

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

PRODUCTION DE CHARBON ACTIVÉ PAR
RECOUVREMENT DES GAZ DE PYROLYSE

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE
DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSSIQUES

PAR
SIMON LANGLOIS

DÉCEMBRE 2019

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSSIQUES (PH.D)

Direction de recherche

Simon Barnabé, professeur CRML-UQTR – Département : Chimie, biochimie et physique

Prénom et nom

Directeur de recherche

Jury d'évaluation

Ahmed Koubaa, professeur UQAT

Prénom et nom

Évaluateur externe

Alain Cloutier, professeur Université Laval – Département : Sciences du bois et de la forêt

Prénom et nom

Évaluateur externe

Pierre Bénard, professeur UQTR – Département : Chimie, biochimie et physique

Prénom et nom

Président du jury, évaluation externe

Simon Barnabé, professeur CRML-UQTR – Département : Chimie, biochimie et physique

Prénom et nom

Directeur de recherche

Thèse soutenue le 14 novembre 2019

Avant-propos

Ce travail de recherche a porté sur l'activation d'un charbon de bois feuillu à base renouvelable en vue de produire un nouveau grade de charbon activé à l'entreprise Charbon de bois feuille d'éryable Inc. Le développement ainsi que la commercialisation d'un charbon activé permettront à cette société de se positionner comme un leader au Canada dans le domaine de l'épuration de l'eau et de l'air (secteur des technologies vertes). Il permettra de plus de développer une expertise unique dans les processus de pyrolyse du bois en charbon suivi de l'oxydation (ou activation) des matières à l'intérieur des pores internes du charbon.

Soulignons que l'auteur de ce projet de recherche a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de sa thèse de doctorat. Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur l'ensemble du contenu de cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de cette thèse requiert son autorisation. En effet, ce document contient des renseignements confidentiels sur la société Charbon de bois feuille d'éryable Inc. et celle-ci pourrait être négativement impactée par la diffusion non contrôlée de ses conditions d'opération et de son développement stratégique.

Remerciements

Ce projet de recherche a été réalisé avec l'étroite collaboration du professeur Simon Barnabé de l'UQTR, de Jean-Philippe Jacques et Adil Zerhouni du centre collégial de transfert technologique (CCTT) d'Innofibre de Trois-Rivières et finalement de Mme Marie-Ève Marchand de l'institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) de Trois-Rivières. Je les remercie énormément pour leurs soutiens et leurs conseils toujours judicieux.

Je tiens à remercier également ma femme et mes enfants pour leurs appuis tout au long de ces années où j'ai dû concilier le travail dans mes entreprises et la recherche dans le domaine du charbon activé.

Finalement, j'aimerais remercier mes collaborateurs et partenaires d'affaire qui m'ont permis de valider plusieurs hypothèses techniques et commerciales à mesure que le projet de recherche s'échafaudait. Leurs points de vue m'ont permis d'avancer ce projet avec la confiance qu'il y avait au-delà de la recherche innovante, une finalité commerciale avec la création d'emplois dans nos communautés. Ce projet confirme aussi qu'il est possible, avec la science, de remplacer des produits non-renouvelables à base pétrochimique à partir de la biomasse forestière québécoise.

Juillet 2019.

Résumé

Le marché du charbon activé est en forte progression à travers le monde. Les matières premières sont principalement à base de charbon de houille de terre ou de bitume non renouvelable. L'activation d'un biocharbon à base de bois de feuillus pourrait remplacer ces types de charbons activés et réduire fortement l'empreinte environnementale de ces produits. L'objectif principal de ce projet de doctorat était de développer une nouvelle technologie de production de charbon activé à base renouvelable à l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable (CBFE) en ajoutant une étape d'oxydation (ou activation) au procédé actuel de transformation thermochimique (pyrolyse) du bois feuillu en charbon.

Une première série d'essais consistait à déterminer les conditions d'activation physique (base de vapeur d'eau) du charbon de bois de l'entreprise CBFE. Les essais se sont effectués dans un four rotatif pilote permettant d'obtenir des surfaces spécifiques similaires à ce qui est observé dans l'industrie du charbon activé, soit environ $1000\text{ m}^2/\text{g}$.

Une seconde série d'essais visait le remplacement de la vapeur d'eau par l'utilisation des gaz condensés issus du procédé de pyrolyse de l'entreprise comme agent d'oxydation. Des performances d'adsorption similaires aux résultats avec la vapeur d'eau ont été observées. L'utilisation possible des gaz condensés et de l'ensemble des résidus pyrolytique pour l'activation du charbon de bois permettrait de réduire fortement l'empreinte écologique à la charbonnerie CBFE.

Une troisième série d'essais combinait le processus de pyrolyse et d'activation par recouvrement des gaz de pyrolyse dans un tout nouveau procédé de transformation thermochimique du bois en charbon activé dans une seule étape de production.

Finalement, le charbon activé de la troisième série d'essais a été utilisé pour le développement d'une nouvelle application de teinte de composés en polyuréthane pour l'industrie automobile en collaboration avec le groupe mondial Woodbridge Foam.

Cette recherche ouvre ainsi la voie à une nouvelle plateforme technologique, basé sur l'activation du charbon de bois issu de la biomasse forestière, à la société Charbon de bois feuille d'éryable Inc. et assure sa pérennité dans les années à venir.

Abstract

The market for activated carbon is growing rapidly throughout the world. The raw materials are mainly based on non-renewable coal products. The activation of hardwood charcoal could possibly replace these types of non-renewable activated carbon and greatly reduce the environmental footprint of the industry. The main objective of this Ph.D. project was to develop a new renewable activated carbon at Maple Leaf Charcoal (CBFE) by adding an oxidation (or activation) step to the current thermochemical process (pyrolysis) of hardwood into charcoal.

A first series of tests consisted in determining the operating conditions in a rotary kiln, using CBFE charcoal in a physical activation (water vapor) phase to obtain specific surfaces similar to what is observed in the activated carbon industry which is about 1000 m²/g.

A second series of tests aimed at replacing the water vapor by condensed gases from the company's pyrolysis process as an oxidizing agent. Adsorption performance similar to the results with water vapor was observed. The possible use of condensed gases and the rest of the pyrolysis residues to produce activate carbon could greatly reduce the carbon footprint at CBFE.

A third series of tests combined the pyrolysis and activation processes in a single production unit to convert wood into activated carbon in presence of pyrolysis gas.

Finally, activated carbon from the third series of tests was used in the development of a new polyurethane tinting technology for the automotive industry in collaboration with the global group Woodbridge Foam.

This research paves the way for a new technological platform, based on the activation of charcoal from forest biomass, at Maple Leaf Charcoal Inc. and ensures its sustainability in the years to come.

Mots-Clés

Charbon, bio-charbon, charbon active, pyrolyse, activation, Charbon de bois feuille d'érable Inc., résidus pyrolytiques.

Table des Matières

Avant-propos.....	ii
Remerciements.....	iii
Résumé.....	iv
Abstract	v
Mots-Clés	vi
Liste des figures	xii
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des Équations	xiv
Liste des abréviations.....	xv
Chapitre 1 - Introduction.....	1
Chapitre 2 – Revue de la littérature	4
2.1 La fabrication du charbon activé.....	4
2.2 L’activation d’un précurseur à base de carbone.....	6
2.2.1 Les composés à base de carbone	6
2.2.1.1 L’anthracite	7
2.2.1.2 La houille de terre (bituminous coal)	8
2.2.1.3 Le lignite	8
2.2.1.4 La tourbe	8
2.2.2 Les procédés de conversion en précurseur de carbone.....	11

2.2.2.1 La torréfaction	12
2.2.2.2 La pyrolyse rapide.....	13
2.2.2.3 La gazéification	14
2.2.2.4 La pyrolyse lente	15
2.2.2.5 Systèmes «retort» ou pyrolyse en tandem (www.piroliz.org).....	21
2.2.3 Le processus d'activation d'un précurseur de carbone.....	22
2.3 La théorie d'adsorption d'un composé chimique.....	28
2.3.1 Types d'interactions moléculaires	28
2.4 Production de charbon activé	34
2.5 Le cas de Charbon de bois feuille d'érable (CBFE).....	35
2.6 La gestion des liquides pyrolytiques	35
2.7 Contexte, but et objectifs du projet	38
Chapitre 3 – Matériel et Méthodes.....	41
3.1 Le type et conditionnement de la matière première (biomasse forestière):	41
3.1.1 Carbone fixe : ASTM D1762 et ASTM 7582 modifié (laboratoire d'Innofibre à Trois-Rivières)	41
3.1.2 C,H,N,S, (%): analyse élémentaire (laboratoire externe – UQTR)	42
3.1.3 Surface spécifique : mesure par instrument BET (centre IRH, Trois-Rivières)	42
3.1.4 Masse volumique apparente tapée (kg/m ³) :.....	43

3.2 Procédé de pyrolyse pour obtenir un précurseur à base de carbone renouvelable.	45
.....	
3.2.1 Four casemate traditionnel.....	45
3.2.2 four de pyrolyse «retort»	46
3.2.3 Mode de fonctionnement	48
3.3 Les caractéristiques des agents d'activation;	50
.....	
3.3.1 Eau pour la section activation physique du biocharbon dans un four tournant..	
.....	51
3.3.2 Liquide pyrolytique issu de la carbonisation chez CBFE.....	51
3.3.3 Gaz de pyrolyse en présence de biocharbon dans un nouveau four "retort" ...	52
3.4 Le procédé d'activation pour obtenir du biocharbon activé.....	53
3.5 Mesure de la surface spécifique (méthode BET)	56
Chapitre 4 – Conditions d'opération et analyse des résultats	58
.....	
4.1 Activation physique du biocharbon de la compagnie CBFE	58
.....	
4.1.1 Effet de la température	60
4.1.2 Effet du temps d'activation sur le développement de la surface spécifique ...	62
4.1.3 Effet du taux d'oxydation sur le développement de la surface spécifique	63
4.1.4 Modèles prédictifs du développement de la surface spécifique.	66
4.1.5 Description des isothermes des différents charbons activés produits.....	71
4.2 Activation physique selon les conditions de l'étape 1, mais avec le liquide	
pyrolytique en remplacement de l'eau comme matière oxydante;.....	75

4.3 Activation par recouvrement des gaz de pyrolyse à l'intérieur d'un four «retort»	79
Chapitre 5 – Optimisation et essais commerciaux	86
Chapitre 6 – Conclusion.....	88
Bibliographie.....	92

Liste des figures

Figure 2. 1 : Diagramme de Van Krevelen	10
Figure 2. 2 : Analyse thermogravimétrique (ATG) d'un échantillon d'Eucalyptus à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de 5oC/min	16
Figure 2. 3 : Variables affectant la conversion thermochimique du bois en charbon	17
Figure 2. 4 : Cinétique du bois	18
Figure 2. 5 : Variation de la décomposition du bois en fonction du temps (t).....	19
Figure 2. 6 : Décomposition des principaux composants du bois	21
Figure 2. 7 : Classification d'isotherme	31
Figure 2. 8 : Équation de mesures BET sous forme graphique	33
Figure 3. 1 : Variations de la surface spécifique du biocharbon d'éable selon la taille des particules	44
Figure 3. 2 : Pyrolyseur chez CBFE	47
Figure 3. 3 : Schéma du procédé de pyrolyse chez CBFE.....	48
Figure 3. 4 : Description du four rotatif utilisé	54
Figure 3. 5 : Variations des conditions dans un four rotatif lors de l'activation.....	55
Figure 4. 1 : Effet de la température sur la surface spécifique	61
Figure 4. 2 : Effet du temps d'activation sur le développement de la surface spécifique	63
Figure 4. 3 : Effet du ratio oxydant (eau)/ carbone sur le développement de la surface spécifique	65
Figure 4. 4 : Modèle prédictif pour le précurseur «A» (XLSAT-2018; N=4 ; R ² =0,68), Ayant une surface spécifique de 390,689394183043+19,5891710960791*T _x Oxydant+1,20201292993152*Durée	67
Figure 4. 5 : Modèle prédictif pour le précurseur «B» (XLSAT-2018; N=13 ; R ² =0,618). Ayant une surface spécifique de 431,160794116886+89,5670030541007*T _x Oxydant+0,952816398634879*Durée	68
Figure 4. 6 : Modèle prédictif pour le précurseur «C» (XLSAT-2018; N=13 ; R ² =0,668). Ayant une surface spécifique de 2421,27616853732+3,72582603295954*Température-89,3268710617253*T _x oxydant+1,65519352117386*Durée	69
Figure 4. 7 : Modèle prédictif pour le précurseur «D» (XLSAT-2018; N=14 ; R ² =0,480). Ayant une surface spécifique de 467,628562256164+31,5931636322999*T _x Oxydant+0,882983396108417*Durée	70
Figure 4. 8 : Comparaison de la quantité de gaz adsorbés avant et après activation (données brutes à l'annexe II).....	72

Figure 4. 9 : Image par balayage électronique du charbon activé – conditions #8	72
Figure 4. 10 : Isothermes d'adsorption d'azote à l'échelle linéaire	74
Figure 4. 11 : Isothermes d'adsorption d'azote à l'échelle logarithmique.	74
Figure 4. 12 : Volume cumulatif de la structure poreuse.....	75
Figure 4. 13 : Résultats d'activation obtenus avec le liquide pyrolytique	76
Figure 4. 14 : Effet des types d'oxydants sur la surface spécifique et leurs caractéristiques.....	78
Figure 4. 15 : Analyse TGA du charbon activé produit par un système retort.....	81
Figure 4. 16 : Courbe d'isotherme du charbon activé dans un four «retort».	82
Figure 4. 17 : Isotherme d'adsorption dans un four retort	83
Figure 5. 1 : Taille médiane (D50) des particules de charbon activé après attrition	88

Liste des tableaux

Tableau 2. 1 : Mesures des constantes A et E.....	19
Tableau 2. 2 : Résultats d'activation de différents résidus agricoles et maraîchers.	26
Tableau 3. 1 : Analyse physique du liquide pyrolytique utilisé.....	51
Tableau 3. 2 : Variables et constantes visant à activer un précurseur de carbone	56
Tableau 4. 1 : Description statistique des variables affectant le développement de la surface spécifique de biocharbon lors d'essais d'activation dans un four tournant.....	59
Tableau 4. 2 : Corrélation entre les variables	60
Tableau 4. 3 : Production de charbon activé par un système retort vs un charbon type de l'entreprise CBFÉ.	80
Tableau 4. 4 : Comparaison de différents grades pour les concentrés de polyol.....	85
Tableau 5. 1 : Conditions d'opérations de l'unité Strurtevant FCM 350	87

Liste des Équations

Eq 2. 1	23
Eq 2. 2	29
Eq 2. 3	29
Eq 2. 4	30
Eq 2. 5	33
Eq 2. 6	33
Eq 3. 1	48
Eq 3. 2	49
Eq 4. 1	62

Liste des abréviations

BET :	Mesure d'adsorption d'un gaz dans un médium poreux (Brunauer–Emmet-Teller).
BTU :	Unité thermique (British Thermal Unit)
C :	Carbone
CBFE :	Compagnie de Charbon de bois feuille d'érable Inc.
CO2 :	Formule chimique du gaz carbonique
g :	Gramme
H :	Hydrogène
H2O :	Formule chimique de l'eau
Inc. :	Incorporé
IRH :	Institut de recherche sur l'hydrogène à Trois-Rivières
kg :	Kilogramme
L :	Litre
m2 :	Mètre carré
MJ :	Méga joule
ml :	Millilitre
N2 :	Formule chimique de l'azote
O :	Oxygène
tm:	Tonne métrique
tmv:	Tonne métrique verte (incluant l'eau et la matière ligneuse)
rpm :	Révolution par minute
USA :	États-Unis d'Amérique (United States of America)
°C :	Degré Celsius
°F :	Degré Fahrenheit

Chapitre 1 - Introduction

On assiste présentement à l'émergence de nouveaux produits contenant du carbone végétal à base de charbon activé tel que les savons détoxifiants, des filtres à eau et des colorants alimentaires noirs. Le charbon activé de grade alimentaire est produit à partir de composés de carbone à base renouvelable comme la noix de coco ou la biomasse forestière. Cette matière première est préalablement pyrolysée (chauffée à haute température sans apport d'oxygène) pour augmenter sa concentration en carbone, puis activé par oxydation ce qui augmente sa porosité interne et son pouvoir d'adsorption. Le pouvoir d'adsorption très élevé du charbon activé, ainsi que sa surface spécifique pouvant aller au-delà de $1000\text{ m}^2/\text{g}$ favorise l'adsorption de toxines et d'autres agents non désirés dans un milieu liquide ou gazeux. Ce pouvoir d'adsorption élevé est ce qui favorise son utilisation dans les produits naturels détoxifiant ainsi que dans bien d'autres produits de consommation [1].

Les charbonneries traditionnelles au Canada produisent principalement des grades de biocharbon pour la cuisson sur barbecue par conversion thermochimique (pyrolyse) du bois feuillu. C'est le cas de l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable Inc. de la région de Québec. Tout comme les autres charbonneries traditionnelles, le biocharbon produit par cette entreprise a une surface spécifique de moins de $100\text{ m}^2/\text{g}$ ce qui limite grandement les possibilités de substitution dans la plupart des applications du charbon activé [2].

Le charbon activé utilisé au Canada doit donc être importé, ce qui génère peu de retombées économiques pour les compagnies canadiennes qui œuvrent dans le domaine du charbon à base renouvelable [3]. De plus, les charbonneries traditionnelles génèrent, en plus du biocharbon solide, des gaz et autres résidus pyrolytiques qui représentent un risque de danger écologique potentiel lors de leur disposition. Ces résidus de pyrolyse sont acides et possèdent un fort pouvoir d'oxydation [4].

L'objectif principal de cette thèse est donc de valider l'hypothèse que les résidus pyrolytiques du procédé de conversion thermochimique des charbonneries traditionnelles peuvent être valorisés comme agent d'activation pour convertir le biocharbon de bois en

charbon activé possédant une surface spécifique de plus de 1000 m²/g. En plus de participer au développement du marché des produits détoxifiant à forte valeur ajoutée, la consommation possible des résidus pyrolytiques dans un procédé d'activation par recouvrement des gaz de pyrolyse permettrait de réduire significativement l'empreinte environnementale de ces charbonneries au Canada.

Les étapes suivantes ont été planifiées pour atteindre l'objectif mentionné ci-haut, soit :

- 1) L'utilisation d'un four tournant d'activation avec le charbon de bois de l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable comme précurseur de carbone en présence de vapeur d'eau permettant d'identifier les conditions d'opération menant au développement d'un charbon activé possédant une surface spécifique d'au moins 1000 m²/g. L'utilisation de vapeur d'eau (activation physique) est très répandue dans l'industrie du charbon activé. Cette étape permettra aussi de comparer les résultats obtenus avec ce qui est rapporté dans la littérature.
- 2) Dans un deuxième temps, le remplacement de la vapeur d'eau comme agent oxydant par les résidus pyrolytiques dans le même four tournant avec le même précurseur de carbone. Cette étape permettra de déterminer l'impact des résidus pyrolytiques sur le développement de la surface spécifique du même précurseur de carbone.
- 3) Troisièmement, le développement d'un nouveau procédé innovant de pyrolyse permettant de mettre en contact le précurseur de carbone et les résidus pyrolytiques pour produire un charbon activé dans une seule étape de fabrication.
- 4) Quatrièmement, l'identification d'applications permettant la valorisation du charbon activé de la troisième étape mentionné ci-haut.

Cette thèse a été structurée de manière à présenter au chapitre 2, la fabrication habituelle du charbon activé ainsi qu'une revue de littérature. Le chapitre trois résume les propriétés du matériel utilisé ainsi que la méthode suivie pour mener à bien les différents tests d'activation. Le chapitre 4 analyse les résultats obtenus et offre une comparaison avec ce

qui est rapporté dans la littérature. Le chapitre 5 couvre les différentes activités menant à l'optimisation des conditions d'activation ainsi que les essais commerciaux. Finalement, le chapitre 6 présente les conclusions de la thèse et les recommandations. D'autres données sont présentées dans les annexes en fin de document dont :

- Le design et la conception d'une nouvelle unité de pyrolyse à l'annexe I,
- Les isothermes d'adsorption selon la méthodologie BET à l'annexe II,
- Les résultats obtenus lors de la fabrication de concentré de polyol à l'annexe III,
- Les données générées lors des essais d'activation à l'annexe IV,
- La composition des résidus pyrolytiques à l'annexe V,
- Un résumé des conditions d'activation avec les gaz de pyrolyse en annexe VI.

Chapitre 2 – Revue de la littérature

2.1 La fabrication du charbon activé

Une catégorie de composés de carbone qui a beaucoup contribué à l'avancement de l'humanité est le charbon activé ou charbon actif («activated carbon»). Par sa structure tridimensionnelle et semi-graphitique, ce matériau de carbone possède une microporosité parmi les plus élevées de tous les composés chimiques connus. Il permet l'adsorption et le stockage de composés organiques liquides et gazeux dans sa structure poreuse [5,6]. Que ce soit pour l'adsorption de polluants lors de l'épuration de l'eau et/ou de l'air ou le stockage de l'hydrogène pour les piles à combustion, le charbon activé fait partie intégrante de nos vies de tous les jours. Le terme charbon activé est aujourd'hui défini comme «*Une famille de matériaux à base de carbone possédant une structure interne poreuse ayant la capacité d'absorber divers composés chimiques non désirés dans un milieu donné* [7]».

Le processus d'activation ou l'oxydation des structures aromatiques désorganisées à l'intérieur d'un composé à base de carbone permet d'augmenter sa porosité et de créer des surfaces additionnelles à l'intérieur de sa structure. Cette augmentation de la porosité génère une capacité d'adsorption accrue de plus de 500 cm³/g selon les conditions d'opération permettant d'éliminer des composés chimiques non désirés dans un milieu [8].

La capacité d'adsorption d'un charbon activé est influencée principalement par la nature de la matière première à base de carbone à activer (précurseur), l'oxydant utilisé (gaz carbonique, vapeur d'eau, base ou sels) et finalement, le procédé d'activation comme tel [9].

L'industrie mondiale du charbon activé utilise comme précurseur soit de la biomasse renouvelable qui doit préalablement être carbonisé par pyrolyse ou soit du charbon de terre, déjà à un taux de carbone élevé qui peut être activé directement sans étape de carbonisation préalable. Le charbon activé à base renouvelable est généralement obtenu par la décomposition thermique sans oxygène (pyrolyse ou carbonisation) d'une matière végétale (bois, tourbe, lignite, houille, noix de coco) suivi d'une oxydation des composés volatils résiduels (processus d'activation) [10].

Le pouvoir supérieur d'adsorption des gaz et liquides organiques à l'intérieur du charbon activé est principalement dû aux forces de Van der Walls dans le cas de la physisorption et de liens ioniques et covalents dans le cas de la chemisorption [11].

Dans les dernières années, de nombreuses recherches portant sur l'activation de différents composés à base de carbone ont été publiées. Les principaux champs d'études ont concerné le choix du précurseur de carbone et les conditions d'activation de ces composés pour obtenir une plus grande capacité d'adsorption. La comparaison des résultats d'activation d'une étude à une autre montre que le développement de la microporosité des charbons activés dépend de plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, on peut noter les conditions expérimentales, la composition spécifique du composé de carbone à activer et sa structure interne qui lui est propre [12].

Concernant l'activation du charbon à partir du bois, la documentation sur son utilisation, non pas pour son pouvoir calorifique ou réducteur de métaux, mais comme adsorbant de toxines et pour l'épuration de l'eau date des anciens Égyptiens il y a plus de 5 000 ans. Ainsi, les Égyptiens et les Sumériens vers les années 3750 avant Jésus Christ (première date connue d'écrits sur l'application de charbon activé) décrivent le pouvoir antibactérien et antifongique du charbon [13].

Malgré l'utilisation au cours des siècles suivants du charbon dans le traitement des eaux, de l'embaumement des corps et des applications médicinales contre l'empoisonnement, il faudra attendre l'an 1773 pour que le chimiste suédois, Karl Wilhelm Scheele observe et décrive pour la première fois l'adsorption de gaz par le charbon activé [14]. La documentation scientifique du pouvoir d'adsorption du charbon contribua par la suite à l'émergence de nouveaux procédés (activation physique puis chimique) de différentes sources de carbone.

La première véritable application industrielle du charbon activé se trouve vers les années 1808 comme agent de décoloration dans l'industrie sucrière [15]. Une autre application importante fut la fabrication de masques à gaz lors de la Première Guerre mondiale [16]. Les applications d'aujourd'hui sont beaucoup plus vastes, notamment dans le traitement

des eaux usées, comme filtre dans l'automobile, en pharmacie et dans de nombreux autres domaines industriels ou directement aux consommateurs.

On assiste également au développement de nouveaux composites de carbone, qui permet le développement de structure de carbone microporeuse à plus de $3000\text{ m}^2/\text{g}$ de surface spécifique pour l'industrie de l'électronique et le stockage d'énergie [17]. Ces performances de stockage d'électron ne pourraient être obtenues avec les charbons activés conventionnels, dus au manque de microporosité de leur structure interne.

Le composite de carbone ultra poreux fabriqué à partir d'alcool furfurylique, effectué en collaboration avec la société Farad Power Inc. (<https://faradpower.com/>), permettait un stockage très élevé d'électron afin de réduire le temps de recharge d'un téléphone cellulaire de quelques heures à quelques minutes seulement. Ces nouveaux matériaux composites continueront de se développer dans les prochaines années pour certaines industries de pointe telles que l'électronique. Cependant, leurs coûts de fabrication à plus de 30 fois le coût moyen des charbons activés conventionnels demeurent un défi pour une substitution à grande échelle. La recherche devrait aussi se poursuivre pour les grades de charbon activé à base lignocellulosique [18].

2.2 L'activation d'un précurseur à base de carbone

2.2.1 Les composés à base de carbone

Le carbone est le 4^e élément le plus abondant dans l'univers et la base de la plupart des formes de vie connues. Sa structure atomique spécifique permet au carbone de se lier avec plusieurs autres éléments chimiques ainsi qu'avec lui-même. On regroupe les composés à base de carbone soit comme structure organique (plusieurs atomes de carbone reliés appelé polymères) et sous forme inorganique. Les formes inorganiques sont regroupées selon leurs arrangements atomiques en carbyne ($\text{sp}1$), en graphène ($\text{sp}2$) et en diamant ($\text{sp}3$). D'autres arrangements intermédiaires dans la microstructure des composés de carbone sont possibles, ce qui donne naissance aux familles de carbone amorphe et graphitique [19]. Pour la fabrication du charbon activé, on retrouve deux sources distinctes de composés à

base de carbone : les composés de carbone à base minérale et les sources de carbone à base renouvelable telles que le charbon de bois ou le biochar.

Les différents types de composés de carbone à base minérale sont créés à partir de biomasse enfouie dans le sol depuis plusieurs milliers d'années. Cette fossilisation de végétaux à l'abri de l'air s'est produite il y a plus de trois cents millions d'années lors de l'ère carbonifère [20]. Ceux-ci sont composés principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, de soufre, d'azote, d'humidité et d'un taux de cendres spécifique. Plus le taux de carbone est élevé et plus le processus de fossilisation a été long (plus vieux charbon de terre). Les cendres contiennent, très souvent, des métaux lourds et autres composés indésirables dans l'environnement.

On classe généralement les types de charbon de terre selon leurs teneurs en carbone. Ainsi plus la teneur en carbone est élevée et plus la valeur calorifique sera importante et le prix du matériel sera dicté par cette performance énergétique (MJ/kg). Il est à souligner que la catégorie de charbon de terre dans son ensemble représente encore près de 40% de la production mondiale d'électricité et contribue par le même fait au réchauffement climatique [21]. Les principales familles de charbon de terre sont : l'anthracite, la houille, le lignite et la tourbe.

2.2.1.1 *L'anthracite*

L'anthracite (du grec anthrax, ἄνθραξ, charbon) a une origine organique comme les autres types de charbon minéral. Ce type de charbon d'apparence grisâtre et brillant est extrait de mines souterraines. Ce charbon est cependant peu abondant. L'anthracite est recherché pour son faible taux de volatiles (moins de 5% comparativement à 20% et jusqu'à 40% pour les autres charbons de terre). Sa combustion est donc plus propre que les autres familles de charbon de terre. Il possède aussi un plus faible taux de soufre. Ce matériel est même encore utilisé dans les forges pour la réduction des métaux ainsi que pour le chauffage résidentiel dans quelques pays possédant des mines d'anthracite.

L'anthracite est un excellent précurseur pour son activation en charbon activé, mais son prix plus élevé limite son utilisation dans cette application [22].

2.2.1.2 *La houille de terre (bituminous coal)*

La houille est une roche carbonée sédimentaire et qui a une qualité spécifique de charbon, en termes de valeur énergétique, intermédiaire entre le lignite et l'anthracite. De couleur noirâtre, ce combustible est utilisé depuis le XI^e siècle et son extraction dans les mines a rendu possible la révolution industrielle au XIX^e siècle. Depuis, la houille constitue une des principales sources d'énergie des pays industrialisés. Il est cependant à noter que de par son abondance à travers le monde, sa composition peut varier significativement d'une mine à une autre. La houille de terre étant très abondante et peu chère, on l'utilise massivement pour la production de charbon activé. Il est cependant à noter que ce matériel contenant beaucoup de soufre et de métaux lourds dans son état original soit converti éventuellement en charbon activé servant à la dépollution de l'eau et de l'air [23].

2.2.1.3 *Le lignite*

Le lignite provient d'une roche sédimentaire et a des propriétés intermédiaires entre la tourbe et la houille. Ce matériel, à l'état naturel contient plus de trente pour cent (30 %) d'humidité ce qui limite son pouvoir calorifique à environ 16 – 17 MJ/kg. Il est normalement broyé et séché avant sa combustion. On retrouve des mines de lignite en Allemagne, Chine, Russie et États-Unis. Très souvent, les mines de lignite contiennent du radon, un gaz nocif pour la santé. Comme précurseur pour le marché du charbon activé, le lignite tend à développer des macro-pores ce qui les rend plus aptes à adsorber de grandes molécules telles que des colorants ou autres composés chimiques complexes [24].

2.2.1.4 *La tourbe*

Les tourbières ont représenté une excellente source de carbone (charbon de tourbe) lors de la période d'industrialisation en Europe. La tourbe est reconnue pour sa chaleur douce et soutenue comparativement à du charbon minéral. La tourbe est cependant peu carbonisée et occupe des milieux humides demandant à être protégés [25]. De plus, la tourbe contient souvent une quantité appréciable d'eau (jusqu'à 95%) et de sable ou minéraux ce qui limite son emploi en combustion et en carbonisation. Dans l'éventualité où la tourbe serait

transformée en charbon activé, il faut premièrement laisser la tourbe s'assécher. Par la suite, l'activation se fait de manière traditionnelle en four tournant. Les propriétés et la composition de la tourbe sont très variables, selon l'état d'avancement de sa décomposition et sa situation géographique. Néanmoins, quelques compagnies, dont Norit (division de Cabot) fabrique toujours du charbon activé à base de tourbe pour la purification des gaz.

Dans le cas du charbon de bois comme précurseur pour l'obtention de charbon activé, les connaissances de base sur la pyrolyse du bois ou carbonisation sans oxygène de la biomasse remontent à plus de 35 000 ans. Ainsi, les professeurs Paola Villa, conservatrice au Muséum d'histoire naturelle de l'Université du Colorado, et le Professeur Wil Roebroeks, de l'Université de Leiden, aux Pays-Bas ont recensés plus d'une centaine de sites où l'homme de Neandertal utilisait déjà le charbon de bois et ses dérivés pyrolytiques [26]. La carbonisation du bois fut probablement le premier procédé chimique contrôlé par l'homme. Il est aussi connu que les anciens empires chinois, égyptiens, grecs et romains, non seulement récoltaient le charbon pour la cuisson, mais en plus, utilisaient le liquide pyrolytique pour embaumer les morts et pour colmater les joints des bateaux de commerce [27]. Cette chimie des composés phénoliques est encore pratiquée de nos jours.

Les charbonniers de l'antiquité savaient ainsi qu'il fallait chauffer le bois à une certaine température en recouvrant celui-ci pour éviter que les flammes transforment le bois en cendres plutôt qu'en charbon. On utilisait une couche d'argile ou de terre par-dessus le bois mis à feu, généralement dans une fosse [28]. Pendant une bonne partie du Moyen Âge, l'emploi du charbon de terre reste marginal. Le principal combustible connu étant le charbon de bois, puisque celui-ci fournit un pouvoir calorifique supérieur à la biomasse non transformée et sert comme source de carbone pour la réduction du mineraï en métaux pour la fabrication de divers outils.

Puis, vers les années 1700, le charbon de bois est devenu très cher en Europe due à la demande toujours grandissante des forgerons et autres producteurs de métaux. Cette demande accrue de biomasse pour fabriquer le charbon a contribué largement à la déforestation de l'Europe. Ceci a mené à la recherche de sources alternatives de carbone jusqu'à l'exploitation de charbon de terre [29]. La cokéfaction de la houille de terre

(pyrolyse du charbon minéral dans de hauts fourneaux) a non seulement pris le relais sur le charbon de bois, mais a donné naissance à la période industrielle [30]. Avec la maîtrise de la cokéfaction et l'accès à une main-d'œuvre abondante et bon marché, l'exploitation des mines de charbon de terre, toute une série de produits a pu ainsi voir le jour.

Malgré l'exploitation du pétrole au vingtième siècle, ainsi que les nouvelles sources alternatives d'énergie telles que les cellules photovoltaïques et la maîtrise du nucléaire, le charbon sous toutes ses formes (à base de biomasse ou de houille de terre) continu d'être exploité massivement encore de nos jours, incluant les applications de charbon activé [31].

Le diagramme de Van Krevelen présenté à la figure 2.1 ci-dessous présente une classification des différents précurseurs de carbone pour la fabrication de charbon activé selon leur ratio atomique de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (H/C) et (O/C). On remarque que plus les ratios H/C et O/C sont faibles et plus le composé sera combustible et nécessitera moins de traitement (séchage, carbonisation, post-traitement) pour créer une structure poreuse pour des applications de charbon activé. Ainsi, on remarque que l'antracite est supérieur à la houille (bituminous coal) qui est supérieure au lignite qui est supérieur à la tourbe. Finalement, la biomasse forestière convertie en charbon de bois aura des ratios de H/C et de O/C similaire à la houille de terre, selon le degré de carbonisation effectué.

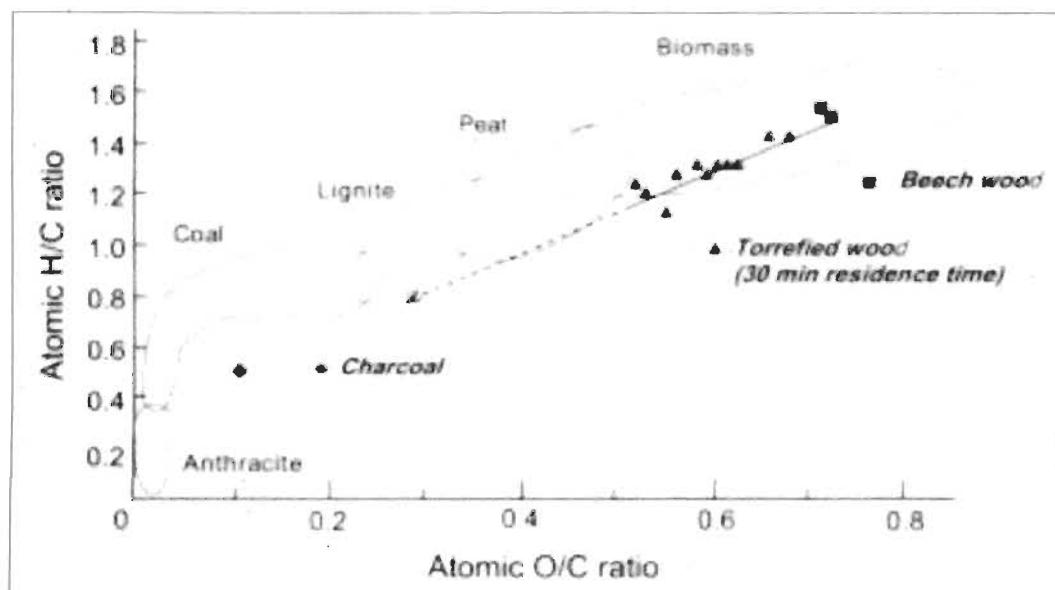


Figure 2. 1 : Diagramme de Van Krevelen [32]

Cette approche est intéressante pour déterminer le degré de traitement requis pour éventuellement activer un composé à base de carbone (minéral ou à partir d'une biomasse) et éventuellement produire un grade de charbon activé.

2.2.2 Les procédés de conversion en précurseur de carbone

Lorsque les composés lignocellulosiques sont utilisés pour fabriquer un précurseur à base de carbone renouvelable, une première étape d'enrichissement en carbone ou pyrolyse est requise pour éliminer les composés volatils et pour augmenter significativement le taux de carbone fixe à plus de 50% [33]. La conversion thermochimique par une pyrolyse donne un produit qu'on appelle communément biochar. Le biochar est une «*biomasse carbonisée obtenue à partir d'une source renouvelable et pouvant être séquestrée dans les sols pour améliorer durablement leur valeur agricole et environnementale*» [34]. Lorsque le biochar est utilisé comme combustible plutôt que comme agent séquestrant dans le sol, on réfère à ce produit comme étant un charbon à base renouvelable [35]. Même si le biochar possède une certaine structure poreuse, son pouvoir d'adsorption est significativement moindre que lorsque ce même matériel est soumis à une étape subséquente d'oxydation à haute température qu'on appelle activation [36]. Après activation, le biochar activé possède des propriétés d'adsorption améliorées et sa valorisation peut se faire dans les mêmes types d'applications que les autres charbons activés à base renouvelable [37]. La pyrolyse est un processus durant lequel les matières premières, la biomasse, à base de carbone vont être modifiées par :

- L'enrichissement du carbone et la perte des composés volatils;
- Le développement de la porosité interne;
- La graphitisation de la partie solide (biochar ou biocharbon).

Ainsi, les principaux produits obtenus après pyrolyse sont : une partie solide (char ou biochar ou biocarbone avec un certain taux de cendres), des gaz non condensables (CO, H₂, CO₂, CxHy) et des vapeurs condensables produisant du liquide pyrolytique (eau, aldéhydes, acides acétiques, composés phénoliques et autres). La proportion de chaque phase (solide, gazeux et liquide) dépend des conditions opératoires, telles que la vitesse de chauffe, la température finale, la pression, la taille des particules et le temps de séjour, joue

un rôle important sur la composition des produits de la pyrolyse. La vitesse de chauffe est le paramètre le plus influent en ce qui concerne la composition des produits de pyrolyse.

On peut classer les procédés de conversion thermochimique d'une biomasse en quatre catégories distinctes soit :

- La torréfaction
- La pyrolyse rapide
- La gazéification
- La pyrolyse lente

Chaque procédé de conversion thermochimique favorisera l'obtention d'un état particulier soit :

- Solide (biochar) pour la torréfaction et la pyrolyse lente
- Liquide (biohuile) pour la pyrolyse rapide ou flash
- Gazeux pour les procédés de gazéification [38]

2.2.2.1 *La torréfaction*

Le procédé de torréfaction est une conversion thermochimique d'une biomasse permettant d'augmenter son taux de carbone fixe de 20% initialement dans le cas d'une biomasse forestière à environ 35-40% pour le biochar obtenu après torréfaction [39]. La biomasse, préalablement séchée à moins de 10% d'humidité et tamisée en fines particules pour maximiser le taux de transfert de chaleur, est typiquement chauffée (directement ou par récupération des gaz) à 250 – 350 °C dans un réacteur en absence ou à faible taux d'oxygène. Même si le temps de résidence à l'intérieur du réacteur peut être très court (en secondes), la perte d'humidité et la désintégration de la matière volatile (principalement l'hémicellulose) permettent d'augmenter le taux de carbone fixe et de réduire la concentration en molécules d'oxygène initialement présentes dans la biomasse.

La torréfaction développe le caractère hydrophobe du composé de carbone obtenu en réduisant les groupements chimiques comportant de l'oxygène [40]. Une augmentation du taux de carbone ajoute à la valeur calorifique d'une biomasse torréfiée pour atteindre

environ 20 MJ/kg et jusqu'à 30 MJ/kg dans le cas d'une dévolatilisation complète des hémicelluloses et de la cellulose lorsque la température dans le réacteur et les temps de résidence sont prolongés. Ce procédé se rapproche alors d'une pyrolyse rapide avec production de biohuile et de biochar à près de 50% de carbone fixe. Au Québec, la société Airex a développé un procédé innovant appelé Carbon FX permettant de torréfier différentes biomasses.

Comme procédé pour fabriquer un précurseur avant l'activation en charbon activé, la torréfaction produit des composés de carbone à un taux de carbone fixe plus faible que la pyrolyse ce qui implique des temps d'activation beaucoup plus longs lors de l'étape d'activation subséquente.

2.2.2.2 *La pyrolyse rapide*

La pyrolyse rapide s'apparente à la torréfaction en termes de vitesse de réaction thermochimique permettant à une biomasse de se convertir en produits solides (biochar), en gaz condensables (biohuile) et gaz non condensables dans un réacteur en quelques secondes. La principale différence avec la torréfaction se situe au niveau de la température d'opération (autour de 500 °C pour la pyrolyse rapide contre +/- 250 - 300 °C pour la torréfaction) et du design du réacteur qui dans le cas de la pyrolyse rapide, permet de récupérer une forte proportion de gaz condensables appelés biohuile ou liquide pyrolytique.

La pyrolyse rapide dégrade l'hémicellulose, la cellulose et une partie de la lignine par chauffage en l'absence quasi complète d'oxygène. Les produits obtenus sont principalement les gaz condensables ou biohuile (+/-75%), des gaz non condensables (+/- 13%) et une partie de carbone solide (biochar : +/- 12%). La biomasse à convertir dans un procédé de pyrolyse rapide doit avoir une faible humidité (< 12%), être de petite taille (1 à 2 mm) et finalement être exposée à des températures de plus de 500 °C pour au moins une seconde.

Au Québec, la compagnie Ensyn est à construire une usine à Port-Cartier qui sera mise en service prochainement basé sur la pyrolyse rapide de la biomasse forestière pour produire de la biohuile comme carburant à base renouvelable (www.ensyn.com). La partie solide

produite (biochar) est utilisée dans le procédé pour sa valeur énergétique servant au séchage de la biomasse. Ce procédé de pyrolyse rapide produit peu de biochar (+/- 12%). Il n'est donc pas considéré comme une solution économiquement intéressante pour la production d'un précurseur menant à la fabrication d'un charbon activé.

La biohuile produite par pyrolyse rapide a beaucoup de limitations (haut taux d'oxygène pour les moteurs à combustion, humidité importante (jusqu'à 20%) et cette huile est non miscible dans les principaux carburants pétroliers [41]. Il n'est donc pas commun d'utiliser le procédé de pyrolyse rapide pour produire un précurseur à base de carbone avant sa conversion en charbon activé.

2.2.2.3 *La gazéification*

La gazéification consiste à décomposer une biomasse à haute température en présence d'un réactif gazeux (gaz carbonique, vapeur d'eau ou oxygène/air) pour obtenir principalement des gaz de synthèse (syngas) combustibles (CO et H₂). Les températures d'opération sont de plus de 750 à 900 °C et on recouvre près de 80 – 85% de syngaz. Ceux-ci peuvent servir comme source d'énergie verte ou comme base de synthèse pour des composés plus complexes à base renouvelable issus de la chimie verte, aussi appelé procédé Fisher-Tropsch [42].

Les principales étapes menant à la gazéification sont :

- séchage de la matière pour produire de la vapeur d'eau
- pyrolyse de la biomasse sèche pour obtenir des résidus de carbone et des gaz
- oxydation des gaz en présence d'oxygène et de vapeur d'eau
- réduction du carbone pour produire le syngas

Même si les procédés de gazéification de biomasse sont connus depuis le début des années 1900, et que plusieurs technologies ont été mises au point dans les dernières années (lit fluidisé, réacteur co ou contre-courant), il y a peu d'usines de gazéification de biomasse à travers le monde, car elles sont difficilement rentables comparativement à la filière pétrochimique [43].

Au Québec la société Enerkem a mis au point un procédé de gazéification permettant de transformer les déchets et les composés de carbone en carburants à base renouvelable et en divers produits chimiques (www.enerkem.com). Tout comme la torréfaction et la pyrolyse rapide, le procédé de gazéification n'est pas très adapté pour la fabrication d'un précurseur de carbone pour son éventuelle conversion en charbon activé.

2.2.2.4 *La pyrolyse lente*

La pyrolyse lente consiste à chauffer progressivement pendant des heures, une biomasse en absence d'air pour maximiser la teneur en partie solide qu'on appelle biochar ou biocharbon. Typiquement, les procédés de pyrolyse lente produisent environ 30% de biochar à un taux de carbone fixe de plus de 50%, ce qui est commercialement intéressant pour la conversion subséquente de cette partie solide en charbon activé (précurseur de carbone).

Pour la pyrolyse lente, il y a trois les étapes importantes lors de la transformation thermochimique de la biomasse forestière en biocharbon qui sont les suivantes :

Premièrement, le séchage du bois et l'élimination complète de l'eau liée chimiquement. Cette étape est endothermique. Elle requiert une source d'énergie qui peut provenir soit de la combustion d'une partie de la biomasse ou d'une source externe dans le cas de séchage indirect dans les fours « retort » (en tandem avec récupération d'énergie).

Deuxièmement, la décomposition (carbonisation) primaire de la cellulose, hémicellulose, lignine et extractibles en biochar ou biocharbon. Cette étape est fortement exothermique et produit aussi des composés volatils, du liquide pyrolytique et des gaz de carbonisation. Cette étape est illustrée à la figure 2.2.

Troisièmement, la concentration en carbone fixe (perte de masse volumique) à mesure que les volatils se transforment en gaz et que le réarrangement chimique des structures de carbone prend place. À la fin de cette étape, il n'y a plus de production de gaz riche en énergie (arrêt de la phase exothermique) et pour poursuivre celle-ci, une source d'énergie externe doit être utilisée [44]. Dans les faits, on procède au refroidissement et au

conditionnement éventuel du biocarbone à l'extérieur du four lorsque celui-ci est encore chaud

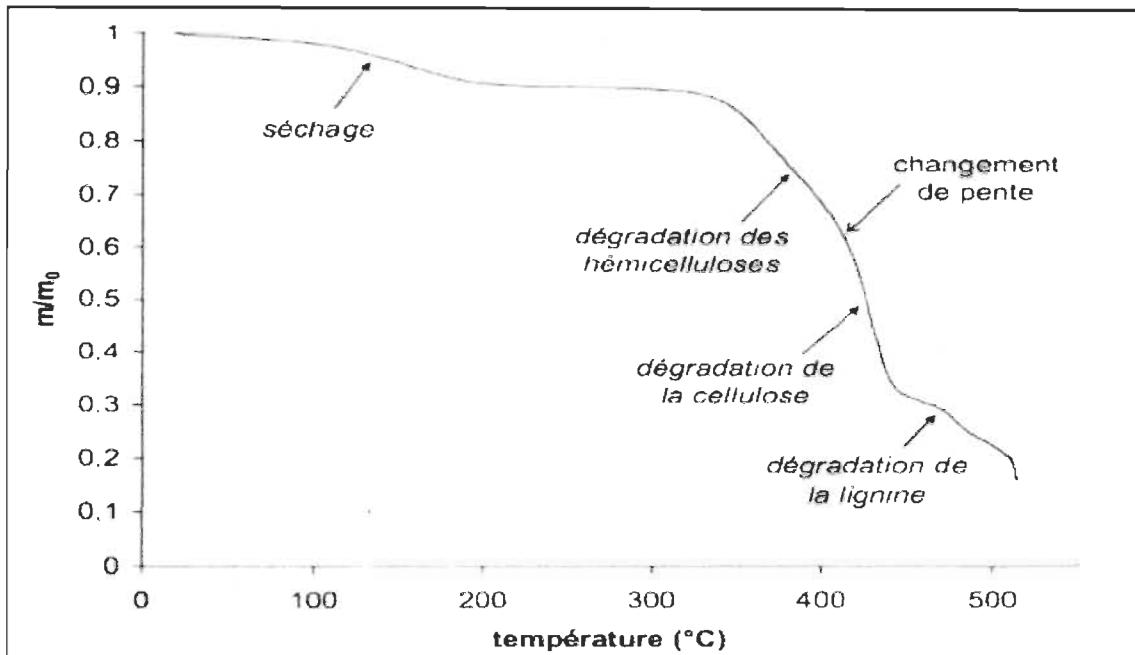


Figure 2. 2 : Analyse thermogravimétrique (ATG) d'un échantillon d'Eucalyptus à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de 50C/min [45]

Tel qu'observé à la charbonnerie de l'entreprise CBFE, il serait possible d'ajouter une quatrième étape qui n'est pas couramment décrite dans la littérature et qui porte sur l'oxydation du biocarbone lors de l'étape de refroidissement. Ainsi à la sortie du four de pyrolyse, le biocarbone, encore très chaud, doit être mis en contact avec l'air et une certaine combustion avec production de cendres sera observée. Il est souhaitable de réduire cette étape pour éviter une perte de rendement importante par combustion après pyrolyse du biocarbone, mais la réaction $C + O_2 \rightarrow CO_2$ est difficilement évitable en pratique.

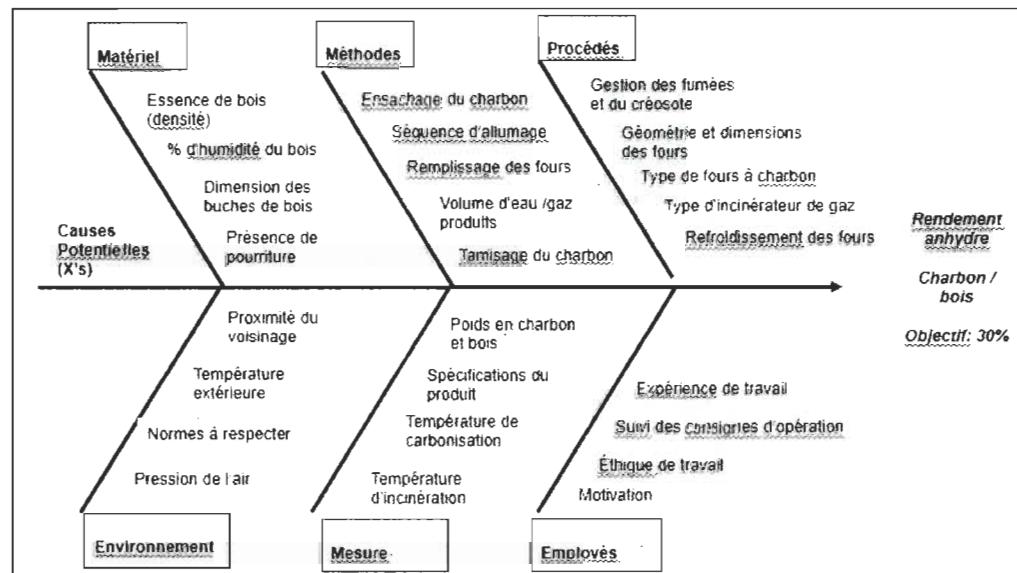
Tel que résumé à la figure 2.3 ci-dessous, plusieurs facteurs peuvent influencer les rendements de bois en biocharbon lors de la pyrolyse et la création d'un précurseur pour son activation subséquente. Les principaux facteurs répertoriés dans la littérature selon l'historique de production de charbon de bois à l'entreprise CBFE sont :

- Type de matériel à carboniser

- Méthodes de pyrolyse
- Procédés utilisés
- Environnement externe
- Mesure effectuée
- Facteurs humains [46]

Pour ce projet de recherche, la biomasse forestière utilisée sera principalement l'érable à sucre déjà consommé dans les fours de type Casemate de l'entreprise CBFE. Les variables affectant la conversion thermochimique du bois sont présentées ci-dessous à la figure 2.3.

Figure 2. 3 : Variables affectant la conversion thermochimique du bois en charbon



[47].

La FAO a publié en 1983 une étude intitulée: techniques simples de carbonisation. Cette étude permettait de comparer les technologies de production de charbon de bois existantes avec les technologies améliorées et plus efficaces. Des similarités peuvent être facilement observées entre les données de la figure 2.3 ci-haut provenant de l'entreprise CBFE et ce qui est rapporté dans l'étude de la FAO, 1983.

La matière première (biomasse) est le principal élément de coût lors de la production de charbon de bois (précurseur à l'activation) selon les résultats financiers de l'entreprise CBFE (+/- 30%). Celle-ci est livrée à un taux d'humidité relative entre 40 – 50% et doit donc être séchée le plus efficacement possible avant d'être carbonisée. Il est donc essentiel

de bien comprendre et de bien contrôler le procédé de pyrolyse lente avant de procéder à l'activation de ce charbon. Ainsi, il est possible d'influencer le taux de carbone du charbon de bois lors de la pyrolyse lente et favoriser la partie solide, plutôt que la production de liquide pyrolytique et des gaz de carbonisation. Typiquement, l'entreprise CBFE utilise cinq tonnes métriques vertes (tmv) de bois feuillu à un taux d'humidité de +/- 45% pour obtenir une tonne métrique de charbon à 3% d'humidité. Ce ratio affecte grandement le coût du précurseur et éventuellement le coût du charbon activé final.

Spécifique à la carbonisation du bois, un mécanisme avec trois principales réactions compétitives qui dégrade le bois en tar (goudrons), en char solide et en gaz a été proposé par Thurner et Mann, 1981. La figure 2.4 ci-dessous présente les réactions de décomposition du bois selon le modèle proposé par Thurner et Mann.

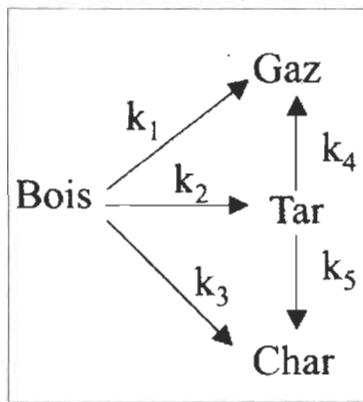


Figure 2. 4 : Cinétique du bois [48]

Dans ce modèle, les réactions k_1 , k_2 et k_3 sont appelées réactions primaires et sont compétitives. Les réactions k_4 et k_5 sont des réactions secondaires et correspondent respectivement au craquage du tar en gaz et en repolymérisation du tar en biochar solide, nommé char.

La repolymérisation (réaction tar \rightarrow char (k_5 de la figure 2.4)) est sporadiquement observée dans les fours de pyrolyse lente de l'entreprise CBFE dans les conditions particulières où le tunnel de récupération des gaz de carbonisation est saturé par un excès de gaz. La pression négative garde les gaz à l'intérieur du four plutôt que de les évacuer aussitôt formés vers l'incinérateur. Les rendements de charbon /bois initial sont ainsi améliorés,

mais les temps de cycle sont alors plus longs. De façon générale, il est admis que les réactions k_1 , k_2 , k_3 sont dominantes lors de la carbonisation du bois en charbon.

Nous assumons que la biomasse est déjà à l'état anhydre (préséchage) avant la décomposition de l'hémicellulose, cellulose et lignine dans le four. Thurner et Mann (1981) ont estimé dans leur modèle de pyrolyse du bois que la cinétique de réaction (taux de décomposition en fonction de la température) peut être estimée théoriquement par la loi d'Arrhenius, soit :

Variation de la décomposition du bois en fonction du temps (t)
 $d m(\text{bois}) / d t = -k m(\text{gaz} / \text{tar} / \text{char});$ où $k = A \exp(-E/RT)$

k : coefficient de vitesse de décomposition

A : facteur de fréquence de collision et des effets stériques, indépendant de la température

E : énergie d'activation (kJ/mol)

R : constante des gaz parfaits (+/- 8,314 J/K.mol)

T : température en degré Kelvin (K)

Figure 2. 5 : Variation de la décomposition du bois en fonction du temps (t).

Thurner et Mann (1981) ont mesuré expérimentalement les constantes A et E lors de la pyrolyse de bois feuillu de hêtre en 1981 et ont rapportés les valeurs suivantes :

Tableau 2. 1 : Mesures des constantes A et E [49]

Réaction	Ai (s^{-1})	Ei (kJ/mol)
Biomasse – $k_1 \rightarrow$ gaz	$1,4 \times 10^4$	153
Biomasse – $k_2 \rightarrow$ goudrons	$4,1 \times 10^6$	148
Biomasse – $k_3 \rightarrow$ charbon	$7,5 \times 10^5$	112

D'autres auteurs ont calculé des vitesses de réaction différentes, tels que Di Blasi et Branca (2007). Les résultats ne sont pas surprenants étant donné que ce modèle suppose une

présence de gaz parfait non compressible, une biomasse uniforme et des conditions de températures et d'équilibre de phase lors de la décomposition thermochimique du bois qui sont stables. Ce modèle est quand même intéressant puisque dans le cas où un liquide pyrolytique est utilisé pour l'activation physique du charbon de bois, il serait possible de favoriser, non seulement, l'oxydation des volatils pour créer une plus grande structure poreuse, mais aussi favoriser la réaction k5 du modèle de Thurner et Mann. Cette possible repolymérisation des composés phénoliques (tar) pourrait réduire le «burn-off» ou la perte de rendement à haute température et rendre ce nouveau procédé d'activation très performant du point de vue technico-commercial. Cette hypothèse sera validée lors de la phase expérimentale.

En considérant les courbes typiques de décomposition des principaux composés du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) montrées à la figure 2.6 ci-dessous, on peut remarquer que :

- L'hémicellulose qui contient une variété de polymères (mannose, xylose, glucose, galactose, arabinose) se décompose par pyrolyse dans un domaine de température qui va de $\pm 94^{\circ}\text{C}$ à 400°C . Certaines molécules contenues dans l'hémicellulose, tel que le xylane, se décomposent rapidement sous la chaleur et participe activement à la propagation des réactions exothermiques de pyrolyse. Celui-ci se consomme donc le premier lors de la montée en température [50].
- La cellulose se décompose dans un domaine de température relativement étroit compris entre 300°C et 400°C . La décomposition est brusque, ce qui génère une importante quantité d'énergie lors de sa décomposition.
- La lignine se dégrade principalement dans un domaine de température large compris entre 167°C et 600°C .

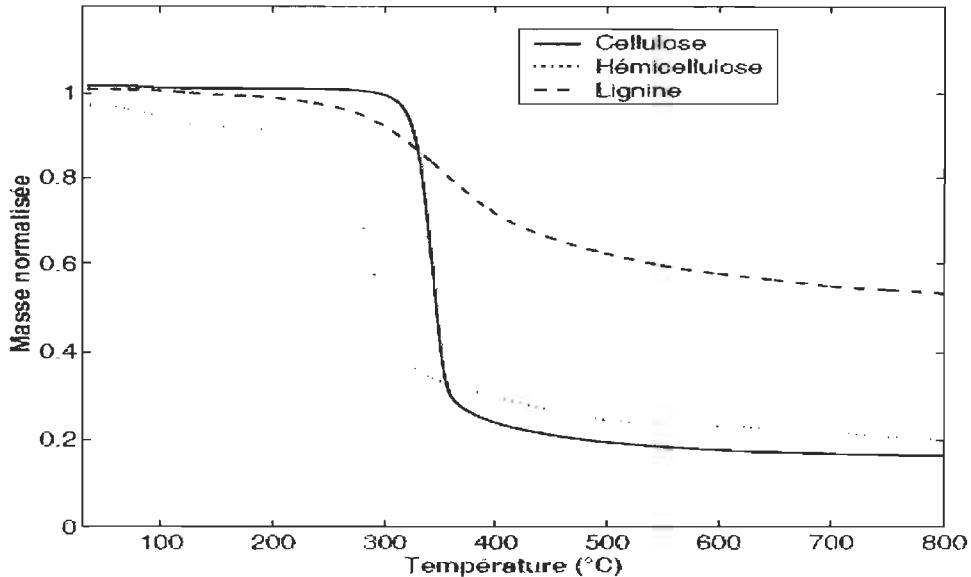


Figure 2.6 : Décomposition des principaux composants du bois [51]

La pyrolyse lente se pratique toujours aujourd’hui de manière traditionnelle en empilant le bois à carboniser et en le couvrant d’une couche de glaise ou en le renfermant dans des fours pour éviter sa combustion lorsqu’en contact avec l’oxygène.

De nouveaux procédés de pyrolyse lente intégrant la récupération des gaz de carbonisation et autres éléments d’optimisation du procédé ont été répertoriés dans les dernières années.

Parmi ces nouveaux procédés de pyrolyse lente, on remarque deux types de technologies distinctes, soit les systèmes «retort» ou la pyrolyse lente par vis d’entraînement.

2.2.2.5 Systèmes «retort» ou pyrolyse en tandem (www.piroliz.org)

Dans ce type de procédé de pyrolyse lente, l’objectif est de tirer avantage du caractère exothermique de la réaction de pyrolyse du bois pour récupérer l’excès d’énergie afin de déshumidifier et d’amorcer la pyrolyse dans un four adjacent à celui en pyrolyse. Le tandem «pyrolyse-dé-humidification avec transfert de chaleur» rend ces unités de pyrolyse lente très performantes en terme énergétique. La compagnie Rousseau en France (<http://rousseau24.fr/>) et la société Carbonex (<http://carbonex.fr/>) sont des exemples d’utilisation du procédé de pyrolyse lente par « retort ».

2.2.2.6 Pyrolyse lente par vis d’entraînement

Ces systèmes de pyrolyse par vis d'entraînement ont l'avantage de convertir la biomasse en biocarbone de manière continue. La biomasse doit cependant être de faible dimension (bran de scie ou l'équivalent) et à faible taux d'humidité (<10%) pour fonctionner convenablement. La société Biogreen en France est un bon exemple de ce type d'unité de pyrolyse avec le modèle «Spirajoule». On obtient dans ce type de procédé de la fine poussière de charbon à différents taux de carbone selon la température et le temps de résidence utilisés.

Selon le procédé de pyrolyse utilisé, il est possible de créer des précurseurs de carbone pouvant être converti, dans une étape subséquente, en charbon activé.

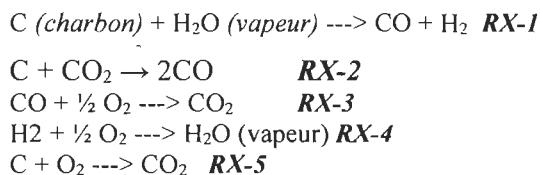
2.2.3 Le processus d'activation d'un précurseur de carbone

Une deuxième étape (l'activation) à haute température oxyde les goudrons résiduels et autres matières organiques inclus dans la structure interne du précurseur de carbone et crée ainsi une réorganisation des molécules de carbone avec des ouvertures et des crevasses à l'échelle moléculaire hautement poreuses permettant l'adsorption de composés organiques [52]. Dans le cas du charbon minéral (anthracite, houille, lignite), l'activation se fait directement sans passer par une étape préalable de carbonisation.

L'activation du charbon où l'oxydation des matières organiques résiduelles à l'intérieur de la structure de carbone peut se faire soit de manière physique (contact avec de la vapeur d'eau et/ou du gaz carbonique et/ou d'azote) ou soit de manière chimique (imprégnation préalable de la biomasse par une base (KOH), un acide (H_2PO_3) ou un sel ($ZnCl_2$) avant le contact du précurseur avec une source de chaleur [53]. Selon les conditions d'activation et la nature même du précurseur, des pores de différentes tailles et de formes seront constitués à l'intérieur du charbon activé. Une distribution aléatoire des pores sera aussi observée.

L'utilisation de vapeur d'eau (activation physique) peut être appliquée à plusieurs types de précurseurs à base de carbone, incluant le charbon de bois. Même si plusieurs méthodes et conditions d'opération sont rapportées dans la littérature pour l'activation physique, les mêmes principes de base demeurent [54].

L'activation physique implique un premier contact à haute température (typiquement entre 800 °C et 1 000 °C) entre le précurseur à base de carbone et l'agent oxydant (eau et/ou gaz carbonique). L'équation 2.1 ci-dessous montre les principales réactions menant éventuellement à l'oxydation des composés organiques contenus dans la structure du médium et au développement de la structure poreuse [55]. Il est à remarquer que le médium de carbone se fait aussi oxyder, ce qui contribue à la perte de rendement par « burn-off » (RX-1).



Eq 2. 1 [56]

La création de sites d'adsorption peut se faire par une oxydation plus rapide à certaines interfaces créant des pores plus profonds à l'intérieur du précurseur de carbone et/ou des pores ayant des diamètres plus grands.

La structure poreuse du charbon activé se réfère à trois principaux types de pores, selon la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [57]. Tous les charbons activés possèdent une structure poreuse faite des trois types de pores, mais avec des proportions différentes et une résistance différente de l'intégralité de ces pores, lorsque mis en contact avec le ou les composés à adsorber.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon activé, les mésopores favorisent le transport de ce fluide plus en profondeur. Les micro et mésopores sont les véritables sites de l'adsorption [58]. Il existe donc plusieurs types de charbon activé ayant une structure poreuse spécifique qui pourra être valorisée selon la nature du médium à traiter (adsorption de petites molécules, jusqu'au virus ou de grosses molécules comme les colorants dans l'eau ou dans l'air) [59].

Pour un même précurseur, la structure poreuse sera assez caractéristique (présence de plus ou moins les mêmes proportions de macro, méso et micropores). Cependant, les procédés de carbonisation et les conditions d'opération lors de l'activation peuvent influencer aussi

la structure poreuse et les performances d'adsorption finales. Ainsi, il est reconnu que le charbon activé fait à partir de l'enveloppe de la noix de coco possède une structure poreuse très résistante à l'abrasion et majoritairement faite de mésopores. En contraste, le charbon activé produit par l'activation physique de la tourbe tend à avoir une structure plus macroporeuse et une plus faible résistance à l'abrasion.

Il est courant dans la littérature d'indiquer que l'activation chimique :

- Se fait à plus basse température (500–700 °C) que l'activation physique (800–1000 °C);
- Nécessite des temps d'activation moins longs que l'activation physique (1 à 3 heures);
- Augmente le rendement (ratio : charbon activé produit / quantité de précurseurs ajouté).

Cependant, l'activation chimique requiert l'installation d'équipement sécuritaire de traitement des produits chimiques et une étape supplémentaire de lavage du charbon activé en fin de procédé pour nettoyer les pores et récupérer une partie de l'oxydant utilisé [60]. En Amérique du Nord, la société Ingevity (www.ingevity.com), autrefois Mead-Westvaco, produit un charbon activé (marque Nuchar ®) basé sur l'imprégnation de bran de scie par l'acide phosphorique.

Tel que mentionné précédemment, une grande surface spécifique jumelée à des dimensions de pores adéquates à l'intérieur du charbon activé sont des conditions nécessaires à l'adsorption efficace de composés non désirés dans un milieu spécifique. Cependant, il est fréquemment remarqué dans l'industrie que pour une surface spécifique donnée (même mesure de BET en m^2/g) et des dimensions de pores similaires, les réactions d'adsorption seront significativement différentes. La principale raison pour ces différences est que la nature et les concentrations des groupements chimiques à la surface des charbons activés jouent aussi un rôle important dans les phénomènes d'adsorption.

Ces groupements chimiques auront plus ou moins d'affinité avec les composés à adsorber. Les atomes de carbone après un traitement d'oxydation pour activer leurs surfaces en vue d'adsorber des composés non désirables sont dit insaturés du fait de leur affinité à se lier avec d'autres types d'atomes pour donner naissance à des groupements chimiques hétérogènes à la surface. Parmi ces groupements chimiques, on retrouve une très forte

proportion de groupements riches en oxygène qui réagissent avec le carbone selon les conditions de température et les adsorbats en présence dans le milieu à traiter. Ces groupements se développent lors du processus d'activation selon : le précurseur de carbone, l'ajout d'un oxydant et les conditions d'activation (température, temps de résidence). La présence ou l'absence de ces groupements chimiques réactifs à la surface du charbon activé aura une influence importante sur la capacité d'adsorption d'un charbon activé et de son caractère hydrophobique [61]. C'est aussi pour cette raison qu'il existe autant de variantes et de produits de charbon activé offert par un même fournisseur.

Il est possible de comparer le pouvoir d'adsorption et la mesure de la surface spécifique du même type de précurseur dans des conditions similaires de température et de temps d'activation. Une revue des méthodes d'activation sur plus d'une centaine de composés lignocellulosiques a récemment été publiée avec la comparaison des performances d'adsorption et du développement de la surface spécifique [62]. Ces précurseurs de carbone ont été classés par famille de produit dont les principales sont: les résidus agricoles, les noyaux des noix, les pelures de différents fruits, les fibres de certaines céréales, plusieurs types de biomasses forestières, les matières fécales riches en carbone et les racines de plantes végétales.

Chaque type de composés lignocellulosiques de l'étude possédait une structure interne distincte et sa porosité interne et sa surface spécifique a pu être substantiellement augmentée par un procédé d'activation. Les mesures de surfaces spécifiques rapportées par Gonzales-Garcia (2018) étaient de l'ordre de $\pm 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ avec certaines variations selon les conditions d'activation utilisées.

La recherche de matières premières à base de carbone, qui peut se convertir à faibles coûts en charbon activé, s'est portée dans les dernières années sur les résidus agricoles incluant la pulpe des fruits [63]. Le tableau 1.2 présente les principaux résultats d'études d'activation de précurseurs lignocellulosiques tels que rapportés dans l'étude mentionnée précédemment.

Tableau 2. 2 : Résultats d'activation de différents résidus agricoles et maraîchers [64].

Précureur	Choix de l'oxydant	Température d'activation (°C)	Surface spécifique (m ² /g) (BET)
Coque d'amande	CO ₂	800	875
Pousses de vigne	CO ₂	800	950
jute	CO ₂	950	880
Fibre de coco	CO ₂	950	1050
Olives broyées	CO ₂	850	1125
Coque de pistache	CO ₂	900	990
Épi de maïs	CO ₂	800	660
Résidus de bagasse	CO ₂	800	500
Noyaux de dattes	H ₂ O	700	825
Coquille de noix	H ₂ O	850	790

D'autres publications ont porté sur des résidus de fruit en excès dans certaines régions comme l'abricot [65]. Dans ce dernier cas, après optimisation de la pyrolyse et un traitement chimique à l'acide phosphorique à des températures de 300 – 500 °C, la surface spécifique du charbon activé produit à partir d'abricot a été de 444-709 m²/g. Le maximum de développement de la surface spécifique s'est produit lorsque la phase de pyrolyse se déroulait à une température de 400 °C pendant 120 minutes.

Il a aussi été démontré qu'il était possible de préparer des charbons activés à base d'amande, d'olive et de noyaux de pêche autant par la voie physique (oxydation en présence de vapeur d'eau ou de CO₂) que par le contact avec des agents chimiques tel que le ZnCl₂ [66]. Les mécanismes d'activation sont cependant très différents entre les deux approches et cela mène à des structures de pores significativement différentes. Il a été observé que l'activation par voie physique devait se faire à plus haute température (800 – 900 °C plutôt que 500 – 600 °C pour l'activation chimique). De plus, la porosité à l'intérieur du charbon activé était beaucoup moins uniforme dans le cas de l'activation physique.

Le bambou comme résidu organique a été très étudié pour la production de charbon activé en Asie [67]. Cette plante tropicale est abondante et est utilisée dans de nombreuses applications industrielles. On la retrouve donc en grande proportion dans les dépotoirs et les centres de recyclage à la fin de sa vie utile. Il a été démontré qu'il était possible de fabriquer du charbon activé à partir du bambou. L'activation de ce précurseur à une température de 850 °C pendant 120 minutes a permis le développement d'une surface spécifique de 1210 m²/g avec un volume de pores à l'intérieur du charbon activé de 0,542 cm³.

Des charbons activés ont aussi été fabriqués à partir de matières fécales dont les fientes de poulet préalablement séchées [68]. La pyrolyse de rejets fécaux de poulet suivie d'une activation à la vapeur d'eau a généré un adsorbant à près de 789 m²/g (mesure par méthode BET). Le charbon activé produit par les rejets fécaux de poulet de cette étude a été utilisé dans le traitement d'une eau contaminée et a démontré son pouvoir d'adsorption de certains métaux (Cu²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺) séparément dispersés dans l'eau.

Au niveau des paramètres d'activation dans les fours tournants, Une étude de Fernandez Ibanez (2002) a décrit les facteurs influençant l'activation du charbon et les réactions d'oxydation lors du processus d'activation. Une description des changements à la surface du charbon activé a aussi été donnée. Avec l'avancement des outils informatiques dans les dernières années, des modèles prédictifs des performances d'activation du charbon dans un four tournant ont pu être réalisés [69]. Ces modèles ont pu déterminer le lien entre le développement de la porosité interne des charbons activés et la perte de rendement (burn-off). Il a aussi été démontré que la température, le temps de résidence dans le four tournant, la quantité d'oxydant injectée et la quantité de précurseurs dans le four sont les principaux facteurs affectant le développement de la surface spécifique d'adsorption du charbon activé. Finalement, des essais intégrant différentes configurations à l'intérieur d'un four tournant d'activation a permis d'optimiser les conditions d'activation à l'intérieur d'un four tournant d'activation [70]. Même si l'étude a porté plus particulièrement sur la production de charbon activé à l'aide de l'acide phosphorique avec l'obtention d'une surface spécifique maximum de 1477 m²/g, les principaux facteurs affectant le procédé d'activation rapporté dans cette étude ont été similaires à ce qui est rapporté ci-haut, soit la

température d'activation, le temps de résidence, la quantité d'oxydant et le débit du précurseur de carbone utilisé.

2.3 La théorie d'adsorption d'un composé chimique

Le pouvoir d'adsorption d'un charbon activé dépend des forces moléculaires présentes à sa surface et éventuellement de son niveau de saturation en molécules de gaz ou de liquide à l'intérieur de sa structure poreuse [71]. Cette saturation correspond à une augmentation de la densité de l'adsorbat à l'interface des deux phases. Elle peut être rapide (quelques secondes) pour atteindre un équilibre entre la diffusion des molécules de l'adsorbat (gaz ou liquide) vers l'extérieur de l'adsorbant (charbon activé poreux) et l'adsorption à l'intérieur de l'adsorbant ou plus lente selon l'état des pores. Plus la surface est microporeuse et plus le taux d'adsorption pourra se prolonger avant d'atteindre un équilibre.

2.3.1 Types d'interactions moléculaires

On distingue deux types spécifiques de forces moléculaires permettant l'adsorption d'un gaz ou d'un liquide à l'intérieur de la surface poreuse d'un charbon activé. Dans le cas de molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes (lien de Van der Walls, par exemple), on fait référence à une adsorption physique ou des interactions de London [72]. Dans le cas d'interactions électrochimiques impliquant des molécules polaires ou ioniques, on fait alors référence à la chemisorption ou adsorption chimique.

L'adsorption chimique implique des liaisons ioniques (transfert d'électrons) ou covalentes (partage d'électrons) entre les atomes de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Les forces d'attraction lors de l'adsorption chimique sont typiquement de l'ordre de 200 KJ/mole comparativement à moins de 20 KJ/mole pour l'adsorption physique [73,74,75].

En 1918, Irving Langmuir a été l'un des premiers scientifiques à proposer un modèle d'adsorption simple permettant de caractériser différents charbons activés [76]. Le modèle repose sur trois hypothèses distinctes :

- 1) l'adsorption d'un gaz parfait est localisée et donne lieu qu'à la formation d'une monocouche à la surface du charbon activé poreux;
- 2) tous les sites réactifs sont équivalents et la surface est uniforme;
- 3) il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle suppose que deux phénomènes peuvent se produire :

- une molécule de gaz entre en contact avec un site disponible à la surface du charbon activé et est adsorbée;
- une molécule à la surface se désorbe et retourne dans la phase gazeuse.

Le taux de recouvrement à la surface est défini par les équations présentées ci-dessous.

Lors de l'adsorption :

Équation: $d\Theta / dt = K_a P N (1-\Theta)$ où : Eq 2. 2

Θ : taux de recouvrement de la surface

K_a : constante caractéristique de l'interaction entre les molécules du gaz parfait et la surface "S"

P : pression partielle dans la phase gazeuse

N : nombre de sites disponibles à l'intérieur du charbon activé

Lors de la désorption :

Équation : $d\Theta / dt = K_d N \Theta$ Eq 2. 3

À l'équilibre, on peut faire équivaloir les deux équations 1 et 2 et simplifier à l'expression d'isotherme suivante :

$$\Theta = N_a / N_{am} = b P / (1+bP) \text{ où:}$$

$$b = K_a / K_d$$

N_a : représente la quantité de gaz adsorbé

N_{am} : représente la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide

$$\underline{\text{Équation}} : P/N_a = P/N_{am} + 1/b N_{am} \quad \text{Eq 2. 4}$$

Le système est à saturation lorsqu'autant de molécules de gaz qui s'absorbent que de molécules qui se désorbent) en remplissant complètement les sites disponibles à la surface),

La pente de $P/N_a = f(P)$ donne la valeur de N_{am} , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Curieusement, l'isotherme de Langmuir, bien que très simple, permet de caractériser un grand nombre de phénomènes d'adsorption dans le monde industriel, incluant les réactions avec des catalyseurs et aussi l'adsorption de liquides polluants par un charbon activé.

Stephen Brunauer (1976) classifia les principales isothermes d'adsorption selon 6 différents comportements spécifiques. À température constante, la relation entre la quantité de gaz adsorbés (N_a) et le différentiel de pression jusqu'à la pression de saturation (P/P_0) fournit des informations sur la surface spécifique ainsi que sur la structure poreuse d'un solide. Selon le couple adsorbat-adsorbant en présence, la relation entre N_a et P/P_0 peut être différente. La figure 2.7 présente différents isothermes d'adsorption tel que proposée par Stephen Brunauer en 1976.

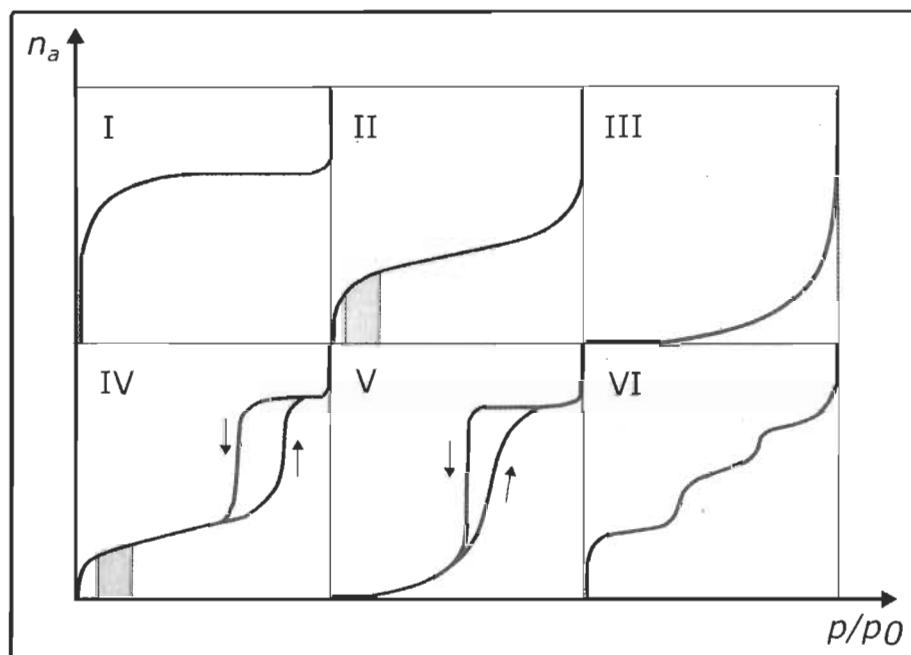


Figure 2.7 : Classification d'isotherme [77]

Plus précisément, les classes d'isotherme sont :

Type I : adsorption en monocouche avec saturation lorsque le volume à adsorber est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux.

- Type II : Les isothermes de type II correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Le remplissage des micropores pour la première couche se poursuit avec des couches successives.

- Type III : Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant (par exemple l'eau sur des surfaces hydrophobes). On peut aussi être en présence d'interactions relativement fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Type IV : Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène.
- Type V : Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de méso pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.
- Type VI : Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Il est évident que le modèle d'isotherme décrit ci-haut ne peut décrire parfaitement un système adsorbat-adsorbant lorsqu'on est en présence de phénomènes plus complexes tels que le fait d'avoir une surface avec différents groupements chimiques hétérogènes avec réactions chimiques (chemisorption). C'est pour cela que plusieurs autres modèles d'adsorption ont été proposés dans le passé et continuent de nos jours à être étudiés et raffinés.

L'un des modèles d'adsorption qui a connu une grande popularité et qui est toujours très utilisé de nos jours est basé sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). En 1938, les trois scientifiques ont publié pour la première fois un article présentant une extension du modèle de Langmuir dans le cas où il y avait présence de plusieurs couches d'adsorption. L'approche est basée sur l'application du modèle de Langmuir pour chaque couche successive d'adsorption en utilisant l'azote comme gaz de référence. On assume que la première couche réagit avec la surface et pour les couches successives, nous avons une relation adsorbat-adsorbat. Lorsque la pression atteint la valeur de saturation, l'épaisseur de la couche adsorbée devient infinie et il y a condensation du gaz. En transformant les équations pour chaque couche, on en déduit une relation entre la pression d'équilibre et la quantité de gaz adsorbé. Cette équation est illustrée ci-bas.

$$\text{Equation 4: } \frac{P}{N_a} (P_0 - P) = \left(\frac{1}{N_{am}} \cdot c \right) + \left(\frac{c-1}{N_{am}} \cdot c \times \frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Eq 2. 5}$$

$$\text{Equation 5: } \frac{1}{V} \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) = \left(\frac{1}{N_{am}} \cdot c \right) + \left(\frac{c-1}{N_{am}} \cdot c \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Eq 2. 6}$$

où:

V: volume spécifique dans le solide

P: pression d'équilibre

P₀: pression de saturation

N_a: quantité de gaz adsorbé

N_{am}: quantité de gaz monocouche

C : constante selon le gaz utilisé

Cette équation permet d'avoir une forme linéaire dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les valeurs de la constante « *c* » et *N_{am}*. En connaissant ces valeurs, on obtient éventuellement une mesure du volume de gaz d'azote total adsorbé à 77K en m₂/g. C'est cette valeur qui a été standardisée dans les dernières décennies dans le domaine des charbons activés. La figure 2.8 ci-bas présente graphiquement la relation entre les variables menant à la mesure du volume de gaz d'azote total adsorbé dans un milieu poreux.

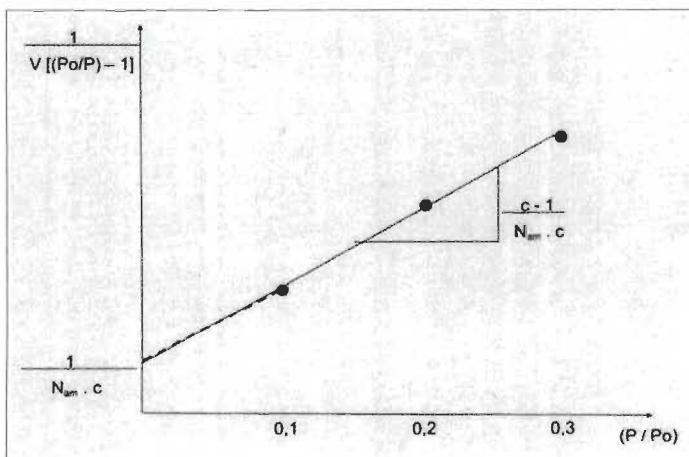


Figure 2. 8 : Équation de mesures BET sous forme graphique [78]

2.4 Production de charbon activé

La fabrication de charbon activé à partir de différents précurseurs de carbone selon différents formats (poudre, granulats ou extrudé) permet une utilisation dans une vaste gamme de procédés d'épuration, de séparation et de catalyse pour le traitement de gaz, liquide et des solides.

L'industrie du charbon activé a connu un essor fulgurant dans les dernières décennies à mesure que les procédés industriels d'activation devenaient technologiquement et économiquement viables et que les besoins de dépollution de l'eau et de l'air des grands centres urbains devenaient essentiels. Aujourd'hui, la demande mondiale pour le charbon activé est estimée à plus de 4,2 milliards de dollars avec un taux de croissance annuel de 8 à 10% par an selon les données de la compagnie publique Calgon Carbon (www.calgoncarbon.com).

Au Canada, les grandes municipalités et les autres segments de marché consomment annuellement pour plus de 70 millions de dollars de charbon activé [79]. Il est à remarquer que pour l'instant, il n'existe pas de producteur de charbon activé au Canada et que les besoins sont en majorité comblés par l'importation de charbon activé à base de charbon minéral d'Asie et des États-Unis.

Pour le charbon activé fait à partir de la biomasse forestière, il est généralement reconnu dans l'industrie de l'épuration de l'eau et de l'air des municipalités en Amérique du Nord que ce type de charbon activé est efficace pour la décoloration (adsorption de grosses molécules) et la captation des mercaptans et autres composés organiques dans l'air. L'épaisseur des parois des cellules contenant les pores du charbon activé permet de résister à la déformation complète de la cellule lors du contact avec le ou les composés à adsorber. Par exemple, il n'est pas souhaitable lors de l'épuration de l'eau d'observer une attrition importante des granules de charbon activé à chaque passage des eaux usées puisque cela entraîne une partie du charbon activé avec l'eau et augmente ainsi le taux d'utilisation (quantité de charbon activé par litre d'eau traitée) [80].

Une caractéristique importante, au-delà de la capacité d'adsorption d'un charbon activé, est donc sa résistance à l'abrasion dans un milieu donné.

2.5 Le cas de Charbon de bois feuille d'érable (CBFE)

Il existe au Canada quelques charbonneries qui pyrolysent la biomasse forestière (feuillus de trituration) en biocharbon de bois pour l'industrie de la cuisson sur barbecue, l'amendement des sols en agriculture et la nutrition animale. Parmi celles-ci, on retrouve l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable Inc. (www.mapleleafcharcoal.com), située à Ste-Christine d'Auvergne dans la région de Portneuf. Cette entreprise est en activité continue depuis 1955. Elle s'intéresse particulièrement à la modification de son procédé de pyrolyse lente (carbonisation) avec récupération d'énergie pour convertir une partie de son biocharbon actuel en charbon activé.

L'entreprise utilise 15 fours de carbonisation de type casemate d'une capacité moyenne de 25 m³s de bois. Elle produit environ 75 000 kg par semaine de charbon de bois et recycle à travers un tunnel reliant les fours à un incinérateur, une partie de l'énergie des gaz de carbonisation

Pour compléter un cycle de pyrolyse dans un des 15 fours existants, une partie du bois doit être préalablement brûlé à l'intérieur du four pour augmenter la température et compléter la dé-humification de la biomasse avant l'étape de carbonisation. On obtient typiquement 5 000 kg de charbon/four à +/- 50 % de carbone fixe ou 84% de carbone total.

Dans le cadre de ce projet de recherche, en plus de l'utilisation des fours traditionnels de carbonisation, une nouvelle unité de pyrolyse à chauffage indirect («retort») a aussi été développée et sera décrit ultérieurement.

2.6 La gestion des liquides pyrolytiques

Il est à remarquer qu'une grande partie de liquide pyrolytique est générée dans le procédé de pyrolyse lente à l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable et sa disposition par évaporation dans l'incinérateur à +/- 1500 °F (815 °C) est couteuse et complexe (consommation d'énergie d'appoint en propane). La production de liquide pyrolytique ou

distillat de bois est aussi variable selon l'humidité de la biomasse entrante et l'état du cycle de carbonisation dans les 15 fours de type casemate (phase de dé-humification versus phase de carbonisation). Il est ainsi possible de mesurer des taux de production de liquide pyrolytique d'environ 100 L/ 5000 kg de charbon de bois produit jusqu'à des taux dépassant les 1000 L/ 5 000 kg de charbon de bois produit dans un four de carbonisation. De plus, la condensation des gaz de pyrolyse menant à la formation du liquide pyrolytique s'accompagne généralement de trois phases distinctes, soit :

- Une phase dense, ressemblant à de l'asphalte liquéfié qui précipite et se dépose sous les autres phases. Cette phase est composée principalement de goudrons, de créosote et d'autres molécules aromatiques lourdes à base de groupements phénoliques;
- Une phase aqueuse contenant des acides, alcool et d'autres composés aromatiques plus légers qui sont miscibles dans l'eau;
- Une phase huileuse qui flotte à la surface et qui possède une forte valeur énergétique.

Il n'est pas simple de séparer chacune de ces phases de manière à les valoriser séparément dans des applications spécifiques. Historiquement, le distillat de bois était composé principalement des goudrons qu'on récupérait au fond des fours de carbonisation et une partie des gaz était récupérée par refroidissement d'une canalisation de sortie du four.

Avant l'avènement de la pétrochimie à la fin du 19^{ie} siècle, la partie goudronnée et ses dérivés de créosote était utilisé pour [81].

- Calfeutrer la coque des navires;
- Rendre imputrescible les bardaques des maisons et les poteaux de téléphone;
- Hydrofuger les traverses de chemin de fer.

Dans les années 1980, beaucoup de pays industrialisés ont banni l'utilisation des goudrons puisqu'il a été démontré qu'ils contiennent des agents carcinogènes lors du contact avec la peau et par inhalation dans les poumons. Les dérivés pétrochimiques de même nature (goudron, asphalte) étaient aussi moins chers et beaucoup plus disponibles que les goudrons et créosotes faits par les charbonniers traditionnels.

Pour la phase aqueuse, et lorsqu'il y a séparation avec les goudrons et les huiles légères, il existe quelques applications commerciales pour ce produit connu commercialement sous le nom de : vinaigre de bois, distillat de bois, acide pyrogéné ou de « liquid smoke ».

Dans les pays non industrialisés, il est commun d'utiliser le liquide pyrolytique [82] :

- En agriculture comme catalyseur pour la croissance des plantes et pour réduire les dommages causés par différents pathogènes, dont les moisissures et champignons;
- Comme supplément alimentaire pour animaux pour réduire les bactéries de la salmonelle et les maladies gastro-intestinales chez les poulets;
- Chez l'humain où certaines études d'ingestion de liquide pyrolytique ont souligné une possible réduction du reflux acide, des odeurs corporelles, des diarrhées et aussi l'abaissement du cholestérol. Il est à remarquer que le charbon activé et d'autres produits pharmaceutiques (naturels ou de synthèse) peuvent offrir les mêmes bienfaits chez l'humain et de manière plus sécuritaire que l'ingestion de liquide pyrolytique.

Dans les pays industrialisés, Le distillat de bois est testé directement dans le sol à des concentrations de ± 1 L (distillat de bois) pour 200 L d'eau de dilution et un taux de couverture du feuillage des plantes de 1 litre / m^2 pour stimuler la croissance des plantes. Le distillat de bois est aussi efficace contre les nématodes et dans certains cas, on observe une réduction jusqu'à 50% de fertilisant et de fongicide pour le même rendement agricole [83]

Dans le cas spécifique de l'entreprise CBFE, le contenu du liquide pyrolytique est principalement de l'eau avec plus de 300 composés organiques et les phases goudronnées, aqueuse et huileuse ne sont pas facilement séparables dans le procédé actuel. Les principales familles de composés étant : l'acide acétique, le méthanol ainsi que diverses formes de produits phénoliques.

Même si certains pays en Asie ont développé des applications en agriculture pour le liquide pyrolytique issu du procédé de pyrolyse lente (insecticide-pesticide-fongicide) [84], il n'y

a pas, à ce jour, d'homologation en ce sens au Canada ni d'applications commerciales à grande échelle.

Il est aussi à remarquer que ce liquide pyrolytique, issu de la pyrolyse lente du bois feuillu, a un pouvoir d'oxydation élevé. Ce liquide s'accumule dans le tunnel de récupération des gaz de carbonisation et corrode les cheminées des fours et autres pièces métalliques en contact avec le liquide. Il occasionne par le fait même des coûts de maintenance importants à l'entreprise CBFE. Le préséchage du bois avant sa carbonisation réduit la production de liquide pyrolytique, mais cette étape a aussi un coût et n'est pas toujours possible.

L'état de l'art portant sur le charbon activé est largement disponible dans la littérature scientifique pour la description des précurseurs de carbone minéral et à base renouvelable et l'activation traditionnelle dans des fours rotatifs ou des fournaises multiétages [85]. Cependant, peu d'études ont été menées sur l'utilisation même des résidus pyrolytiques, comme oxydant pour l'activation d'un charbon de bois ainsi que l'effet de la récupération et du recouvrement des gaz de carbonisation lors d'une phase d'activation physique d'un charbon de bois. Il y aurait donc intérêt à étudier l'utilisation de ces résidus pyrolytiques comme agent d'oxydation dans la fabrication du charbon activé pour permettre une valorisation plus importante des produits provenant des charbonneries traditionnelles tout en améliorant leur empreinte environnementale.

2.7 Contexte, but et objectifs du projet

Étant donné que :

- La compagnie CBFE Inc. produit déjà une quantité substantielle de biocarbone (charbon de bois : +/- 4 000 tm/an), avec des surplus de production non valorisable certains mois de l'année (saisonnalité du segment de la cuisson sur BBQ) et pouvant potentiellement servir comme précurseur de carbone en vue d'une activation en charbon activé;
- L'activation du charbon demande généralement une exposition à des températures élevées (700 – 1000 °C) dans une atmosphère de vapeurs d'eau et/ou de composés organiques et/ou de gaz inerte (CO₂, N₂) disponible à l'entreprise CBFE.

- L'entreprise CBFE a les ressources et les compétences disponibles pour modifier ses procédés afin d'ajouter une nouvelle gamme de produits de charbon activé dans son portfolio de produit de carbone à base renouvelable

Il serait bénéfique de développer, puis commercialiser un charbon activé issu du procédé de carbonisation de l'entreprise CBFE, activé par le résidu de liquide pyrolytique (activation physique) et/ou par le recouvrement des gaz de carbonisation comme oxydants lors de la phase d'activation.

La valorisation des rejets de la pyrolyse lente (gaz et liquide pyrolytique) pourrait permettre la production de charbon activé à faibles coûts tout en produisant une structure poreuse et des propriétés d'adsorption unique pour une biomasse forestière donnée, lorsque comparée au procédé classique d'activation par l'eau ou gaz inerte (CO_2 / N_2) dans un four d'activation. De plus, il n'est pas commun dans l'industrie du charbon activé d'exploiter les synergies possibles entre les étapes de carbonisation et d'activation du charbon issu d'une biomasse, ce qui sera expérimenté dans ce projet.

À ce jour, la recherche de documents pertinents vérifiant l'hypothèse qu'un gaz ou un liquide pyrolytique pourrait permettre l'activation du charbon issu d'une biomasse forestière n'a pas permis de trouver d'information technique à ce sujet.

Le but du projet est donc d'étudier l'utilisation de résidus pyrolytiques et du gaz de carbonisation générés par la charbonnerie CBFE pour l'activation de ses propres charbons de bois et ainsi obtenir un charbon activé ayant une surface spécifique de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Basé sur la revue de littérature et l'expérience de CBFE, les objectifs de recherche suivants ont été fixés pour arriver à ce but :

1. Validation dans un four rotatif pilote (disponible à l'Institut de recherche sur l'hydrogène de l'UQTR) des meilleures conditions d'activation (activation physique avec de la vapeur d'eau) du charbon de bois de l'entreprise CBFE permettant d'obtenir des performances d'adsorption comparables à ce qui est rapporté dans la revue de littérature et aussi disponible commercialement au Canada.

2. Remplacement de la vapeur d'eau comme agent d'activation physique par les résidus pyrolytiques de l'entreprise CBFE dans le même four tournant de l'étape 1. Il est considéré que l'utilisation des résidus pyrolytiques comme agent d'activation, en plus d'améliorer le bilan environnemental de l'entreprise, pourrait contribuer à augmenter le rendement charbon /charbon activé en réduisant la combustion du charbon à l'intérieur du four d'activation (moins de «burn-off»).
3. Essais d'activation par recouvrement des gaz de pyrolyse dans un nouveau type de pyrolyseur permettant la production de charbon activé dans une seule étape de fabrication (pyrolyse et activation dans le même équipement de production).
4. Développement de nouvelles applications du charbon activé issu de l'étape 3 ci-haut.

L'originalité de ce projet réside dans l'activation de charbons de bois d'une charbonnerie sur son site et avec ses extrants (résidus pyrolytiques). Ce projet permettra de diversifier les produits des charbonneries de bois et de mettre éventuellement en marché une nouvelle gamme de charbons activités.

Chapitre 3 – Matériel et Méthodes

Dans le cadre de ce projet de recherche portant sur l'activation du charbon de bois de la société Charbon de bois feuille d'éryable Inc. par recouvrement des gaz de carbonisation, il a été prévu de comparer l'augmentation de la surface spécifique (m^2/g) de différents charbons selon :

- Le type de conditionnement de la matière première (biomasse forestière);
- Le procédé de pyrolyse pour obtenir un précurseur à base carbone;
- Les caractéristiques des liquides d'activation (oxydant);
- Le procédé d'activation pour obtenir du biocharbon activé.

3.1 Le type et conditionnement de la matière première (biomasse forestière):

De par le lien d'affaire avec la société Charbon de bois feuille d'éryable Inc. (CBFE), la biomasse forestière utilisée pour les essais d'activation a été composée exclusivement de bois feuillu dur (grade pâtes à papier ou trituration). La principale essence a été l'éryable à sucre (*Acer saccharum*) avec des essences complémentaires, telles que le bouleau jaune (*Betula alleghaniensis*) et dans une moindre mesure le hêtre (*Fagus grandifolia*). Il est connu, par expérience à la charbonnerie CBFE, que plus la densité du bois est élevée et plus la densité du charbon le sera aussi. Les produits de biocharbon dans les marchés traditionnels tel que la cuisson sur BBQ se transigent essentiellement en poids (\$/kg) et non en volume. Il a donc toujours été d'usage d'utiliser les essences forestières les plus denses de bois feuillu plutôt que des résineux pour produire le biocharbon.

Les méthodes d'analyses suivantes ont été suivies pour déterminer les propriétés des charbons activés développés dans le cadre de ce projet de recherche.

3.1.1 Carbone fixe : ASTM D1762 et ASTM 7582 modifié (laboratoire d'Innofibre à Trois-Rivières)

Il existe trois formes principales de carbone dans l'environnement soit le carbone inorganique comme les carbonates, le carbone organique dans les polymères et le carbone élémentaire fixe ou graphitique. Pour la détermination du carbone fixe, une méthode

consiste à retirer premièrement la partie de carbone organique en acidifiant l'échantillon et en chauffant pour récupérer que la partie élémentaire. Le solide contenant le carbone élémentaire est par la suite chauffé à 750 °C pendant 6 heures et le gaz carbonique (CO₂) produit est acheminé vers un détecteur infrarouge. Le détecteur est ajusté à la longueur d'onde du CO₂ dans l'infrarouge. Un système informatisé calcule et affiche la concentration de carbone fixe dans l'échantillon.

Dans le cadre de ce projet, nous avons modifié la méthode tel que suggéré par Deborah Aller et al. (2017). La méthodologie pour évaluer le taux de carbone fixe a consisté à mesurer premièrement le taux d'humidité en chauffant l'échantillon à 100 °C pendant 2 heures et en comparant la perte de poids de l'échantillon avant et après en pourcentage. Dans un deuxième temps, le taux de matières volatiles a été déterminé par comparaison du poids perdu entre un chauffage de l'échantillon à 150 °C et la perte de poids à 450 °C. Finalement, le taux de cendres a été estimé en chauffant l'échantillon à 750 °C pendant 6 heures et en mesurant la masse restante, sans reprise d'humidité. Par soustraction du pourcentage d'humidité, des matières volatiles et des cendres, on estime le taux de carbone fixe.

3.1.2 C,H,N,S, (%): analyse élémentaire (laboratoire externe – UQTR)

L'analyse élémentaire des principaux composants des biocharbons et charbons activés a été faite à l'aide d'une unité de chromatographie en phase gazeuse. Dans un premier temps, l'échantillon est placé dans différents unités de combustion qui oxyde le matériel en NO₂, CO₂, SO₂, N₂ et H₂O. La conductivité thermique de ces composés simples en phase gazeuse est détectée et permet de mesurer la concentration (%) en : carbone (C), hydrogène (H), Azote (N) et Soufre (S). L'oxygène est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Oxygène (\%)} = 100 - \% \text{ carbone} - \% \text{ hydrogène} - \% \text{ azote} - \% \text{ soufre} - \text{cendres} \quad \text{Eq 3. 1}$$

3.1.3 Surface spécifique : mesure par instrument BET (centre IRH, Trois-Rivières)

L'appareil utilisé pour évaluer la surface spécifique est le modèle Micromeritics ASAP 2020 où la surface BET (m²/g) est déterminée, après dégazage, par adsorption d'une monocouche de gaz (N₂) à 77 K, par liaison de Van Der Waals, dans chaque pore ouvert

de l'échantillon. N₂ est considéré suffisamment petit pour accéder à la quasi-totalité du réseau poreux. Les résultats obtenus sont exploités selon l'équation établie par Brunauer, Emmet et Teller (BET).

3.1.4 Masse volumique apparente tapée (kg/m³) :

La masse volumique se mesure par ratio du poids contenu dans un volume donné (poids/volume ou kg/m³). La masse volumique d'un biocharbon, poreux de nature, peut varier significativement selon la taille des particules et du facteur de compression qu'on lui confère dans un volume donné. Dans le cadre de ce projet, la masse volumique des biocharbons et du charbon activé a été estimée en adaptant la méthode standardisée de densité ISO 5311 :1992 par compression des morceaux de biocharbon ou de charbon activé afin de minimiser le facteur de vide entre ceux-ci. Pour la taille des particules des précurseurs à activer, nous avons comparé l'impact de l'attrition du même matériel sur le développement de sa surface spécifique. La figure 3.1 ci-dessous présente les variations de la surface spécifique du biocharbon d'érable en fonction de la taille des particules.

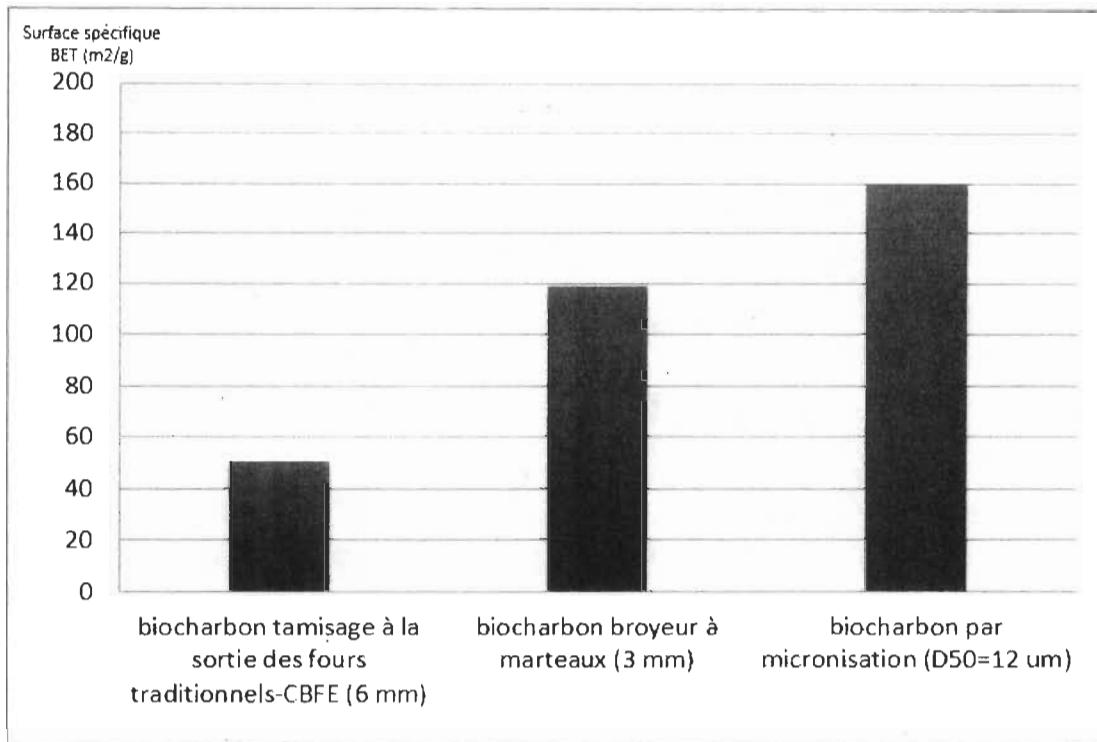


Figure 3. 1 : Variations de la surface spécifique du biocharbon d’érable selon la taille des particules [86]

Il est à remarquer que l’attrition du biocharbon a permis d’augmenter la surface spécifique d’environ $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un même biocharbon produit dans les mêmes conditions d’opération. L’attrition par broyage brise les morceaux de biocharbon et expose ainsi plus de surface rendant le matériel plus macroporeux et performant pour l’adsorption de contaminants. Il est aussi possible d’augmenter la surface spécifique d’un biocharbon produit dans des fours de carbonisation traditionnels à plus de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ sans modifier la taille des particules. Dans ce cas, on maintient des conditions de température élevée lors de la pyrolyse, ce qui élimine les goudrons et autres composés volatils à l’intérieur des interstices du biocharbon et rend le biocharbon plus poreux et avec une surface spécifique supérieure. Pour les essais d’activation, nous indiquerons la surface spécifique avant et après activation de manière à tenir en compte l’effet d’attrition ainsi que les conditions de pyrolyse utilisées pour produire le précurseur (biocharbon à activer).

3.2 Procédé de pyrolyse pour obtenir un précurseur à base de carbone renouvelable

Deux types de procédés de transformation de la biomasse forestière (feuillu dur) en biocharbon ont été utilisés dans le cadre de ce projet, soit des fours de type casemate traditionnels et un nouveau four de pyrolyse de type « retort » (voir l'annexe I).

3.2.1 Four casemate traditionnel

Les fours de type casemate traditionnels, toujours en utilisation chez CBFE, ont une capacité moyenne de 25 m³ de bois feuillu humide à environ 40% d'humidité relative. Ils produisent environ 5 000 kg de biocharbon par cycle de carbonisation de plus ou moins 70 heures. Le rendement (quantité de biocharbon/bois humide utilisé) est d'environ 17%. Les fours se remplissent par le haut (empilement libre sans cordage manuel du bois comme c'était le cas historiquement) et se vident de leur contenu en biocharbon par une porte métallique en bas du four (déchargement mécanisé).

Une série de petites trappes d'air à la base du four permet de contrôler l'apport d'air lors des différentes étapes constituant le cycle de carbonisation :

- Étape de chargement (pleine ouverture des trappes d'air);
- Étape d'allumage (pleine ouverture des trappes pour maximiser la prise de feu);
- Étape de déshumidification (fermeture graduelle des trappes où le feu est intense);
- Étape de carbonisation (fermeture complète et étanchéité à la glaise pour éviter l'entrée d'air de combustion);
- Étape de refroidissement (maintien de l'étanchéité des trappes pour éviter la combustion du biocharbon);
- Étape de déchargement (ouverture des trappes et nettoyage avant l'étape de chargement du bois dans le four).

Les fours sont reliés à une cheminée conduisant les gaz vers un incinérateur permettant de brûler tous les gaz de pyrolyse. La cheminée possède une trappe pouvant s'ouvrir ou se fermer selon la température désirée dans le four. Plus la température dans le four est élevée (> 400 °C), plus le charbon sera léger et friable, mais carbonisé complètement avec un haut

taux de carbone ($> 80\%$). Alternativement, moins la température dans le four est élevée ($< 400^{\circ}\text{C}$), meilleur sera le rendement en poids avec cependant le risque de présence d'incuits et un taux de carbone sous les 80% à la fin du cycle de carbonisation. Il est à remarquer que ce type de four doit consommer une partie de la biomasse initiale (environ 5-8%) qui en brûlant à l'intérieur du four, favorise la déshumidification et augmente la température jusqu'à l'étape exothermique de carbonisation. À ce stade, le bois ne brûle plus, mais se transforme par conversion thermochimique en biocharbon. La biomasse passe alors d'un taux de carbone initial de moins de 50% à plus de 80% .

Pour la prise d'échantillons des précurseurs de carbone chez CBFE, les morceaux de biocharbon passant à travers un tamis de 6 mm, mais demeurant sur un tamis de 3 mm ont été sélectionnés. Le matériel retenu sur le tamis de 6 mm pouvait contenir des incuits (bois non-complètement carbonisé) et le matériel passant à travers le plus petit tamis de 3 mm a une quantité de cendres plus importante qui est générée lors de l'étape d'allumage des fours (combustion d'une partie du bois avant sa pyrolyse en biocharbon).

3.2.2 four de pyrolyse «retort»

Pour la production du charbon activé dans une seule étape de fabrication (pyrolyse et activation par recouvrement des gaz de pyrolyse), un nouveau procédé unique de pyrolyse de la biomasse forestière a aussi été développé dans le cadre de ce projet. La figure 3.2 ci-dessous présente l'unité pilote de pyrolyse mise en place à la charbonnerie de Charbon de bois feuille d'érable Inc. Une description détaillée se retrouve à l'annexe I.

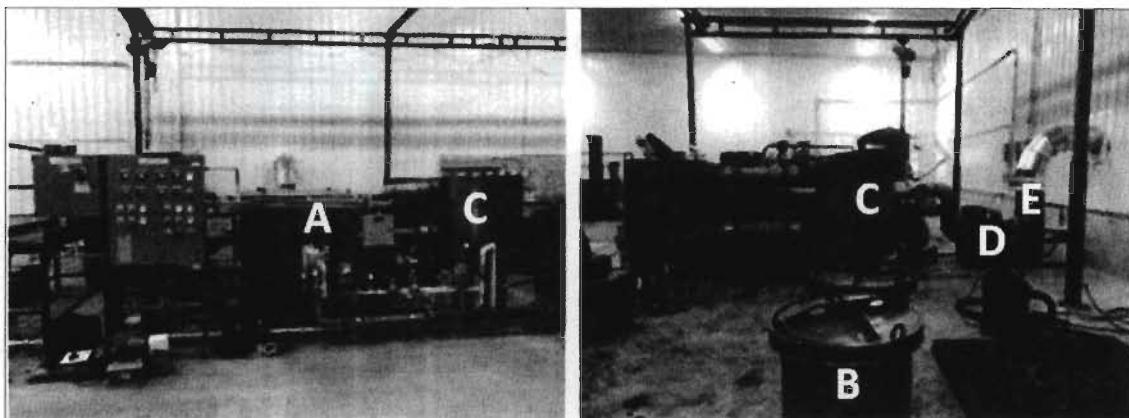


Figure 3. 2 : Pyrolyseur chez CBFE

L’unité de pyrolyse se compose des parties suivantes :

- A : Chambre de combustion alimentée au propane, pouvant opérer à 1500 °F;
- B : Cornue d’acier contenant le bois à carboniser d’un volume de 0,17 m³ avec un facteur de vide d’environ 50% et pouvant contenir +/- 60 kg de biomasse à pyrolyser. Le couvercle assure une étanchéité à l’air à l’aide d’un cordon «Kwool» en fibre céramique pour éviter qu’une partie de la biomasse se consume au contact avec l’air. Il y a une ouverture au bas de la cornue servant à évacuer les gaz de pyrolyse vers la chambre de combustion. La vanne d’évacuation (Ve-1) assure le contrôle du débit de gaz et de liquide pyrolytique.
- C : Fourneau d’acier isolé contenant une cornue. Le fourneau est dimensionné pour s’adapter parfaitement à la cornue et pour laisser passer un film d’air chaud provenant de la chambre de combustion pour la phase de désorption et par la suite initier la phase de carbonisation sans contact direct avec la matière ligneuse. Le couvercle du four est aussi enfoui dans un anneau de fibre céramique assurant l’étanchéité du haut du fourneau. Un orifice dans le bas du fourneau permet aux gaz de pyrolyse de transiter de la cornue jusqu’à la chambre de combustion. Notez qu’il y a 4 fourneaux reliés à la chambre de combustion pour maximiser la gestion de l’énergie entre les phases de désorption d’eau (phase endothermique) et les phases de pyrolyse (phase exothermique).
- D : Boîte de mélange en acier permettant de mélanger les gaz chauds de la chambre de combustion ou d’un des fourneaux avec de l’air ambiant. La température finale du

mélange est contrôlée par une boucle de contrôle qui agit sur l'ouverture du volet motorisé V_m .

- E : Ventilateur d'évacuation des gaz qui aspire les gaz de la boîte de mélange et les pousse vers la cheminée.

Le schéma du procédé de pyrolyse ainsi que les cinq parties le constituant sont illustrés ci-dessous à la figure 3.3

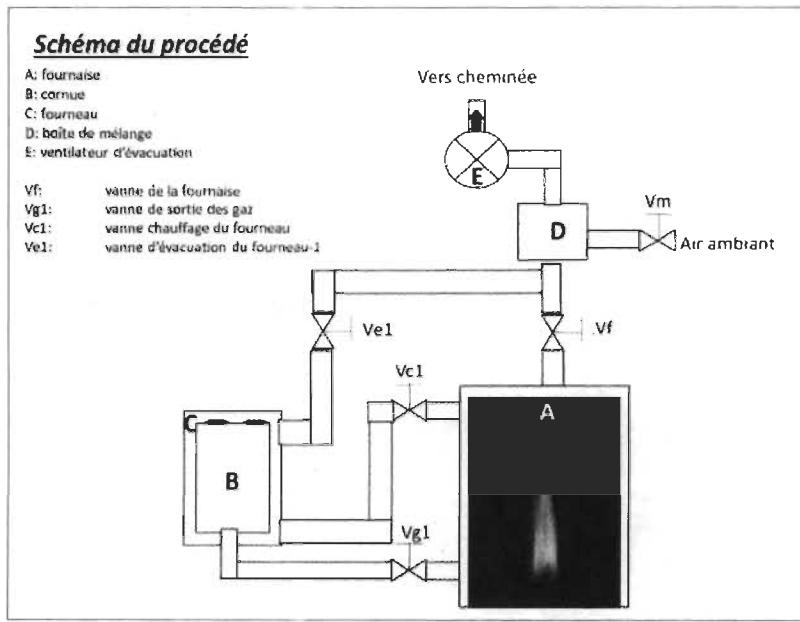


Figure 3.3 : Schéma du procédé de pyrolyse chez CBFE

3.2.3 Mode de fonctionnement

Assumons que la chambre de combustion brûle du gaz propane pour maintenir sa température interne à 1500 °F. Ces gaz sortent via la vanne V_f et, à partir de ce point, ils entrent dans la boîte de mélange. La boucle de contrôle de la boîte de mélange assure une température de sortie d'environ 300 °F. Ces gaz sont aspirés par le ventilateur qui les pousse vers la cheminée. Assumons aussi qu'une quantité de bois d'environ 60 kg a été placée dans une cornue et que cette cornue a été placée dans le four (B). La position des vannes à ce moment est la suivante :

V_{g1} = fermée, V_{c1} =fermée, $Ve1$ =fermée, V_f = ouverte.

La cornue est chauffée en actionnant les vannes comme suit :

Vg1=ouverte, Vc1=ouverte, Ve1=ouverte, Vf= fermée.

A ce moment, les gaz de la fournaise sont aspirés dans le fourneau via la vanne Vc1. Le fourneau, ainsi que son contenu, i.e. la cornue et le bois qu'elle contient se réchauffent. Les gaz à l'arrivée dans le fourneau sont à environ 700 °F. Ils en ressortent refroidis, passent par Ve1 jusqu'à la boîte de mélange et ensuite par le ventilateur puis la cheminée.

Lorsque la désorption d'eau contenue dans le bois est complétée (phase endothermique), la réaction de pyrolyse débute et celle-ci relâche des gaz qui sont aspirés dans la fournaise via la vanne Vg1. Ces gaz sont incinérés dans la fournaise à 1500 °F durant plus d'une seconde. Quand la température du bois atteint environ 500 °F, la vanne Vf est ouverte et les vannes Vc1 et Ve1 sont fermées, car il n'est plus nécessaire de fournir de la chaleur. C'est la réaction de pyrolyse qui fournit la chaleur dont elle a besoin pour continuer. La température peut monter jusqu'à près de 1000 °F, selon les réactions de décomposition souhaitées. Lorsque la phase gazeuse et la production de liquide pyrolytique (gaz condensé) diminuent, la température à l'intérieur de la cornue diminue aussi et de moins en moins de gaz de pyrolyse sont produits. Lorsqu'il n'y a plus de gaz qui entrent à la chambre de combustion, la pyrolyse est considérée complète, la vanne Vg1 est fermée et la cornue est retirée du fourneau pour être déposée dans un bac de sable, qui scelle le bas de la cornue et empêche l'air d'entrer à l'intérieur pour brûler le charbon. La cornue et son contenu sont refroidis durant 48 heures environ.

Comme il y a 4 fourneaux reliés à la chambre de combustion, il peut y avoir 4 pyrolyses réalisées de façon concurrente. Il est cependant plus économique d'avoir 2 cornues en pyrolyse et 2 cornues en chauffage, car les gaz de pyrolyse permettent de remplacer une partie ou la totalité du propane (énergie d'appoint) pour maintenir une température constante dans la chambre de combustion.

Ce système unique de pyrolyse permet de contrôler efficacement le cycle complet de pyrolyse avec de la biomasse de bonne taille (bûche de 30 cm par exemple) ou de taille différente (copeaux ou autres) et de récupérer les gaz et liquides pyrolytiques.

Selon le précurseur souhaité pour l'activation et le développement de la microporosité du charbon, le système permet de contrôler le cycle complet de la pyrolyse et d'obtenir ainsi du biocharbon avec différentes caractéristiques souhaitées.

Toute fibre végétale ligneuse peut être pyrolysée à l'aide de la machine décrite plus haut. Cependant, pour être économiquement rentable, voici les propriétés de bois recherchées :

- Essences : Pour obtenir un charbon le plus dense possible et avec le plus haut taux de pouvoir calorifique, Charbon de Bois Feuille d'érable Inc. n'utilise que du hêtre (*Fagus grandifolia*) de l'érable à sucre (*Acer saccharum*) ainsi que du bouleau jaune (*Betula alleghaniensis*).
- Granulométrie : La pyrolyse est plus rapide avec de petits morceaux de bois (style copeau ou bûche). Le charbon récolté est cependant aussi de petite dimension, ce qui n'est pas idéal pour le BBQ. Le compromis adopté est d'avoir du bois débité aux dimensions suivantes : longueur = 12 po, largeur et hauteur = 4 pouces environ, ce qui permet d'obtenir de gros morceaux de charbon dans un temps raisonnable.
- Humidité : Toute l'eau doit être retirée du bois avant que ne débute la pyrolyse. En principe, tout bois peut être pyrolysé, mais plus il est humide, plus longue sera la phase de séchage avant que ne débute la pyrolyse. En pratique, ce type de pyrolyseur n'est pas économique pour des humidités de bois au-delà de 35%.

Une pyrolyse dure environ 5 heures et donne environ 45 lbs de charbon, pour un rendement de 9 lbs/heure dans une cornue de 0,19 mètre cube. En pyrolytant du bois à environ 25 % d'humidité, nous obtenons autour de 30 à 35 % de rendement. Il est à remarquer que les fours à charbon de bois traditionnels ont un rendement d'environ 17 %.

3.3 Les caractéristiques des agents d'activation;

Dans le cadre de ce projet, trois types d'oxydants ont été analysés, soit la vapeur d'eau pour la section activation physique du biocharbon dans un four tournant, les résidus pyrolytiques issus du procédé de carbonisation à CBFE et les gaz de pyrolyse en présence de biocharbon dans un nouveau four «retort».

3.3.1 Eau pour la section activation physique du biocharbon dans un four tournant

L'eau utilisée comme oxydant pour l'activation physique a été injectée sous forme liquide (eau distillée) par une pompe péristaltique permettant un dosage précis pendant toute la durée de l'activation dans le four tournant. Les conditions d'opération à plus de 800 °C permettaient de transformer l'eau en vapeur d'eau dans le four tournant. L'injection se faisait au centre avec une récupération des gaz résiduels, incluant une partie de la vapeur d'eau à l'autre extrémité du four tournant.

3.3.2 Liquide pyrolytique issu de la carbonisation chez CBFE

Des essais d'activation impliquant le remplacement de l'eau par les résidus pyrolytiques liquides provenant du procédé de carbonisation décrit à la section 2.6 ont aussi été réalisés.

Les résidus pyrolytiques, aussi connus sous le nom de : distillat de bois (*wood vinegar* ; *pyroligeneous acid* ; *liquid smoke*), est un extrait naturel et biodégradable de couleur noirâtre, issu de la condensation du bois lors de sa carbonisation (pyrolyse) en charbon de bois. Plus de 200 composés sont typiquement répertoriés dont: l'acide acétique, le méthanol, des phénols, des cétones, des acides gras ainsi que des résidus de goudron et de créosote.

Tel qu'indiqué au Tableau 3.1 ci-dessous, le distillat de bois utilisé dans ce projet contenait plus de 88% d'eau, avec un pH d'environ 3,8 et environ 10% de composés organiques et des cendres minérales. La quantité d'eau a été mesurée par la méthode de titration Karl-Fisher. Un pH standard a mesuré le potentiel en hydrogène (pH) du liquide pyrolytique. La partie organique et le niveau de cendres a été mesuré dans une étuve à 800 °C.

Tableau 3. 1 : Analyse physique du liquide pyrolytique utilisé [87]

Échantillon	% H ₂ O	pH	% composés organiques et cendres
vinaigre de bois 18/07/2016	88	3,8	12
vinaigre de bois 18/09/2017	92	3,9	8

Malgré les variations du procédé de carbonisation du bois feuillu en charbon de bois à l'entreprise CBFE, les différents échantillons de liquide pyrolytique recueilli sur plus de 12 mois pour ce projet ont présenté une composition assez similaire et restant dans le même ordre de grandeur. Une analyse plus détaillée du liquide pyrolytique est présentée à l'annexe V.

3.3.3 Gaz de pyrolyse en présence de biocharbon dans un nouveau four "retort"

Pour cette partie du projet, le nouveau four de pyrolyse «retort» ou en tandem, décrit précédemment, a été utilisé pour produire un charbon activé. Ainsi, la phase de pyrolyse a été maintenue en chauffe même après le début de la phase exothermique tout en gardant une bonne partie des gaz de pyrolyse générés en contact avec le charbon.

Les données recueillies lors de cette partie du projet en fonction du temps ont été :

- Le débit de gaz propane servant d'énergie d'appoint pour maintenir la température à l'intérieur de l'incinérateur;
- La température à l'intérieur de l'incinérateur;
- La température de chauffe à l'entrée de la cuve contenant le charbon à activer;
- La température à la sortie des gaz après chauffage de la cuve de charbon;
- La température au bas de la cuve de charbon à activer.

Il est à remarquer que le temps de cycle complet a été de 450 minutes (7,5 heures incluant la phase de désorption d'eau, de pyrolyse et l'extension de la chauffe jusqu'à l'obtention d'un charbon activé en présence des gaz de carbonisation).

Les gaz de pyrolyse, générés lors de la phase d'extension de la pyrolyse, ont été maintenus en contact avec le charbon en contrôlant l'ouverture de la valve de sortie et la pression en bas de la cuve de charbon. Les gaz de pyrolyse n'ont pas été analysés dans cette partie du projet, mais il est estimé qu'avec la même biomasse et des conditions de conversion thermochimique similaire à ce qui se fait chez l'entreprise CBFE, la composition est semblable à ce qui a été rapporté à la section précédente.

3.4 Le procédé d'activation pour obtenir du biocharbon activé

Tel qu'indiqué précédemment, le processus d'activation consiste à oxyder les composés résiduels présents dans la structure interne du précurseur et ainsi développer sa porosité interne. Pour les essais d'activation, un four tournant à haute température de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR) a été utilisé pour activer les surfaces de différents précurseurs de carbone provenant de la compagnie CBFE. Les essais ont été réalisés en collaboration avec le centre collégial de transfert technologique (CCTT), Innofibre de Trois-Rivières, la Chaire de recherche industrielle en environnement et biotechnologie (CRIEB) ainsi que l'IRH à l'UQTR.

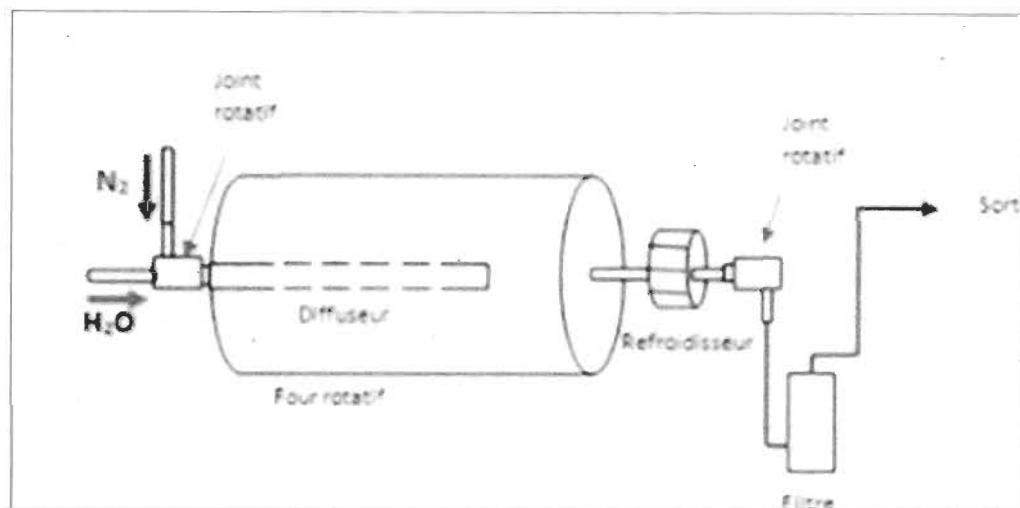
Les essais d'activation physique ont été effectués dans un four rotatif d'un volume de 40 litres chauffé avec des résistances électriques extérieures et dont l'ensemble des paramètres expérimentaux est contrôlable, à savoir : la température d'activation, la durée d'activation, le débit du gaz oxydant ainsi que le débit du gaz inerte. Les autres paramètres secondaires tels que : la vitesse de rotation du four, le ratio quantité de charbon/ volume du four et la composition du charbon à activer (précurseur) ont été maintenus constants.

Une caractérisation (porosité, densité, pourcentage de carbone, volatiles, cendres et d'humidité) du charbon issu du procédé de carbonisation de l'entreprise CBFE a été préalablement complétée de manière à quantifier l'impact du procédé d'activation sur sa structure poreuse, sa composition et le rendement («burn-off rate»).

Le « burn-off » mesure la perte de masse encourue pendant le cycle d'activation du précurseur de carbone utilisé. Lors de l'activation, l'oxydation des grains de charbon se fait sur leur surface externe et également à l'intérieur pour former une structure poreuse. Idéalement, l'activation devrait se passer uniquement à l'intérieur des grains pour minimiser les pertes en masse du charbon (Hashemipour Rafsanjani, 2013).

La figure 3.4 ici-bas présente la configuration du four tournant utilisé pour l'activation. Celui-ci est muni de pales pour que le charbon soit bien mélangé lors du chauffage.

Figure 3. 4 : Description du four rotatif utilisé [88]

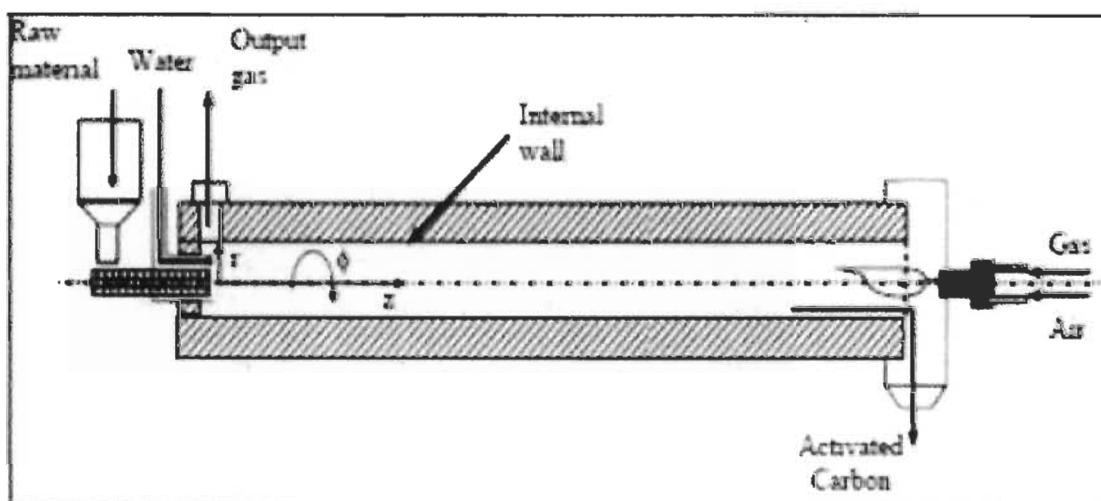


Le four rotatif fonctionne avec 3 zones qui sont contrôlées séparément avec des thermocouples de type K pour un chauffage uniforme. Ce système permet de fixer une température plus élevée aux extrémités du four pour compenser les pertes de chaleur aux extrémités. De plus, le four a un quatrième thermocouple de sûreté pour s'assurer que la température ne monte pas au-dessus de la température maximale programmée. L'eau est injectée dans le four sous forme liquide à l'aide d'une pompe péristaltique et se vaporise dans la chambre de préchauffage pour ensuite être répartie dans le four par le diffuseur (tube en acier qui fait toute la longueur du four et qui est percé à plusieurs endroits).

Le calcul de la masse perdue durant l'activation (burn-off) se fait par soustraction de la masse finale de l'échantillon multipliée par la porosité totale de l'échantillon déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption par rapport à la masse initiale de l'échantillon multipliée par la porosité initiale déterminée également par l'isotherme. La porosité initiale de l'échantillon n'englobe pas la porosité intrinsèque de l'échantillon fermée par des bouchons de carbone. On suppose que le procédé de fabrication du charbon de bois lors de la pyrolyse génère la même structure poreuse initiale pour l'ensemble des morceaux de charbon constituant l'échantillon à activer.

Les variations des températures d'activation, du temps de résidence, des débits ainsi que les conditions d'opération optimales avec le charbon de bois comme précurseur ont été initialement déterminées à l'aide de données déjà existantes dans la littérature et à partir de l'expérience des opérateurs du four d'activation de l'IRH.

La figure 3.5 présente un modèle d'activation classique d'Ortiz avec les principales conditions d'opérations utilisées dans l'industrie du charbon activé.



Longueur	3,7 m	Température d'activation	1073 – 1173 K
Diamètre interne	0,30 m	Pression dans le four	atmosphérique
Diamètre externe	0,60 m	Vitesse de rotation	0,5 – 2,5 RPM
Matière première	Précureur de carbone soldié	Inclinaison du four	2 – 6%
Débit du solide	$< 4,5 \times 10^{-1} \text{ kg/s}$	Temps de résidence	$< 7200 \text{ s}$
Taux d'humidité	5 – 10%	Température à l'entrée	ambiante
Taille des particules	0,002 m	Température entrée de vapeur	$\approx 1600 \text{ K}$
Gaz d'activation	Vapeur d'eau	Élément chauffant	Gaz naturel
Débit de vapeur	$< 11 \times 10^{-3} \text{ kg/s}$	Débit de gaz naturel	> 4 (débit du précurseur)

Figure 3. 5 : Variations des conditions dans un four rotatif lors de l'activation [89]

Dans ce cas spécifique, nous avons considéré les variables et constantes suivantes pour la première partie du plan expérimental visant à activer un précurseur de carbone avec de la vapeur d'eau (activation physique) dans un four tournant standardisé.

Tableau 3. 2 : Variables et constantes visant à activer un précurseur de carbone

Variables	Constantes
Température d'activation : 700 – 1000 °C	Vitesse de rotation du four: 2 rpm
Durée d'activation : 120 – 480 min.	Quantité de précurseur : 1 kg
Débit de l'oxydant (eau) : 6 – 16 ml / min.	Surface spécifique initiale : 80 m ² /g
Débit du gaz inerte (N ₂) : 0 – 6 ml / min.	% de carbone fixe initial : 50%

Pour chaque essai d'une durée d'activation donnée (minute), nous avons fixé la température dans le four, le débit de l'oxydant et du gaz inerte et le charbon ainsi activé sera caractérisé pour son pouvoir d'adsorption (mesure BET –m²/g) et le rendement obtenu ou « burn-off rate ».

3.5 Mesure de la surface spécifique (méthode BET)

La mesure de la surface spécifique de chacun des échantillons de charbon avant et après l'activation ont été réalisé sur l'appareil Micromeritics à l'IRH qui mesure la surface spécifique à partir de la méthode BET décrite précédemment. On peut observer les taux d'adsorption d'azote en fonction de la pression, les courbes d'isotherme ainsi que la mesure de la surface spécifique en m²/g.

Il est à noter que les compagnies impliquées dans la production et la commercialisation de charbon activé se réfèrent généralement à la mesure de l'indice d'iode (ou «iodine number») plutôt qu'à une mesure de surface spécifique par la méthode BET. Les résultats rapportés dans la littérature [90] suggèrent que le test d'indice d'iode (ASTM D4607) est un bon indicateur des surfaces disponibles pour l'adsorption de composants dans les charbons activés. Ce test ne fournit pas nécessairement d'indication sur la capacité d'un

charbon activé d'adsorber une substance ou plusieurs substances particulières, mais les résultats obtenus en mg d'iode par gramme de charbon activé sont similaires à moins de 100 m²/g de différence avec le test de mesure de surface spécifique BET tout en étant plus facile à mesurer.

Chapitre 4 – Conditions d’opération et analyse des résultats

4.1 Activation physique du biocharbon de la compagnie CBFE

Tel que mentionné dans la section 2.7 précédente, la première partie expérimentale consistait à établir une base de comparaison de la surface spécifique du biocharbon provenant de la compagnie CBFE (mesure BET en m^2/g après activation) avec des charbons activés par vapeur d'eau dans un four tournant. Les résultats ont été comparés avec des charbons activés disponibles dans le marché ainsi qu'avec les résultats publiés dans de récentes études portant sur l'activation de précurseurs de carbone similaires. Il était aussi intéressant de déterminer quelles variables étaient les plus significatives lors du procédé d'activation physique.

Selon le type de précurseur de carbone utilisé et les conditions d'activation utilisées, les principaux grades de charbon activé commerciaux ont une surface spécifique rapportée de +/- 500 m^2/g à 1500 m^2/g [91]. La surface spécifique n'est pas la seule variable importante dans la sélection d'un grade de charbon activé, mais elle détermine si un grade quelconque de charbon activé peut se qualifier ou non pour une application donnée. Ainsi, les contrats publics d'approvisionnement en charbon activé des villes au Canada normalement spécifient que le matériel à proposer par contrat doit avoir une capacité d'adsorption équivalente à une surface spécifique BET d'environ 950 – 1000 m^2/g (iodine number > 900) [92].

L'annexe IV présente les résultats bruts obtenus lors de l'activation physique de différents précurseurs (biocharbon) de la compagnie CBFE dans un four tournant classique selon différentes conditions de ratio d'oxydant, de température et du temps de résidence à l'intérieur du four tournant.

À partir d'une analyse statistique descriptive avec le logiciel XLSTAT 2018, il est possible d'observer dans le tableau 4.1 ci-dessous que les 44 essais d'activation ont permis d'obtenir des surfaces spécifiques de 610 m^2/g jusqu'à 1432 m^2/g en ajustant les conditions de température d'activation (de 700 à 900°C), du taux d'oxydant ajouté (de 1,04 à 5,1 de ratio sur le carbone) et la durée d'activation (de 100 à 480 minutes). Le rendement ou le

pourcentage de perte de matière première mesurée à la fin de chaque essai d'activation a varié de 15,36% de perte jusqu'à 88,30% de perte de la matière initiale lorsque le temps d'activation (durée) était prolongé et/ou à très haute température et/ou un taux élevé d'oxydant présent dans le four tournant.

Tableau 4. 1 : Description statistique des variables affectant le développement de la surface spécifique de biocharbon lors d'essais d'activation dans un four tournant

Statistique	Température	Tx Oxydant	Durée	Surface Spécifique	Rendement (%)
Nb. d'observations	44	44	44	44	44
Minimum	700,000	1,040	100,000	610,000	15,365
Maximum	900,000	5,104	480,000	1432,000	88,305
1er Quartile	800,000	2,083	210,000	687,750	36,979
Médiane	800,000	2,525	300,000	783,500	46,788
3ème Quartile	800,000	3,125	300,000	897,250	55,143
Moyenne	800,000	2,601	257,955	818,000	47,599
Variance (n-1)	465,116	0,880	5672,463	28328,651	222,330
Ecart-type (n-1)	21,567	0,938	75,316	168,311	14,911

Le tableau 4.2 ci-dessous présente la matrice de corrélation de Pearson pour les données recueillies lors des 44 essais d'activation. Le coefficient rapporté dans le tableau ci-dessous permet de détecter la présence ou l'absence d'une relation linéaire entre deux variables. Le coefficient de corrélation linéaire de deux caractères X et Y est égal à la covariance de X et Y divisée par le produit des écarts-types de X et Y. Lorsque le facteur de corrélation est supérieur à 0,5 jusqu'à 1,0 ou de -1,0 à -0,5, on réfère à une corrélation

forte entre deux variables. Sinon, on parle de corrélation faible ou dans le cas extrême d'une non-existence de corrélation si le facteur est de 0.

Tableau 4. 2 : Corrélation entre les variables

Variables	Température (°C)	Tx Oxydant/ C	Durée (minutes)	Surface Spécifique (m ² /g)	Rendement (%)
Température	1,000	0,000	0,000	0,485	-0,377
Tx Oxydant	0,000	1,000	0,530	0,265	-0,580
Durée	0,000	0,530	1,000	0,491	-0,377
Surface Spécifique	0,485	0,265	0,491	1,000	-0,551
Rendement	-0,377	-0,580	-0,377	-0,551	1,000

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha = 0,05.

On peut observer une corrélation linéaire forte entre le taux d'oxydant utilisé et la durée d'activation (0,530) ainsi qu'avec le rendement (-0,580). Le développement de la surface spécifique à aussi une corrélation forte avec le rendement (corrélation linéaire négative de -0,551). Le développement de la surface spécifique se produit lorsqu'une partie du précurseur est oxydé pour créer une porosité additionnelle avec perte de masse initiale. Il était donc prévisible que la corrélation entre le développement de la surface spécifique et le rendement serait forte.

Il est aussi à remarquer dans le tableau 3.1 ci-haut que les valeurs de surface spécifique obtenues lors des différents essais d'activation de nos biocharbons ont varié de 600 m²/g à plus de 1400 m²/g. Ces valeurs se comparent avantageusement avec ce qui est publié dans la littérature pour des précurseurs à base de biomasse forestière et activé physiquement à partir de la vapeur d'eau dans des fours tournants. Une description plus détaillée des effets de chaque variable est présentée ci-dessous.

4.1.1 Effet de la température

La figure 4.3 ci-dessous présente l'effet de l'augmentation de la température dans le développement de la surface spécifique d'un biocharbon. Tel qu'observé à la figure 4.1 ci-haut, l'augmentation de température de 700 °C à 900 °C dans le four tournant a permis d'augmenter la surface spécifique, mesurée par la méthode BET de 309 m²/g avant

l'activation à plus de 1432 m²/g. Les conditions d'opération ont été basées sur un temps d'exposition dans le four tournant de 300 minutes à un taux d'oxydant (eau) sur quantité de biocharbon (ratio O/C) de 2,08. Le précurseur de biocharbon utilisé (biocharbon «C») avait déjà été pyrolysé à très haute température pour augmenter sa surface spécifique à plus de 309 m²/g. Les autres grades de biocharbon «A», «B» et «D» avaient des surfaces spécifiques de moins de 100 m²/g, ce qui est plus typique d'un grade de charbon de bois commercial pour l'industrie de la cuisson sur BBQ. Le choix du biocharbon «C» avec une plus haute surface spécifique au départ permettait de mieux observer les effets d'un changement de température d'activation (incrément de 100°C) sur le développement de la surface spécifique.

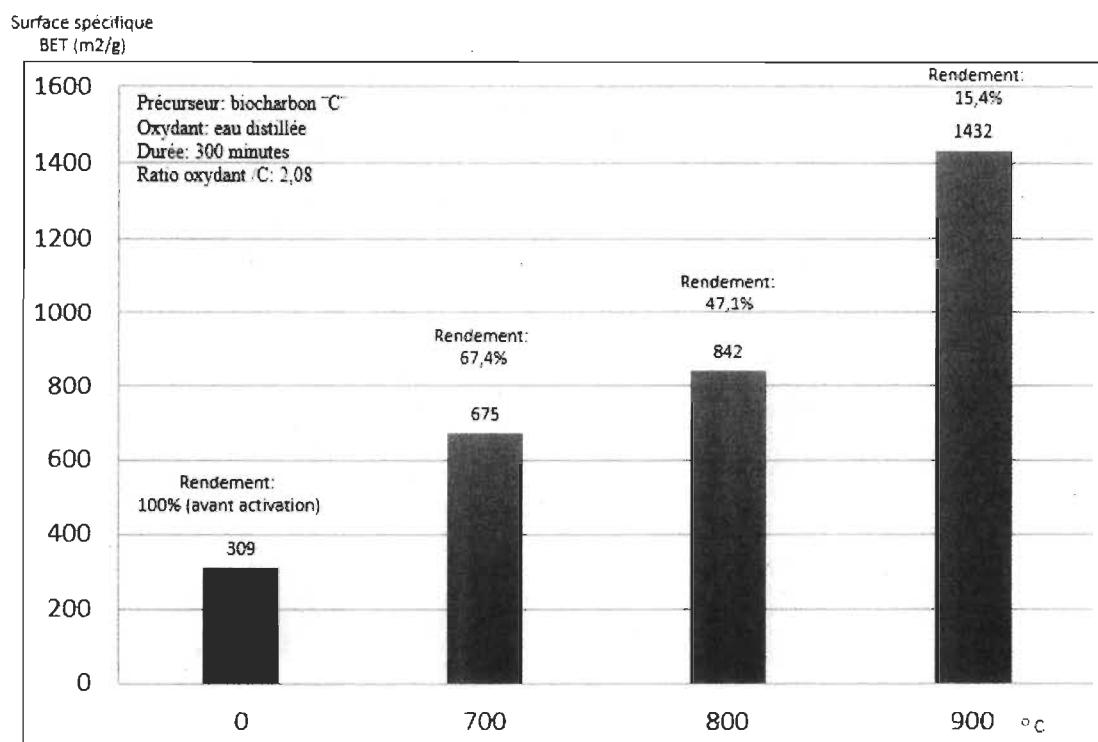
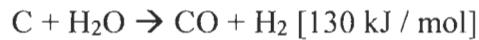


Figure 4. 1 : Effet de la température sur la surface spécifique

On peut aussi observer qu'à mesure que la surface spécifique augmente avec l'augmentation de la température d'activation, la proportion de précurseur de carbone restante à la fin du cycle d'activation diminue. Le rendement en biocharbon, soit le pourcentage de précurseur restant à la fin du cycle d'activation comparativement à la quantité initiale a diminué de 67,4% à 700 °C et à moins de 15,4% à 900 °C. La réaction

principale d'oxydation du précurseur à base de biocharbon, telle que rapporté dans la littérature, est endothermique et la vitesse de réaction est fortement influencé par la température :



Eq 4. 1

Le ratio oxydant/précurseur de carbone à 2,08 permettait d'opérer dans un régime saturé en oxydant. Il y avait présence de vapeur d'eau à la sortie des gaz du four tournant pendant tout le cycle d'activation.

Il est aussi possible qu'en plus de l'oxydation, des phénomènes de décomposition thermique ont pu être présent à mesure que la température d'activation passait de 700 °C à 900 °C. Cette différentiation n'a cependant pas pu être mesurée lors de cette phase d'essais d'activation physique dans le four tournant.

4.1.2 Effet du temps d'activation sur le développement de la surface spécifique

La figure 4.2 ci-dessous présente l'effet du temps d'activation sur le développement de la surface spécifique. Pour cette partie de l'étude, le précurseur de carbone à activer a été l'échantillon D, possédant une surface spécifique après pyrolyse, mais avant son activation de 53 m²/g. La température d'activation a été fixée à 800 °C et le ratio oxydant/carbone a été d'environ 2,08. Les essais ont comparé trois temps d'activation distincts, soit : 120, 210 et 300 minutes dans des conditions d'activation similaires dans le même four tournant.

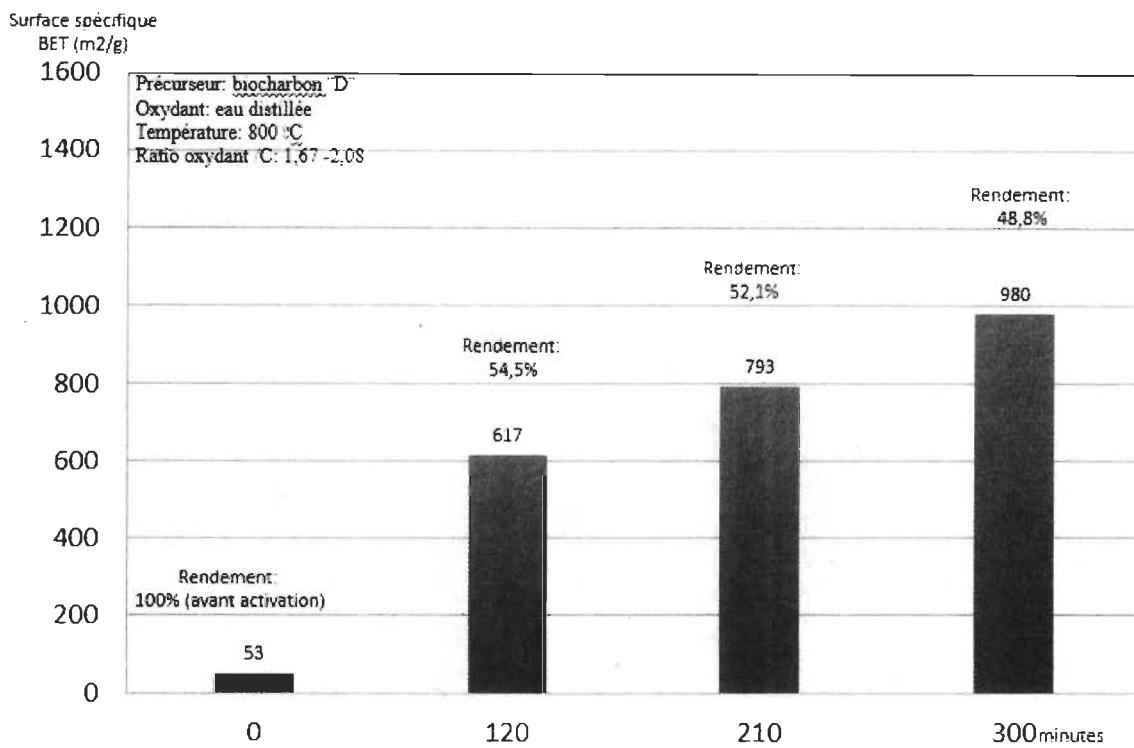


Figure 4. 2 : Effet du temps d'activation sur le développement de la surface spécifique

Il est possible d'observer à la figure 4.2 ci-haut que plus le temps d'activation augmente, plus il est possible de développer une structure microporeuse à l'intérieur du précurseur de carbone. Dans ce cas spécifique, la surface spécifique après 120 minutes a été de $617\ m^2/g$, de $793\ m^2/g$ après 210 minutes et finalement, de $980\ m^2/g$ après 300 minutes. Le rendement ou la proportion de charbon activé restante après activation a diminué à mesure que le temps d'oxydation du charbon a augmenté.

4.1.3 Effet du taux d'oxydation sur le développement de la surface spécifique

Les graphiques de la figure 4.3 ci-dessous comparent l'effet du ratio oxydant (eau) /carbone pour les quatre différents échantillons de charbon de bois étudiés. On peut remarquer dans chacun des cas que la surface spécifique augmente à mesure que le ratio oxydant / carbone augmente, mais jusqu'à un ratio optimal entre 2 et 3. Puis l'augmentation additionnelle du taux d'oxydant éventuellement diminue le développement de la surface spécifique. Cette

partie d'essais a été réalisée dans le même four tournant de l'IRH en utilisant une température d'activation de 800 °C pendant 300 minutes. Il est aussi à remarquer à la figure 3.3 ci-bas que la porosité initiale du précurseur de carbone n'est pas un critère vraiment critique pour atteindre une surface spécifique élevée à la fin d'un cycle d'activation. Dans notre cas spécifique, le précurseur de carbone «C» avait initialement une surface spécifique de 309 m²/g, soit plus de 200 m²/g de plus que les autres échantillons. Cependant, le maximum de surface spécifique atteint après activation a été similaire aux autres échantillons à environ 900 m²/g. La pyrolyse développe une macroporosité des charbons de bois par l'élimination des goudrons et l'augmentation du taux de carbone alors que l'activation permet à un oxydant de pénétrer à l'intérieur de la structure du carbone et de créer une microporosité qui développe beaucoup plus de surface spécifique.

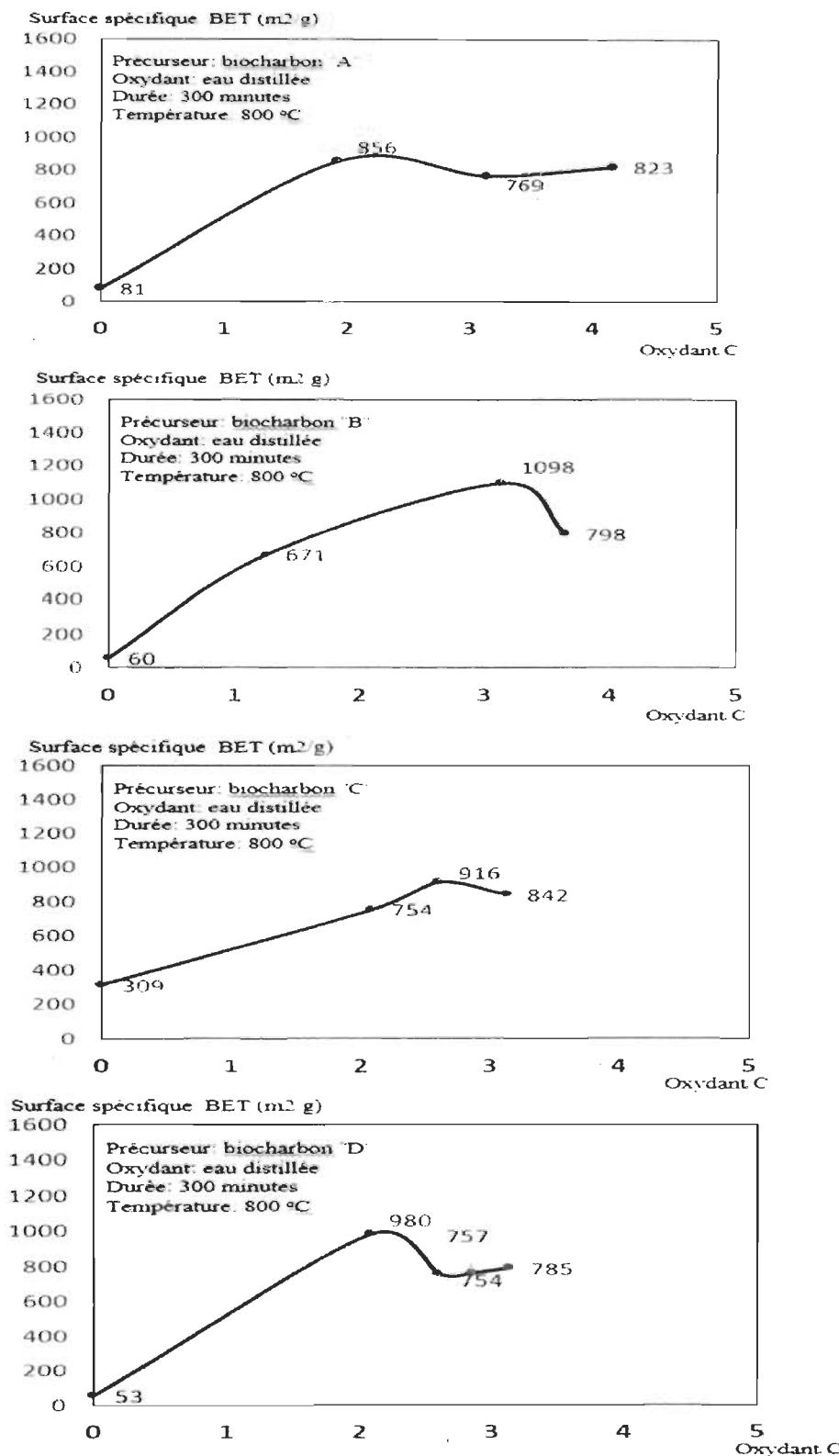


Figure 4. 3 : Effet du ratio oxydant (eau)/ carbone sur le développement de la surface spécifique [93]

4.1.4 Modèles prédictifs du développement de la surface spécifique.

En reprenant l'analyse statistique, mais pour les essais spécifiques à chacun des quatre précurseurs de charbon de bois de l'entreprise CBFE activé dans ce projet, il a été possible de développer un modèle prédictif du développement de la surface spécifique à partir des variables étudiées. La méthode de régression linéaire par les moindres carrés partiels à l'aide de l'outil de statistique XLSTAT-2018 a permis de générer les figures ci-dessous pour le précurseur A, B, C et D.

On peut remarquer dans les figures ci-dessous que le nombre d'essais a varié pour chacun des précurseurs ainsi que les conditions d'activation. La corrélation entre les mesures de surface spécifique et le modèle prédictif a été de :

- Précurseur A : $R^2 = 0,680$
- Précurseur B : $R^2 = 0,618$
- Précurseur C : $R^2 = 0,668$
- Précurseur D : $R^2 = 0,480$

Ces modèles sont très similaires entre eux et ils permettent de prédire avec une bonne précision le développement de la surface spécifique pour un charbon activé à la vapeur d'eau dans un four tournant d'activation en fonction des principales conditions d'opération (température, taux d'oxydant et durée d'activation).

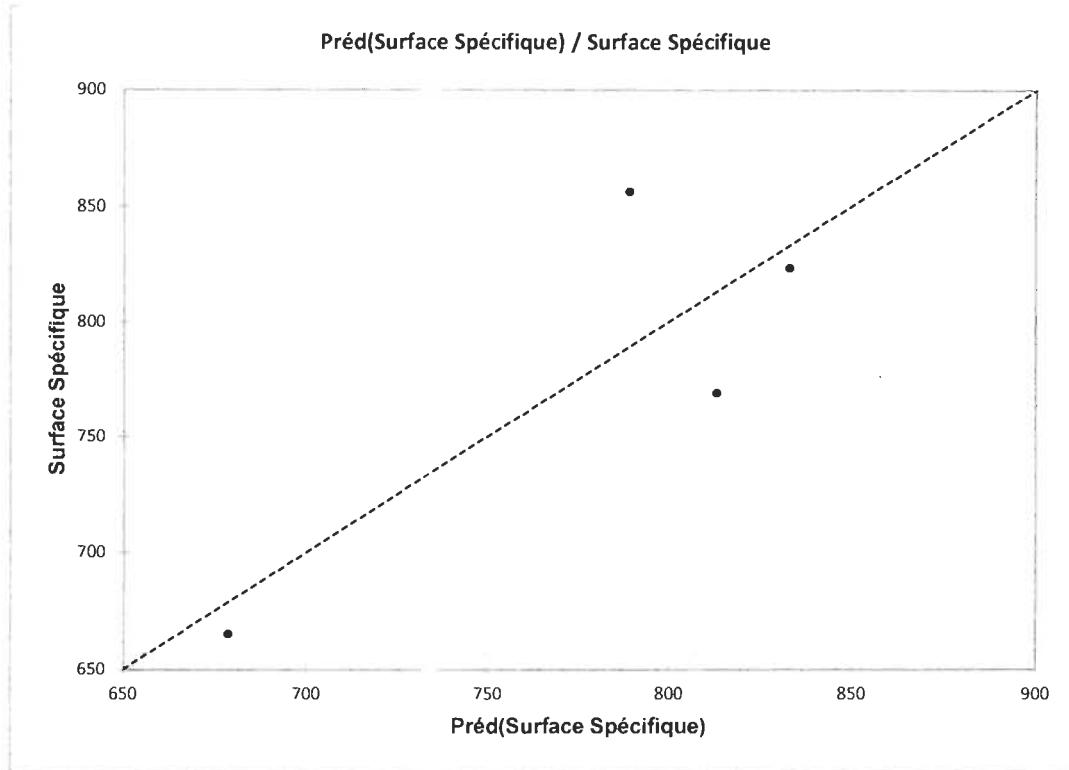


Figure 4. 4 : Modèle prédictif pour le précurseur «A» (XLSAT-2018; N=4 ; R²=0,68), Ayant une surface spécifique de $390,689394183043 + 19,5891710960791 \cdot Tx$ Oxydant + $1,20201292993152 \cdot Durée$

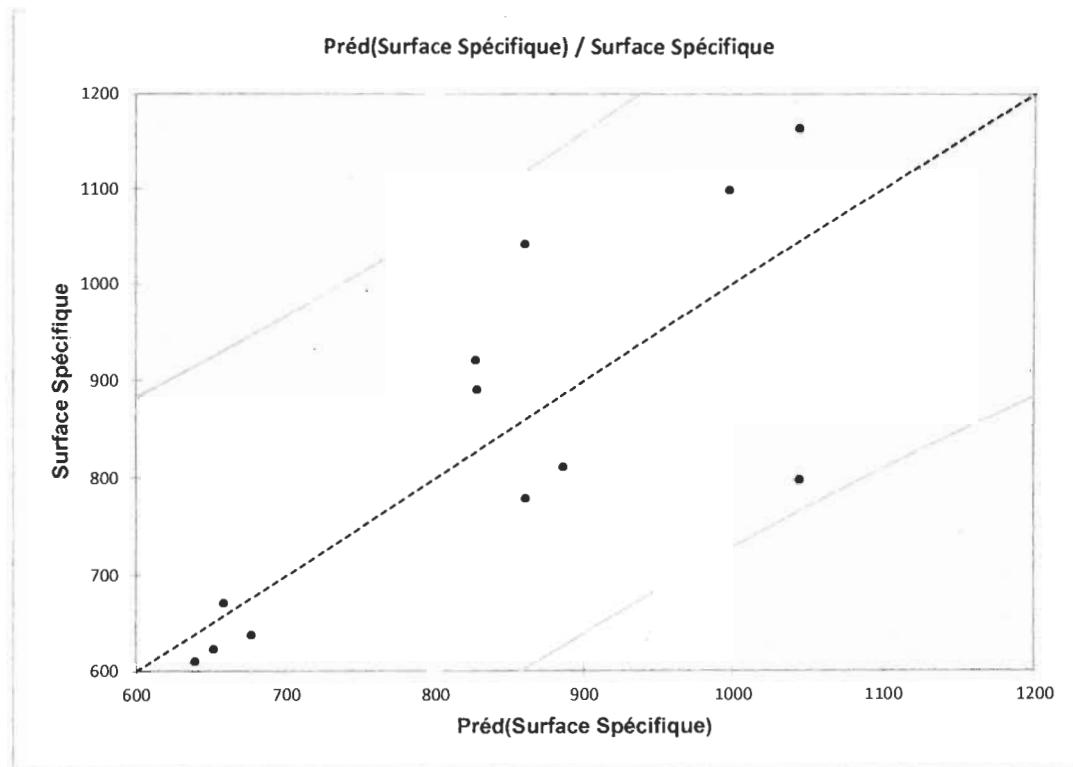


Figure 4. 5 : Modèle prédictif pour le précurseur «B» (XLSAT-2018; N=13 ; R²=0,618). Ayant une surface spécifique de 431,160794116886+89,5670030541007*Tx Oxydant+0,952816398634879*Durée

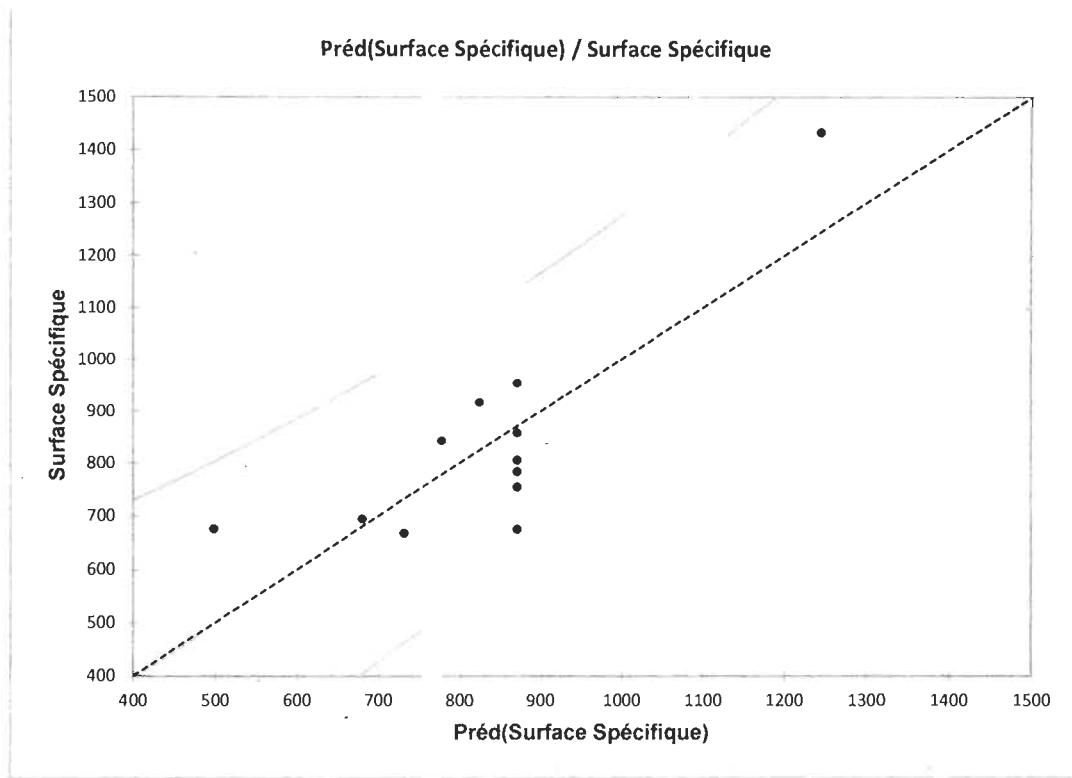


Figure 4. 6 : Modèle prédictif pour le précurseur «C» (XLSAT-2018; N=13 ; R²=0,668). Ayant une surface spécifique de 2421,27616853732+3,72582603295954*Température-89,3268710617253*T_x oxydant+1,65519352117386*Durée

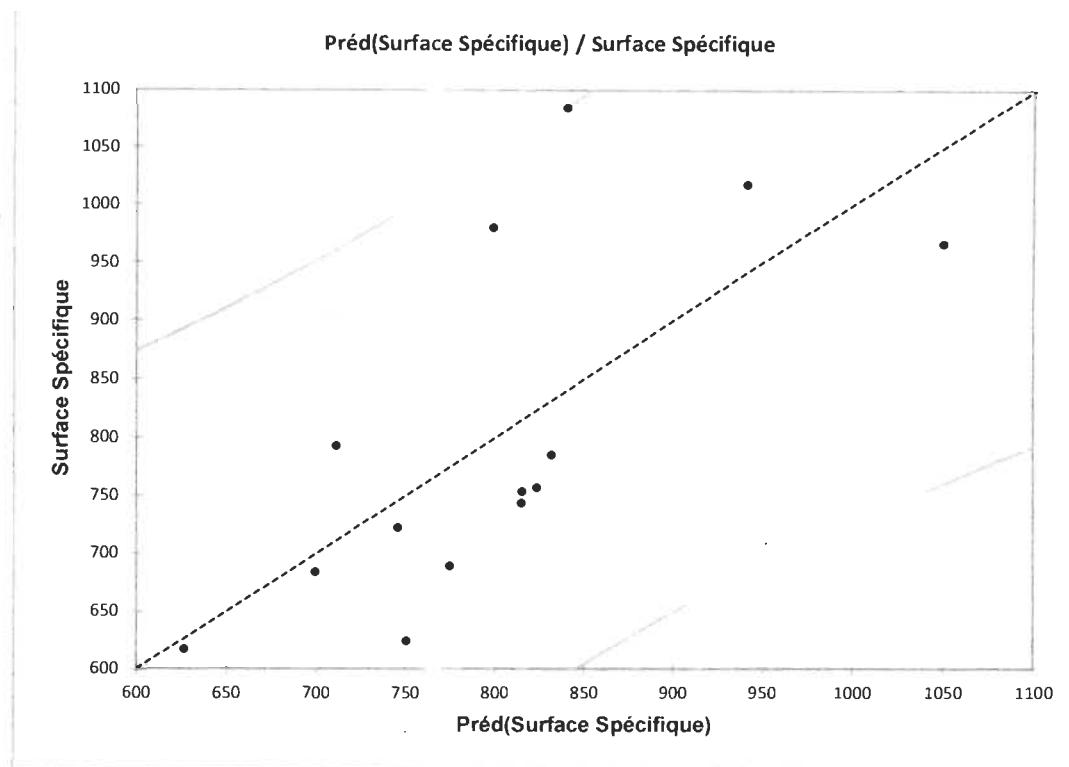


Figure 4. 7 : Modèle prédictif pour le précurseur «D» (XLSAT-2018; N=14 ; R²=0,480). Ayant une surface spécifique de 467,628562256164+31,5931636322999*Tx Oxydant+0,882983396108417*Durée

La corrélation avec le modèle prédictif a été plus faible avec le précurseur D (0,480) comparé aux trois autres précurseurs A, B et C ($0,65 \pm 0,03$). Dans ce dernier cas, la durée d'activation a été prolongée à plus de 480 minutes et le taux d'oxydant a aussi été augmenté à plus de 5,1 ce qui a certainement contribué à une oxydation trop importante ce qui a pu détruire une partie de la microporosité à l'intérieur du charbon activé et a réduit la surface spécifique.

Puisque nous avons utilisé un modèle linéaire, cette réduction de la surface spécifique à mesure que la durée d'activation augmentait et que le taux d'oxydant dépassait le seuil de 3 a contribué à une moins bonne corrélation entre les surfaces spécifiques mesurées et le modèle prédictif pour le précurseur D.

4.1.5 Description des isothermes des différents charbons activés produits

L'annexe II présente quelques isothermes obtenues à la suite des essais d'activation physique du charbon de bois avec l'eau distillée comme oxydant. La figure 4.8 ci-dessous présente une comparaison de la quantité d'azote (méthode BET) adsorbé en fonction de la pression de gaz pour les quatre différents précurseurs de carbone (échantillons A, B, C et D) avant et après l'activation physique à la vapeur d'eau.

On peut remarquer aux graphiques de la figure 4.8 qu'il a été possible en exposant les différents charbons de bois à de la vapeur d'eau (ratio oxydant/précureur : 2 -3 g d'eau / g de charbon) dans un four tournant à haute température (800 °C) pendant 300 minutes d'augmenter significativement la quantité d'azote pouvant être adsorbé par ce processus d'activation physique.

Dans le cas de l'échantillon A, le volume de gaz adsorbé a augmenté de $\pm 20 \text{ cm}^3/\text{g}$ à plus de $300 \text{ cm}^3/\text{g}$. Dans le cas de l'échantillon B, le volume d'azote adsorbé est passé de $\pm 15 \text{ cm}^3/\text{g}$ avant l'activation à plus de $500 \text{ cm}^3/\text{g}$ après l'activation. Pour l'échantillon C, le volume d'azote adsorbé est passé de $\pm 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ avant l'activation à plus de $300 \text{ cm}^3/\text{g}$ après l'activation. Finalement pour l'échantillon D, l'écart de porosité interne avant et après activation a été de plus de $465 \text{ cm}^3/\text{g}$ ($35 \text{ cm}^3/\text{g}$ d'adsorption d'azote avant activation à plus de $500 \text{ cm}^3/\text{g}$ après activation). Il est intéressant de noter que l'échantillon C qui avait subi un traitement de pyrolyse plus important que les autres échantillons et dont la surface spécifique était de $309 \text{ m}^2/\text{g}$ avant activation n'a pas créé un écart d'adsorption d'azote (avant et après activation) plus important que les autres échantillons Ceci est dû au fait que les facteurs principaux influençant le développement de la surface spécifique à l'intérieur du carbone lors du procédé d'activation tel que le ratio d'oxydant/carbone, la température à plus de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ et le temps d'exposition sont beaucoup plus significatifs et permettent d'oxyder une grande quantité de goudron et les autres composés aromatiques qui remplissent les micropores de la structure interne du précurseur de carbone. Ce phénomène d'oxydation des goudrons n'est pas aussi présent lors de la phase de carbonisation qui se déroule à moins de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

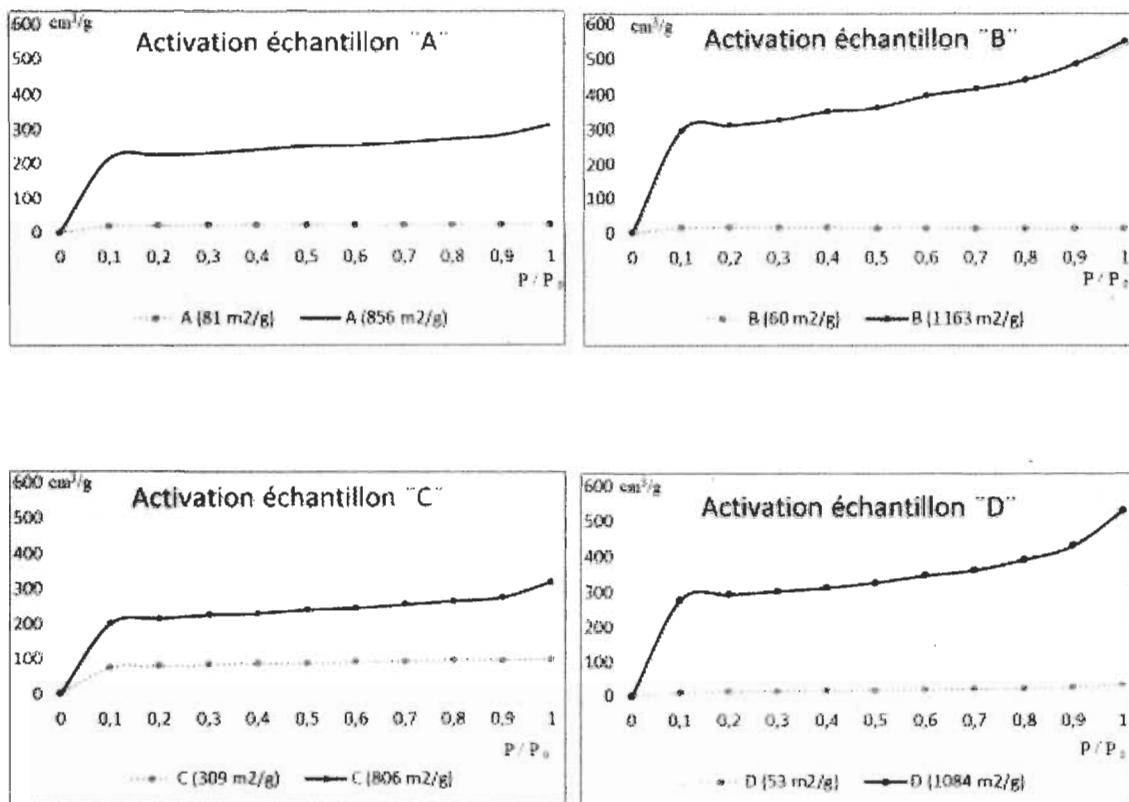


Figure 4.8 : Comparaison de la quantité de gaz adsorbés avant et après activation (données brutes à l'annexe II).

La figure 4.9 présente une image du charbon activé avec la présence de petites plaquettes de carbone graphitique.

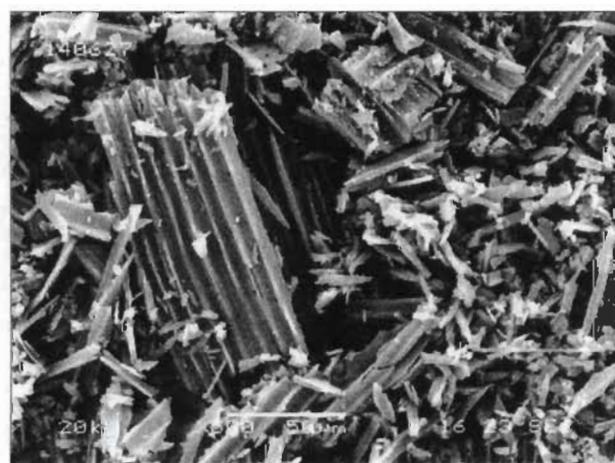


Figure 4.9 : Image par balayage électronique du charbon activé – conditions #8

Il semblait aussi intéressant de comparer le charbon activé produit lors de ce projet à partir de bois d'érable pyrolysé à d'autres charbons commerciaux, mais dont la matière première est la coque de noix de coco. Trois charbons de coco ont été sélectionnés, le CNS-201 produit par la firme AC-Carbon et deux autres utilisés dans les cartouches de filtration pour solvants. Les trois ont une surface spécifique comprise entre 1400 et 1500 m²/g. Les figures 4.10 et 4.11 ci-bas montrent les isothermes d'adsorption de ces quatre échantillons de charbon activé. L'échantillon 140902 (rouge) étant celui produit à partir de bois d'érable (condition # 41 du tableau à l'annexe IV). Les trois charbons produits à partir de coco ont des isothermes de type I, c'est à dire dotés essentiellement d'une structure microporeuse, contrairement au charbon produit à partir de bois d'érable qui a une structure microporeuse et mésoporeuse. Il est à noter que la coquille de noix de coco est plus dense que le bois d'érable, ce qui permet d'y créer une structure microporeuse plus développée.

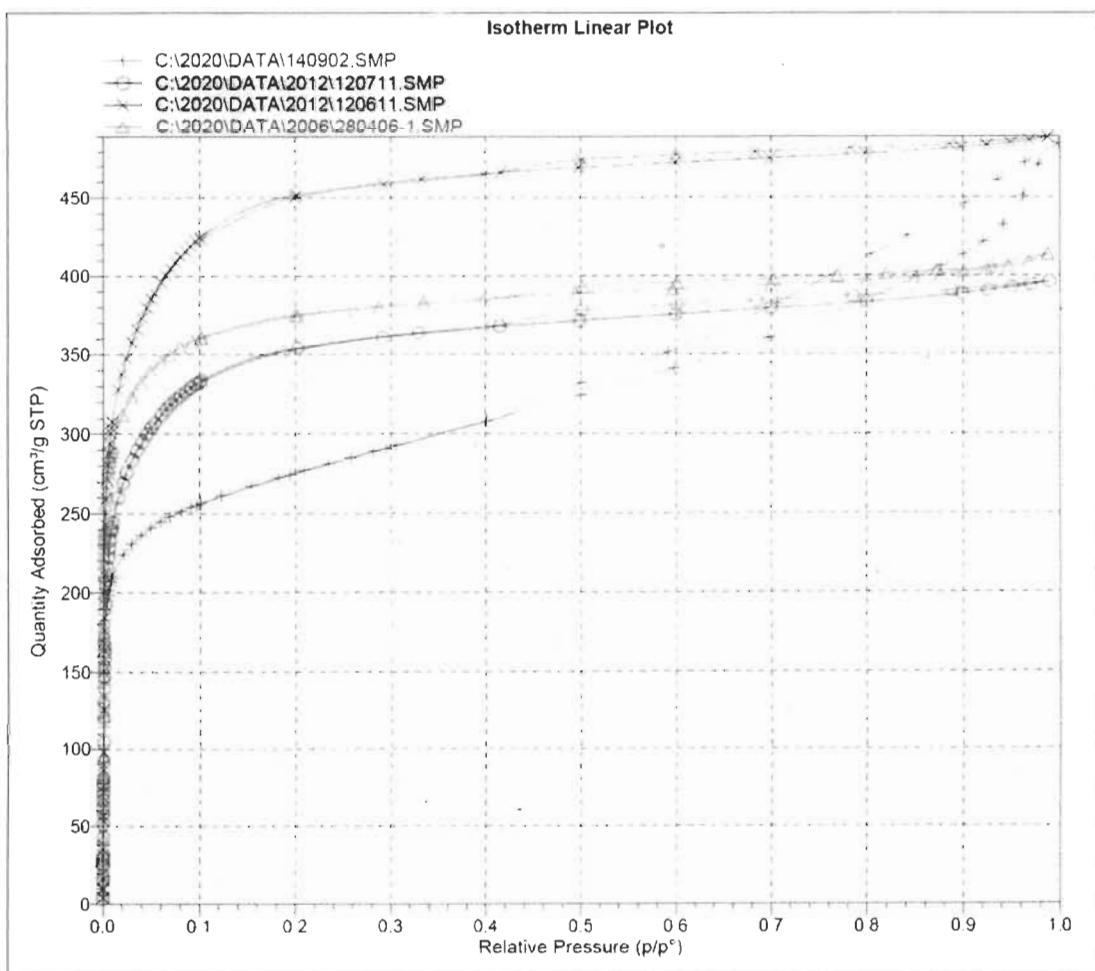


Figure 4. 10 : Isothermes d'adsorption d'azote à l'échelle linéaire

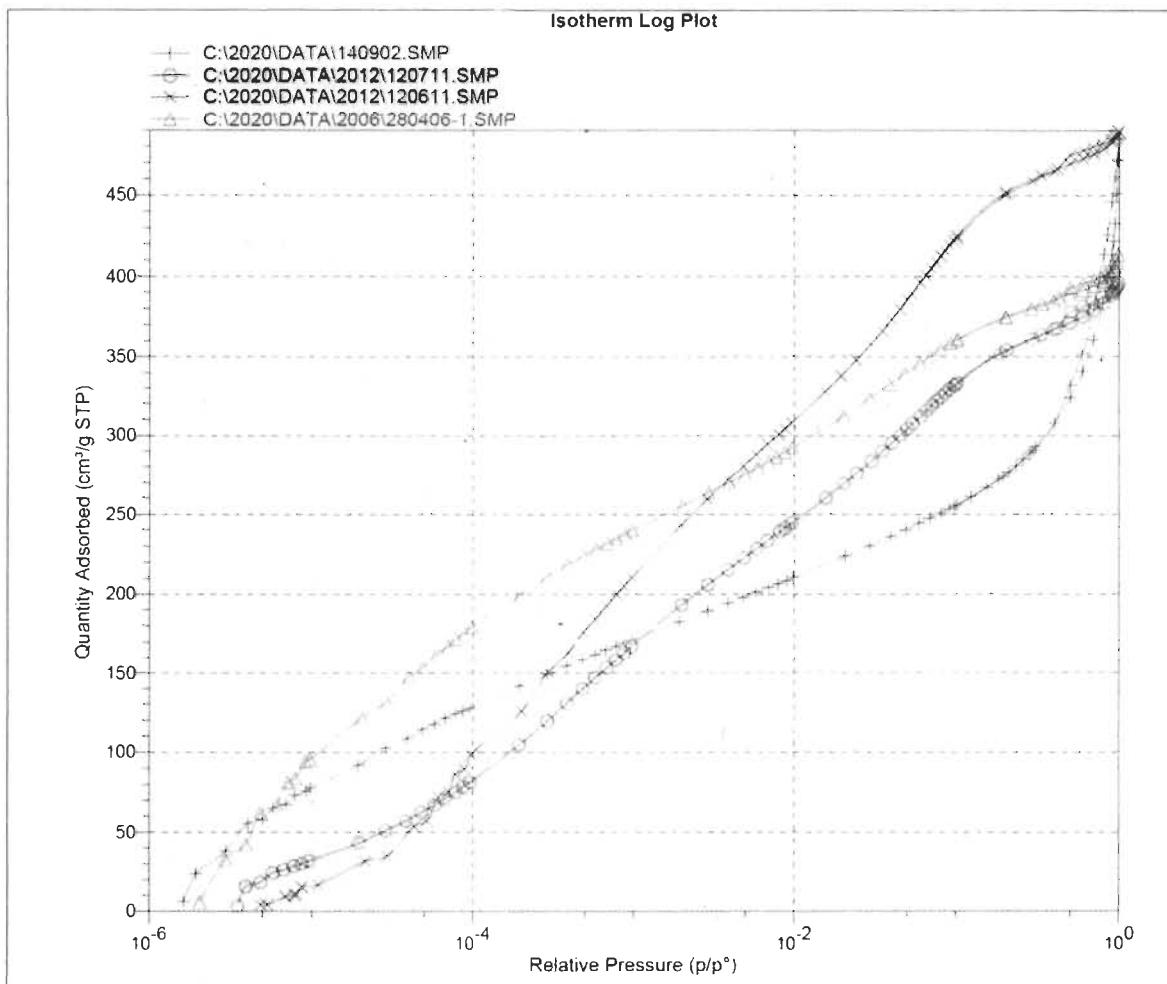


Figure 4. 11 : Isothermes d'adsorption d'azote à l'échelle logarithmique.

La figure 4.12 ci-dessous montre clairement une distribution de la structure poreuse entre 0.5 et 2 nm pour les charbons produits à partir de la noix de coco tandis que cette distribution est beaucoup plus large, entre 0.5 et 60 nm pour le charbon produit à partir de bois d'érable.

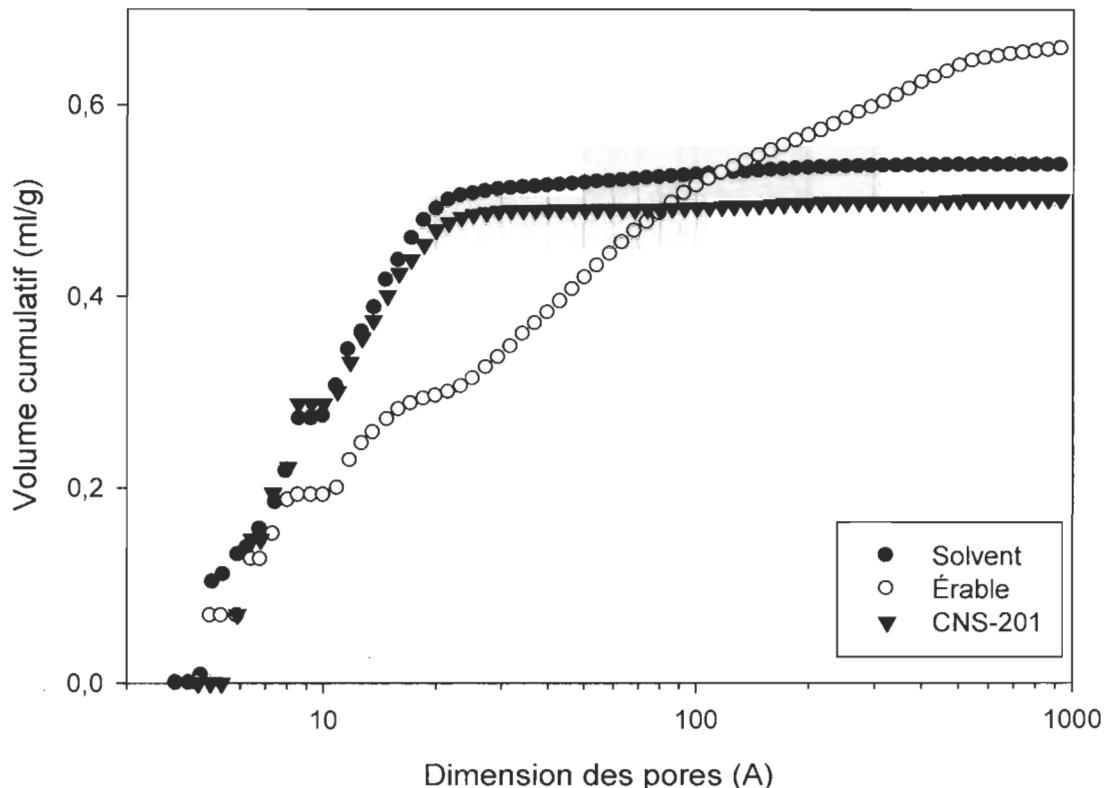


Figure 4. 12 : Volume cumulatif de la structure poreuse

Il est à noter que les autres courbes d'isotherme d'adsorption générées pour chaque essai d'activation physique du biocharbon de la compagnie CBFÉ ont montré des caractéristiques d'adsorption similaires (voir annexe II).

4.2 Activation physique selon les conditions de l'étape 1, mais avec le liquide pyrolytique en remplacement de l'eau comme matière oxydante;

Dans une seconde phase de tests d'activation, l'effet d'un liquide pyrolytique comme oxydant a été étudiée en comparaison avec la vapeur d'eau pour l'activation physique du charbon de l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable. Les essais en duplicata ont eu lieu dans le même four tournant de l'IRH à Trois-Rivières avec le même précurseur de carbone (échantillon D avec une porosité initiale de $53 \text{ m}^2/\text{g}$) à 800°C pendant 300 minutes et un ratio oxydant/carbone de 2,08. La figure 4.13 ci-dessous présente les résultats obtenus en comparaison avec la vapeur d'eau.

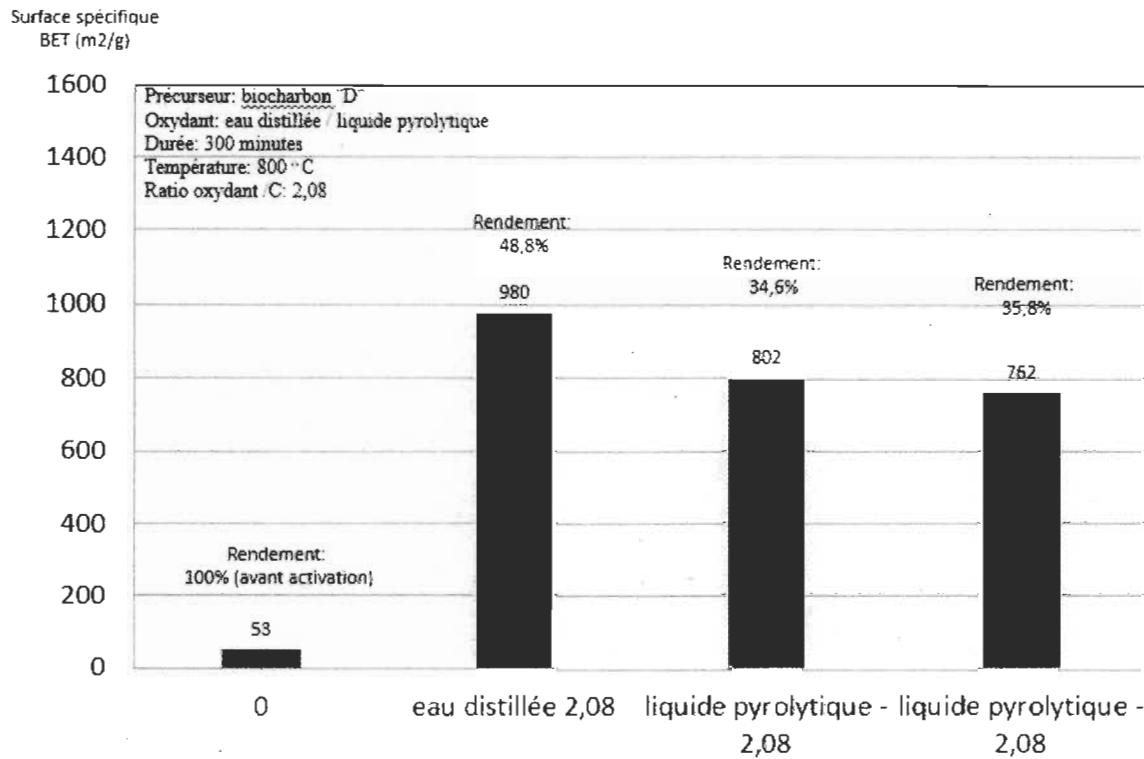


Figure 4. 13 : Résultats d'activation obtenus avec le liquide pyrolytique

Dans des conditions similaires d'activation, l'utilisation d'un liquide pyrolytique en remplacement de la vapeur d'eau a :

- Développé un peu moins de surface spécifique (980 m²/g pour la vapeur d'eau versus 802 m²/g pour le liquide pyrolytique et 762 m²/g pour le duplicata)
- Le rendement ou la quantité de précurseurs de carbone toujours présent à la fin du cycle d'activation de 300 minutes a été moindre dans le cas du liquide pyrolytique ($\pm 48\%$ dans le cas de la vapeur d'eau versus $\pm 35\%$ dans le cas du liquide pyrolytique).

Le liquide pyrolytique utilisé dans cette phase d'essais et décrit à la section 2.6 contenait des résidus phénoliques et des goudrons qui ont probablement influencé négativement le développement de la porosité interne du précurseur de carbone, comparativement avec la

vapeur d'eau. Tel que spécifié précédemment, le but du procédé d'activation est justement d'oxyder les goudrons et autres composés organiques à l'intérieur des structures de carbone en vue de libérer des microspores et augmenter le pouvoir d'adsorption. Il est à noter que l'utilisation du liquide pyrolytique n'a pas obstrué les buses d'alimentation à l'intérieur du four tournant ce qui a permis une bonne distribution du liquide et un bon mélange avec le précurseur de carbone pendant les 300 minutes de temps de résidence dans le four tournant.

Cette phase d'essais n'a pas permis d'optimiser la composition du liquide pyrolytique ni les conditions d'activation. Il n'a pas été possible de valider non plus qu'une possible repolymérisation des goudrons en charbon (réaction k5 du modèle de Thurner et Mann) a pu être présente dans le four tournant ce qui aurait pu augmenter le rendement en charbon activé.

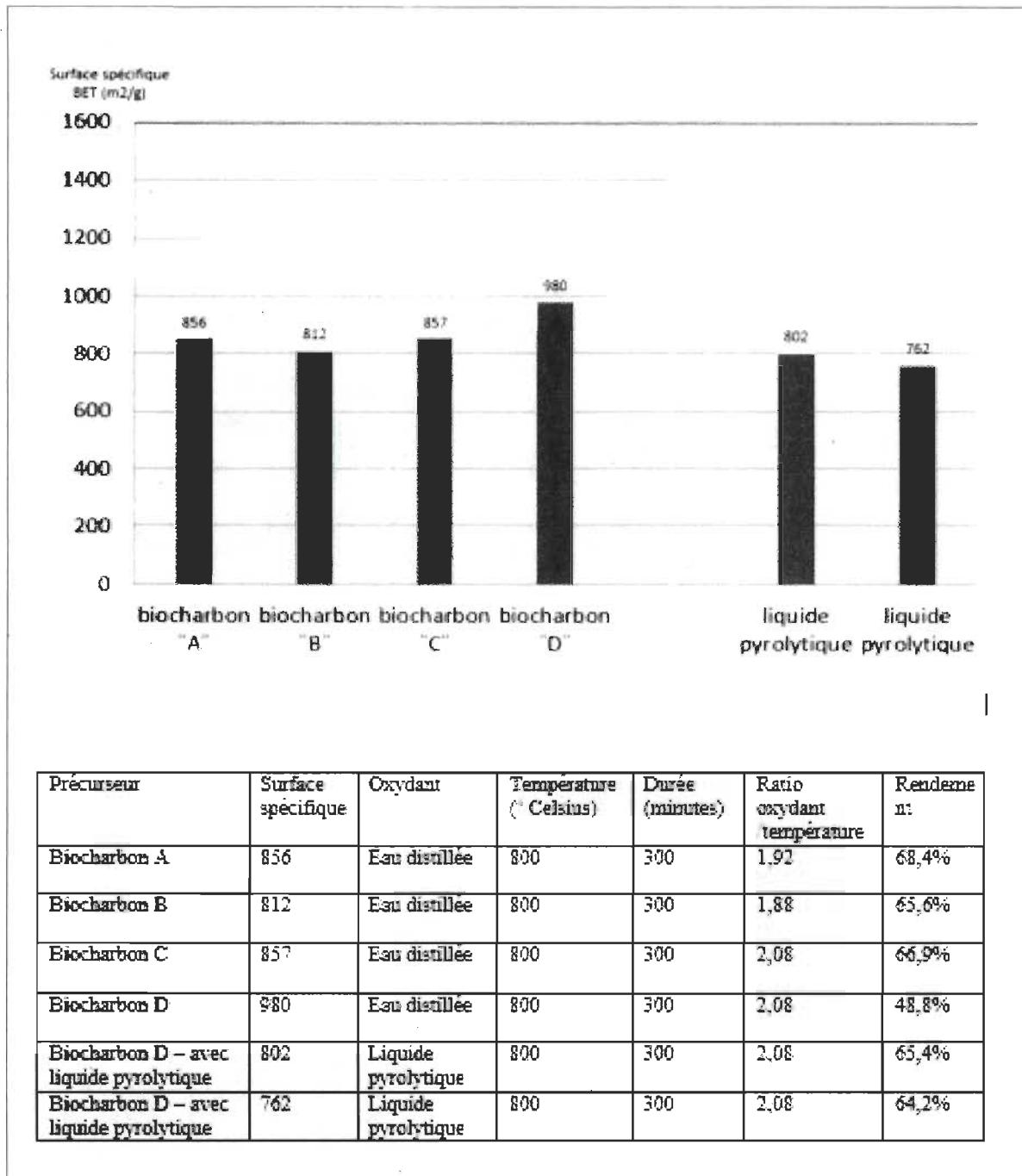


Figure 4. 14 : Effet des types d'oxydants sur la surface spécifique et leurs caractéristiques.

L'utilisation du liquide pyrolytique comme oxydant a quand même permis le développement de la surface spécifique jusqu'à un niveau commercialement acceptable de $800 \text{ m}^2/\text{g}$, tout en proposant une option intéressante d'éliminer un rejet polluant du procédé de carbonisation à l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable. Il faudrait aussi revoir les

conditions d'opération qui améliore le rendement et permet l'obtention d'une plus grande quantité de charbon activé à la fin du procédé.

4.3 Activation par recouvrement des gaz de pyrolyse à l'intérieur d'un four «retort»

Tel que présenté plus haut à la section 3.2.2, le nouveau four de pyrolyse de type "retort" a été utilisé pour maximiser le taux de carbone et induire une microporosité à l'intérieur du charbon de bois produit. Cette phase a pu être réalisée en maintenant le cycle de chauffe lors de la pyrolyse du bois feuillu tout en limitant les pertes de gaz et de liquide pyrolytique en contact avec le charbon. À la fin du cycle, le charbon ainsi activé a présenté un haut taux de carbone élémentaire à près de 93% ainsi qu'un développement de la surface spécifique de plus de $311\text{ m}^2/\text{g}$. Typiquement, une pyrolyse simple du bois feuillu ne permet pas de générer des surfaces spécifiques de plus de 50 à $60\text{ m}^2/\text{g}$. Le tableau 3.3 ci-dessous présente les résultats d'analyse du charbon activé par cette nouvelle approche d'extension de la pyrolyse avec recouvrement des gaz de carbonisation en comparaison avec les analyses types du grade de charbon de bois pour la cuisson sur BBQ produit à la compagnie Charbon de bois feuille d'éryable.

Tableau 4. 3 : Production de charbon activé par un système retort vs un charbon type de l'entreprise CBFE.

Résultats d'analyses	essai four «retort»	échantillon type CBFE
Humidité (%)	1,08	3 – 5
Cendres moyenne 750°C (%) pour 6 heures	1,15	4 – 6
pH		
pH départ	8,54	8,5 – 9,0
pH après 24h	8,18	8,0 – 9,0
Capacité calorifique (MJ/Kg)		
PCS sec- Pouvoir calorifique supérieur sec	34,1	30
PCS hum- Pouvoir calorifique supérieur humide	33,7	28
PCI sec- Pouvoir calorifique inférieur sec	34,1	29
PCI hum- Pouvoir calorifique inférieur humide	33,7	27
Masse volumique (kg/m³)	161,7	250 – 300
Teneur en matières volatiles (%)	20,6	35 – 49
Teneur en carbone fixe (%)	77,9	50 – 55
Analyse élémentaire		
Carbone (%)	92,61 – 93,09	80 – 84
Hydrogène (%)	2,08 - 2,25	2,0 – 2,5
Soufre (%)	0,04 -0,07	0,0 – 0,10
Azote (%)	0,42 – 0,59	0,2 – 0,5
Analyse BET		
Surface spécifique (m²/g)	311,1 – 333,2	50 – 80

Il est à noter qu'un haut taux de carbone implique un rendement en charbon/bois plus faible que lorsque la pyrolyse a pour but de produire un grade de charbon de bois pour l'industrie de la cuisson sur BBQ à 80 -84% de carbone élémentaire. De plus, l'obtention de la microporosité qui améliore la capacité d'adsorption du carbone ainsi produit s'accompagne d'une plus faible densité apparente. Dans le cas spécifique présenté au tableau 3.3 ci-dessus, la densité du charbon activé a été de 161,7 kg/m³ comparé à environ 250 - 300 kg/m³ dans le cas d'une pyrolyse simple sans chauffe additionnelle et ce qui est typiquement mesuré pour les grades de charbon de bois pour BBQ à la compagnie CBFE.

La valeur commerciale du charbon activé à plus de 4 fois le prix moyen d'un grade pour la cuisson sur BBQ justifie cependant la perte de rendement et de densité.

La figure 4.15 ci-dessous présente une analyse thermogravimétrique (TGA) du charbon activé par le four «retort» présenté à la section 3.2.2. On remarque une perte de matière à partir de 450 °C. Une partie des composés volatils restants dans la structure du carbone activé se décompose thermiquement à ce moment, suivi de la structure graphitique du charbon activé. À partir de 650 °C, l'ensemble de la matière constituant le charbon activé est consommé avec une faible partie de cendres et minéraux résiduels.

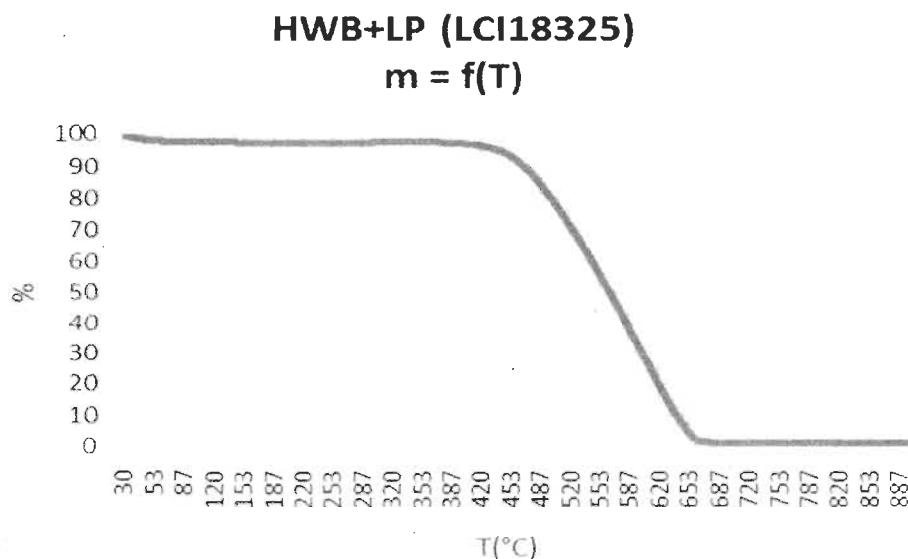


Figure 4. 15 : Analyse TGA du charbon activé produit par un système retort

Les courbes d'isothermes d'adsorption, spécifiques au charbon activé produit dans le nouveau four «retort», sont présentées dans la figure 4.16 ci-dessous. On peut remarquer que nous sommes en présence d'une courbe typique de type I où le remplissage des macro pores se fait rapidement jusqu'à saturation des micropores sans couches additionnelles d'adsorption de gaz sur le charbon activé. Le même type de courbes d'isothermes a été observé dans le cas de l'activation par le four tournant (voir annexe II).

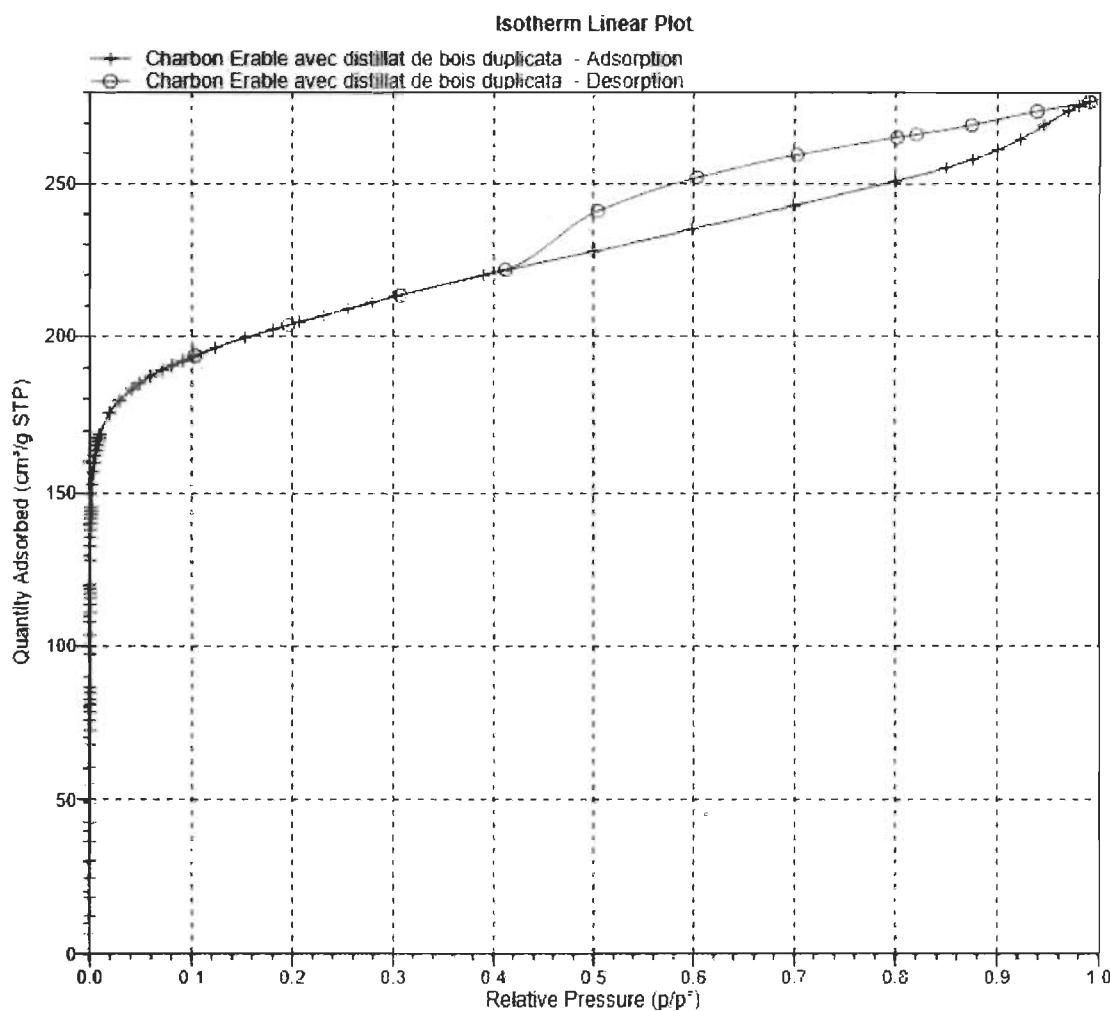


Figure 4. 16 : Courbe d'isotherme du charbon activé dans un four «retort».

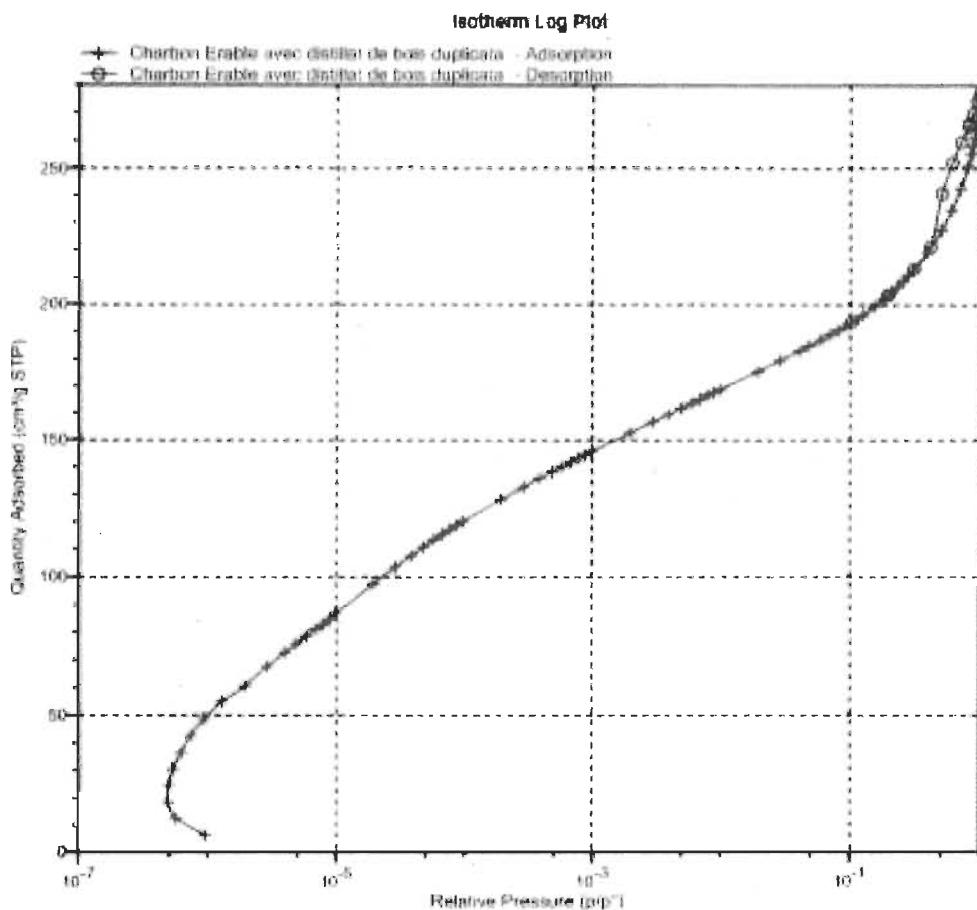


Figure 4. 17 : Isotherme d'adsorption dans un four retort

Il est à remarquer dans cette section du projet que le charbon activé dans une seule étape de pyrolyse avec recouvrement des gaz de carbonisation n'a pas permis un développement très élevé de la surface spécifique à $311 \text{ m}^2/\text{g}$ comparativement au four tournant. Cependant, certaines applications ne demandent pas de très hautes valeurs de la surface spécifique pour avoir un avantage concurrentiel comparativement aux autres grades de charbon activé ou aux biochars conventionnels.

Une application spécifique intéressante pour le charbon activé en une seule étape par recouvrement des gaz de pyrolyse est le remplacement des pigments de noirs de carbone à base pétrochimique. Le noir de carbone («carbon black») est un type spécifique de carbone élémentaire sous forme de particules colloïdales provenant de la combustion incomplète du gaz naturel ou par la décomposition thermique d'hydrocarbures. Elle se présente comme une poudre noire fine et poussiéreuse [94].

Depuis quelques années, les fabricants de sièges automobiles à base de polyuréthane ont développé de nouvelles formulations qui intègrent les pigments de noir de carbone dans le concentré de polyol avant son mélange avec l'iso cyanurate et les autres adjuvants.

L'injection de ce mélange de polyuréthane teinté noir permet de créer différentes formes de sièges, repose-têtes et d'autres formes spécifiques en polyuréthane pour l'habitacle des voitures. La teinte noire a plusieurs avantages dont :

- l'adsorption des gaz (formaldéhyde et autres) lors du démoulage
- la réduction des coûts (le pigment noir coutant moins cher que le polyol)
- l'élimination de pièces plastiques additionnelles pour cacher la couleur orangée des sièges et autres pièces en polyuréthane non teintées dans l'habitacle des voitures qui change en fonction du temps (problème d'esthétisme).

Le remplacement total ou partiel du noir de carbone à base pétrochimique par un charbon activé à base de biomasse forestière renouvelable pourrait avoir une valeur importante pour l'industrie automobile. À coût égal et pour les mêmes spécifications, les produits biosourcés sont très largement favorisés dans ce secteur. Cependant cette combinaison de facteurs (prix et spécifications égaux) est difficile à atteindre dû à l'efficience des chaînes d'approvisionnement des produits pétroliers et la standardisation de ces produits depuis plusieurs décennies. Les produits biosourcés ne disposent généralement pas d'économies d'échelle importantes ni d'avantages de coûts significatifs, sauf exception. Selon un important producteur mondial de pièces automobiles à base de polyuréthane, il serait techniquement plus intéressant d'utiliser un charbon activé pour la teinte du polyuréthane pour l'adsorption des gaz, dont certains nocifs sur l'environnement et la santé humaine lors du démoulage des pièces sur la ligne de production. Cependant le prix du charbon activé est au moins deux fois plus cher que les pigments de noir de carbone à base pétrochimique ce qui les rend prohibitifs dans ce type d'application.

Dans cette partie du projet, le charbon activé produit lors des essais d'activation avec le pyrolyseur «retort» a donc été comparé au noir de carbone standard (grade N762) pour produire un concentré de polyol teinté noir. Le charbon de bois de la compagnie CBFE,

qui a servi de précurseur de carbone avant la phase d'activation (grade pour cuisson sur BBQ), a aussi été étudié pour quantifier ses impacts sur les propriétés du polyol teinté noir.

Une formulation typique de concentré de polyol (grade Xanablend XB802) teinté noir pour sièges automobiles a donc été sélectionnée pour quantifier les propriétés de viscosité et de pouvoir couvrant de différents charbons en fonction du pourcentage de solide. Cette formulation est présentement d'usage sur une ligne de production de sièges automobiles au Michigan. Un concentré à 25% solide avec le noir de carbone N762 donne typiquement une viscosité de ± 3300 cps à 25 °C et un pouvoir couvrant («tinting strength») de 90% et plus.

Pour préparer les formulations de polyol avec le charbon activé, les deux composants ont été préalablement mélangés dans un broyeur à bille de 1 mm pendant trente (30) minutes. Ce temps a été nécessaire pour réduire la taille des particules (méthode HORIBA) jusqu'à 1 à 2 um (D50). Une taille des particules de moins de 2 um est requise pour développer le pouvoir couvrant («tinting strength») à plus de 90%.

Le tableau 3.4 ci-dessous présente une comparaison entre les différents grades de charbon. Il est à remarquer que le charbon activé avec le four retort a démontré une viscosité moindre que le grade N762 à base pétrochimique pour un même niveau de solide. Cependant, le charbon de bois classique pour la cuisson sur BBQ n'a pu être considéré comme une alternative valable dans cette application, car même à un % de solide de 25%, la viscosité dépasse les 5 000 cps et devient vraiment trop visqueux pour être pompé et injecté dans des moules pour pièces en polyuréthane.

Tableau 4. 4 : Comparaison de différents grades pour les concentrés de polyol [95]

Échantillon	Grade noir de carbone- N762			Charbon activé avec four «retort»			Charbon de bois CBFE		
% solide	25	30	36	25	30	36	25	30	36
Taille des particules (um)	1,95	2,11	1,80	1,90	1,80	1,67	2,1	2,08	2,17
Pouvoir couvrant (%)	91,7	98,4	90,2	93,9	92,4	92,9	83,4	78,4	75,3
Viscosité à 25 °C (cps)	3043	4133	5918	2854	3252	4715	6623	>10000	>10000

Chapitre 5 – Optimisation et essais commerciaux

Suite aux résultats obtenus en laboratoire avec le grade de charbon activé dans un four retort par recouvrement des gaz de carbonisation, une mise à l'échelle du procédé a eu lieu pour éventuellement commercialiser l'utilisation de ce charbon activé dans la fabrication de sièges et autres pièces automobiles à base de polyuréthane.

Puisqu'à la sortie du four de pyrolyse à tandem (retort), la taille des morceaux de charbon activé est de l'ordre du centimètre et plus, la première étape a consisté à mettre un système de micronisation en place pour réduire les particules à moins de 30 um (D_{90}). Par la suite le biocharbon micronisé est transféré à l'usine de fabrication de pièces de polyuréthane pour être mélangé au polyol dans un broyeur à bille. Lorsque la taille des particules de charbon activé atteint moins de 2 um, le concentré de polyol teinté noir est mis en contact avec l'iso-cyanurate et le tout est injecté dans des moules selon la forme des pièces à fabriquer.

Le système de micronisation utilisé permet de produire des particules de biocharbon de 12 um en moyenne (D_{50}). Le principe de fonctionnement est le suivant : une quantité de biocharbon est introduite dans le système et aspiré par une conduite d'air vers un broyeur. Le débit d'air est ajustable ainsi que la quantité de matière alimentée. Le broyeur, constitué de blocs de métal sur un disque tournant à une vitesse ajustable, brise les morceaux de biocharbon en particules très fines, mais de différentes granulométries (de moins d'un micron de diamètre à plus de 100 microns). Autour du disque tournant, des plaques de métal perforées tournant à vitesse variable perpendiculaire au disque du broyeur, laisse passer une certaine granulométrie selon la vitesse de rotation des plaques et du débit d'air qui entraîne les plus fines particules ainsi classées vers un dépoussiéreur à sac filtrant. Les principales variables affectant la taille de particules sont : a quantité de matière alimentée au broyeur (selon une vis à vitesse variable (RPM), la vitesse de rotation des blocs de métal effectuant le broyage (RPM) et la vitesse de classification des particules broyées (RPM).

Le tableau 5.1 présente les conditions d'opération de l'unité d'attrition lors de 74 essais ainsi que les tailles de particules obtenues lors de la phase d'optimisation avec le charbon activé obtenu par le système de pyrolyse en tandem (retort). On peut observer que la taille

médiane des particules (D_{50}) a variée de 5,5 um à 14,6 um. L'alimentation a variée de 4 à 37 RPM alors que la vitesse du broyeur a variée de 8500 à 8800 RPM et finalement, la vitesse de classification a variée de 3000 à 7100 RPM.

Tableau 5. 1 : Conditions d'opérations de l'unité Strurtevant FCM 350 [96]

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
D10 (um)	74	3,400	7,800	6,161	0,934
D50 (um)	74	5,500	14,600	11,571	1,841
D90 (um)	74	8,200	41,900	23,709	6,992
alimentation (RPM)	74	4,000	37,000	25,405	9,204
broyage (RPM)	74	8500,000	8824,000	8675,338	133,754
classification (RPM)	74	3000,000	7100,000	3560,284	775,455

L'histogramme à la figure 5.1 ci-dessous présente la répartition de la taille médiane (D_{50}) des particules de charbon activé servant à modifier la teinte des pièces automobiles en polyuréthane et les rendre de couleur noire. Une distribution médiane (D_{50}) égale ou inférieur à 12 um était requise pour rencontrer les spécifications du fournisseur. Cette spécification était atteinte lorsque le système fonctionnait avec une alimentation en charbon activé grossier de 25 RPM ou moins, que l'unité de broyage était à plus de 8500 RPM et finalement que la classification s'effectuait à plus de 3500 RPM. À 25 RPM à la vis d'alimentation, un débit de 255 kg/heure de charbon activé micronisé était observé et rendait le système économiquement viable.

En plus de l'optimisation des conditions d'opération, il a aussi été nécessaire de trouver le bon type d'alliage métallurgique des blocs du broyeur pour réduire l'usure de ceux-ci. Lorsque les blocs n'étaient plus parfaitement rectangulaires, des vibrations de l'unité de

broyage tournant à plus de 8500 RPM étaient perceptibles. De plus, la taille des particules devenait plus grossière ($D_{50} > 12 \text{ um}$) et il fallait alors augmenter la vitesse de classification et réduire la vis d'alimentation à moins de 25 RPM. Un revêtement de tungstène sur chaque bloc d'acier a finalement amélioré grandement le broyage et éliminé le besoin de changer les blocs régulièrement.

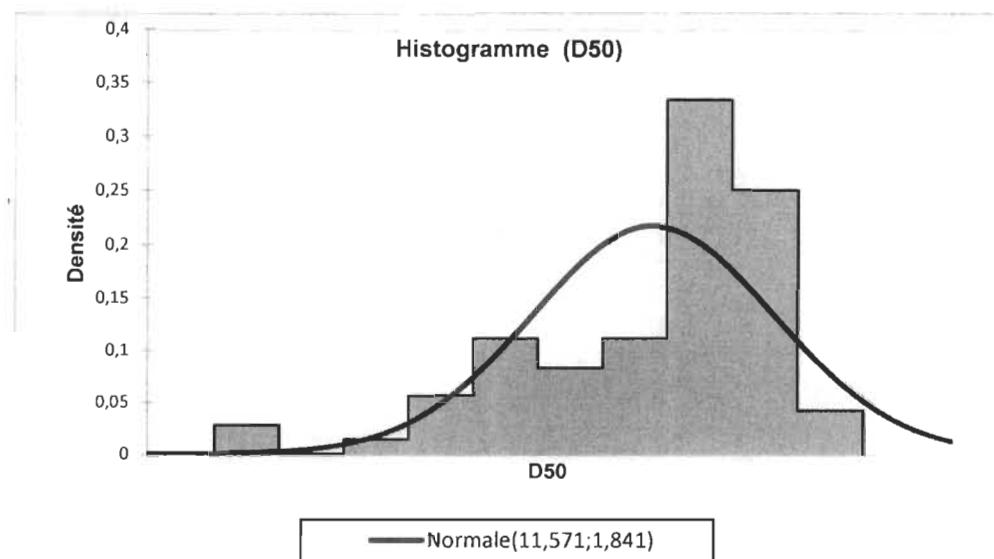


Figure 5. 1 : Taille médiane (D_{50}) des particules de charbon activé après attrition [97]

Les résultats à ce jour ont montré qu'il était possible de convertir une usine de fabrication de pièces d'automobiles en polyuréthane en utilisant un biocharbon légèrement activé dans un procédé de pyrolyse retort par recouvrement des gaz de carbonisation. Cette conversion s'est accompagnée d'avantages économiques par la réduction des coûts des matières premières, avec des bénéfices techniques et une empreinte environnementale réduite.

Chapitre 6 – Conclusion

Ce projet a permis de démontrer dans un premier temps, qu'il était techniquement possible d'augmenter la surface spécifique du charbon de bois utilisé pour la cuisson sur BBQ à la compagnie Charbon de bois feuille d'érable (CBFE) pour en faire du charbon activé ayant

des performances d'adsorption similaire aux grades de charbon activé commercialement disponible au Canada. Le procédé d'activation physique à la vapeur d'eau dans un four tournant à haute température ($\pm 800^{\circ}\text{C}$) pendant quelques heures a permis de développer la surface spécifique du charbon de bois converti en un charbon activé à plus de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Même si une partie du charbon a été oxydé, réduisant d'autant le rendement à environ 40 - 50% de la matière initiale, la valeur commerciale du produit final à plus de quatre fois le prix du charbon de bois pour BBQ justifie économiquement l'étape d'activation.

Le remplacement de l'eau comme oxydant par un résidu de liquide pyrolytique généré lors de la phase de carbonisation du bois feuillu en charbon chez CBFE a généré des surfaces spécifiques légèrement inférieures à la vapeur d'eau dans des conditions similaires d'activation ($800 \pm 40 \text{ m}^2/\text{g}$ comparativement à $980 \text{ m}^2/\text{g}$ avec l'eau). Cette différence de pouvoir d'adsorption est significative, mais il existe plusieurs applications pour le charbon activé possédant une surface spécifique de moins de $800 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette approche novatrice d'activation physique avec un résidu du procédé de carbonisation pourrait permettre à la compagnie CBFE de disposer du liquide pyrolytique de manière économique tout en se positionnant dans le marché du charbon activé. En tenant compte d'un ratio oxydant / charbon de 2, il serait possible de consommer tout le liquide pyrolytique généré à l'entreprise avec seulement 250 tonnes de charbon. Ce volume ne représente que 5% du charbon produit à cette charbonnerie annuellement. Cette stratégie aurait aussi un impact significatif sur le bilan environnemental en plus d'améliorer sa rentabilité.

À partir des résultats d'activation physique à la vapeur d'eau ou avec le liquide pyrolytique dans un four tournant traditionnel, il a aussi été possible de comparer le pouvoir adsorbant du charbon de bois en utilisant un nouveau type de four de pyrolyse «retort» ou en tandem. En continuant la phase de chauffe alors que l'étape de pyrolyse exothermique a débuté, il a été possible d'augmenter le taux de carbone dans le charbon ainsi produit à plus de 94% et d'augmenter la surface spécifique (méthode BET) à plus de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ en une seule étape de carbonisation. Typiquement la phase de carbonisation dans les fours de type casemate à l'entreprise CBFE permet de développer un charbon de bois pour la cuisson sur BBQ ayant une surface spécifique de 50 à $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour réduire l'oxydation du charbon et maintenir un rendement intéressant à plus de 30%, les gaz de pyrolyse ont été maintenus

en contact avec le charbon jusqu'à la toute fin du cycle de pyrolyse. Même si le pouvoir d'adsorption a été moindre que dans le cas d'une activation physique dans un four tournant à plus haute température (± 800 °C dans le four tournant et jusqu'à 1161 °F ou 627 °C dans le cas de l'unité de pyrolyse retort), il a quand même été possible d'augmenter le pouvoir adsorbant d'un charbon de bois et considérer une application innovante pour ce type de produit dans le secteur des pièces automobiles à base de polyuréthane.

Ainsi, en remplaçant un grade de noir de carbone par le charbon activé provenant de l'unité de pyrolyse de type retort dans un concentré de polyol, il a été possible d'améliorer la rhéologie du mélange polyol-noir de carbone en réduisant la viscosité au même taux de solide. En augmentant le pourcentage de noir de carbone tout en maintenant le même niveau de viscosité, il a été démontré que les coûts de la formulation étaient moindres, qu'il y avait moins d'émissions de gaz lors du démoulage des pièces en polyuréthane dû au pouvoir d'adsorption supérieur du charbon activé. Finalement, l'utilisation du charbon activé biosourcé contribue à réduire l'empreinte environnementale dans les usines de fabrication de sièges automobiles en polyuréthane. Cette dernière application a fait l'objet dans les derniers mois d'une mise à l'échelle et d'une conversion d'une usine produisant plus de 20 000 pièces en polyuréthane dans l'état du Michigan.

Suite à ce projet, d'autres applications innovantes avec le charbon activé à base de biomasse forestière sont en cours d'élaboration à la compagnie Charbon de bois feuille d'érable. Les résultats obtenus lors des différentes conditions d'opération étudiées ont permis l'élaboration d'une nouvelle plate-forme technologique d'activation du charbon à base renouvelable à la compagnie charbon de bois feuille d'érable.

Cette recherche sur l'activation du biocharbon se poursuit donc à l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable avec l'optimisation du procédé de fabrication de pigments noirs activés pour la teinte de polymères industriels. En parallèle, l'obtention d'un taux de carbone à plus de 94% dans le cadre de cette recherche a justifié l'élaboration de nouveaux grades de carbone végétal entrant dans la fabrication de produits cosmétiques tels que les savons détoxifiants et autres applications de soins personnels et pour l'alimentation.

Selon un rapport de février, 2018, commandé par l'entreprise CBFE à l'institut sur la nutrition et les aliments fonctionnels [98] la réglementation canadienne en vigueur sur les aliments [99] permet d'ores et déjà d'utiliser le carbone végétal comme colorants pour aliments.

Cependant, des spécifications strictes doivent quand même être considérées tel que stipulé par l'article B.01.0453 du Règlement sur les aliments et drogues (RAD). Ainsi, tous les additifs alimentaires doivent rencontrer les spécifications soit du Food Chemicals Codex (FCC), soit du Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires, communément appelé JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives).

Le principal défi restant est donc l'obtention d'un taux de carbone à plus de 95% par l'activation ou l'oxydation de notre biocharbon pour participer à l'offre de produits à base de carbone végétal pour l'industrie alimentaire. Cette recherche a contribué à définir les variables critiques et les conditions d'opération permettant le développement de ces nouveaux grades de carbone végétal à très haute valeur ajoutée à partir de la biomasse forestière québécoise et assurer une pérennité à l'entreprise Charbon de bois feuille d'érable Inc.

Bibliographie

- 1 Badosz, E. 2006. *Types of carbon adsorbents and their production.* Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7 ISBN: 0-12-370536-3, 1-48
- 2 Fernandez-Ibanez, E. 2002. *Étude de la carbonization et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous.* Insitutut de Chimie. Université de Neufchatel, Faculté des sciences.
- 3 Statistiques Canada. 2017. *La concentration du marché et les principaux importateurs canadien.* 380210 - Charbons activés - Base de données sur les importateurs canadiens (BDIC). Récupéré en ligne le 13 août 2018 au : <https://www.ic.gc.ca/app/scr/ic/sbms/cid/productReport.html;jsessionid=00017DMqPtnwka15HncMeoj48tr:-808K8E?hsCode=380210>
- 4 Hagemann, N., Spokas,K., Schmidt, H.-P., Kägi, R., Böhler, M.A. et Bucheli, T.D. 2018. *Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs.* Water, 10, 182.
- 5 McDougall, G.J. 1991. *The physical nature and manufacture of activated carbon.* Journal of the South African Instute of Mining and Metallurgy, 91 (4). 109-120.

-
- 6 Rodriguez-Reineso, F. et Molina-Sabio, M. 1992. *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an Overview.* Carbon, 30(7), 1111-1118.
- 7 International Energy Agency. 2016. *Key world energy statistics.* Récupéré en ligne le 18 février 2018 au : www.iea.org/statistics/relateddatabases/worldenergystatisticsandbalances/
- 8 Khezami, L., Chetouani, A., Taouk, B. et Capart, R. 2005. *Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan.* Powder Technology. Volume 157, Issues 1–3, 29, Pages 48-56
- 9 Çeçen, F. and Aktaş, Ö. 2011. Water and wastewater treatment: *Historical perspective of activated carbon adsorption and its integration with biological processes* dans Wiley,V. et al. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, Weinheim, Allemagne. doi: 10.1002/9783527639441.ch1
- 10 Hagemann, N., Spokas,K., Schmidt, H.-P., Kägi, R., Böhler, M.A. et Bucheli, T.D. 2018 . *Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs.* Water, 10, 182.
- 11 Duman, G, Onal, Y. Okutucu, C., Onenc,S. et Yanick, J. 2009. *Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical and adsorption properties.* Energy & fuels. 23, 2197-2204.

-
- 12 Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F. et Chambat, G. 2009. *Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors*. Bioresource Technology, 100(1), 292-298.
- 13 Fernihough, A. et O'Rourke, K.H. 2014. *Coal and the European industrial revolution*. Discussion papers in Economic and Social History for University of Oxford. 124.
- 14 Société Chimique de France. 2017. *Carl Wilhelm Scheele (1742-1786)*. Récupéré en ligne le 18 septembre 2018 au : <http://www.societechimiquedefrance.fr/carl-wilhelm-scheele-1742-1786.html>
- 15 Bression, A. 1864. *L'industrie Sucrière Indigène : Son véritable fondateur*. Selbstverl. Paris, France. Récupéré en ligne le 16 août 2018 au: <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6556968b/f17.image>
- 16 Verley, P. 1999. *La première révolution industrielle*. Dans Chauveau, S. Histoire, Économie et Société, 20 (4). 607.
- 17 To, J.W.F., Cheng, Z., Yao, H., He, J., Kim, K., Chou, H-H., ... Bao, Z. 2015. *Ultrahigh Surface Area Three-Dimensional Porous Graphitic Carbon from Conjugated Polymeric Molecular Framework*. ACS Central Science, 1, 68-79. Doi: 10.1021/acscentsci.5b00149

-
- 18 Rodriguez-Reineso, F. et Molina-Sabio, M. 1992. *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an Overview*. Carbon, 30(7), 1111-1118.
- 19 Ferrari, A.C. et Robertson, J. 2000. *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical Review B, Vol. 61, Issue 20.
- 20 World Coal Institute. 2006. *Le charbon comme ressource : Une vue d'ensemble du charbon*. Récupéré en ligne le 18 décembre 2018 au : www.worldcoal.org
- 21 Novethic. 2018. *Dès 1912, le rôle du charbon dans le réchauffement climatique était connu*. Rubrique Environnement. Récupéré en ligne le 18 septembre 2018 au : <https://www.novethic.fr/actualite/environnement/climat/isr-rse/le-premier-article-evoquant-le-changement-climatique-a-cause-du-charbon-date-de-1912-146204.html>
- 22 McDougall, G.J. 1991. *The physical nature and manufacture of activated carbon*. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 91 (4). 109-120.
- 23 Fernihough, A. et O'Rourke, K.H. 2014. *Coal and the European industrial revolution*. Discussion papers in Economic and Social History for University of Oxford. 124.
- 24 Wysocka, M., & Chałupnik, S. 2003. *Correlation of radon concentration level with mining and geological conditions in Upper Silesia region*. J. Miner. Sci., 39(2), 199–206.
- 25 Fernihough, A. et O'Rourke, K.H. 2014. *Coal and the European industrial revolution*. Discussion papers in Economic and Social History for University of Oxford. 124
- 26 Lambert, M. 2011. *Néandertal maîtrisait le feu, contrairement à ses prédecesseurs*. Récupéré en ligne le 16 juillet 2018 au :

https://www.maxisciences.com/neandertal/neandertal-maitrisait-le-feu-contrairement-a-ses-predecesseurs_art13199.html

- 27 Connan, J. 2012. *Le bitume dans l'Antiquité*. (Éditions Errance). Revue Archéopage. Dossier Campagnes (34) Récupéré en ligne le 14 juillet 2018 au : <https://www.franceculture.fr/emissions/lessai-et-la-revue-du-jour-14-15/le-bitume-dans-lantiquite-revue-archeopages>
- 28 Dabrowski, A. 2001. Adsorption from theory to practice dans *Advances in Colloid and Interface Science*, 135-224. Faculty of Chemistry, M.Curie-Skłodowska University, 20031 Lublin, Pologne.
- 29 Agricultural Chemistry Group, Agricultural Production Sciences Research and Development Office, Department of Agriculture. 2010. *Wood Vinegar*. Food and Fertilizer Technology Center. Taipei, Thailand.
- 30 Sauter F, Graf A, Hametner C, Fröhlich J. 2001. *Prehistoric adhesives: Alternatives to birch bark pitch could be ruled out* Studies in organic archaeometry III.. Arkivoc, 21 (4).
- 31 Thery-Parisol, I., Chabal, L. et Chravzez. 2010. *Anthracology and taphonomy, from wood gathering to charcoal analysis : A review of the taphonomical processes modifying anthracological assemblages in archaeological contexts*. Palaeogeography. Palaeoclimatology, Palaeoecology, 291. 142-153.
- 32 Van der Stelt, M.J.C. 2011. *Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels : A review*. Elsevier, Vol. 35, Issue 9. p.3748-3762.
- 33 Çeçen, F. and Aktaş, Ö. 2011. *Water and wastewater treatment: Historical perspective of activated carbon adsorption and its integration with biological processes* dans Wiley,V. et al. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, Weinheim, Allemagne. doi: 10.1002/9783527639441.ch1

-
- 34 Hagemann, N., Spokas,K., Schmidt, H.-P., Kägi, R., Böhler, M.A. et Bucheli, T.D. 2018. *Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs.* Water, 10, 182.
- 35 Hagemann, N., Spokas,K., Schmidt, H.-P., Kägi, R., Böhler, M.A. et Bucheli, T.D. 2018. *Activated Carbon, Biochar and Charcoal: Linkages and Synergies across Pyrogenic Carbon's ABCs.* Water, 10, 182.
- 36 Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B. et Sizmur, T. 2011. *A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils.* Environmental Pollution, 3269-3282.
- 37 Braghioli, F.L., Bouafif, H., Neculita, C.M. et Koubaa, A. 2018. *Activated Biochar as an Effective Sorbent for Organic and Inorganic Contaminants in Water.* Water Air Soil Pollut, 229:230. Doi: 10.1007/s11270-018-3889-8
- 38 Babu, S. P. and H. Hofbauer 2004. *Overview of gasification .*Science in thermal and chemical biomass conversion, Victoria, Vancouver Island, BC, Canada.
- 39 Cremers, M.,Koppejan, J., Middelkamp, J., Witkamp, J., Sokhansanj, S. Melin, S. et Madrali, S., (2015). *Status overview of torrefaction technologies: A review of the commercialisation status of biomass torrefaction.* IEA Bioenergy. ISBN 978-1-910154-23-6
- 40 Bates, R.B. et Ghoniem, A.F. 2012. *Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry.* Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- 41 Candelier, K. 2013. *Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère.* École doctorale sciences et ingénierie ressources procedes produits environnement. L'université de Lorraine.

-
- 42 Guillou, L. 2005. *Synthèse de fischer-tropsch en reacteurs structures à catalyse supportée en paroi*. Génie des procédés. Ecole Centrale de Lille; Université de Technologie de Compiègne.
- 43 Gazéification Info. *Principes de la gazéification*. Récupéré en ligne le 15 juillet 2018 au <http://www.gazeification.info/>
- 44 Fernandez-Ibanez, E. 2002. *Étude de la carbonization et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*. Institut de Chimie. Université de Neufchatel, Faculté des sciences.
- 45 Kifani-Sahban, F., Belkir, L. et Zoulalian, A. 1996. *Détermination des paramètres cinétiques de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus Marocain*. Elsevier. Volume 289, Issue 1. P. 33-40.
- 46 FAO. 1983. *Techniques simples de carbonisation*. Études FAO, Forêts 41. Département des forêts. Division des industries forestières. Sous-Division des produits de l'industrie mécanique du bois. Récupéré en ligne le 19 janvier 2019 au <http://www.fao.org/3/X5328f/X5328f00.htm>
- 47 Données internes – CBFE
- 48 Thurner F. et Mann U. 1981. *Kinetic investigation of wood pyrolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 20. 482-488. Traduction libre de Simon Langlois.
- 49 Thurner F. et Mann U. 1981. *Kinetic investigation of wood pyrolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 20. 482-488. Traduction libre de Langlois, Simon.
- 50 Candelier, K. 2013. *Caractérisation des transformations physico-chimiques intervenant lors de la thermodégradation du bois. Influence de l'intensité de traitement, de l'essence et de l'atmosphère*. École doctorale sciences et ingénierie ressources procedes produits environnement. L'université de Lorraine.

-
- 51 Muller-Hagedorn, M. Bockorn, H., Krebs, L. et Muller, U. 2003. *A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74.
- 52 Kwiatkowski, J.F. 2011. *Activated Carbon: Classifications, properties and applications*. Chemical Engineering Methods & Technology. Materials science & technology. ISBN: 978-1-61209-684-1.
- 53 Rodriguez-Reinoso, F. et Molina-Sabio, M. 1992. *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an Overview*. Carbon, 30(7), 1111-1118.
- 54 Caturla, F.,Molina-Sabio, M. et Rodriguez-Reinoso, F. 1991. *Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂*. Carbon, 29. 999-1007.
- 55 Thurner F. et Mann U. 1981. *Kinetic investigation of wood pyrolysis*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 20. 482-488.
- 56 Muller-Hagedorn, M. Bockorn, H., Krebs, L. et Muller, U. 2003. *A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 74
- 57 Brunauer, S. 1976. *Pore structure of solids*. Clarkson College of Technology. New York, NY.
- 58 Omlin, J. et Chesaux, L. 2010. *Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines*. École polytechnique fédérale de Lausanne. Lausanne, France.
- 59 Ortiz, O.A., Suárez, G.I. et Aros, N. 2005. *Dynamic simulation of a rotary kiln for charcoal activation*. Computer and Chemical Engineering, 29. 1837–1848.
- 60 Viswanathan, B, Indra Neel. P. et Varadarajan, T.K. 2009. *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*. National centre for catalysis

-
- research. Department of chemistry. Indian institute of technology, Madras chennai
600 036
- 61 Badosz, E., 2006. *Types of carbon adsorbents and their production*. Activated carbon surfaces in environmental remediation (Interface science and technology series, 7 ISBN: 0-12-370536-3, 1-48
- 62 Gonzalez-Garcia, P. 2018. *Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications*. Elsevier journal. Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 1393–1414
- 63 Hernandez-Montoya, V., Garcia-Servin, J. et Bueno-Lopez, J.I. 2012. *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment*. Intech, 92 pages. ISBN: 978-953-51-0197-0
- 64 Gonzalez-Garcia, P. 2018. *Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications*. Elsevier journal. Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 1393–1414
- 65 Nezih Ural, Y. 2004. *Production and Characterisation of activated charbon from apricot stones*. The Graduate School of Natual and applied sciences. The department of chemical engineering. The Middle East Technical University.
- 66 Rodriguez-Reineso, F. et Molina-Sabio, M. 1992. *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an Overview*. Carbon, 30(7), 1111-1118.
- 67 Zhang, Y-J., Xing, Z.-J., Duan, Z.-K., Li, M. et Wang,Y. 2014. *Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste*. Applied Surface Science, 315, 279-286

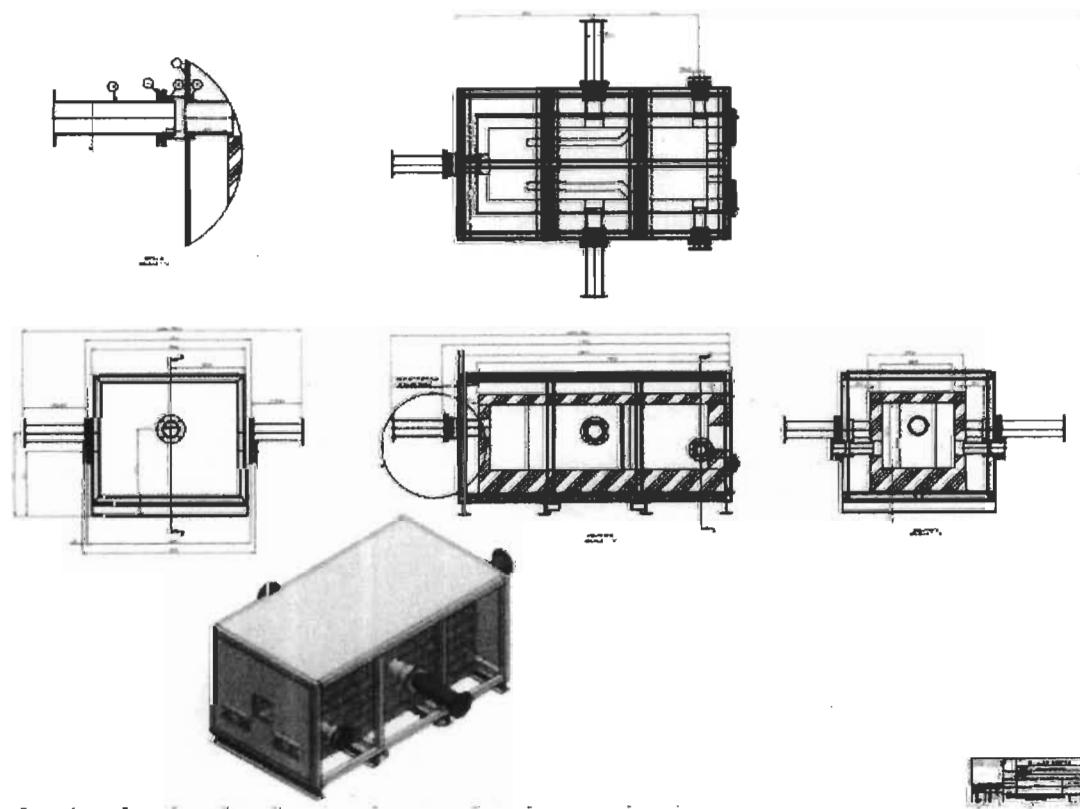
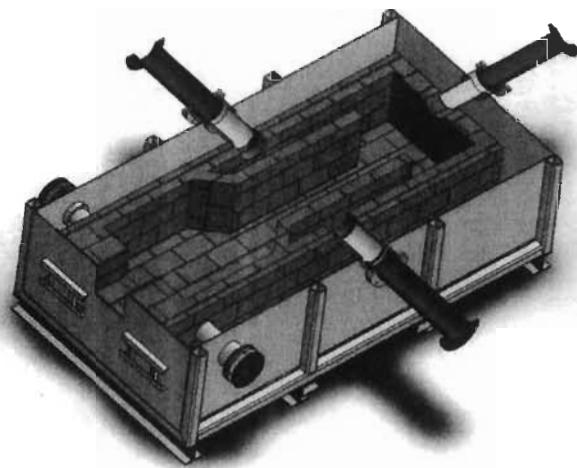
-
- 68 Lima, I.M, Ro, K.S., Reddy, G.B., Boykin, D.L. et Klasson, K.T. 2015. *Efficacy of Chicken Litter and Wood Biochars and Their Activated Counterparts in Heavy Metal Clean up from Wastewater*. Agriculture. ISSN 2077-0472
- 69 Ortiz, O.A., Suárez, G.I. et Aros, N. 2005. *Dynamic simulation of a rotary kiln for charcoal activation*. Computer and Chemical Engineering, 29. 1837–1848.
- 70 Hared, A. 2007. Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbon actifs. (Thèse de doctorat). Institut National polytechnique de Toulouse, École doctorale de Tranferts, Dynamiques des Fluides, Systèmes & Procédés.
- 71 Kania, N. 2010. *Utilisation des charbons actifs dans les procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatiles et des procédés de catalyse dans l'eau*. (Thèse de doctorat). Université D'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin.
- 72 Babaa, M.-R. 2004. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiporeux. (Thèse de doctorat). Université Henri-Pointcarré, Nancy-I. Faculté des Sciences et Techniques
- 73 Gregg, S.J., Sing, K. S. W. 1982. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press. Londres, Royaume-Uni.
- 74 Zanzi, R., Bai, X., P. Capdevila, P., et Björnbom, E. 2001. *Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products*. World Congress of Chemical Engineering. Melbourne, Australia 23-27 (2001).
- 75 Rodriguez-Reinoso, F. et Marsh, H. 2006. *Activation Processes (Chemical)*. Activated Carbon, Elsevier Science Ltd: Oxford. p. 322-365.
- 76 Suits, C.G. et Martin, M.J. 1974. *Irvin Langmuir 1881- 1957*. Biographical Memoir, National Academy of Sciences, Washington D.C.

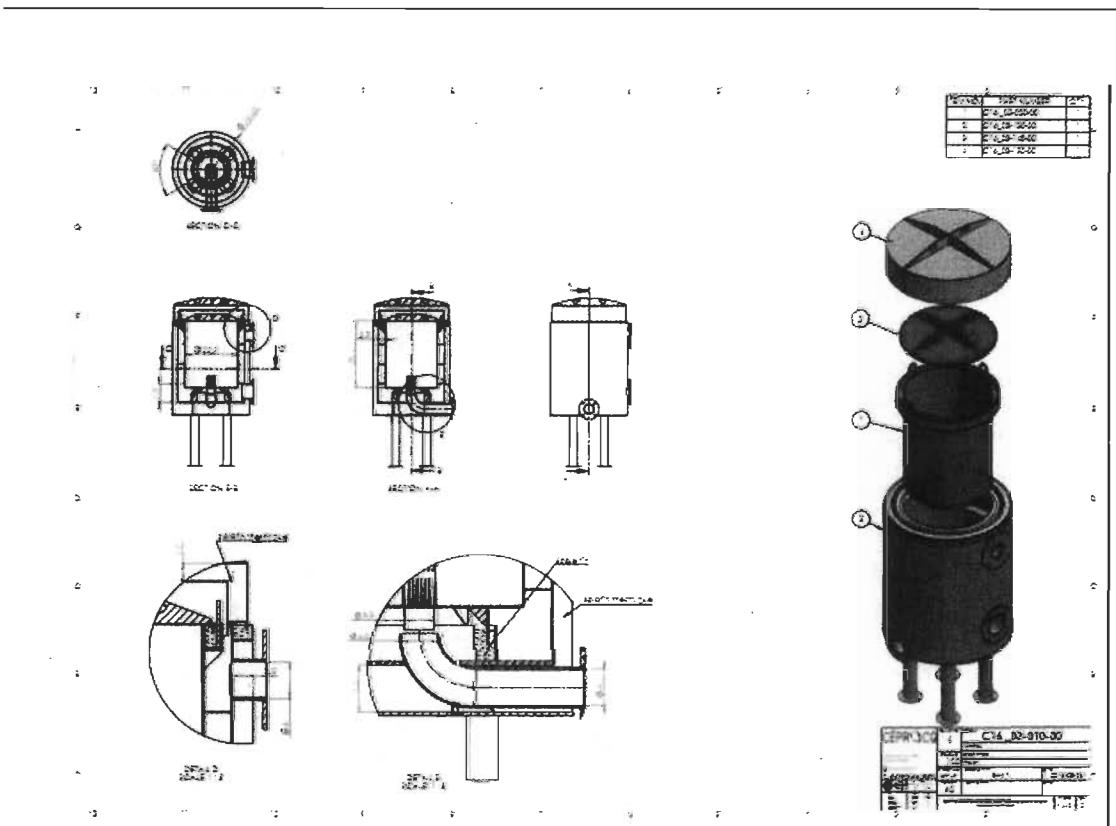
-
- 77 Sing, K.S.W. 1985. *Physical and biophysical chemistry division*. Commission on colloid and surface chemistry including catalysis. International Union of Pure and Applied Chem, 57 (603)
- 78 Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E. 1938. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 60, 309-319.
<http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>
- 79 Statistiques Canada. 2017. *La concentration du marché et les principaux importateurs canadien*. 380210 - Charbons activés - Base de données sur les importateurs canadiens (BDIC). Récupéré en ligne le 13 août 2018 au :
<https://www.ic.gc.ca/app/scr/ic/sbms/cid/productReport.html;jsessionid=00017DMqPtnwkal5HncMeoj48tr:-808K8E?hsCode=380210>
- 80 Çeçen, F. and Aktaş, Ö. 2011. *Water and wastewater treatment: Historical perspective of activated carbon adsorption and its integration with biological processes* dans Wiley,V. et al. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment, Weinheim, Allemagne. doi: 10.1002/9783527639441.ch1
- 81 Rowlandclub.com. 2017. *Est-végétale naturelle de goudron de pin Contenir créosote?* Récupéré en ligne le 17 août 2018 au :
<http://www.rowlandpub.com/enD9VyDR/>
- 82 Fernandez-Ibanez, E. 2002. *Introduction to Wood Vinegar for Australian Agriculture.* Récupéré en ligne le 13 août 2018 au :
http://www.woodvinegar.com.au/wood_vinegar_introduction_to_agriculture/
- 83 Hagner,M., Penttinen, O-P., Tiilikala, K. et Setälä, H. 2013. *The effects of biochar, woodvinegar and plants on glyphosate leaching and degradation*. European Journal of Soil Biology. Volume 58, Issue 1(7).
- 84 Bansal, R.C., Donnet, J.B. et Stoeckli. H. F. 1988. *Active Carbon*.Dekker, NY, New York.

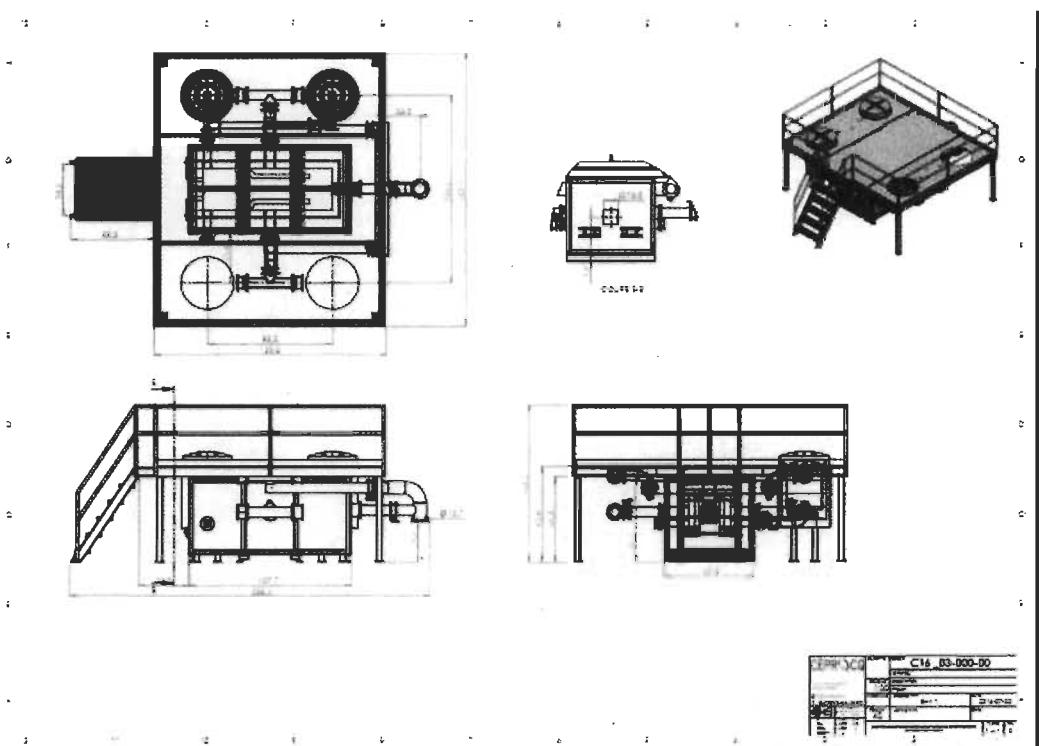
-
- 85 Hared, A. 2007. *Optimisation d'un procédé de pyrolyse en four tournant : application à la production de charbon actifs.* (Thèse de doctorat). Institut National polytechnique de Toulouse, École doctorale de Transferts, Dynamiques des Fluides, Systèmes & Procédés.
- 86 Données internes – CBFE, 2018
- 87 Leroux, E. 2017. *Vinaigre de bois : Charbon de bois feuille d'érable, actualisation des données.* (Project post-doctorat) Université du Québec à Trois-Rivières, Institut de Recherche et de Développement en agro-environnement et Centre de Recherche Industrielle du Québec.
- 88 Zernhoui, A. 2015. Innofibre
- 89 Ortiz, O.A., Suárez, G.I. et Aros, N. (2005) Dynamic simulation of a rotary kiln for charcoal activation. Computer and Chemical Engineering, 29. 1837–1848. Figure en traduction libre par Langlois, Simon.
- 90 Nko'o Abuiboto, M.C., Avom, J. et Mpon,R. (2016). *Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (Baillonella toxisperma Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueuse.* Revue des sciences de l'eau, 29 (1), 51-60. <https://doi.org/10.7202/1035716ar>
- 91 Rhinehart, E. (2000). *Activated Carbon Basis.* Water Quality Dealer, D mag. Récupéré en ligne le 17 août 2018 au : <https://www.wwdmag.com/activated-carbon/activated-carbon-basics>
- 92 Loyalist Township, 2007. *Tender for the supply and installation of granular activated carbon for fairfield water treatment plant.* The corporation of loyalist township. Tender no. 2007-02.
- 93 Données du Laboratoire IRH, Trois-Rivières, 2015

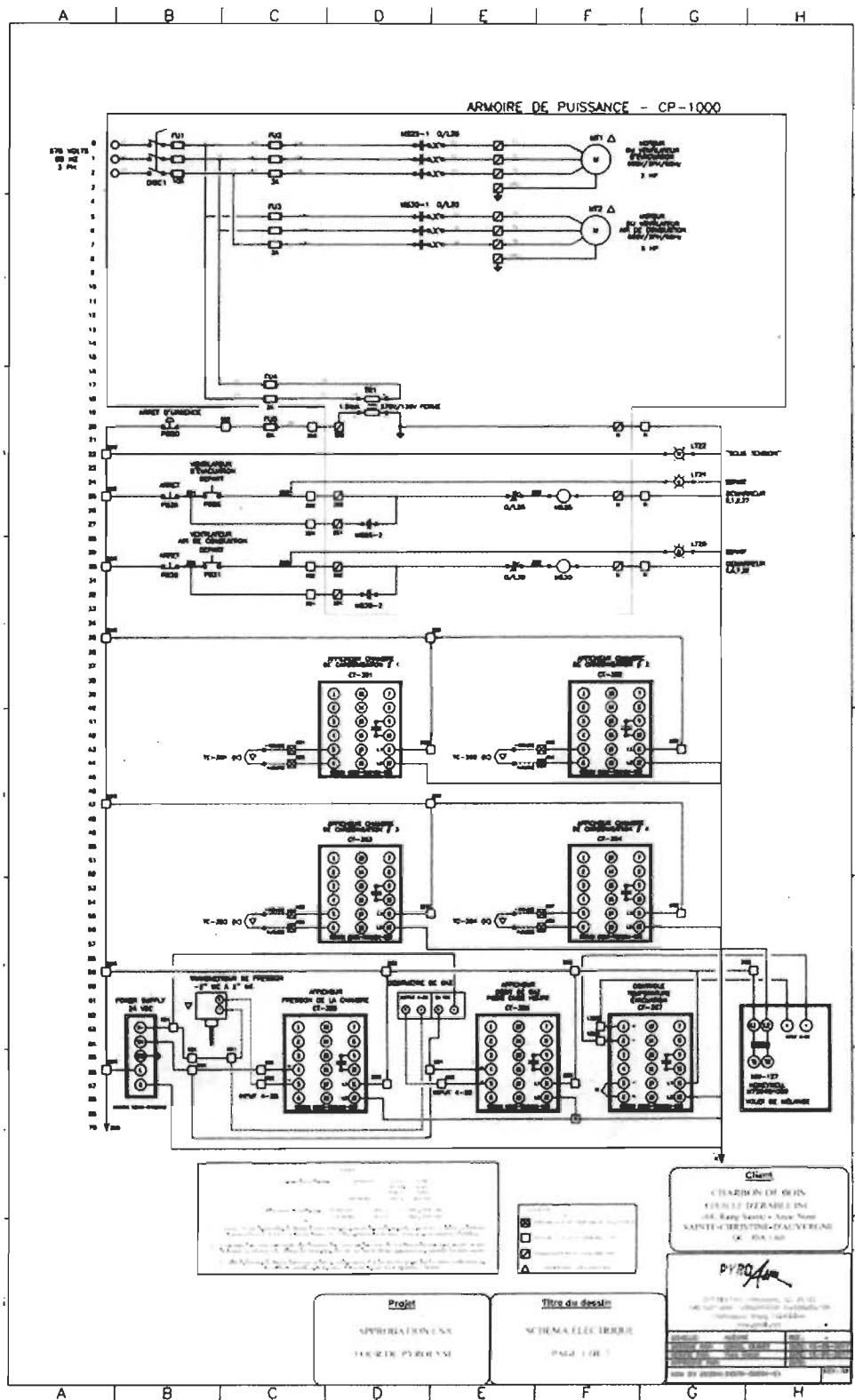
-
- 94 Ramon, P. (2017). *Fabrication Industrielle du noir de carbone*. Ciel Voilé.
Récupéré en ligne le 18 février 2018 au :
<http://www.cielvoile.fr/2017/02/fabrication-industrielle-du-noir-de-carbone.html>
- 95 Woodbridge Foam, données de 2018.
- 96 Données internes CBFE, 2018.
- 97 Données internes CBFE, 2018
- 98 Gagné, M.-P., Myrand, S., Corcuff, R. et Doyen, A. (2018). *Étude de validation des opportunités de valorisation du charbon de bois dans les secteurs alimentaire et produits de santé naturels*. Institut sur la nutrition et les aliments fonctionnels (INAF), Université Laval.
- 99 Règlement sur les aliments et drogues, article B.16.001, Tableau III1

Annexe I: Design et conception du four pilote «retor» à CBFE



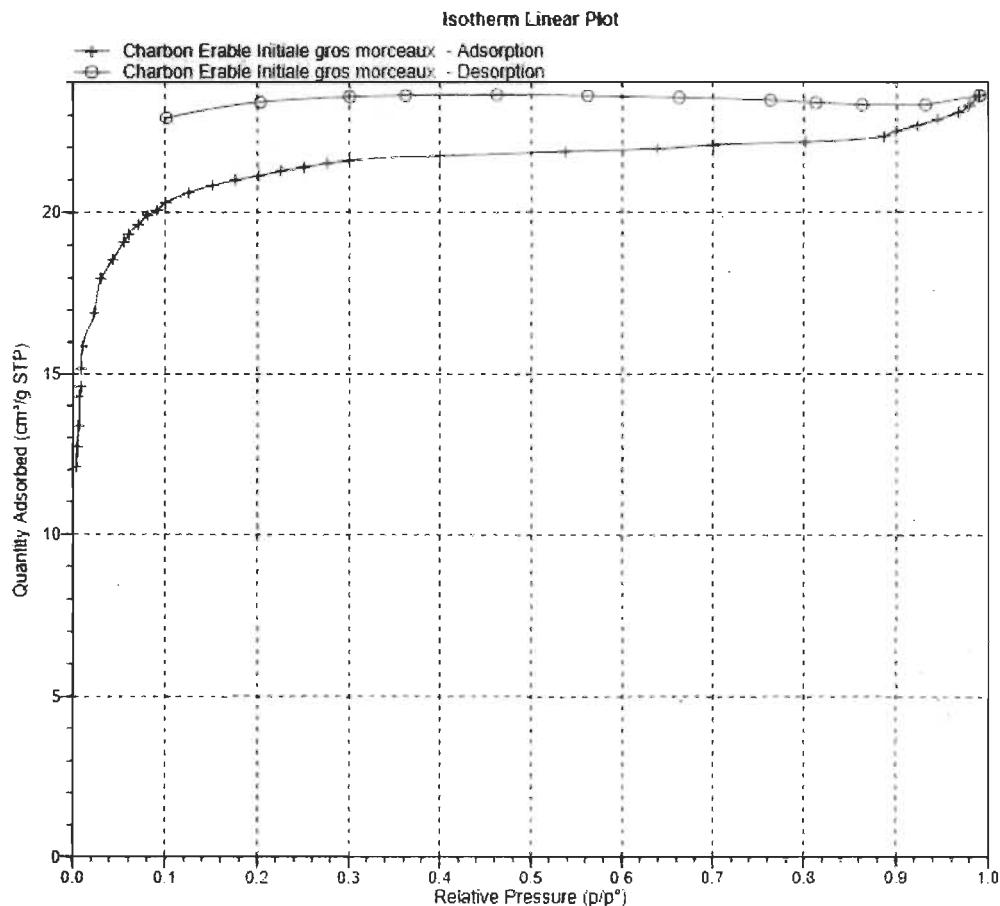






Annexe II – courbes d'adsorption (isothermes, méthode BET)

2.1II. i Précurseur de carbone (échantillon "A" avant l'activation)



BET Surface Area Report

BET Surface Area: $81.5060 \pm 0.3745 \text{ m}^2/\text{g}$

Slope: $0.053285 \pm 0.000245 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$

Y-Intercept: $0.000125 \pm 0.000015 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$

C: 427 456327

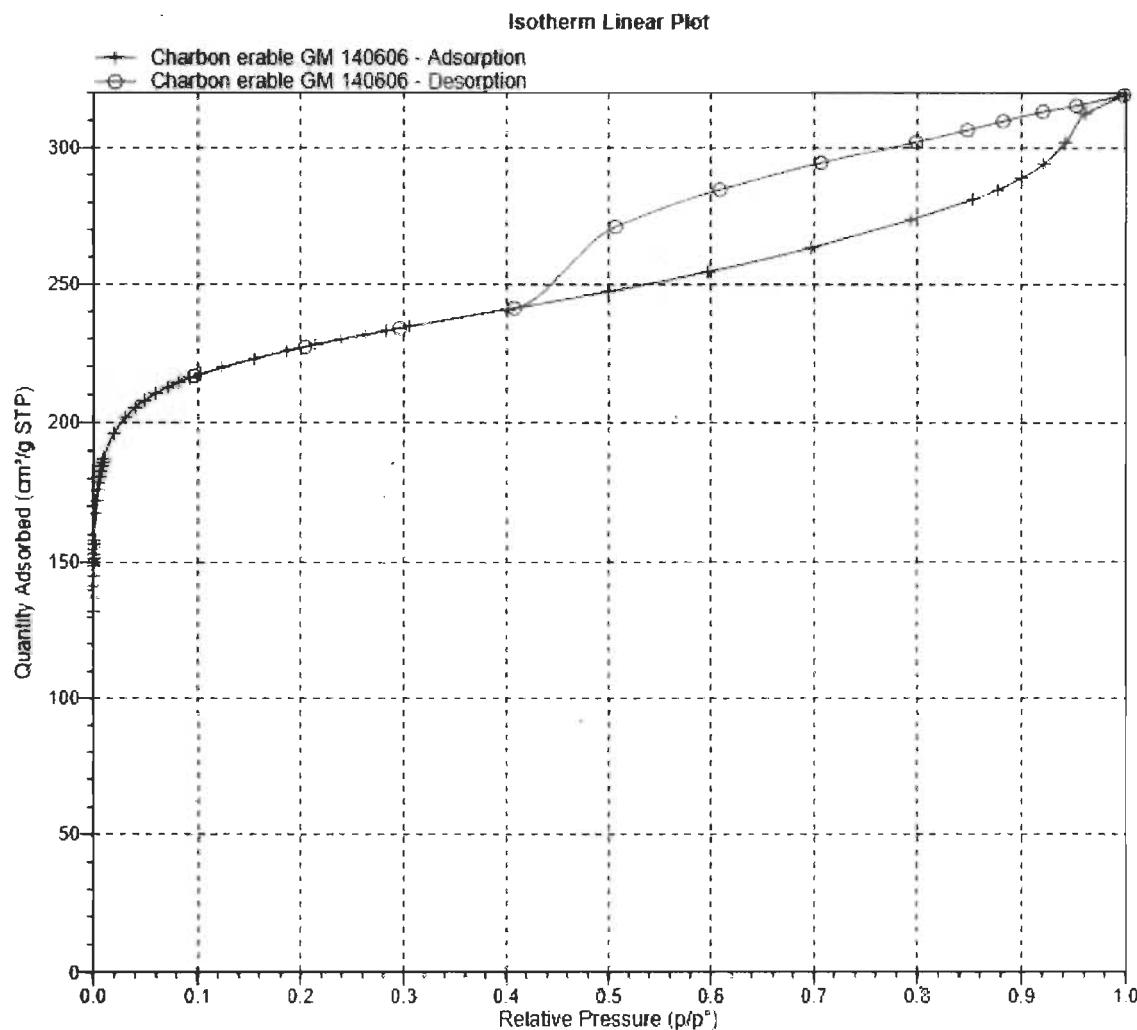
$Q_m = 18.7233 \text{ cm}^3/\text{g STP}$

Correlation Coefficient: 0.9999155

Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

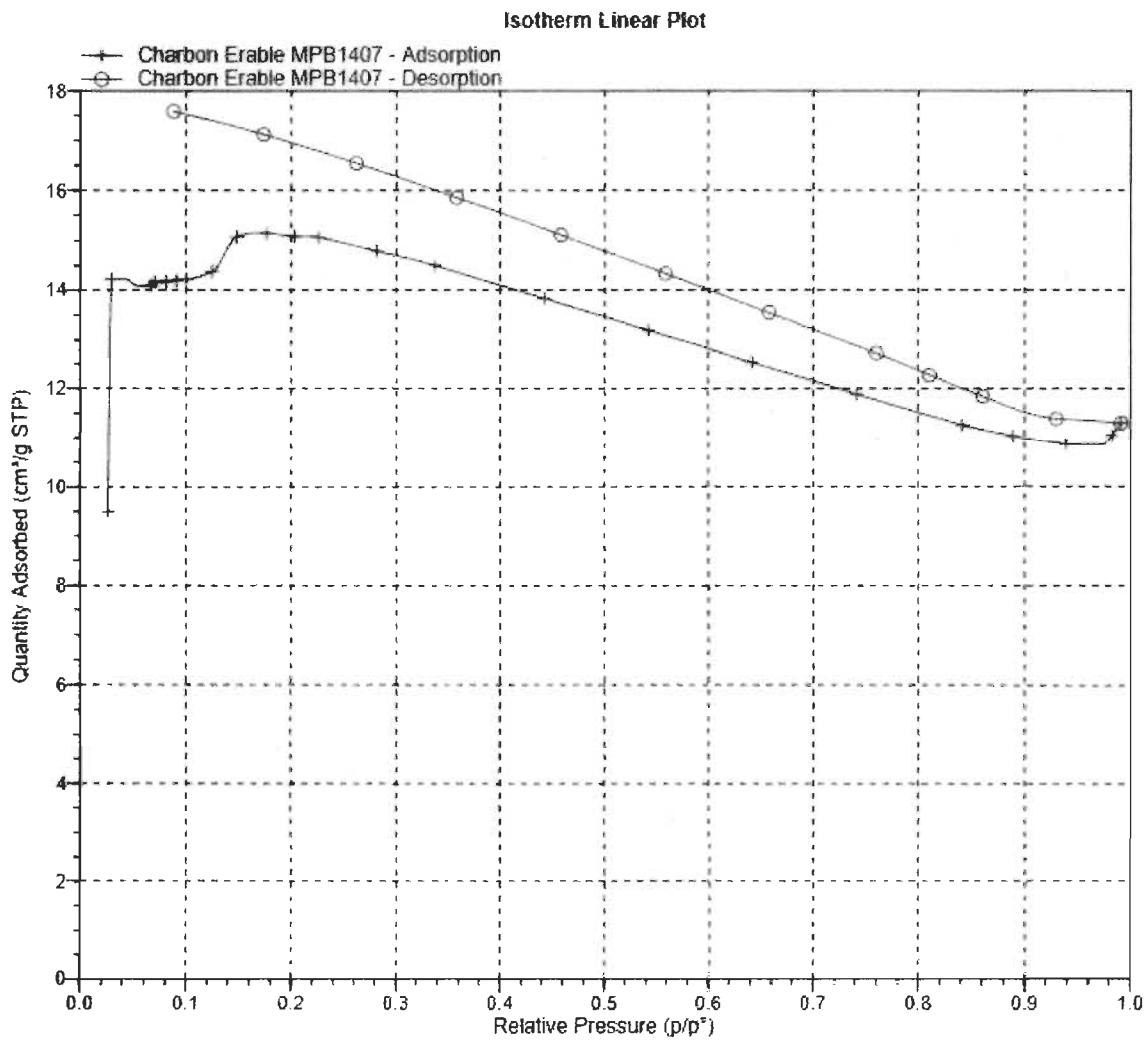
Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^\circ/p - 1)]$
0.010181172	15.8610	0.000649
0.023260224	16.9089	0.001408
0.030481244	17.9833	0.001748
0.042857065	18.5619	0.002412
0.054905172	19.0968	0.003042
0.060118932	19.3278	0.003309
0.070612814	19.6208	0.003872
0.080323550	19.9059	0.004388
0.090515906	20.0688	0.004959
0.100464785	20.3099	0.005499

2.2II. ii Précurseur de carbone (échantillon "A" après activation - #2)



BET Surface Area Report		
BET Surface Area	$856.1835 \pm 4.0279 \text{ m}^2/\text{g}$	
Slope	$0.005084 \pm 0.000024 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$	
Y-Intercept	$0.000001 \pm 0.000002 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$	
C	7489.642549	
Qm	196.6792 $\text{cm}^3/\text{g STP}$	
Correlation Coefficient	0.9999118	
Molecular Cross-Sectional Area	0.1620 nm^2	
Relative Pressure (p/p^*)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/(Q(p^*/p - 1))$
0.009681958	187.1949	0.000052
0.019622631	196.1508	0.000102
0.030100184	201.6824	0.000154
0.039820074	205.2719	0.000202
0.048374233	207.7574	0.000245
0.059412288	210.3657	0.000300
0.071086080	212.6327	0.000360
0.081217735	214.3284	0.000412
0.091915123	215.9193	0.000469
0.102732789	217.3560	0.000527

2.3II. iii Précurseur de carbone (échantillon "B" avant activation)



BET Surface Area Report

BET Surface Area $59.9386 \pm 3.8491 \text{ m}^2/\text{g}$

Slope $0.072213 \pm 0.004652 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$

Y-Intercept $0.000415 \pm 0.000332 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$

C 175.205644

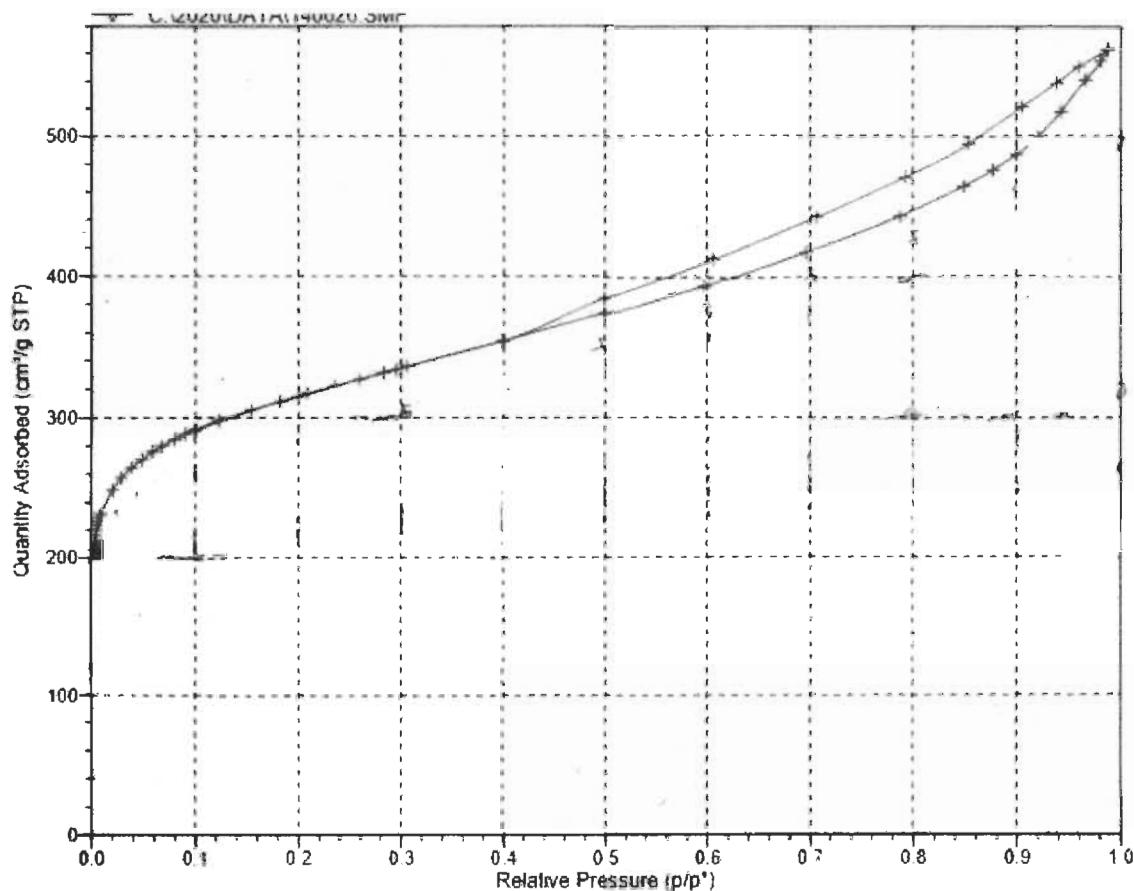
Q_m 13.7689 $\text{cm}^3/\text{g STP}$

Correlation Coefficient 0.9897834

Molecular Cross-Sectional Area 0.1620 nm^2

Relative Pressure (p/p^*)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^*/p - 1)]$
0.026189002	9.4913	0.002833
0.029699617	14.2243	0.002152
0.066700028	14.0928	0.005071
0.070272718	14.1682	0.005335
0.080850873	14.1708	0.006207
0.090517622	14.2018	0.007008
0.100348973	14.2205	0.007844

2.4II. iv Précurseur de carbone (échantillon "B" après activation ; #8 tableau XX)



BET Surface Area Report

BET Surface Area $1163.0592 \pm 2.1858 \text{ m}^2/\text{g}$

Slope $0.003736 \pm 0.000007 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$

Y-Intercept $0.000007 \pm 0.000000 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$

C 541 320644

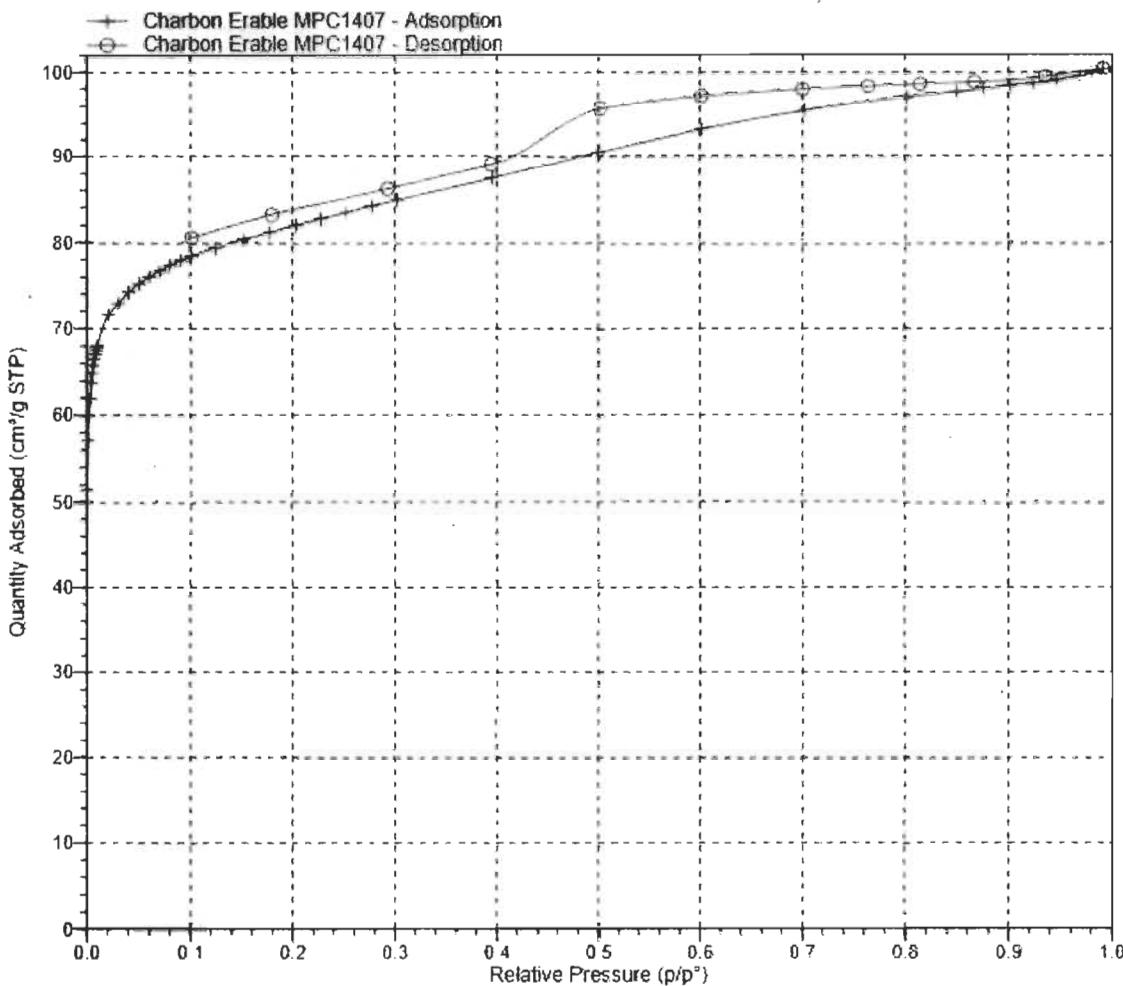
Q_m 267 1735 $\text{cm}^3/\text{g STP}$

Correlation Coefficient 0.9999859

Molecular Cross-Sectional Area 0.1620 nm^2

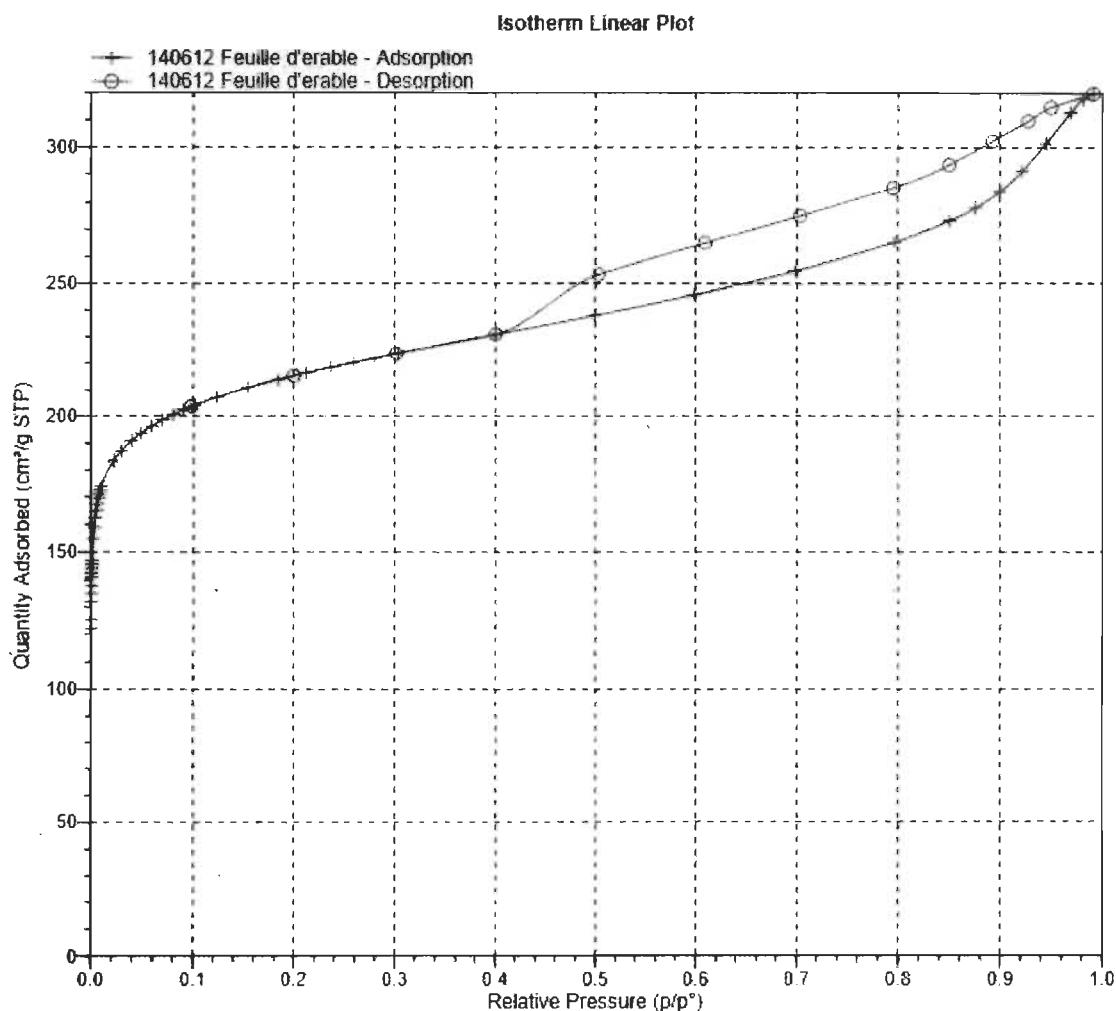
Relative Pressure (p/p^*)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^*/p - 1)]$
0.009913905	232.5850	0.000043
0.020983907	249.5419	0.000086
0.029851242	258.1961	0.000119
0.039382758	265.3187	0.000155
0.049151720	271.2258	0.000191
0.059539439	276.4956	0.000229
0.068298677	280.3535	0.000261
0.080532416	285.0843	0.000307
0.090720848	288.5993	0.000346
0.101063830	291.8468	0.000385

2.5II. v Précurseur de carbone (échantillon C avant activation)



Relative Pressure (p/p_0)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g}\ \text{STP}$)	$1/Q(p^*/p - 1)$
0.009891626	67.9768	0.000147
0.020865762	71.5869	0.000298
0.030503237	72.9595	0.000431
0.040382141	74.2205	0.000567
0.050409297	75.2262	0.000706
0.060309573	75.9924	0.000845
0.070534071	76.7001	0.000989
0.080712867	77.3493	0.001135
0.090972963	77.9242	0.001284
0.101331928	78.4464	0.001437

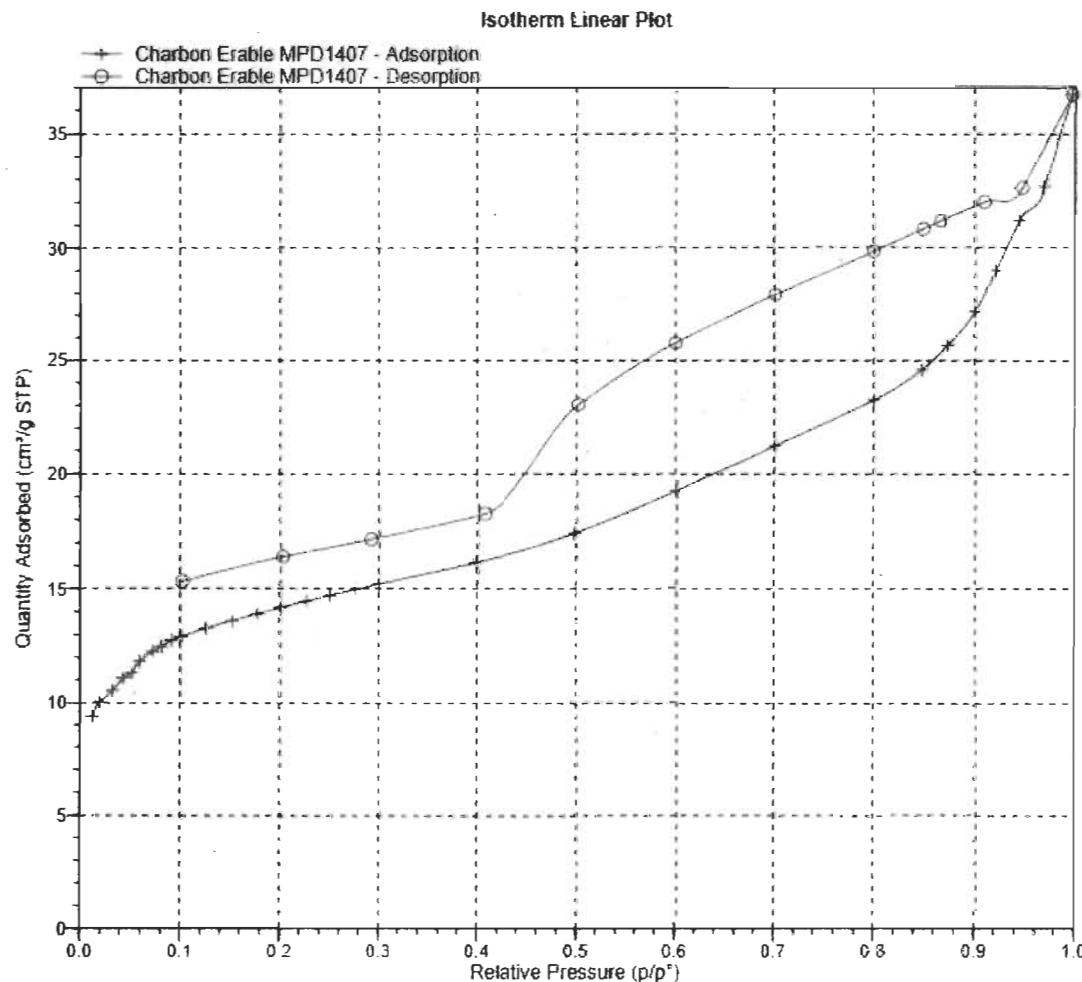
2.6II. vi Précurseur de carbone (échantillon "C" après activation ; #22 tableau



BET Surface Area Report
 BET Surface Area $806.0634 \pm 2.5526 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope $0.005398 \pm 0.000017 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$
 Y-Intercept $0.000003 \pm 0.000001 \text{ g/cm}^3 \text{ STP}$
 C 1904.950330
 Q_m 185.1658 $\text{cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient 0.9999600
 Molecular Cross-Sectional Area 0.1620 nm^2

Relative Pressure (p/p°)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^\circ/p - 1)]$
0.009974716	173.8826	0.000058
0.022185555	183.4491	0.000124
0.029408908	186.9815	0.000162
0.039613086	190.8136	0.000216
0.049364366	193.7532	0.000268
0.059664078	196.3336	0.000323
0.069975940	198.5875	0.000379
0.080755863	200.6724	0.000438
0.091100096	202.4721	0.000495
0.101624610	204.1213	0.000554

2.7 II. vii Précurseur de carbone (échantillon "D" avant activation)



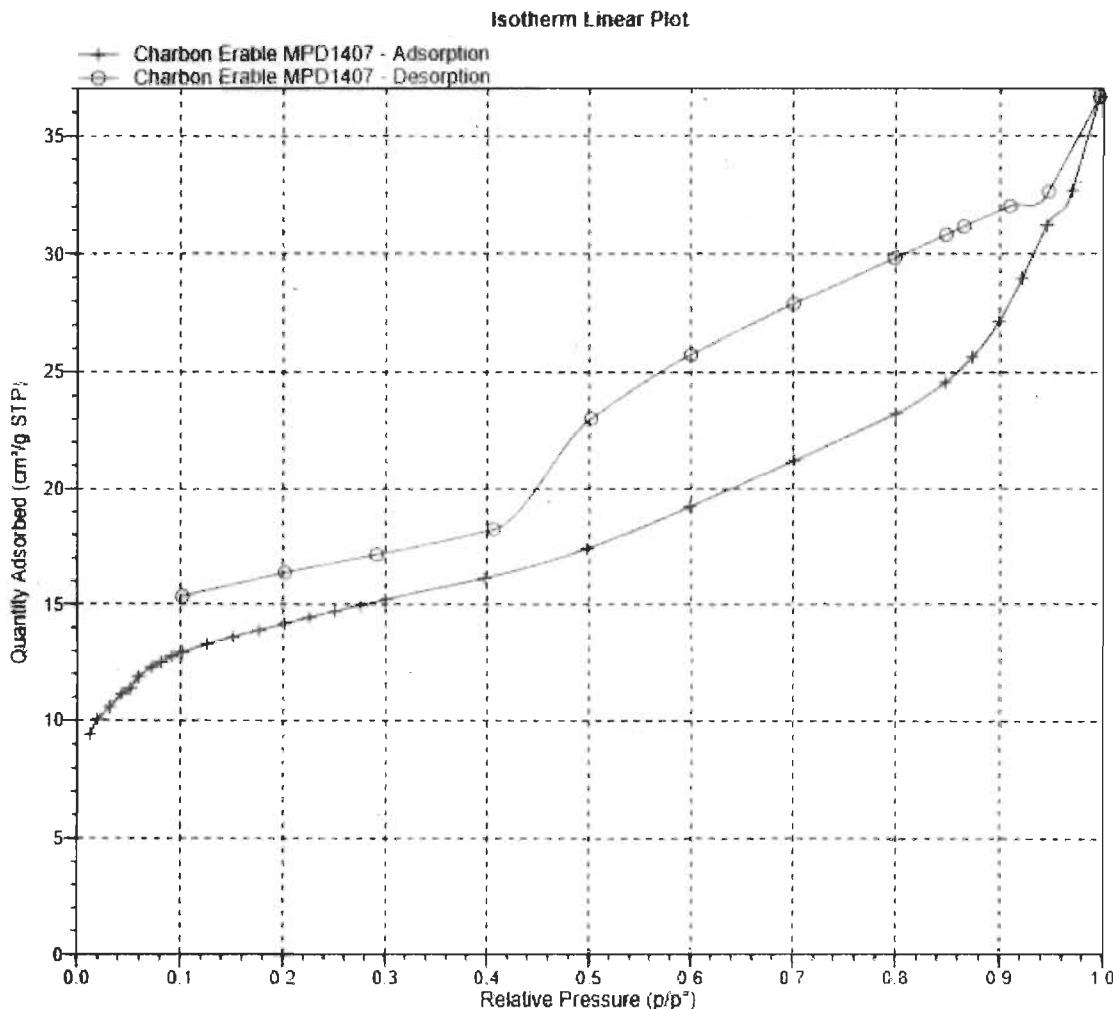
BET Surface Area Report

BET Surface Area: $52.8716 \pm 0.5435 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.081901 \pm 0.000845 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.000434 \pm 0.000053 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
 C: 189.509779
 $Q_m: 12.1455 \text{ cm}^3/\text{g STP}$

Correlation Coefficient: 0.9995747
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

Relative Pressure (p/p^*)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^*/p - 1)]$
0.012408802	9.3977	0.001337
0.019474712	10.0389	0.001978
0.031388612	10.5732	0.003065
0.042550586	11.1097	0.004000
0.050972205	11.3374	0.004737
0.058390092	11.8586	0.005229
0.071492590	12.2756	0.006272
0.080647483	12.5110	0.007012
0.090541973	12.7611	0.007802
0.100724368	12.9321	0.008661

2.8II. iix Précurseur de carbone (échantillon "D" après activation : #42 tableau XX)

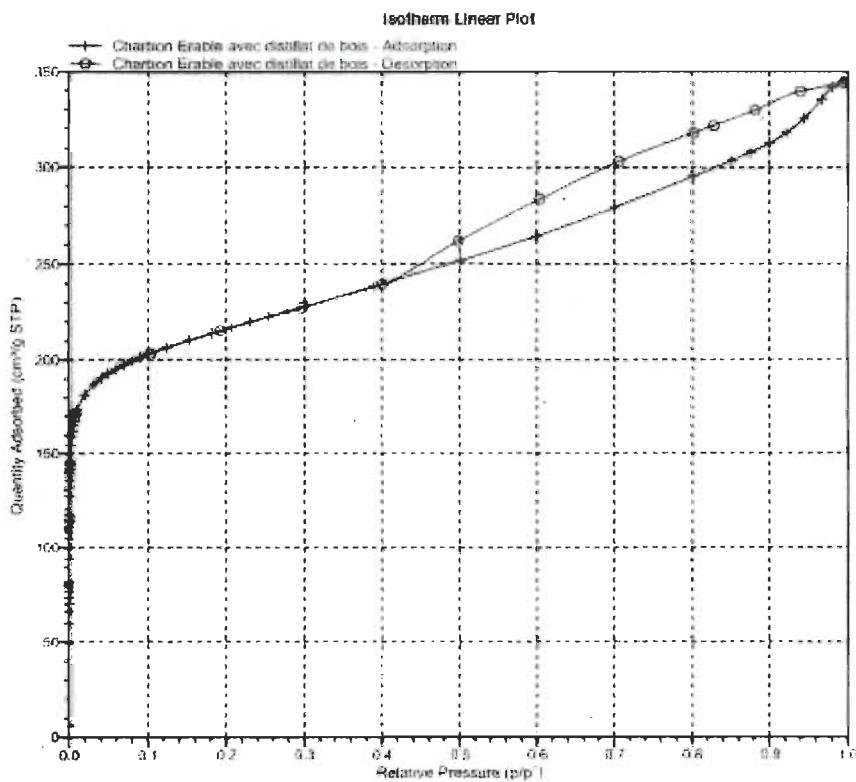


BET Surface Area Report
 BET Surface Area: $52.8716 \pm 0.5435 \text{ m}^2/\text{g}$
 Slope: $0.081901 \pm 0.000845 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
 Y-Intercept: $0.000434 \pm 0.000053 \text{ g}/\text{cm}^3 \text{ STP}$
 C: 189.509779
 Q_m: 12.1455 $\text{cm}^3/\text{g STP}$
 Correlation Coefficient: 0.9995747
 Molecular Cross-Sectional Area: 0.1620 nm^2

Relative Pressure (p/p_0)	Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)	$1/[Q(p^2/p - 1)]$
0.012408802	9.3977	0.001337
0.019474712	10.0389	0.001978
0.031388612	10.5732	0.003065
0.042550586	11.1097	0.004000
0.050972205	11.3374	0.004737
0.058390092	11.8586	0.005229
0.071492590	12.2756	0.006272
0.080647483	12.5110	0.007012
0.090541973	12.7611	0.007802
0.100724368	12.9321	0.008661

2.9II. ix Adsorption avec le liquide pyrolytique comme oxydant (essai 48, tableau XX)

Started:	2016-11-02 16:39:54	Analysis Adsorptive:	N2
Completed:	2016-11-05 22:36:23	Analysis Bath Temp:	77.300 K
Report Time:	2016-11-14 11:17:25	Thermal Correction:	No
Sample Mass:	0.2872 g	Smoothed Pressures:	No
Wet Free Space:	27.2109 cm ³ Measured	Cold Free Space:	84.7182 cm ³
Equilibration Interval:	30 s	Low Pressure Dose:	6 000 cm ³ /g STP
Automatic Degas:	No		



BET Surface Area Report

BET Surface Area: 801 8681 ± 2 2950 m²/g
Slope: 0 005426 ± 0 000016 g/cm³ STP
Y-Intercept: 0 000003 ± 0 000001 g/cm³ STP
C: 1934 999162

Qm: 184 2020 cm³/g STP

Correlation Coefficient: 0.9999673

Molecular Cross-Sectional Area: 0 1620 nm²

Relative Pressure (p/p [*])	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[Q(p ² /p - 1)]
0.009962787	173 3550	0 000058
0.019857621	181 3922	0 000112
0.031602746	187 0125	0.000175
0.040768036	190 2243	0 000223
0.049403666	192 7066	0.000270
0.059957811	195 2872	0 000327
0.070070595	197 4872	0 000382
0.080671469	199 5446	0 000440
0.090810243	201 3554	0 000496
0.101087429	203 0577	0.000554

ANNEXE III : Préparation de concentré de polyol teinté noir

2.10 III.i Comparaison à 25% de taux de solide

N762 @ 25% Loading

Total Mill Volume	250	mL	Solids Loading	25,00%	Conditions					
Bead Size	1	mm	Bead Loading	80,00%			pH Dry Particle			
Mill RPM	3500	rpm	ratio	0,52359%			Moisture			
Actual volume	145,3	mL	Density (g/cm³)	1,14						
Batch size	504,74	grams	mill number:	28,78%						
Duration [min]	passes (passes)	Flow Rate [grams/min]	Residence (min)	Temp °C	amps A	Power Whr/lb char	Horiba			
Dry							D10	D50	D90	D99
0	0,0	0,0	0,0	73,7	6,2	0,000	4,80	8,52	13,34	18,36
10	6,2	313,7	2,9	10,5	4,8	0,633	1,66	3,09	4,94	6,74
20	11,8	279,5	5,8	96,9	4,7	1,252	1,13	2,4	4,31	6,33
30	18,7	351,0	8,6	94,7	4,7	1,872	0,93	2,14	4,70	7,71
Final							0,95	1,95	3,66	5,51

Total Passes	18,7	passes
Total Residence Time	8,6	minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)	30,30	cps
Final Tint (%)	91,7	%
Final Water (%)	0,738	%
residence time to 2.2 micron	7,2	minutes
residence time to 1.75 micron		minutes
power consumption to 2.2 micron	1,558	kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron		kWhr/lb char

Maple Leaf - four retort (High Carbon)@ 25% Loading

Total Mill Volume	250	mL	Solids Loading	25,00%	Conditions					
Bead Size	1	mm	Bead Loading	80,00%			pH Dry Particle			
Mill RPM	3500	rpm	ratio	0,52359%			Moisture			
Actual volume	145,3	mL	Density (g/cm³)	1,14						
Batch size	472,41	grams	mill number	30,75%						
Duration [min]	passes (passes)	Flow Rate [grams/min]	Residence (min)	Temp °C	amps A	Power Whr/lb char	Horiba			
Dry							D10	D50	D90	D99
0	0,0	0,0	0,0	71,3	6,3	0,000	7,46	20,50	116,55	242,77
10	5,7	268,9	3,1	79,3	4,9	0,690	2,02	3,95	6,53	9,52
20	11,9	293,2	6,2	89,1	5	1,394	1,14	2,54	4,79	7,27
30	18,1	291,4	9,2	94,3	5,1	2,112	0,90	2,04	4,47	7,57
Final							0,91	1,90	3,85	6,05

Total Passes	18,1	passes
Total Residence Time	9,2	minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)		cps
Final Tint (%)	93,9	%
Final Water (%)		%
residence time to 2.2 micron	7,6	minutes
residence time to 1.75 micron		minutes
power consumption to 2.2 micron	1,743	kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron		kWhr/lb char

Maple Leaf LC (charcoal grade) @ 25% Loading

Total Mill Volume	250	mL	Solids Loading	25,00%	Conditions					
Bead Size	1	mm	Bead Loading	80,00%			pH Dry Particle			
Mill RPM	3500	rpm	ratio	0,52359%			Moisture			
Actual volume	145,3	mL	Density (g/cm³)	1,14						
Batch size	469,22	grams	mill number	30,96%						
Duration [min]	passes (passes)	Flow Rate [grams/min]	Residence (min)	Temp °C	amps A	Power Whr/lb char	Horiba			
Dry							D10	D50	D90	D99
0	0,0	0,0	0,0	61,3	6,4	0,030	8,61	20,76	49,77	97,80
10	5,4	252,7	3,1	84,7	5,2	0,737	3,16	7,23	117,78	226,89
20	10,5	237,9	6,2	93,4	5,1	1,460	2,21	4,43	7,61	11,38
30	13,6	147,3	9,3	101,1	5,1	2,183	1,34	3,47	9,11	43,16
40	16,2	119,0	12,4	98,3	5,7	2,992	1,12	2,97	9,67	81,68
50	19,6	162,9	15,5	98,4	5,8	3,814	1,01	2,50	6,41	12,22
60	21,9	107,8	18,6	95,2	6,1	4,679	0,98	2,03	4,54	7,88
Final							0,96	2,1	4,97	9,02

Total Passes	10,5	passes
Total Residence Time	6,2	minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)		cps
Final Tint (%)	83,4	%
Final Water (%)		%
residence time to 2.2 micron	15,7	minutes
residence time to 1.75 micron		minutes
power consumption to 2.2 micron	3,863	kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron		kWhr/lb char

2.11 III. ii Comparaison à 30% de taux de solide

N762@ 30% Loading

Total Mill Volume	250 mL	Solids Loading	30,00%
Bead Size	1 mm	Bead Loading	80,00%
Mill RPM	3500 rpm	ratio	0,523599
Actual volume	145,3 mL	Density (g/cm³)	1,14
Batch size	478,86 grams	mill number	30,34%

Conditions	
Hand-rolled for 20 minutes	
Mixed for 7 minutes	
Ross Mixed for 60 minutes @ 5,000 rpm	

pH Dry Particle	8,44
Moisture	5,11%

Duration (min)	passes (passes)	Flow Rate grams/min	Residence (min)	Temp °C	amps	Power Whr/lb char	Horiba			
							D10	D50	D90	D99
Dry										
0	0,0	0,0	0,0	59,4	6,5	0,000	1,01	3,46	8,40	14,08
10	4,5	215,7	3,0	83,1	5,4	0,625	0,90	2,06	4,32	6,82
Final							0,9	2,11	5,48	9,91

Total Passes	4,5 passes
Total Residence Time	3,0 minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)	4120 cps
Final Tint (%)	%
Final Water (%)	%
residence time to 2.2 micron	2,5 minutes
residence time to 1.75 micron	minutes
power consumption to 2.2 micron	0,510 kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron	kWhr/lb char

Maple Leaf four retort HC (High Carbon) @ 30% Loading

Total Mill Volume	250 mL	Solids Loading	30,00%
Bead Size	1 mm	Bead Loading	80,00%
Mill RPM	3500 rpm	ratio	0,523599
Actual volume	145,3 mL	Density (g/cm³)	1,14
Batch size	461,73 grams	mill number	31,46%

Conditions	
Hand-rolled for 20 minutes	
Mixed for 7 minutes	
Ross Mixed for 60 minutes @ 5,000 rpm	

pH Dry Particle	8,43
Moisture	4,48%

Duration (min)	passes (passes)	Flow Rate grams/min	Residence (min)	Temp °C	amps	Power Whr/lb char	Horiba			
							D10	D50	D90	D99
Dry										
0	0,0	0,0	0,0	58,7	6,5	0,000	0,92	2,42	6,23	11,38
10	5,5	253,1	3,1	89,7	5,4	0,648	0,87	1,90	4,19	7,01
Final							0,83	1,8	4,05	6,89

Total Passes	5,5 passes
Total Residence Time	3,1 minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)	3145 cps
Final Tint (%)	%
Final Water (%)	%
residence time to 2.2 micron	1,2 minutes
residence time to 1.75 micron	minutes
power consumption to 2.2 micron	0,255 kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron	kWhr/lb char

Maple Leaf charcoal grade (Low Carbon) @ 30% Loading

Total Mill Volume	250 mL	Solids Loading	30,00%
Bead Size	1 mm	Bead Loading	80,00%
Mill RPM	3500 rpm	ratio	0,523599
Actual volume	145,3 mL	Density (g/cm³)	1,14
Batch size	469,22 grams	mill number	30,96%

Conditions	
Hand-rolled for 20 minutes	
Mixed for 7 minutes	
Ross Mixed for 60 minutes @ 5,000 rpm	

pH Dry Particle	8,45
Moisture	4,61%

Duration (min)	passes (passes)	Flow Rate grams/min	Residence (min)	Temp °C	amps	Power Whr/lb char	Horiba			
							D10	D50	D90	D99
Dry										
0	0,0	0,0	0,0	60,1	7,6	0,000	1,03	2,09	3,87	5,78
10	2,8	131,6	3,1	92,9	5,7	0,673	0,99	2,10	4,09	6,29
Final							1,01	2,08	3,92	5,85

Total Passes	2,8 passes
Total Residence Time	3,1 minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)	4535 cps
Final Tint (%)	%
Final Water (%)	%
residence time to 2.2 micron	minutes
residence time to 1.75 micron	minutes
power consumption to 2.2 micron	kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron	kWhr/lb char

2.12 III.iii Comparaison à 36% de taux de solide

N762 @ 36% Loading

Total Mill Volume	250 mL	Solids Loading	36.00%
Bead Size	1 mm	Bead Loading	80.00%
Mill RPM	3500 rpm	ratio	0.523599
Actual volume	145.3 mL	Density (g/cm^3)	1.14
Batch size	483.79 grams	mill number	30.03%

Conditions	
Hand-rolled for 20 minutes	
Mixed for 7 minutes	
Ross Mixed for 60 minutes @ 5,000 rpm	

pH Dry Particle	8.44
Moisture	5.11%

Duration (min)	passes (passes)	Flow Rate grams/min	Residence (min)	Horiba						
				Temp °C	amps A	Power Whr/lb char	D10	D50	D90	D99
Dry										
0	0.0	0.0	0.0	67.2	7.1	0.000	0.93	3.13	7.36	12.30
10	4.2	205.6	3.0	84.3	5.5	0.525	0.92	2.33	5.40	9.04
15							0.85	1.99	4.71	8.01
Final							0.82	1.80	3.92	6.44

Total Passes	4.2	passes
Total Residence Time	3.0	minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)	5985	cps
Final Tint (%)	90.2	%
Final Water (%)	0.449	%
residence time to 2.2 micron	3.6	minutes
residence time to 1.75 micron		minutes
power consumption to 2.2 micron	0.629	kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron		kWhr/lb char

Maple Leaf four retort (High Carbon) @ 36% Loading

Total Mill Volume	250 mL	Solids Loading	36.00%
Bead Size	1 mm	Bead Loading	80.00%
Mill RPM	3500 rpm	ratio	0.523599
Actual volume	145.3 mL	Density (g/cm^3)	1.14
Batch size	439.87 grams	mill number	33.03%

Conditions	
Hand-rolled for 20 minutes	
Mixed for 7 minutes	
Ross Mixed for 60 minutes @ 5,000 rpm	

pH Dry Particle	8.43
Moisture	4.48%

Duration (min)	passes (passes)	Flow Rate grams/min	Residence (min)	Horiba						
				Temp °C	amps A	Power Whr/lb char	D10	D50	D90	D99
Dry										
0	0.0	0.0	0.0	65.3	7.4	0.000	0.81	2.51	21.31	51.10
10	6.5	284.5	3.3	85.3	5.9	0.620	0.83	2.09	6.68	13.30
15	9.1	234.4	5.0	84.2	5.7	1.218	0.78	1.64	3.86	6.88
Final							0.77	1.67	4.03	7.21

Total Passes	9.1	passes
Total Residence Time	5.0	minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)	4535	cps
Final Tint (%)	92.9	%
Final Water (%)	0.361	%
residence time to 2.2 micron	1.9	minutes
residence time to 1.75 micron	4.7	minutes
power consumption to 2.2 micron	0.403	kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron	1.066	kWhr/lb char

Maple Leaf LC (charcoal grade)@ 36% Loading

Total Mill Volume	250 mL	Solids Loading	36.00%
Bead Size	1 mm	Bead Loading	80.00%
Mill RPM	3500 rpm	ratio	0.523599
Actual volume	145.3 mL	Density (g/cm^3)	1.14
Batch size	384.14 grams	mill number	37.82%

Conditions	
Hand-rolled for 20 minutes	
Mixed for 7 minutes	
Ross Mixed for 60 minutes @ 5,000 rpm	

pH Dry Particle	8.35
Moisture	4.61%

Duration (min)	passes (passes)	Flow Rate grams/min	Residence (min)	Horiba						
				Temp °C	amps A	Power Whr/lb char	D10	D50	D90	D99
Dry										
0	0.0	0.0	0.0	72.1	7.3	0.000	0.91	2.82	9.01	17.48
10	2.8	109.1	3.8	82.8	7.0	0.842	1.03	2.64	5.65	9.26
15	4.2	105.9	5.7	82.7	6.9	1.672	0.94	2.31	5.86	10.65
Final							0.92	2.17	5.40	9.57

Total Passes	4.2	passes
Total Residence Time	5.7	minutes
Final Viscosity (cps @ 25°C)		cps
Final Tint (%)	75.3	%
Final Water (%)	0.495	%
residence time to 2.2 micron	8.0	minutes
residence time to 1.75 micron		minutes
power consumption to 2.2 micron	2,205	kWhr/lb char
power consumption to 1.75 micron		kWhr/lb char

Annexe IV:

Résultats d'activation de biocharbon

Essai	Précureur (C)	surface spécifique initiale BET (m ² /g)	Type d'oxydant	ratio (g) Oxydant/C	Procédé d'activation méthode	température (°C)	Durée (min)	surface spécifique finale (m ² /g)	Rendement* (%)	Burn-off *
1	biocharbon-CBFE	81	eau distillée	1,80	four tournant IRH	800	210	665	58,1	41,9
2	A	81	eau distillée	1,92	-	800	300	856	68,4	31,6
3	A	81	eau distillée	3,14	-	800	300	769	88,3	11,7
4	A	81	eau distillée	4,17	-	800	300	823	38,0	62,0
5	biocharbon-CBFE	60	eau distillée	1,88	four tournant IRH	800	300	812	65,6	34,4
6	B	60	eau distillée	1,04	-	800	120	610	77,3	22,7
7	B	60	eau distillée	2,55	-	800	210	1042-942	42,1	57,9
8	B	60	eau distillée	3,65	-	800	300	1153	34,0	66,0
9	B	60	eau distillée	1,25	-	800	120	671	61,6	38,4
10	B	60	eau distillée	2,19	-	800	210	891	43,4	56,6
11	B	60	eau distillée	3,13	-	800	300	1098	39,4	60,6
12	B	60	eau distillée	1,46	-	800	120	638	53,8	46,2
13	B	60	eau distillée	2,55	-	800	210	779	37,0	63,0
14	B	60	eau distillée	3,65	-	800	300	798	29,2	70,8
15	B	60	eau distillée	1,39	-	800	100	623	72,9	27,1
16	B	60	eau distillée	2,10	-	800	180	921	42,9	57,1
17	B	60	eau distillée	2,55	-	800	210	779	37,0	63,0
18	biocharbon-CBFE	309	eau distillée	3,65	four tournant IRH	800	300	667	46,4	53,6
19	C	309	eau distillée	2,55	-	800	210	694	37,0	63,0
20	C	309	eau distillée	2,08	-	800	300	857	66,9	33,1
21	C	309	eau distillée	2,08	-	800	300	754	49,1	50,9
22	C	309	eau distillée	2,08	-	800	300	806	48,9	51,1
23	C	309	eau distillée	2,08	-	800	300	674	48,7	51,3
24	C	309	eau distillée	2,08	-	800	300	783	57,0	43,0
25	C	309	eau distillée	2,08	-	800	300	784	50,2	49,8
26	C	309	eau distillée	2,08	-	800	300	954	47,1	52,9
27	C	309	eau distillée	2,08	-	700	300	675	67,4	32,6
28	C	309	eau distillée	2,08	-	900	300	1432	15,4	84,6
29	C	309	eau distillée	3,13	-	800	300	842	34,9	65,1
30	C	309	eau distillée	2,60	-	800	300	916	42,8	57,2
31	biocharbon-CBFE	53	eau distillée	1,46	four tournant IRH	800	210	684	65,5	34,5
32	D	53	eau distillée	2,08	-	800	300	980	48,8	51,2
33	D	53	eau distillée	1,82	-	800	210	793	52,1	47,9
34	D	53	eau distillée	2,60	-	800	300	754	38,8	61,2
35	D	53	eau distillée	2,92	-	800	210	722	47,5	52,5
36	D	53	eau distillée	1,67	-	800	120	617	54,5	45,5
37	D	53	eau distillée	3,06	-	800	210	624	53,1	46,9
38	D	53	eau distillée	3,13	-	800	210	689	35,4	64,6
39	D	53	eau distillée	5,10	-	800	210	744	40,3	59,7
40	D	53	eau distillée	2,86	-	800	300	757	36,5	63,5
41	D	53	eau distillée	3,13	-	800	300	785	35,2	64,8
42	D	53	eau distillée	3,19	-	800	300	1084	29,1	70,9
43	D	53	eau distillée	4,06	-	800	390	1017	31,3	68,7
44	D	53	eau distillée	5,00	-	800	480	966	25,2	74,8
48	biocharbon-CBFE	53	liquide pyrolytique	2,08	four tournant IRH	800	300	802	34,6	65,4
49	D	53	liquide pyrolytique	2,08	-	800	300	762	35,8	64,2
48	tourbe	7,67	eau distillée	3,13	four tournant IRH	800	300	314	22,2	77,8

Annexe V :

Composition du liquide pyrolytique à partir d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) qui mesure certains composés contenus dans le liquide pyrolytique.

Composés chimiques identifiés	Vinaigre 18/07/2016		Vinaigre 18/09/2017	
	Dilution 1/100 DCM	Dilution 1/100 MeOH	Dilution 1/10 DCM	Dilution 1/10 MeOH
	% relatif	% relatif		
2(5H)-Furanone <i>Dérivés de furanes</i>			1,25 1,25	1,2 1,2
1-hydroxy-3-methyl-2-butanone 3-hydroxy-2-methyl-2-cyclopenten-1-one <i>Composés cétones</i>	1,14 6,2 7,34	0,54 2,89 3,43	0,94 4,98 5,92	1,06 4,45 5,51
phénol 3-methylphenol/m-cresol 4-methyphenol/p-cresol 2-methoxyphenol/guaiacol 3-hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-one/maltol 3,4-dimethyl-phenol benzoic acid 2-ethyl-phenol 1,2-benzenediol/pyrocatechol 4-methyl-2-methoxy-phenol/4-methyl-guaiacol 3-methyl-1,2-benzenediol/3-methyl-pyrocatechol 3-methoxy-1,2-benzenediol/3-methoxy-catechol 4-methoxy-1,2-benzenediol/4-methoxy-catechol 4-ethyl-2-methoxyphenol/4-ethylguaiacol 4-methyl-1,2-benzenediol/4-methyl-pyrocatechol 3,5-dihydroxytoluene/orcinol 2,6-dimethoxy-phenol/syringol (E)-2-methoxy-5-(1-propenyl)-phenol/Isochavibetol ou 2-methoxy-4-(2-propenyl)-phénol/eugenol ? 4-ethyl-1,3-benzenediol/resorcinol 4-methyl-2,6-dimethoxy-phenol/4-methyl-syringol 4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid/vanillic acid 4-ethyl-2,6-dimethoxy-phenol/4-ethyl-syringol	3,06 2,21 2,95 1,73 1,6 0,66 16,94 11,59 2,11 8,4 1,08 3,72 17,48 0,8 8,09 3,21	1,7 0,85 1,49 1,96 2,44 1,02 14,38 1,58 4,34 3,25 1,44 3,75 11,94 0,8 4,92 2,13	3,29 1,94 3,66 2,06 2,64 1,02 7,5 3,74 3,88 9,09 1,13 4,54 19,07 2,27 2,07 8,82 0,88 3,6	2,52 1,94 3,29 2,41 4,12 10,41 2,19 5,78 1,09 2,8 0,9 11,8 2,27 1,44 5,62 3,6 2,47

2-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)acetaldehyde/homosyringaldehyde		0,58	0,85
1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone/acetosyringone	0,93	0,97	
(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl)-acetone/syringyl acetone ou 1-(2,6-Dihydroxy-4-methoxyphenyl)-1-butanone/Desaspidinol ?	1,99	0,63	2,51
4-(3-hydroxyprop-1-enyl)-2,6-dimethoxyphenol/sinapyl alcohol	0,86		1,23
Composés phénoliques	72,65	76,29	88,43
1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose	3,22	5,62	2,8
1,6-anhydro-β-D-Glucopyranose/levoglucosan	1,35	5,29	6,05
4-O-β-D-galactopyranosyl-α-D-glucopyranose		0,69	1,24
Composés anhydrosucre	4,57	11,6	2,8
Dérivés d'extractibles/acides gras	3,05		
Dérivés d'extractibles/acides gras	2,43		
Dérivés d'extractibles/acides gras	2,86		
Dérivés d'extractibles/acides gras	8,34		

Annexe VI:

Données recueillies lors de l'activation de charbon par recouvrement des gaz de carbonisation.

Temps	poids net bois (lbs) Tx humidité (%)			poids net charbon (lbs) %RENDEMENT				observation
	cornu 3		bois -pyro	15	15%	Cornu 3	Temp (ind)	
	ft ³ /hr	oF	oF	Temp (in)	oF	oF	oF	
0	278	1400	187	138	98	68	55	
15	100-268	1400	195	570	399	161	81	
30	100-268	1400	230	665	557	226	85	
45	100-268	1400	250	737	650	534	258	
60	100-268	1400	262	758	690	678	350	
75	100-268	1400	269	762	710	969	511	
90	100-268	1400	273	770	741	988	497	
105	100-268	1400	277	760	734	997	505	
120	100-268	1400	281	782	764	1001	519	
135	100-268	1400	288	761	746	1155	580	
150	100-268	1400	300	781	746	1161	594	Vchaleur formé
165	90-200	1400	246	708	591	1072	500	
180	92-180	1400	257	656	512	948	440	
195	85-170	1400	267	606	475	800	410	
210	88-160	1400	273	580	443	701	380	
225	100-150	1400	278	534	388	638	344	
240	115-117	1400	281	507	374	590	291	
255	90-129	1400	283	460	374	552	271	
270	90-135	1400	278	447	342	517	291	
285	85-140	1400	280	415	334	476	273	
300	90-154	1400	280	384	334	449	261	
315	86-150	1000	278	388	320	457	224	
330	90	752	300	374	306	464	237	
345	12	596	300	362	291	451	220	
360	43	512	247	350	277	434	213	
375	12	477	220	332	260	414	205	
390	12	450	209	308	249	399	203	
405	12	402	187					
420	12	400	190	287	217	362	189	
435	12	347	193	273	198	350	181	
450	12	303	166	263	196	342	174	arrêt du four