysées pour les Coke 1a et 1b. Considérant qu'environ 75 % du Coke 1a et environ 70 % du Coke 1b possède un ratio compris entre 1 et 1,4, il est possible d'affirmer que ce critère est similaire pour les deux cokes.

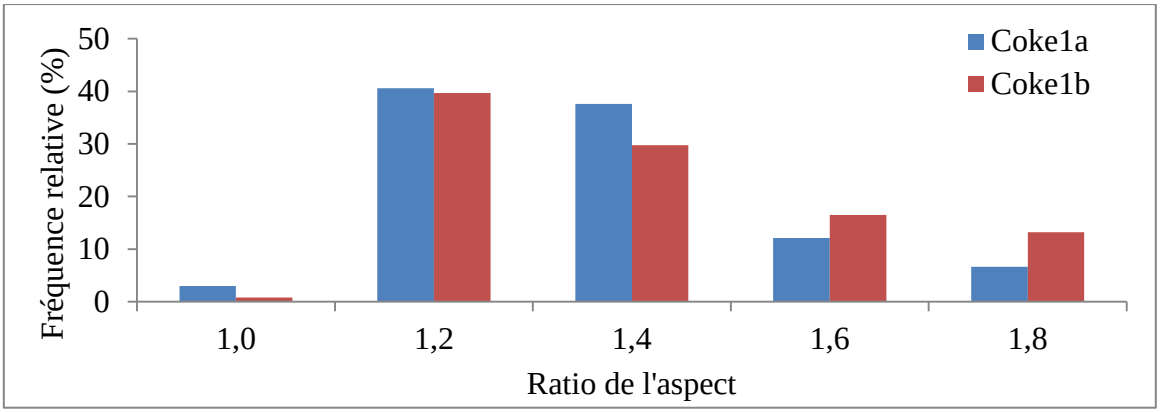

Figure A.2.1. Fréquences relatives du ratio de l'aspect de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.2 représente la fréquence du diamètre sphérique de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b. Le graphique montre que plus de 70 % du diamètre sphérique des particules est compris entre 5000 et 8000 µm. La majorité du reste des particules du Coke 1b est inférieure à cet intervalle, alors que la quasi-totalité du reste des particules de Coke 1a est supérieure à cet intervalle. Donc, il est plausible de dire que la répartition du diamètre sphérique des particules du Coke 1a et 1b sont similaires.

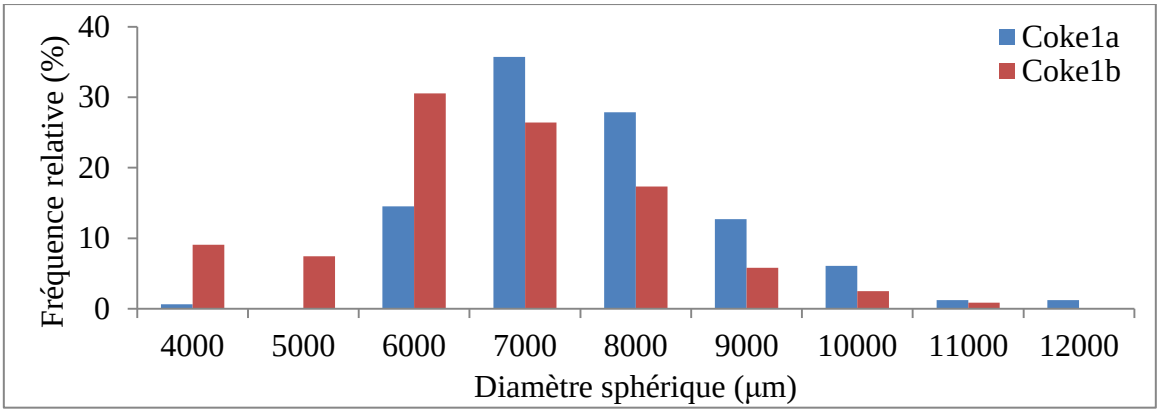

Figure A.2.2. Fréquences relatives du diamètre sphérique de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.3 représente la fréquence relative du diamètre interne de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b. Bien que plus de 60 % du Coke 1a et 1b ont un diamètre interne compris entre 300 et 4500 µm, l'autre 40 % du Coke 1a possède un diamètre majoritairement supérieur au Coke 1b.

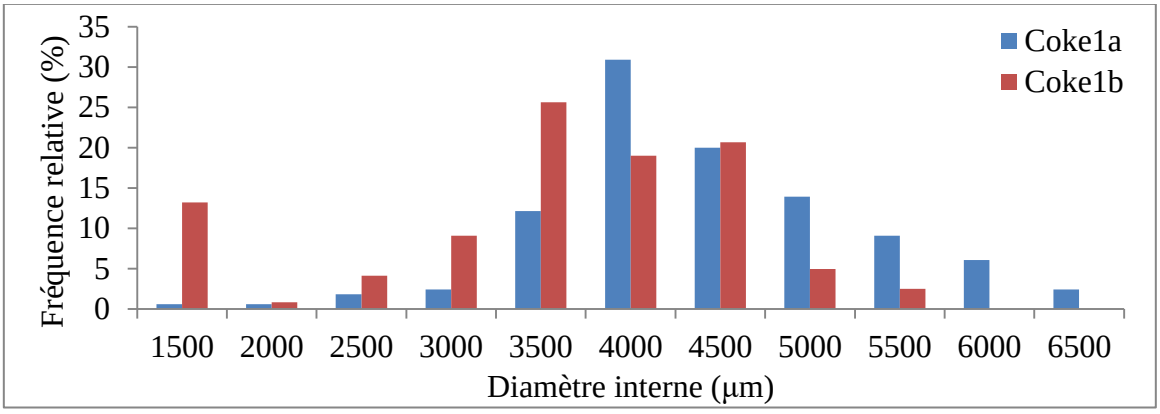

Figure A.2.3. Fréquences relatives du diamètre interne de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.4 et la figure A.2.5 représentent la fréquence relative de la longueur et le diamètre externe, respectivement, de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b. Il est possible d'affirmer que la distribution des longueurs et des diamètres externes de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

l'ensemble des particules est généralement similaire puisqu'environ 80 % des particules du Coke 1a et 1b ont une longueur et un diamètre se situant entre 4000 et 8000 µm.

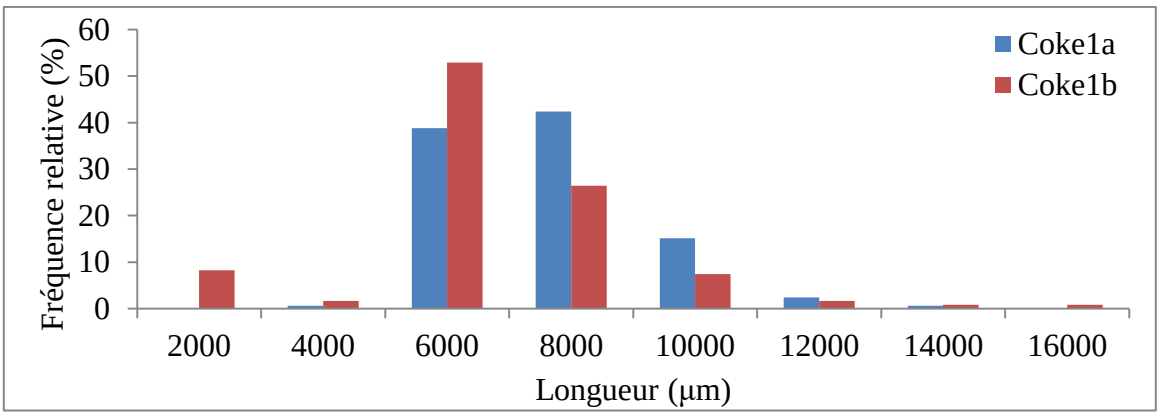

Figure A.2.4. Fréquences relatives de la longueur de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

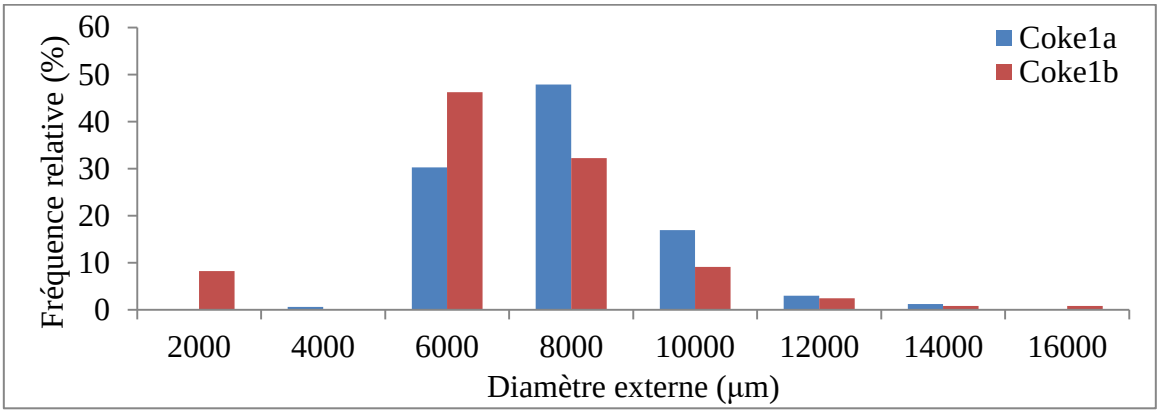

Figure A.2.5. Fréquences relatives du diamètre externe de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.6 représente la fréquence relative du périmètre de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b. Considérant qu'environ 80% des périmètres mesurés se situent entre 15000 et 25000 µm pour les deux cokes, ce paramètre d'analyse est jugé similaire.

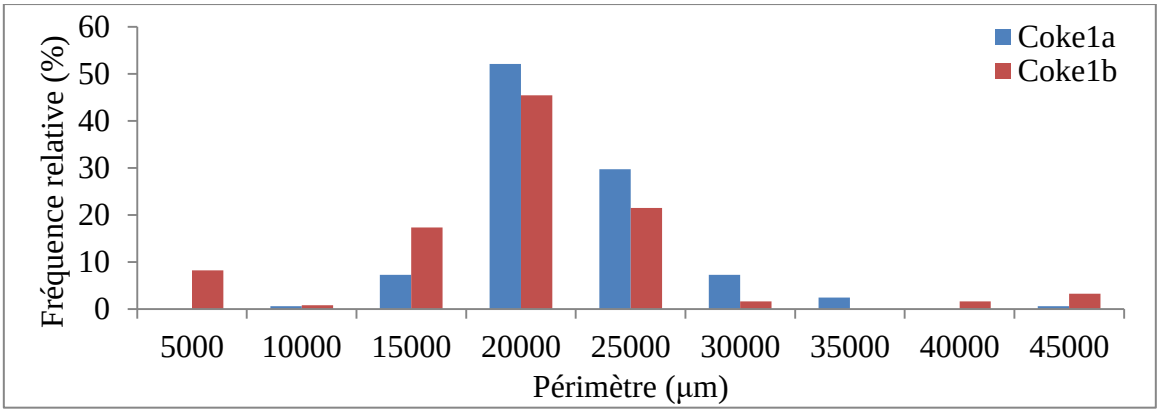

Figure A.2.6. Fréquences relatives du périmètre de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.7 représente la fréquence relative de l'aire de chacune des particules analysées pour les Coke 1a et 1b. Il est possible d'observer qu'environ 75% des particules du Coke 1a ont une aire comprise entre 1,5 x 10^7 et 3,5 x 10^7 µm^2. Tandis qu'environ 60 % du Coke 1b est comprise dans la même distribution d'aire. Puisque la majorité du Coke 1a restant possède une aire supérieure à 3,5 x 10^7 µm^2, alors que la majorité des autres 40 % du Coke 1b ont une aire inférieure à 1,5 x 10^7 µm^2.

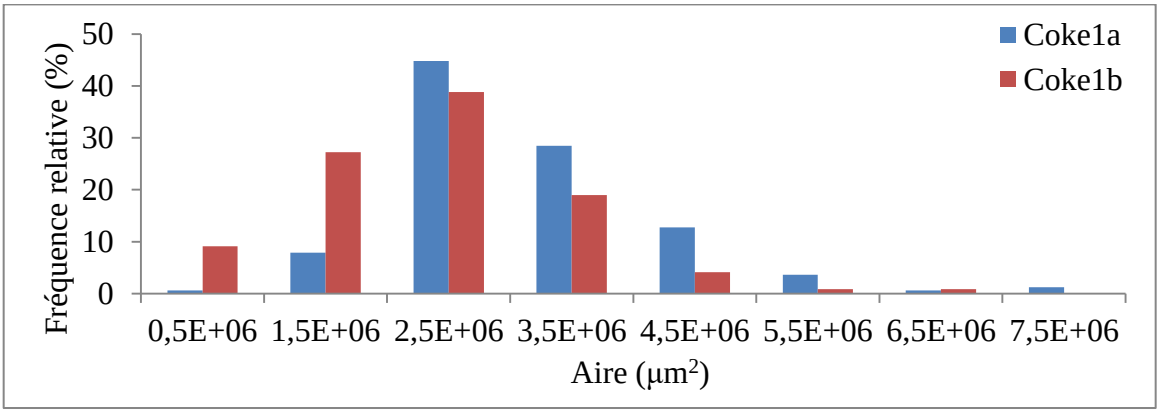

Figure A.2.7. Fréquences relatives de l'aire de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.8 représente la fréquence de la circularité de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b. Les résultats montrent que dans l'ensemble des fréquences

relatives pour chacune des distributions de particules sont similaires exceptées entre 0 et 0,4 ainsi qu'entre 0,7 et 0,8. Par conséquent, la circularité des particules des deux cokes est similaire.

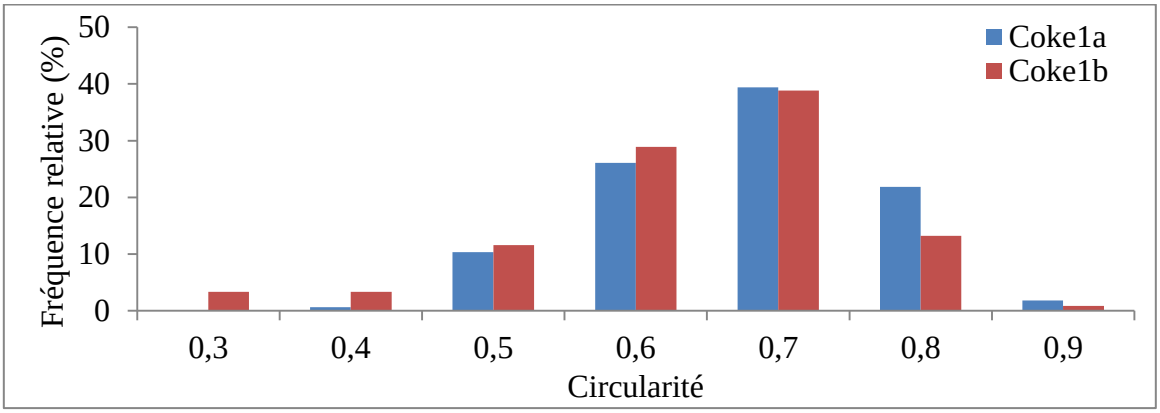

Figure A.2.8. Fréquences relatives de la circularité de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.9 représente la fréquence relative de la sphéricité de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b. Le graphique présente peu de similitude dans la distribution. Seulement 40 % et 50 % des particules de Cokes 1a et 1b, respectivement, possède une sphéricité comprise entre 0,7 et 0,8. En regardant les résultats obtenus pour les fréquences relatives, il est possible d'affirmer que les particules de Coke 1a ont généralement une sphéricité supérieure aux particules de Coke 1b.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

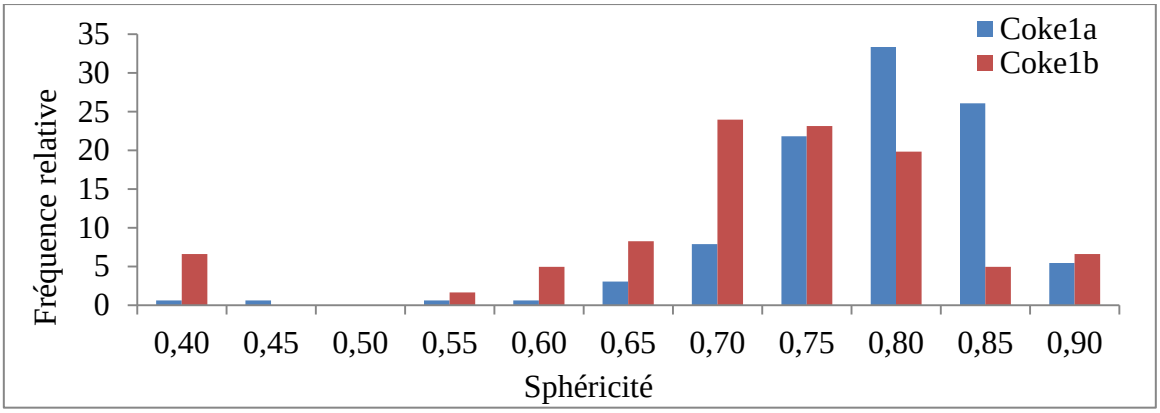

Figure A.2.9. Fréquences relatives de la sphéricité de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

La figure A.2.10 représente la fréquence relative de la largeur de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b. Le graphique montre que plus de 60 % de la largeur des particules est compris entre 4000 et 6000 µm. La majorité de la portion restante du Coke 1a possède une largeur supérieure à 6000 µm. À l'opposé, la majeure portion restante du Coke 1b ont une largeur inférieure à 4000 µm. Donc il est possible de considérer que la distribution des largeurs est généralement similaire pour les particules des deux cokes.

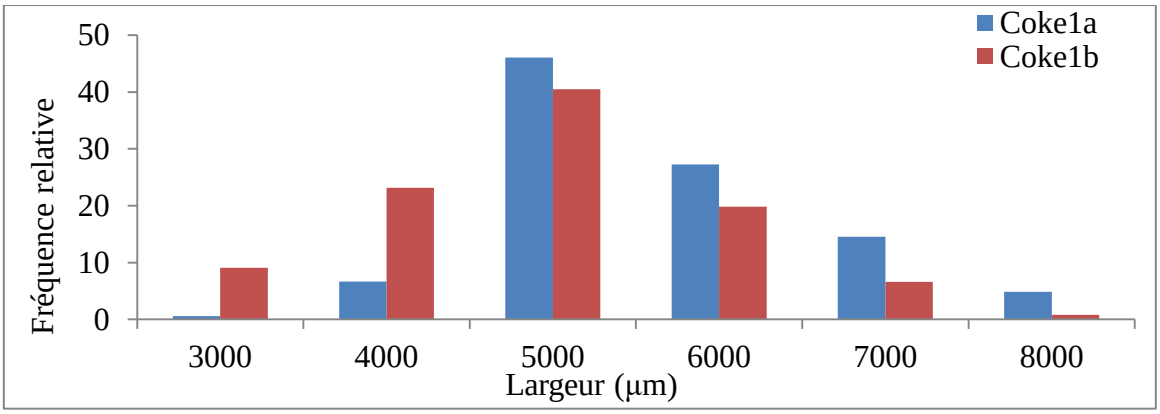

Figure A.2.10. Fréquences relatives de la largeur de chacune des particules analysées des Cokes 1a et 1b (distribution 4 mm).

Le tableau A.2.1 présente le sommaire de l'analyse des distributions similaires pour chacun des critères d'analyses de la taille de particules des Cokes 1a et 1b. Selon les résultats obtenus pour l'analyse des images des particules des Cokes 1a et 1b, en moyenne 70 % de la fréquence relative pour chacun des critères possède une distribution similaire. Considérant qu'environ un sixième de Coke 1b a été employé pour compléter la fraction de 4 mm dans la recette, la variation entre les tailles des particules du Coke 1a et 1b employé pour fabriquer les anodes supplémentaires est d'environ 5 %. Par conséquent, l'utilisation du Coke 1b n'a probablement pas eu d'influence sur les propriétés des anodes 9 et 10.

Tableau A.2.1. Sommaire de l'analyse des distributions similaires pour chacun des critères d'analyse de la taille de particules des Cokes 1a et 1b.

Critère d'analyse	Distribution similaire comprise entre	Fréquence relative totale associée
Ratio de l'aspect	1,0 et 1,4	> 70 %
Diamètre sphérique	5000 et 8000 µm	> 70 %
Diamètre interne	300 et 4500 µm	> 60 %
Diamètre externe	4000 et 8000 µm	> 80 %
Longueur	4000 et 8000 µm	> 80 %
Périmètre	15000 et 25000 µm	~ 80 %
Aire	$1,5 \times 10^7$ et $3,5 \times 10^7$ μm^2	> 60 %
Circularité	0,4 et 0,9 / {0,7 et 0,8}	> 90 %
Sphéricité	0,7 et 0,8	> 40 %
Largeur	4000 et 6000 µm	> 60 %
Moyenne de similitude	-	~ 70 %