

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	i
Remerciements	iii
Table des matières	v
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux	xii
Liste des symboles.....	xiv
Liste des composés chimiques.....	xv
CHAPITRE 1 : MISE EN SITUATION	1
1.1 Problématique.....	2
1.2 Objectifs	3
1.3 Introduction au procédé d'électrolyse de l'aluminium.....	4
1.3.1 Processus	4
1.3.2 Composantes essentielles	4
1.3.3 Impuretés	7
1.4 Vue d'ensemble du mémoire.....	9
1.5 Composés chimiques considérés	10
1.6 Choix du logiciel de simulation.....	12
CHAPITRE 2 : BILAN DE MATIÈRE POUR L'USINE D'ANODE.....	14

2.1	Introduction	15
2.2	Matière nécessaire à la production d'une anode.....	15
2.2.1	Agrégats secs.....	15
2.2.2	Silo de matière première.....	16
2.2.3	Liant chimique.....	16
2.3	Fabrication d'une anode	17
2.4	Contaminants présents dans la matière première	18
2.4.1	Soufre	18
2.4.2	Sodium.....	19
2.4.3	Autres composés.....	20
2.4.4	Contamination moyenne.....	21
2.5	Contamination en fer	22
2.5.1	Broyeur à boulets (données opérations)	22
2.5.2	Broyeurs à contacts (données opérations)	23
2.5.3	Séparateurs magnétiques (données opérations).....	23
2.6	Four à cuire.....	29
2.6.1	Bénéfices de la cuisson des anodes	29
2.6.2	Processus de cuisson.....	29
2.6.3	Émissions de gaz (dégazage) (chimie)	30
2.6.4	Autres volatiles (chimie)	32

2.7	Zone de stockages.....	34
2.8	Simulations.....	36
2.8.1	Opération normale.....	36
2.8.2	Stratégie d'alimentation normale.....	40
2.8.3	Impact d'un changement dans la matière première.....	41
CHAPITRE 3 : BILAN DE MATIÈRE POUR L'USINE DE TRAITEMENT DU BAIN....		46
3.1	Introduction.....	47
3.1.1	Flux des matières entrantes.....	47
3.2	Contaminants principaux dans la matière première.....	48
3.3	Contamination en fer.....	49
3.4	Simulations.....	50
CHAPITRE 4 : BILAN DE MATIÈRE POUR LES SALLES D'ÉLECTROLYSES.....		52
4.1	Introduction.....	53
4.2	Schématique générale des salles d'électrolyse.....	53
4.3	Bilan de masse appliqué à une cuve d'électrolyse.....	55
4.3.1	Ensembles anodiques.....	57
4.3.2	Bain électrolytique.....	62
4.3.3	Aluminium.....	66
4.3.4	Produit de couverture.....	69
4.3.5	Cathodes.....	71

4.3.6	Émission de gaz secondaires	74
4.3.7	Impuretés supplémentaires	77
4.4	Gains potentiels sur la pureté du métal produit	81
4.5	Centre de traitement des gaz.....	85
4.6	Simulations.....	87
4.6.1	Validation - Opérations normales.....	89
4.6.2	Changement de composition des anodes	94
4.6.3	Changement de composition du produit de couverture	96
4.6.4	Variation du rendement Faraday	97
4.6.5	Impact de la durée et de la fréquence des effets anodiques.....	99
CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		101
5.1	Conclusion.....	102
5.1.1	Retour sur les objectifs	102
5.1.2	Conclusion générale	103
5.2	Recommandations	104
5.2.1	Éléments à optimiser pour le modèle	104
5.2.2	Éléments à incorporer.....	106
ANNEXE A DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'USINE DE PRODUCTION D'ANODE ET DES SALLES D'ÉLECTROLYSES		107

ANNEXE B LISTE DES PUBLICATIONS EFFECTUÉES DANS LE CADRE DE LA
MAÎTRISE..... 108

ANNEXE C RÉFÉRENCES..... 110

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Composante principales d'une cellule d'électrolyse [1]	5
Figure 2 : Modèle utilisé pour représenter l'aluminerie	9
Figure 3 : Schéma de production d'une anode [29].....	17
Figure 4 : Schéma représentant l'entrée des agrégats secs dans le procédé de l'usine d'anode.....	24
Figure 5 : Concentration élémentaire des agrégats avant et après le séparateur magnétique.....	26
Figure 6 : Bilan de masse du séparateur magnétique	28
Figure 7 : Schéma représentant les différentes sections d'un four de cuisson d'anode [41]	29
Figure 8 : Émission des différents volatiles en fonction de la température [43]	32
Figure 9 : Représentation d'une zone de stockage d'anode	35
Figure 10 : Résultats des simulations pour la production d'anodes crues.....	37
Figure 11 : Résultats des simulations concernant la variation de concentration des anodes durant la cuisson.....	39
Figure 12 : Variation d'inventaire pour les quatre silos de coke pour 200 jours d'opérations selon une stratégie standard.	41
Figure 13 : Impact d'un changement de matière première sur la composition des anodes (METSIM et Production)	42
Figure 14 : Variation de l'efficacité du séparateur magnétique et impact sur le procédé	43
Figure 15 : Comparaison entre l'opération à un ou deux séparateurs magnétiques pour la production d'anodes crues	45
Figure 16 : Teneur en fer du produit de couverture lors d'opération normale et lors de l'arrêt du séparateur magnétique.....	51
Figure 17 : Schéma représentatif du modèle utilisé pour représenter les salles de cuves	54

Figure 18 : Unités d'opération, intrants et extrants représentant une cuve d'électrolyse.....	55
Figure 19 : Facteurs ayant une influence sur la consommation de carbone nette [47].....	58
Figure 20 : Émission de SO ₂ en fonction du % de soufre dans le coke.....	59
Figure 21 : Consommation de carbone théorique [58].....	60
Figure 22 : Masse de chacune des anodes. (De l'anode neuve vers l'anode à changer).....	61
Figure 23 : Relation linéaire utilisée entre le rendement Faraday et le métal réoxydé.....	68
Figure 24 : Comparaison entre les valeurs prises chez Alouette et le modèle de base considéré	72
Figure 25 : Sodium absorbé par la cathode en fonction des jours d'opérations.....	73
Figure 26 : Comparaison entre le modèle utilisé et les analyses effectuées sur trois cuves chez Alouette.....	74
Figure 27 : Concentration d'équilibre entre l'eau et les HF produit en fonction de la teneur en eau de l'alumine.....	75
Figure 28 et 29 : Calcul de la contribution en fer et en silicium provenant des contaminants.....	79
Figure 30 : Changement de moyenne pour une courbe normale avec un écart-type constant	81
Figure 31 : Résultats des simulations d'équilibre pour un groupe de cuve. (Avec et sans volatilisations des métaux).....	89
Figure 32 : Origine de la contamination en fer dans la simulation pour les 60 premiers jours. (Sans volatilisation).....	92
Figure 33 : Origine de la contamination en fer dans les simulations pour les 60 derniers jours en tenant compte du changement dans la matière première. (Sans volatilisation).....	92
Figure 34 : Temps de réponse résultant d'un changement dans la composition des anodes neuves.	94
Figure 35 : Impact du changement de la teneur en alumine du bain de couverture	96
Figure 36 : Variations du rendement Faraday et impact sur les autres paramètres du modèle	97
Figure 37 : Influence de la durée et fréquence des effets anodiques sur la production de CF _x	99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Composés chimiques considérés comme des éléments majeurs du modèle	10
Tableau II : Contaminants principaux de l'aluminium considérés.....	11
Tableau III : Éléments présents dans le coke et leurs impacts sur le procédé d'électrolyse [36].....	20
Tableau IV : Mesures mondiales concernant la composition élémentaire des anodes [37]	22
Tableau V : Liste des échantillons du séparateur magnétique, et leur concentration respective.....	25
Tableau VI : Comparaison des propriétés mécanique et chimique d'un groupe d'anodes et de leur mégot respectif [30].....	27
Tableau VII : Variation de la concentration du coke de garnissage : ratio entre la concentration à l'entrée et à la sortie.	33
Tableau VIII : Sources et tonnages moyens alimentant la boucle de traitement du bain à froid.	47
Tableau IX : Listes des différents critères permettant de diviser les salles d'électrolyses en différents groupes	54
Tableau X : Principaux contrôleurs utilisés dans le modèle de la cuve d'électrolyse pour un pas de temps de 30h.....	56
Tableau XI : Distribution des impuretés entre le bain électrolytique et le métal	63
Tableau XII : Concentration en fer et silicium dans l'aluminium causée par la matière première ..	78
Tableau XIII : Impact de la concentration médiane des séries sur le nombre de cuves potentiellement classifiées comme du P0406.....	82
Tableau XIV : Fraction de la population de cuves satisfaisant les conditions de pureté P0406	83
Tableau XV : Prédiction de cuve P0406 et comparaison avec les résultats d'opérations.	84
Tableau XVI : Coefficient de distribution de différentes impuretés dans une cuve d'électrolyse (métal / intrants)	86

Tableau XVII : Variables indépendantes et éléments prédictifs du modèle de la cuve d'électrolyse	88
Tableau XVIII : Impact de la matière première sur la concentration à l'équilibre de l'aluminium sans volatilisation.	93
Tableau XIX : Volume de métal produit pour différents scénarios d'opération. (Prédit vs Réel) ...	98
Tableau XX : Quantité de CF_x émis au cours d'un effet d'anode, selon sa durée.....	100

LISTE DES SYMBOLES

Symbole	Définitions	unités
C	Cell factor	
TC	Conductivité thermique	[W/mK]
NC	Consommation de carbone nette	[kg C / t Al]
F	Constante de Faraday	
σ	Écart-type	
EA	Effet d'anode	
f _{brai}	Fraction de brai / masse totale d'une anode	[% mass.]
f _{coke}	Fraction de coke dans les intrants solide de production d'anode	[% mass.]
f _{vert}	Fraction de rejets crue dans les intrants solides de production d'anode	[% mass.]
f _{cuit}	Fraction de rejets cuits et mégots dans les intrants solides de production d'anode	[% mass.]
f	Fraction massique	[% mass.]
I	Intensité	[A]
M	Masse moléculaire	[g]
Q	Masse de métal produite	[g]
z	Nombre d'électrons reliés à la réaction cathodique	
Y	Nombre de valence du métal	
ppm	Partie par million	[ppm]
AP	Perméabilité à l'air	[nPm]
p	Production de métal mesurée	[g s ⁻¹]
p _o	Production de métal théorique	[g s ⁻¹]
P	Production nette de métal	[g]
Desulf Normal_Sulfur	Soufre émis par désulfurisation si S _{init} < 3%	[kg]
Desulf High_Sulfur	Soufre émis par désulfurisation si S _{init} > 3%	[kg]
ARR	Réactivité à l'air	[%]
CRR	Réactivité au CO ₂	[%]
CE	Rendement Faraday	[%]
BT	Température du bain	[°C]
T _{eq}	T° équivalente représentant l'exposition du coke	[°C]
t	Temps	[s]
S _{init}	Teneur en soufre initiale du coke calciné pour la production d'anode	[% mass.]

LISTE DES COMPOSÉS CHIMIQUES

Formule chimique	Nom commun	Formule chimique	Nom commun
Al	Aluminium	Na	Sodium
Al ₂ O ₃	Alumine	Na ₂ O	Oxyde de sodium
Al ₄ C ₃	Carbure d'aluminium	Na ₃ AlF ₆	Bain électrolytique
AlF ₃	Fluorure d'aluminium	NaAlF ₄	Vapeur de bain électrolytique
C	Carbone	Ni	Nickel
C ₁₂ H ₁₈	Huile lourde	NiO	Oxyde de Nickel
C ₁₈ H ₁₂	Chrysène	O ₂	Dioxygène
CaO	Oxyde de calcium	P	Phosphore
CaF ₂	Fluorure de calcium	P ₂ O ₅	Oxyde de phosphore
CH ₄	Méthane	Pb	Plomb
CO	Monoxyde de carbone	S	Soufre
CO ₂	Dioxyde de carbone	Si	Silicium
COS	Oxysulfure de carbone	SiC	Carbure de silicium
Fe	Fer	SiF ₄	Fluorure de silicium
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer	SiO ₂	Oxyde de silicium
H ₂	Dihydrogène	SO ₂	Dioxyde de soufre
H ₂ O	Eau ou vapeur	Ti	Titane
HF	Fluorure d'hydrogène	V	Vanadium
K	Potassium	V ₂ O ₅	Oxyde de Vanadium
N ₂	Azote		

CHAPITRE 1 :
MISE EN SITUATION

1.1 PROBLÉMATIQUE

Une aluminerie de première fusion comporte plusieurs unités de production (approvisionnement, centre de captation, usine d'anodes, salles d'électrolyse, usine de traitement du bain, etc.). La matière première (coke, brai, alumine, etc.) ainsi que les composés nécessaires au procédé (fluorure d'aluminium, alumine recirculée, carbone recyclés, bain électrolytique, etc.) circulent à travers ces différents secteurs tout en subissant certaines modifications mécaniques ou chimiques. La composition de ces produits (principalement la teneur en silicium et en fer) peut affecter la qualité de l'aluminium primaire. D'autres éléments et composés (sodium, phosphore, fluorure d'alumine, fluorure de calcium, etc.) ont un impact sur la production en terme d'efficacité et de volume. D'autre part, certains éléments ont un impact sur la qualité du milieu de travail ainsi que sur les émissions environnementales (fluorures particulaires et gazeux, anhydride sulfurique, béryllium, particules d'alumine, etc.).

La manutention de ces composés est contrôlée de façon à minimiser les impacts sur la production et dans le but d'optimiser les performances globales de l'usine. Malgré tout, des variations imprévues dans la teneur chimique de la matière première peuvent occasionner des bouleversements dans le procédé normal de l'aluminerie. Il est généralement difficile de quantifier l'ampleur de ces bouleversements de façon dynamique.

Les différents secteurs de production détiennent des équipements qui peuvent parfois être en arrêt pour de l'entretien ou réparation. L'impact de ces arrêts doit être connu et prévisible afin de gérer adéquatement ces situations (rapidité d'exécution, modification sur l'alimentation, utilisation d'équipements alternatifs, etc.). Par ailleurs, il y a également des inventaires de produits de couverture qui doivent circuler au moment opportun et en quantité adéquate pour éviter des non-conformités au niveau des exigences de qualité des clients.

1.2 OBJECTIFS

Dans le but de maximiser les bénéfices sur la production de métal (en pureté et quantité) et de mieux connaître le déportement de certains éléments à court, moyen et long terme (1 semaine, 1 mois et 1 an), le projet a comme objectif de développer un modèle dynamique de bilan de matières basé sur des principes scientifiques et sur des données d'opération. Ce modèle remplacera un modèle existant qui tient compte majoritairement des conditions à l'état statique. L'aluminerie dans son ensemble tend toujours vers des conditions d'équilibre, mais ne l'atteint jamais, car les multiples intrants changent plus rapidement que la période d'atteinte de l'état stable (plusieurs mois). La composante dynamique est alors très importante dans la modélisation afin d'être proactif dans la prise de décision. Un modèle efficace permettra de quantifier les gains économiques associés à un gain sur la pureté du métal produit. De plus, une gestion proactive de certaines impuretés permettra également d'anticiper certaines variations dans le contrôle du procédé et d'ajuster le contrôle de façon à atténuer ces variations. Dans ce sens, il sera également possible d'inclure ces prédictions dans l'évaluation de l'impact d'un éventuel fournisseur de matière première. Enfin, ce modèle sera un outil supplémentaire facilitant l'analyse économique en lien avec des équipements capitalisables.

Le modèle établi permettra de satisfaire les conditions suivantes :

- Être un outil prédictif dynamique de la pureté de l'aluminium en lien avec la matière première;
- Quantifier l'impact de certains équipements utilisés dans le procédé (broyeur à boulet, séparateur magnétique, etc.);
- Identifier les zones du procédé, où il y a accumulation ou génération d'impuretés.

1.3 INTRODUCTION AU PROCÉDÉ D'ÉLECTROLYSE DE L'ALUMINIUM

La production d'aluminium de première fusion utilisé aujourd'hui est obtenue à partir du même procédé qui a été découvert simultanément par Charles Martin Hall et Paul Héroult en 1886. La technologie utilisée a bien sûr évoluée depuis, mais le processus fondamental est le même. La technologie Soderberg utilisant une anode unique qui cuit dans l'enceinte même de la cuve est de moins en moins utilisée principalement à cause d'émissions environnementales importantes et d'une moins bonne efficacité énergétique. La technologie plus récente utilisant des anodes précuites offre généralement un meilleur rendement énergétique et permet un meilleur contrôle des émissions de gaz. Cette technologie sera considérée dans le présent mémoire.

1.3.1 PROCESSUS

Le procédé Hall-Héroult est un processus d'électrolyse. En faisant passer un courant électrique dans une solution électrolytique composée principalement de cryolithe, l'alumine (Al_2O_3) qui y est dissoute sera dissociée lors du passage du courant. Une anode de carbone est utilisée pour faciliter le passage du courant, ce qui permet à l'oxygène provenant de l'alumine de réagir avec le carbone pour former du dioxyde de carbone. De l'autre côté, l'aluminium produit s'accumulera du côté de la cathode où le métal devra être sorti de façon périodique.

1.3.2 COMPOSANTES ESSENTIELLES

Une cuve d'électrolyse est une composante complexe où l'efficacité de la cellule est dépendante de la synergie entre l'ensemble de ses composants. Celles-ci sont illustrées sur la Figure 1.

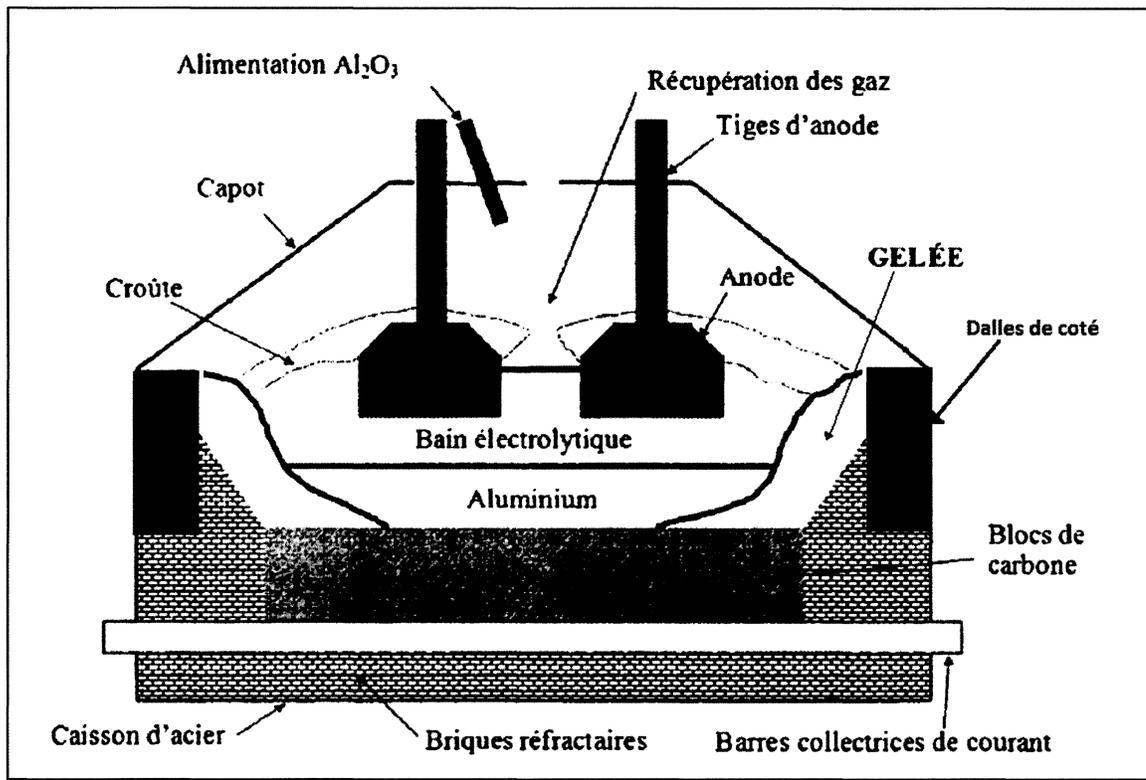


Figure 1 : Composante principales d'une cellule d'électrolyse [1]

Parmi les nombreux éléments qui compose la cuve d'électrolyse. Seulement quelques-uns d'entre eux ont une influence sur le bilan de masse. En effet, certaines composantes sont utilisées pour leur influence mécanique et thermique (briques réfractaires, caisson d'acier, capot) alors que d'autres éléments servent principalement au passage du courant électrique (tiges d'anode, barre collectrices de courant). Les autres éléments ont une influence importante sur le bilan général de la cuve (électrique, thermique et massique), car ils réagissent dans l'enceinte de la cellule pour permettre aux réactions chimiques de survenir tout en ayant une influence significative sur l'efficacité énergétique de la cuve.

- Alumine : Ce composé est ajouté périodiquement à la cuve d'électrolyse pour maintenir une concentration massique suffisante et ainsi assurer l'électrolyse. En fonction des différentes

technologies, le processus de distribution peut varier, mais l'utilisation d'un système de distribution automatisé est utilisée dans les technologies les plus récentes.

- Anodes : Les anodes précurtées sont consommées durant l'électrolyse à cause de l'oxygène (résultat de l'électrolyse) qui réagit avec le carbone. Pour cette raison, celles-ci doivent être changées périodiquement pour conserver l'uniformité de l'inventaire de carbone dans la cuve.

- Bain électrolytique : Ce composé est un mélange de cryolithe, d'additifs (fluorure d'aluminium, fluorure de calcium, et autres) et d'alumine dissoute. Il sert principalement de solvant pour permettre la production d'aluminium à une plus basse température que la température de fusion de l'alumine. Toutefois, le bain électrolytique est un composé très résistif qui permet également d'assurer le contrôle thermique de la cuve d'électrolyse. Ce composé est également très corrosif, ce qui augmente le besoin de contrôler le bilan thermique de la cuve d'électrolyse pour éviter de dégrader rapidement les protections.

- Aluminium : Lors de sa production, l'aluminium s'accumule au fond de la cuve d'électrolyse où il sert de cathode. Il est retiré périodiquement de la cuve pour conserver un inventaire de métal constant et ainsi régulariser la cuve adéquatement du côté thermique. Le métal, durant l'opération normale et particulièrement lors d'instabilité importante peut entrer en contact avec l'oxygène pour former de l'alumine à nouveau.

- Croûte : Afin de contrôler les pertes thermiques, et pour protéger les anodes de l'oxydation, la croûte se situe sur la surface supérieure des anodes. Il s'agit d'un mélange de bain électrolytique broyé et d'alumine.

- Gelée : La gelée est formée sur les parois internes de la cuve d'électrolyse. Il s'agit de bain électrolytique solidifié qui forme une protection contre l'attaque du bain électrolytique. Son épaisseur est directement dépendante du bilan énergétique de la cuve d'électrolyse.

- Cathode : La cathode est un élément composé de carbone qui est situé au fond de la cuve d'électrolyse. Celle-ci est généralement composée de plusieurs blocs formant une surface uniforme pour faciliter le passage du courant. Il y a plusieurs grades de cathodes différenciées principalement par la matière première qui est utilisée pour leur fabrication ainsi que par la cuisson qui a été effectuée sur celle-ci. Selon leur propriété, la cathode se dégradera au cours de la vie de la cuve (1500-2500 jours) et celle-ci absorbera du sodium provenant du bain électrolytique.
- Gaz : De nombreuses réactions chimiques survenant dans la cuve d'électrolyse produisent des émissions gazeuses de toute sorte. Ces gaz s'échappent donc de la cuve pour être acheminés vers le centre de traitement des gaz. Il y a également des gaz de l'air ambiant qui sont aspirés à l'intérieur de la cuve par le système de ventilation.
- Dalles de côté : Les dalles servent à l'isolation thermique latérale de la cuve d'électrolyse. Généralement composées de carbure de silicium, celles-ci protègent le caisson d'acier de l'exposition au bain électrolytique lorsque la stabilité thermique de la cuve est perturbée.

1.3.3 IMPURETÉS

Dans une aluminerie, la gestion des matières premières avec les fournisseurs doit satisfaire des critères de sélection précis. En effet, puisque les composés sont acheminés d'un secteur à l'autre pour satisfaire le procédé il est nécessaire de contrôler et dans certain cas, de minimiser leurs concentrations à la source. Certains éléments chimiques qui sont inoffensifs dans un des secteurs de l'aluminerie peuvent avoir un effet néfaste important lorsque le composé sera acheminé vers un autre secteur. Ces effets néfastes se résument généralement par une perte d'efficacité dans le procédé, une dégradation plus rapide des composants (réfractaires, éléments consommables, etc.), une perte de qualité dans l'aluminium produit, un risque plus élevé pour la santé des travailleurs ou

des risques environnementaux. C'est pourquoi le contrôle à partir de la matière première est essentiel.

Bien que plusieurs dizaines d'impuretés soient présentes dans une aluminerie, lors du développement du modèle, cinq d'entre elles ont été considérées en fonction de leurs influences importantes sur les différents risques énumérés. Les détails de ce choix sont discutés à la section 1.5.

1.4 VUE D'ENSEMBLE DU MÉMOIRE

Afin de modéliser l'ensemble de l'aluminerie de façon représentative, le principe de modélisation par unités d'opération a été utilisé. Chacun des secteurs de l'usine est représenté par une suite d'étapes qui décrivent chacune un équipement particulier ou une interaction chimique. Cette succession d'unités d'opérations permet de suivre la composition chimique des produits et d'évaluer les variations pour chacune des étapes du procédé.

L'aluminerie a été divisée en fonction des secteurs qui la composent de façon à modéliser chacun de ces secteurs individuellement. Les secteurs considérés sont les suivants :

- Usine de production d'anodes crues
- Four de cuisson des anodes
- Deux zones d'inventaire pour la manutention des anodes
- Cuve d'électrolyse
- Centre de traitement du bain
- Centre de traitement des gaz

Ces sept modèles seront suffisants pour modéliser adéquatement les opérations globales de l'aluminerie de façon dynamique. La Figure 2 illustre les interactions entre les différents secteurs ainsi que les intrants et extrants principaux du modèle.

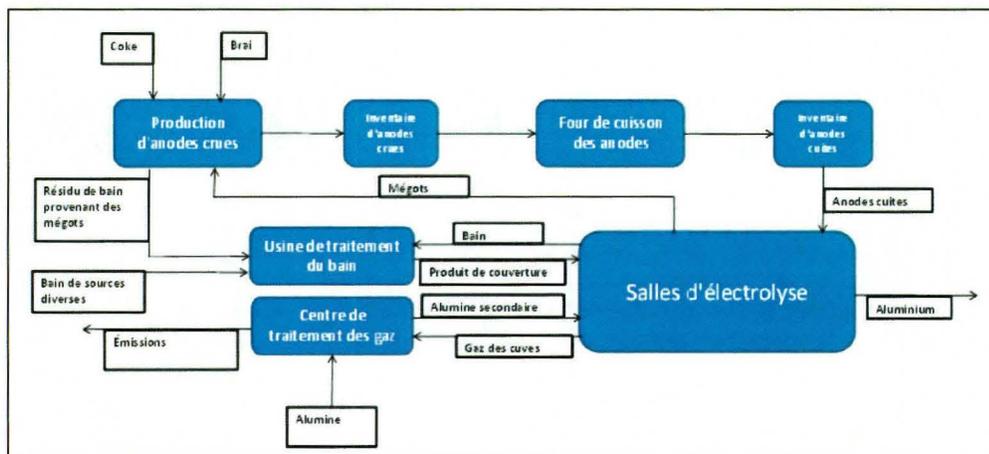


Figure 2 : Modèle utilisé pour représenter l'aluminerie

1.5 COMPOSÉS CHIMIQUES CONSIDÉRÉS

À travers les sept modèles qui sont utilisés, il a été nécessaire de sélectionner tous les composés qui y sont présents afin que ceux-ci soient intégrés au modèle. En premier lieu, les composés qui sont des intrants nécessaires ou des extrants indissociables au procédé de production d'aluminium ont été identifiés dans le Tableau I.

Tableau I : Composés chimiques considérés comme des éléments majeurs du modèle

Élément	Composés chimiques
Aluminium (Al)	Al, Al ₂ O ₃ , AlF ₃ , Na ₃ AlF ₆ , NaAlF ₄ , Al ₄ C ₃
Sodium (Na)	Na, Na _(diss) , Na ₂ O, Na ₃ AlF ₆ , NaAlF ₄
Carbone (C)	C, CO, CO ₂ , Al ₄ C ₃ , C ₁₈ H ₁₂ , CH ₄ , C ₁₂ H ₁₈
Fluor (F)	AlF ₃ , Na ₃ AlF ₆ , CaF ₂ , HF, NaAlF ₄
Oxygène (O)	O ₂ , CO, CO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, CaO, H ₂ O, SO ₂ , COS
Calcium (Ca)	CaO, CaF ₂
Soufre (S)	S, SO ₂ , COS
Hydrogène (H)	H ₂ O, HF, C ₁₈ H ₁₂ , CH ₄ , C ₁₂ H ₁₈ ¹
Azote (N)	N ₂

¹ Le C₁₂H₁₈ n'est pas discuté en détail dans ce rapport. Il représente l'huile lourde nécessaire à la cuisson des anodes et doit être intégré au modèle pour représenter adéquatement les émissions de gaz des centres de traitement des fumées

Deuxièmement, comme les objectifs du projet sont associés à la pureté du métal produit, les principaux contaminants qui doivent être incorporés au modèle sous la forme élémentaire et sous leur forme oxydée sont présents dans le Tableau II.

Tableau II : Contaminants principaux de l'aluminium considérés

Impuretés	Sources principales	Risques identifiés
Fer (Fe, Fe ₂ O ₃)	Composantes de l'ensemble anodique, Alumine, Équipements, Coke	Perte d'efficacité Perte de qualité
Silicium (Si, SiO ₂)	Dalles de côtés, Alumine, Coke	Perte de qualité
Phosphore (P, P ₂ O ₅)	Alumine, Coke, Fluorures d'aluminium	Perte d'efficacité
Vanadium (V, V ₂ O ₅)	Coke	Perte d'efficacité Dégradation plus rapide des anodes
Nickel (Ni, NiO)	Coke	Perte de qualité

1.6 CHOIX DU LOGICIEL DE SIMULATION

Il y a très peu de publications dans le domaine de l'aluminium englobant une quantité si importante de secteurs et d'éléments. Plusieurs auteurs ont établi des modèles statiques représentant le bilan de masse de différents éléments ou composé. Les composés les plus fréquemment modélisés sont le sodium (Na) [2-5], le fluorure d'aluminium (AlF_3) [2, 6-8], le Fer (Fe) [9-11], le phosphore [12] et les émissions de fluorure d'hydrogène[13]. Dans plusieurs cas de modélisations dynamiques à l'échelle usine, seuls des éléments discrets et le déplacement de ceux-ci à travers l'usine sont représentés. [14-16]. L'un des logiciels utilisés avec le plus de potentiel est ARENA. Même si ce logiciel traite uniquement des éléments discrets, il a été démontré par Coelho et coll. [17] qu'il est possible d'utiliser le logiciel pour simuler des éléments continus.

Certains auteurs [8, 18-21] ont mis en œuvre un modèle représentant le bilan de masse d'une cuve d'électrolyse. Les modèles les plus intéressants considèrent principalement les éléments majeurs. (Na, O, C, Al, F).

Gusberti et coll. [18] ont développé un code fonctionnant avec l'outil Visual Basic. Les interactions entre les différents composants du modèle sont basées sur la cinétique des réactions chimiques tout en considérant le bilan énergétique de la cuve.

D'autre part, le modèle développé par Winkel-Jessen [21] considère des éléments similaires au modèle de Gusberti et coll. [18], cependant celui-ci a été développé en utilisant Simulink. Ces deux méthodes requièrent l'écriture d'un code permettant de relier les éléments entre eux.

Contrairement à l'industrie de l'aluminium, certains domaines métallurgiques (cuivre, zinc, nickel) utilisent la simulation dynamique à échelle usine pour contrôler leurs procédés. Nikkiah et Anderson [22] discutent le rôle et l'importance de la simulation à l'intérieur des usines de procédés métallurgiques qui ont pour objectif la production de métal de pureté définie. Ces auteurs identifient METSIM et IDEAS comme deux outils d'excellences pour les bilans de matières. Plusieurs auteurs

[23-28] ont utilisé METSIM pour effectuer un bilan de masse et calculer l'impact de la pureté de la matière première suite au procédé de l'usine. Tripathi et coll. [28] ont travaillé sur un projet ayant des objectifs similaires au projet de maîtrise discuté dans ce rapport. Ceci en tenant compte des flux dynamiques provenant de différents secteurs, et en connaissant les compositions de ces écoulements. Il a été possible à l'aide de METSIM de simuler l'ensemble du procédé pour connaître la composition des produits sortants.

Le logiciel de simulation commercial METSIM a été choisi pour développer le modèle. Ce logiciel est bien conçu pour modéliser à l'aide d'unités d'opération et permet d'intégrer facilement l'aspect dynamique. Il est toutefois limité dans le nombre total de phases qui coexiste au sein d'une même unité d'opération. Il a été utilisé par plusieurs auteurs [23-28] dans le domaine métallurgique pour modéliser des sections ou la totalité d'usines de production, principalement dans le domaine du cuivre, du zinc et du nickel. Ce logiciel facilite la mise en place d'un bilan de matière consistant et permet de rapidement identifier l'impact de la pureté de la matière première sur le produit résultant de l'usine.

L'objectif du projet est de développer un modèle qui sera utilisé par les employés de l'usine ultérieurement, soit des techniciens de procédés et ingénieurs. Il était donc nécessaire que l'outil utilisé permette une visualisation rapide des résultats tout en ayant une interface facile d'accès pour y insérer les données d'entrées du modèle. METSIM communique très facilement avec le logiciel Microsoft Excel, permettant d'illustrer les résultats sous la forme désirée.

CHAPITRE 2 :

BILAN DE MATIÈRE POUR L'USINE D'ANODE

2.1 INTRODUCTION

La fabrication d'une anode est un processus rigoureux, car l'on cherche à obtenir des propriétés mécaniques, physiques et électriques optimales. Toutefois, le processus de fabrication, d'un point de vue du bilan de masse est beaucoup plus simple de façon théorique. Les agrégats secs sont mélangés entre eux selon une recette précise, et divisés en fonction de leur granulométrie. Les fractions massiques appropriées sont mélangées avec un liant liquide et une anode est produite à l'aide d'un moule. Ces anodes crues nécessitent par la suite une cuisson afin d'être propres à une utilisation dans les cuves d'électrolyses.

2.2 MATIÈRE NÉCESSAIRE À LA PRODUCTION D'UNE ANODE

2.2.1 AGRÉGATS SECS

Il y a trois types d'agrégats secs qui sont généralement utilisés dans la fabrication des anodes. Bien que ceux-ci sont essentiellement composés de carbone. Il y a des différences significatives dans chacun des composés; raison pour laquelle le contrôle des proportions est un élément essentiel du procédé.

En premier lieu, il y a le coke de pétrole qui est un résidu de la production d'hydrocarbures. Pour une utilisation dans l'industrie de l'aluminium, celui-ci doit subir une calcination pour que ses propriétés mécaniques, chimiques, physiques et électriques soient bien définies et conservent leurs intégrités. De plus, au cours de cette calcination, l'humidité du matériel et les éléments volatils s'échappent du composé. Il est donc nécessaire pour l'aluminerie de recevoir du coke calciné de façon périodique pour satisfaire à la production d'anodes. Le coke est un composé généralement riche en soufre (0.5 à 4%) et la gestion de cet élément requiert un suivi constant de la part de l'équipe de gestion du procédé pour conserver une concentration moyenne presque constante.

En second lieu, il y a les « anodes cuites ». Cet agrégat catégorise tous les produits carbonés et recyclés de l'usine qui ont subi une cuisson. Ces produits sont des mégots d'anodes revenant des salles d'électrolyse ainsi que des anodes cuites qui ont été rejetées pour non-conformité. Comme ceux-ci ont subi une cuisson, il n'y a aucun élément encore volatil dans la matrice formant ces composés. Dans le cas des mégots revenant de l'électrolyse, il y a de la manutention supplémentaire qui est nécessaire pour traiter différents types de mégots qui peuvent être plus riches en sodium. Par ailleurs, un nettoyage des mégots est nécessaire pour retirer le produit de couverture (contamination de sodium) qui se retrouve par-dessus les anodes.

En troisième lieu, il y a les anodes non cuites communément appelées « anodes crues » qui ont été rejetées pour non-conformité avant d'arriver à l'étape de la cuisson. Leur composition est directement liée à la recette utilisée pour leur production puisqu'aucun autre traitement ne leur est imposé avant la réinsertion.

2.2.2 SILO DE MATIÈRE PREMIÈRE

La matière première (coke et brai) servant à fournir l'usine d'anode est acheminée principalement par bateau. Ces livraisons sont effectuées à un intervalle régulier variant entre 25 et 30 jours. Ainsi donc, l'alimentation ponctuelle de composition connue s'insère dans l'unité d'opération représentant les silos d'alimentation primaire et la composition de la matière première de ce silo est recalculée en fonction du résidu qui y était présent préalablement à la livraison. L'utilisation d'une unité d'opération FIFO (First In, First Out) permettrait d'améliorer la précision du modèle en considérant les différentes strates représentant les différentes sources qui peuvent être de composition variée.

2.2.3 LIANT CHIMIQUE

Afin de relier les différents composés solides, le brai de houille est utilisé pour la mise en forme de l'anode. Ce composé a un point de ramollissement aux environs de 120°C. Lors de son

refroidissement, il forme une cohésion avec les particules solides de l'anode, ce qui assure le maintien de la conformité géométrique de celle-ci.

2.3 FABRICATION D'UNE ANODE

La fabrication d'anode est un procédé continu qui requiert plusieurs étapes telles qu'illustrées sur la Figure 3:

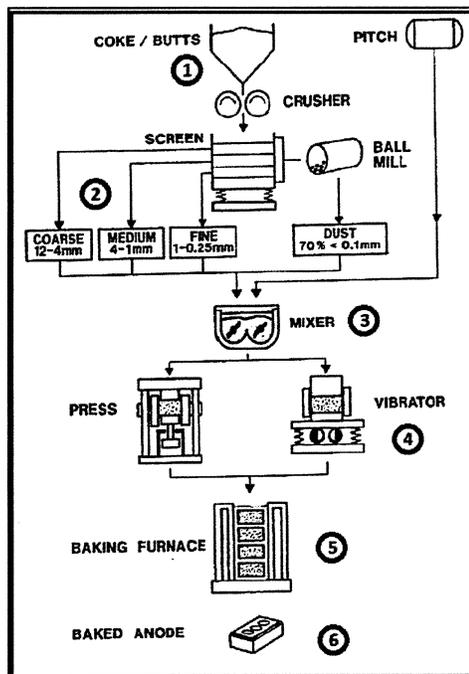


Figure 3 : Schéma de production d'une anode [29]

1. Acheminement des agrégats secs vers l'usine d'anode [29]

- Coke (55-65% wt.)
- Rejets cuits 15-30% wt.)
- Rejets crues (5% wt.)

2. Broyage des agrégats secs en différentes fractions

- Coarse (20%)
- Medium (15%)
- Fine (25%)
- Ball mill product (30-40%)
- Very fine (0-2.5%)

3. Ajout du brai liquide pour former une pâte anodique [30]

- Fraction solide (83-86%)
- Fraction liquide (brai) (14-17%)

4. Vibrocompaction de la pâte pour former une anode crue

5. Cuisson de l'anode crue pour libérer les éléments volatils

- Entreposage des anodes cuites

2.4 CONTAMINANTS PRÉSENTS DANS LA MATIÈRE PREMIÈRE

Plusieurs composés chimiques doivent être considérés pour la production d'anode puisque la plupart d'entre eux ont un impact direct sur la réactivité des anodes et engendrent une baisse de l'efficacité du procédé d'électrolyse de l'alumine.

2.4.1 SOUFRE

Le soufre est le contaminant principal présent dans le coke. En effet, comme celui-ci est un résidu de la production d'hydrocarbure plus léger, le soufre s'accumule dans le coke jusqu'à des concentrations variant généralement entre 0.5 et 4%. Pour éviter que le procédé ne varie constamment dû à ces fluctuations qui sont dépendante de la technologie des fournisseurs, le coke peut être prémélangé [31] afin d'obtenir une concentration de soufre variant entre 2.2 et 2.6%.

Lorsque l'anode est soumise à sa cuisson, la teneur en soufre aura tendance à diminuer suite à la désulfuration de celle-ci. Edwards et coll. [32] ont fait la revue littéraire de plusieurs cas publiés pour des cokes verts et des cokes calcinés. Ils ont tenté de comprendre la corrélation entre certains paramètres de la cuisson des anodes et la différence entre la teneur initiale et la teneur finale en soufre du produit. À partir de trois paramètres d'entrées (température, temps, L_c), une température équivalente (T_{eq}) a pu être définie, pour ainsi développer les deux équations suivantes permettant de quantifier la désulfuration pour des cokes calcinés à haut soufre et à bas soufre.

$$Desulf\ High_Sulfur\ (\%wt) = 0.0165 \cdot (T_{eq} - 1264) \quad (1)$$

$$Desulf\ Normal_Sulfur\ (\%wt) = 0.0035 \cdot (T_{eq} - 1255) \quad (2)$$

En utilisant ces formules, et selon la technologie disponible dans les installations étudiées, ils ont pu calculer la quantité de soufre qui se volatilise variant entre 0.09 kg / t anodes cuites et 0.90 kg / t anodes cuites.

2.4.2 SODIUM

La contamination principale en sodium provient des mégots et de façon générale, ce niveau de sodium est le résultat du nettoyage effectué préalablement au broyage des anodes. Il est fréquent qu'une faible fraction de la cryolithe (Na_3AlF_6) soit toujours attachée à la surface de l'anode et que celle-ci se retrouve subséquemment dans le procédé.

Par ailleurs, les anodes en cuves sont trempées dans le bain électrolytique. Par conséquent, lorsque certaines conditions sont atteintes, le bain électrolytique (Na_3AlF_6) pénètre directement dans les anodes. Les analyses chimiques effectuées par Suriyaphadilok et coll.[33] indiquent cette tendance. En effet, le ratio NA / Al / F observable dans leurs analyses chimiques est très similaire au ratio attendu dans une telle situation. Par contre, sous certaines conditions hautement défavorables, l'absorption de bain peut être beaucoup plus rapide comme le démontrent certaines analyses effectuées par Aluminerie Alouette [34].

En effet, la teneur en sodium de différents morceaux d'anodes a été examinée sachant que ceux-ci ont été exposés de façon prolongée à des conditions considérées comme défavorables. Dans ce sens, le niveau de sodium présent dans les échantillons analysés est très variable en fonction de la profondeur (moy : 200-500 ppm Na). Par contre, dans certains cas de même catégorie, une augmentation significative de la teneur en sodium² (>1000 ppm) est notable. Ces informations indiquent que la durée de l'exposition est significative pour calculer le niveau d'absorption. Une analyse systématique est nécessaire pour identifier une corrélation entre le niveau de sodium moyen de ces différents morceaux d'anodes.

² Il est à noter que les échantillons excédant une concentration critique en sodium ne sont pas réintroduits dans le procédé et subissent un traitement externe.

2.4.3 AUTRES COMPOSÉS

Le coke de pétrole contient plusieurs impuretés qui peuvent être considérées dans le système. Parmi les nombreux contaminants, le vanadium doit nécessairement être considéré. En effet, les études de Mannweiler et coll. [35] indiquent que l'industrie de l'aluminium n'a d'autres choix que de s'alimenter en coke de plus en plus riche en vanadium pour demeurer compétitif en terme de coût. De plus, comme les contaminants majeurs de l'aluminium produit sont le fer et le silicium, la teneur de ceux-ci dans l'anode doit être considérée. Enfin, le nickel, le calcium et le phosphore seront considérés également pour tenir compte adéquatement de leurs influences sur certaines facettes du procédé. Le Tableau III présentée par Fischer et Perruchoud [36] permet de mieux cerner l'impact respectif de ces éléments.

Tableau III : Éléments présents dans le coke et leurs impacts sur le procédé d'électrolyse [36]

ELEMENTS	TYP. VALUES	METAL QUALITY	ANODES CON-SUMPTION/ ENERGY CON-SUMPTION	CURRENT EFFICIENCY	POLLUTION
S %	0.5 - 3.5				●
H %	0.05 - 0.10				●
Si ppm	50 - 250	●			
Fe ppm	50 - 400	●			
Ti ppm	5 - 10	●			
Pb ppm	1 - 10	●			●
Ni ppm	50 - 220	●	●		
V ppm	30 - 350	●	●	●	
Na ppm	30 - 120		●		
K ppm	5 - 10		●		
Ca ppm	20 - 100		●		
P ppm	1 - 10			●	

2.4.4 CONTAMINATION MOYENNE

Pour calculer la concentration en impureté des anodes pour une journée d'opération connue. Il faut tout d'abord considérer que la matrice du coke, des mégots, des rejets cuits, des rejets crus et du brai est composée de carbone. Chacun de ces composés comporte une concentration spécifique en impuretés connues à partir d'analyse chimique permettant de connaître la fraction élémentaire de ces impuretés.

Il est donc possible de considérer le procédé de fabrication comme une succession d'étapes où la composition du produit résultant dépendant de la fraction massique de chacun des composants d'entrée. Bien que dans la réalité, la composition finale de l'anode peut contenir certaines ségrégations causées par un mélange de différentes granulométries hétérogènes à certains endroits; le modèle considèrera une homogénéité parfaite de la composition des composés servant à la fabrication de l'anode. Cette homogénéité est calculée en fonction de la fraction massique (f) de chacun des éléments d'entrées et de leurs teneurs respectives. L'équation 3 illustre un exemple de calcul de composition chimique qui sera utilisée dans ce cas appliqué à la teneur en fer.

$$f_{coke} \cdot [\%_{Fe_1}] + f_{vert} \cdot [\%_{Fe_2}] + f_{mégots} \cdot [\%_{Fe_3}] + f_{brai} \cdot [\%_{Fe_4}] = 1 \cdot [\%_{FeTot}] \quad (3)$$

Perruchoud et coll.[37] ont regroupé les mesures de plusieurs usines et ont pu établir des moyennes mondiales concernant la teneur en impuretés des anodes produites :

Tableau IV : Mesures mondiales concernant la composition élémentaire des anodes [37]

Property	Unit	Standard	Worldwide Range		Worldwide Mode		Bench Mark	
			Mean	2 σ	Mean	2 σ	Mean	2 σ
Sulfur	%	ISO 12980	0.8 - 3.0	0.1 - 0.6	2.2	0.3	2.2	0.1
Vanadium	ppm	ISO 12980	30 - 350	5 - 60	220	20	200	10
Nickel	ppm	ISO 12980	70 - 220	5 - 20	130	10	130	10
Sodium	ppm	ISO 12980	100 - 1000	50 - 800	250	200	150	100
Iron	ppm	ISO 12980	100 - 800	50 - 1000	400	200	300	150
Silicon	ppm	ISO 12980	50 - 300	50 - 300	150	150	100	100
Phosphorus	ppm	ISO 12980	1 - 30	1 - 10	5	2	2	1

2.5 CONTAMINATION EN FER

Les composés à base de fer doivent être considérés dans le modèle. Cependant l'apport principal de fer provient essentiellement des opérations de l'usine, particulièrement au niveau du broyage de la matière première. Il y a également un séparateur magnétique dans la boucle de traitement pour minimiser cette contamination.

2.5.1 BROYEUR À BOULETS (DONNÉES OPÉRATIONS)

Le broyeur à boulets est un élément important de l'usine d'anode. En effet, la fraction massique de la matière première qui passe par cette opération est d'au moins 25%. Par conséquent, celui-ci peut avoir un impact significatif sur la teneur réelle en fer de l'anode.

Le broyeur à boulets est contrôlé de façon à maintenir une masse de produits interne constante à l'intérieur du cylindre. Lors de l'opération du broyeur à boulets, le tonnage horaire de matière première qui y circule est maintenu constant. Cela permet d'assurer une efficacité optimale du procédé de broyage, procédé où les billes de fer et la matière première s'entrechoquent pour causer le broyage du produit carboné. Par contre, lors de cette action, une fraction des billes de fer se détériore et contamine le produit servant à fabriquer les anodes.

Aluminerie Alouette [38] a effectué une analyse dans le passé afin de quantifier l'apport en fer provenant du broyeur à boulets. En effet, pour quatre scénarios d'opération différents, la teneur en fer de tous les composés d'entrée et de sorties du broyeur à boulets a été échantillonnée. Suite à ces résultats, il est possible d'établir le bilan de masse du système et de déterminer l'apport en fer provenant des billes de ce broyeur. Il a été possible de définir une augmentation de $284 \text{ ppm} \pm 34$ pour ce qui concerne le produit traité par le broyeur à boulets. De plus, les fractions les plus fines qui sont captées par le dépoussiéreur ont une augmentation en fer de $1510 \text{ ppm} \pm 163 \text{ ppm}$.

2.5.2 BROYEURS À CONTACTS (DONNÉES OPÉRATIONS)

Lors du traitement des mégots, et à différents endroits dans le procédé, il y a des broyeurs à rouleaux qui servent à broyer la matière première servant à la fabrication des anodes. Comme ces équipements subissent de nombreuses contraintes mécaniques, il est nécessaire de vérifier si la dégradation de ces équipements peut être significative sur les résultats.

En analysant les données de travaux relatifs à ces broyeurs, on remarque que l'usure est très lente. En effet, pour une période de 24 mois, il n'y a eu aucun entretien mécanique sur les rouleaux, ce qui indique une très faible abrasion. En comparant avec le tonnage total de matériel broyé (>200T par 12h) qui circule dans l'usine d'anode pour une journée d'opération, il est aisé de constater que les résultats sont négligeables par rapport à la teneur en impuretés de la matière première.

2.5.3 SÉPARATEURS MAGNÉTIQUES (DONNÉES OPÉRATIONS)

Les trois types d'agrégats secs qui servent à la fabrication d'anode sont mélangés à l'entrée de l'usine d'anode. Ces composés sont acheminés à l'entrée du cycle de séparation des granulométries. Avant le premier tamisage, ces composés passent par un séparateur magnétique à tambour où le résidu magnétique est acheminé directement vers les rejets usines. Une fois cette étape franchie, les agrégats subissent un premier tamisage et les fractions les plus grossières

(généralement des mégots) sont broyées à nouveau et repassent une nouvelle fois par le séparateur magnétique.

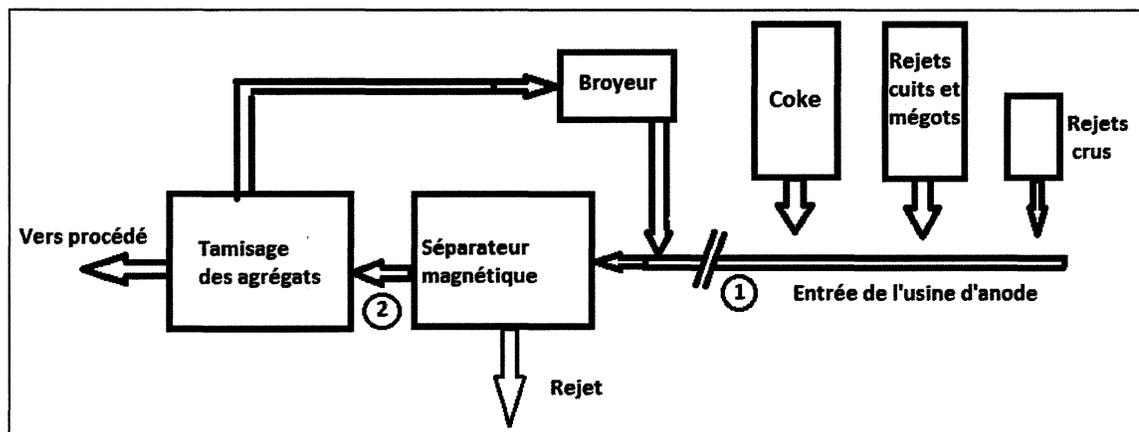


Figure 4 : Schéma représentant l'entrée des agrégats secs dans le procédé de l'usine d'anode

2.5.3.1 CALCUL DE L'EFFICACITÉ PAR ANALYSE CHIMIQUE

Pour mesurer l'efficacité du séparateur magnétique, neuf séries d'échantillons ont été prises afin d'évaluer la teneur en fer du produit avant et après le séparateur magnétique. La teneur en fer a été analysée en comparant la masse totale de l'échantillon et sa masse de résidu magnétique.

Tableau V : Liste des échantillons du séparateur magnétique, et leur concentration respective

Échantillons	Jour de production	Teneur en fer (avant) ppm	Teneur en fer (après) ppm
Échantillon #1 [38]	2003-07-23	310	370
Échantillon #2 [38]	2003-07-31	310	360
Échantillon #3 [38]	2003-08-06	370	390
Échantillon #4 [38]	2003-08-13	430	450
Échantillon #5	2013-07-22	220	300
Échantillon #6	2013-07-23	190	330
Échantillon #7	2013-07-29	150	570
Échantillon #8	2013-08-02	130	380
Échantillon #9	2013-09-20	200	560

Les résultats indiquent que la teneur en fer du produit est plus élevée à la sortie du séparateur magnétique qu'à son entrée ce qui est contraire aux résultats attendus. Tout d'abord, la méthode d'échantillonnage a été révisée et celle-ci ne peut être la cause de cet écart de concentration. Par conséquent, la boucle de recirculation de la matière grossière doit être la cause de cet écart.

2.5.3.2 IMPACT DE LA BOUCLE DE RECIRCULATION

Afin de valider l'hypothèse d'une concentration en fer causé par la recirculation des agrégats grossiers, la composition chimique des autres éléments a été examinée afin de vérifier si le même phénomène était observable pour d'autres éléments. Ces analyses ont été effectuées sur les cinq échantillons pris en 2013 et analysé au moyen d'un appareil de spectroscopie à rayon x (XRF).

Les résultats sont normalisés en fonction de la concentration moyenne à l'entrée du système et ceux-ci sont présentés pour chacun des éléments analysés, en incluant l'écart-type des valeurs considérées.

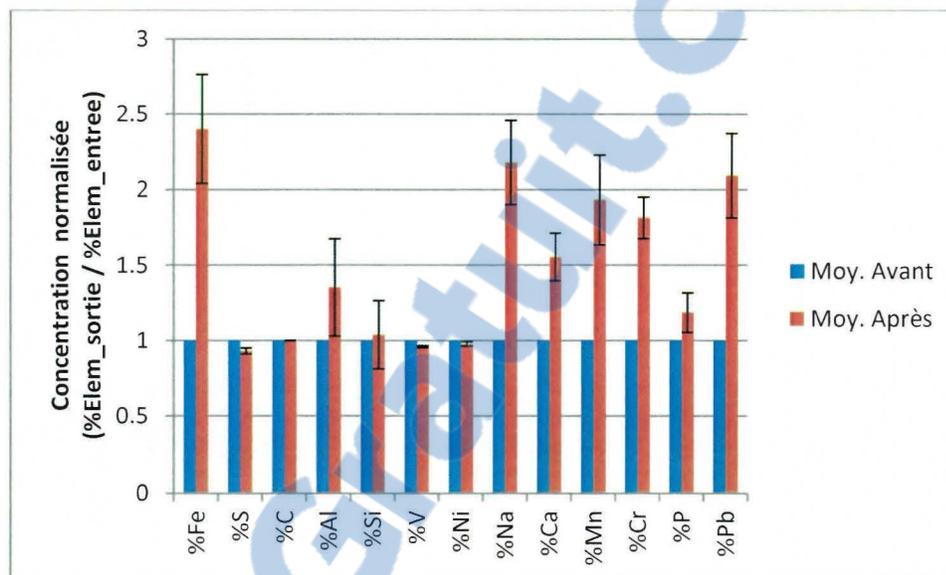


Figure 5 : Concentration élémentaire des agrégats avant et après le séparateur magnétique

Un changement de concentration est observable pour plusieurs éléments :

Augmentation de la concentration :

- Fer
- Aluminium
- Sodium
- Calcium
- Manganèse
- Chrome
- Phosphore
- Plomb

Diminution de la concentration :

- Soufre
- Vanadium
- Nickel

Fischer et Perruchoud [30] ont comparé les propriétés mécaniques et chimiques d'un groupe d'anode avant et après l'électrolyse. Au niveau de la composition chimique des mégots présentés dans le Tableau VI, on remarque une tendance vers une concentration plus élevée au niveau du fer, du calcium, du sodium et du fluor. On ne remarque cependant pas de changement de comportement en ce qui concerne le soufre et le vanadium.

Tableau VI : Comparaison des propriétés mécanique et chimique d'un groupe d'anodes et de leur mégot respectif [30]

PROPERTIES	UNIT	AVERAGES OF THE SAMPLES		
		200 ANODES	500 (25 %) HARDEST BUTTS	500 (25 %) SOFTEST BUTTS
HARDNESS TEST IMPACT	mm	0.2	1	10
APPARENT DENSITY	kg/dm ³	1.57	1.54	1.46
COMPRESSIVE STRENGTH	MPa	42	37	16
YOUNG'S MODULUS	GPa	5	4	1.5
THERMAL CONDUCTIVITY	W/mK	3.8	3.7	3.2
AIR PERMEABILITY	nPm	1	2	8
CO ₂ REACTIVITY RESIDUE	%	90	87	81
AIR REACTIVITY RESIDUE	%	82	78	65
IGNITION TEMPERATURE	°C	620	610	560
ELEMENTS	%	1.45	1.45	1.45
S	%	1.45	1.45	1.45
V	ppm	110	110	115
Fe	ppm	220	230	270
Na	ppm	300	600	500
Ca	ppm	50	80	70
F	ppm	100	900	750

Ainsi donc, pour évaluer adéquatement l'impact direct du séparateur magnétique, il faudrait être en mesure d'échantillonner le flux d'entrée total qui inclut le produit recirculé. Par contre, il n'y a aucun accès direct sécuritaire permettant cet échantillonnage dans le système actuel. Il sera donc nécessaire de procéder à une méthode alternative pour évaluer l'efficacité du séparateur magnétique.

2.5.3.3 CALCUL DE L'EFFICACITÉ PAR LE TONNAGE TOTAL REJETÉ

Comme il est impossible de mesurer l'efficacité du séparateur magnétique en suivant un flux de matière à un instant donné dans le système. Une moyenne basée sur les conditions d'opérations standards a été effectuée. En connaissant le tonnage horaire de matériel circulant à travers le séparateur magnétique, et en mesurant le tonnage de fer rejeté, il est possible d'évaluer l'efficacité moyenne de cet équipement.

En se basant sur les statistiques d'opérations de l'usine d'anode, un tonnage moyen de 33,5 t / heure circule à travers le séparateur magnétique et 66,66 kg/heure de produit contaminé est rejeté. Les analyses chimiques de ce produit contaminé nous indiquent que la teneur en fer varie de 0.69 à 12.62 % mass. La teneur moyenne des sept échantillons étant de 3.79%. En effectuant le bilan de masse de cette unité d'opération, il est possible d'évaluer que le séparateur magnétique à une efficacité moyenne de 15.5%. Par contre, comme les échantillons ont une concentration très disparate, il est nécessaire de mentionner que cette efficacité peut varier entre 3.2% et 38%. Pour les simulations, l'efficacité moyenne a été utilisée.

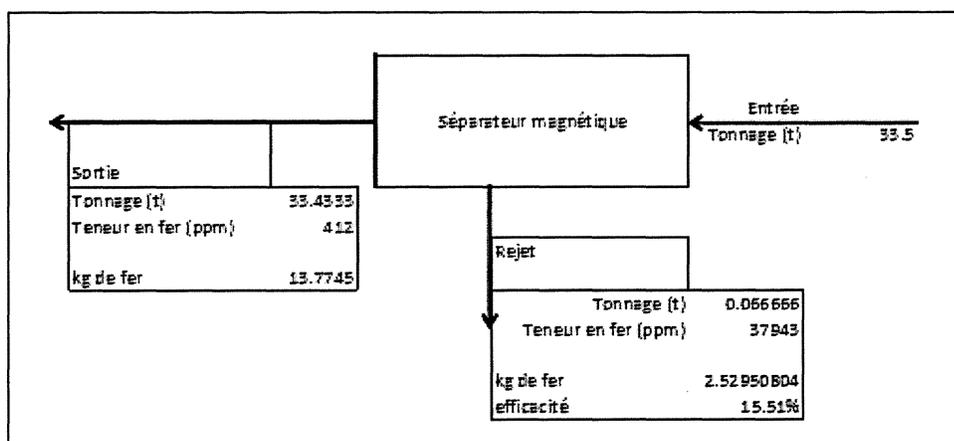


Figure 6 : Bilan de masse du séparateur magnétique

2.6 FOUR À CUIRE

2.6.1 BÉNÉFICES DE LA CUISSON DES ANODES

Avant d'être prêtes pour les cuves d'électrolyses, les anodes doivent subir une cuisson de plusieurs jours. La cuisson a comme objectif de faire réagir les composés de l'anode afin d'en améliorer les caractéristiques chimiques et mécaniques. De plus, on cherche à libérer une quantité importante de volatile dangereux pour la santé et pour l'environnement. Ces volatiles sont émis lors de cette cuisson, ce qui réduit également la masse totale de l'anode. Kappeler [39] fait la liste de 42 des composés aromatiques que l'on retrouve lors de la cuisson. Toutefois, Jacobsen et Melaen [40], dans leurs travaux de modélisation, font l'hypothèse que la fraction solide de l'anode qui se décompose forme les volatiles suivants lors de la cuisson : hydrogène (H_2), méthane (CH_4) et chrysène ($C_{18}H_{12}$). L'utilisation du chrysène évite de considérer chacun des composés volatils présents dans les fours de cuisson tout en conservant un ratio hydrogène : carbone représentatif de la réalité. La même hypothèse sera utilisée dans le modèle développé.

2.6.2 PROCESSUS DE CUISSON

La cuisson est un processus divisé en trois phases de durée définie :

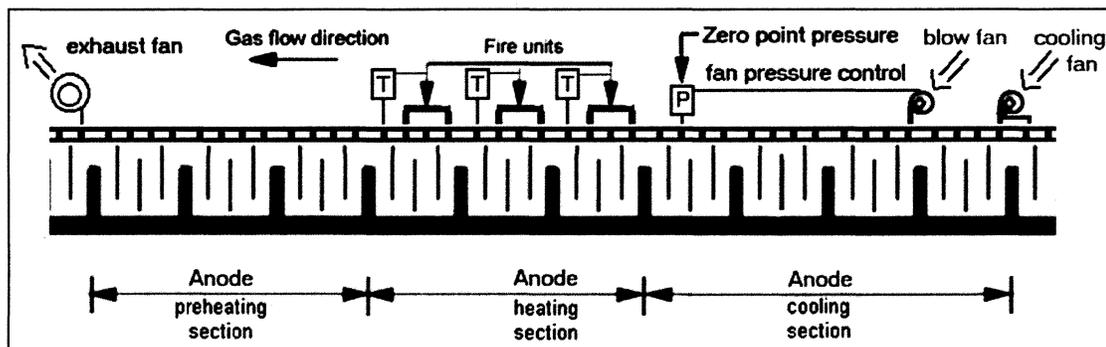


Figure 7 : Schéma représentant les différentes sections d'un four de cuisson d'anode [41]

1. Préchauffage (preheating) : Ce cycle a comme premier objectif de réchauffer les anodes à partir des gaz chauds qui proviennent des autres sections. Le second objectif de cette section est de permettre aux éléments volatils présents dans le brai de s'échapper et de fournir un apport énergétique supplémentaire dans les fours. Dans cette zone, l'anode change de masse puisque certains composés s'en échappent tel que discuté à la section 2.6.3.

2. Cuisson (heating) : La cuisson des anodes vise à apporter l'anode à sa température maximale ($\approx 1120^{\circ}\text{C}$) [42] et à maintenir cette température pour une durée définie. C'est à ce moment que l'anode est la plus réactive et que des réactions chimiques secondaires peuvent se produire (autocombustion, désulfuration et réaction avec le poussier et le réfractaires).

3. Refroidissement (cooling) : Le refroidissement est l'étape la plus longue du procédé et il n'y a aucune réaction chimique qui survient à cette étape. Les échanges sont principalement au niveau thermique. La poussée des gaz est déterminée par la pression différentielle du système qui est maintenu à 0 (pression égale à la pression atmosphérique) lorsque les gaz pénètrent dans le cycle de cuisson.

Le modèle représentant les fours à cuire considère chacune des sections du four comme un inventaire indépendant de composition défini. Ces sections représentent les trois différentes étapes discutées à la section 2.6.2. Ces étapes sont divisées selon le nombre de chambres de cuisson disponibles pour celle-ci de façon à ce que les anodes introduites dans le cycle de cuisson au jour 1 ne ressortent qu'à leur date précise (soit 14 à 17 jours).

2.6.3 ÉMISSIONS DE GAZ (DÉGAZAGE) (CHIMIE)

L'objectif du projet est de suivre adéquatement la composition des composés à travers l'usine. Pour assurer des résultats optimaux, la composition des anodes est prioritaire puisque ceci aura un impact direct dans les cuves d'électrolyses. De plus, le modèle ne considère pas les échanges

thermiques alors que l'émission de volatiles est dépendante des conditions thermiques. Pour ces raisons, le modèle considèrera que les volatiles sont le résultat d'un procédé évaporatif. C'est-à-dire, que la quantité de volatil émise sont constant pour tous les cycles de cuissons, en assumant que les cycles de cuissons ont des conditions d'opération similaires.

Pour identifier la nature des volatils émis, les travaux de Jacobsen et Melaaen [40] ont tout d'abord été utilisés. En effet, dans leur modèle, aucune réaction ne survient dans la matrice de coke qui constitue plus de 80% de la masse de l'anode. C'est au niveau du brai que l'évaporation s'effectuera. L'étude des volatiles a été étudiée par de nombreux auteurs et il est connu que ces émissions sont composées de dihydrogène (H_2), de méthane (CH_4) et d'un mélange de plusieurs hydrocarbures aromatiques polycyclique (C_XH_Y)³. Pour simplifier le modèle, Jacobsen et Melaaen [40] ont choisi de considérer ces hydrocarbures comme étant uniquement du chrysène ($C_{18}H_{12}$). Cette supposition sera conservée pour le modèle présentement développé.

En sachant la nature des composants utilisés, il est maintenant requis d'estimer la masse totale qui sera émise lors du préchauffage des anodes. Pour ce faire, les travaux d'Oumarou [43] basé sur la technologie utilisée par aluminerie alouette seront utilisés. Ces travaux illustrent la perte de masse pour chacune des espèces selon le cycle de cuisson. À partir de la vitesse d'évaporation déterminé par Oumarou [43], et en connaissant le cycle de cuisson ainsi que la masse moyenne des anodes, il est possible de déterminer la quantité de volatile émis. Ainsi il est possible d'estimer que la masse de goudron, de méthane et d'hydrogène qui se volatilise au cours de la cuisson d'une seule anode verte est respectivement de 50.5 kg, 12.75 kg et 4.9 kg.

³ Le ratio X/Y varient généralement entre 1.2 et 1.8

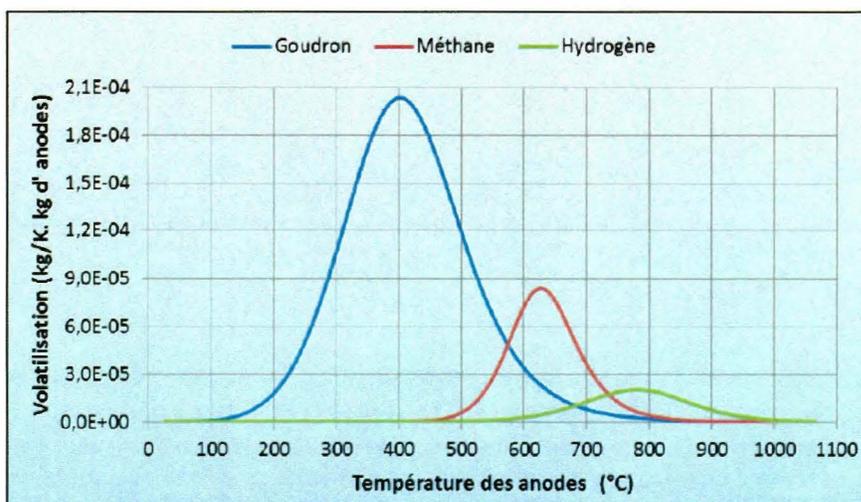


Figure 8 : Émission des différents volatils en fonction de la température [43]

2.6.4 AUTRES VOLATILES (CHIMIE)

Le poussier est introduit dans les fours à cuire de façon à éliminer la circulation d'air pour éviter que les anodes n'entrent en autocombustion lors de leur cuisson. Le poussier est composé de coke de fraction grossière. Lors des opérations du four à cuire, le poussier est inséré dans les fours, subit une cuisson puis celui-ci est recyclé aussi longtemps que sa granulométrie est plus grande que ce qui est requis pour être aspiré hors du circuit par un dépoussiéreur. Par la suite, ce coke est acheminé vers la production d'anode.

Lors de la cuisson des anodes, et en se basant sur des analyses chimiques fournies par Aluminerie Alouette, la composition du coke de garnissage peut varier considérablement par rapport à sa concentration initiale comme le démontre le tableau suivant:

Tableau VII : Variation de la concentration du coke de garnissage : ratio entre la concentration à l'entrée et à la sortie.

Éléments	Ratio entrée/sortie
Sodium	1.22
Vanadium	1.33
Aluminium	0.56
Nickel	1.1
Soufre total	2.08
Silicium	0.1977
Fer	0.31
Calcium	0.5777

Il y a en premier lieu une désulfurisation importante du coke de garnissage au cours des cycles de cuisson. Par ailleurs, plusieurs éléments subissent une augmentation non négligeable de leurs concentrations. Ceci peut être lié à la dégradation des parois internes des fours de cuisson. En effet, le silicium et l'aluminium, sous leurs formes oxydées, sont des éléments présents à très fort pourcentage [44] dans la brique utilisée pour les parois internes des fours. Bien que ce phénomène soit connu, les informations disponibles sont peu nombreuses et cet élément (le changement de composition du coke de garnissage) n'a pas été considéré dans le bilan de masse de l'usine établi dans le cadre de ce projet.

2.7 ZONE DE STOCKAGES

La production d'anodes est un procédé par lots où la matière première et la recette utilisée sont généralement constantes pour une même journée d'opération. Par contre, les anodes ainsi produites peuvent être entreposées plusieurs jours entre les différentes étapes de leur production. Quatre zones différentes pourraient être considérées pour représenter adéquatement l'usine.

1. Entreposage des anodes crues
2. Entreposage des anodes cuites
3. Entreposage des anodes scellées
4. Entreposage des mégots

Pour éviter que les concentrations en impuretés résultant des différents jours de production ne soient mélangées entre elles. Il est important de traiter chacun des jours de façon indépendante. Pour ce faire, plusieurs zones de stockages en parallèle doivent être utilisées. Des contrôleurs permettent d'assurer une gestion des anodes similaires à la gestion en usine. La Figure 9 illustre la gestion d'un inventaire où dix compositions différentes peuvent être considérées.

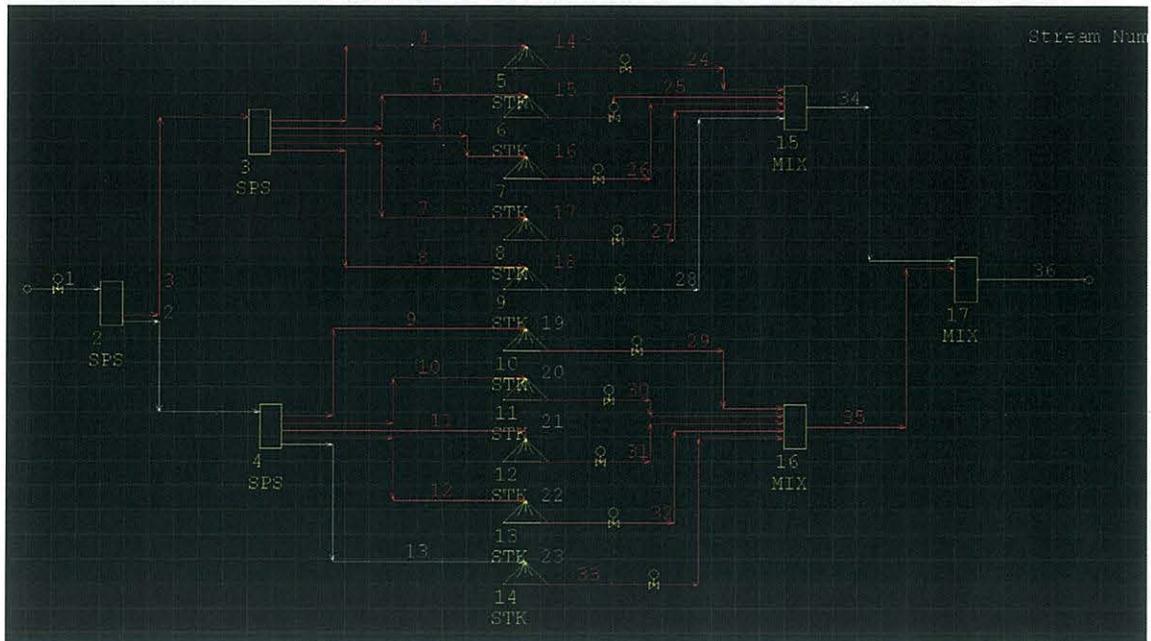


Figure 9 : Représentation d'une zone de stockage d'anode

Les contrôleurs utilisés permettent de gérer les intrants de ce secteur afin de diriger ceux-ci vers l'une des zones d'inventaire (STK) présentement vide. Alors que d'autres contrôleurs vident les zones d'inventaires qui ont été remplis lors de journée précédente. Pour simplifier le système illustré, celui-ci peut être considéré comme dix rangées de stockages différentes où quatre d'entre elles sont vides (14, 15, 16 et 17), quatre sont pleines (19, 20 21 et 22) et où l'une d'entre elles vient d'être remplie (23) alors que la dernière vient d'être vidée (18).

2.8 SIMULATIONS

La rectitude du modèle peut être vérifiée en comparant les simulations avec les résultats observés à l'usine. Pour ce faire, le modèle représentant la tour à pâte et le modèle représentant le four à cuire ont été validés indépendamment. Par la suite, un cas particulier où les opérations de l'usine ont dévié des opérations standards a été reproduit.

Lorsque les validations sont fructueuses, il est possible d'étudier certains scénarios qui pourraient être bénéfiques pour le procédé. En effet, l'impact de l'efficacité du séparateur magnétique sera mesuré sur la qualité totale du produit fini et l'ajout potentiel d'un nouveau séparateur sera évalué.

2.8.1 OPÉRATION NORMALE

La production d'anode est un procédé par lot. Pour une journée d'opération, les fractions massiques, et la matière première utilisée restent les mêmes, produisant des anodes similaires en compositions chimiques.

2.8.1.1 VALIDATION - PRODUCTION D'ANODES CUITES

Le modèle représentant la production des anodes cuites a été validé en utilisant la concentration de la matière première et en effectuant un échantillonnage des anodes produites. Trois jours de productions différents ont été ciblés. Les résultats des simulations sont présentés sur la Figure 10. Les concentrations des différentes impuretés ont été normalisées par rapport à la valeur réelle qui a été mesurée au moyen d'analyses chimiques. L'écart associé à la variation journalière du procédé est également présent sur la figure pour identifier les valeurs qui sortent des standards.

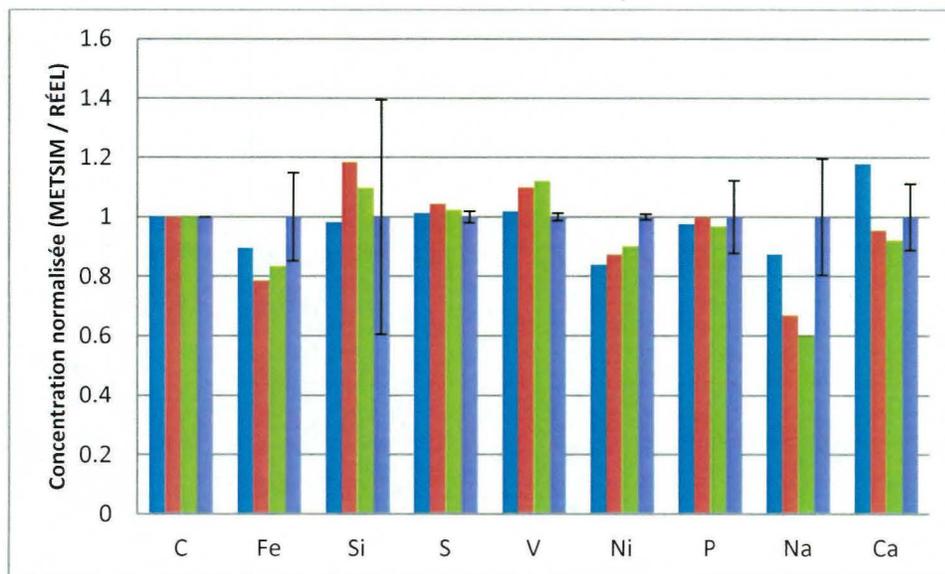


Figure 10 : Résultats des simulations pour la production d'anodes crues

Les simulations indiquent des résultats concluants pour le carbone, le silicium, le soufre, le phosphore et le calcium. En effet, les valeurs obtenues lors des simulations sont représentatives des valeurs mesurées.

Par contre, quatre éléments ont une concentration chimique en dehors des standards.

Fer : La concentration de fer simulée est moins importante que la concentration réelle mesurée. Quelques hypothèses permettent d'expliquer cette observation. Tout d'abord, l'analyse de l'efficacité du séparateur magnétique était très variable (3 à 38% d'efficacité). Il est donc possible que l'efficacité réelle pour ces jours de productions soit inférieure à celle qui a été utilisée dans le modèle (15.51%). Ce mécanisme peut expliquer la totalité de la variation observée. Il est plausible qu'une contamination supplémentaire en fer n'ait pu être considérée par le modèle. Le risque le plus important se situant au niveau du broyeur à boulets où environ le quart du produit circule sans être traité par le séparateur magnétique. Comme les analyses effectuées auprès du broyeur datent de 2003, et que la façon d'opérer ce système est différente du passé; il est possible que l'apport en fer du broyeur soit plus important que la valeur imposée dans le modèle. La

première étape nécessaire pour optimiser le modèle sera d'effectuer une analyse systématique du séparateur magnétique pour en expliquer les variations d'efficacités.

Nickel : La source additionnelle de nickel est présentement indéterminée. Il est impossible que cette contamination provienne du broyeur à boulets, car la teneur en nickel des billes utilisées est trop faible pour expliquer la variation observée. D'un autre côté, la teneur en nickel du brai n'est pas disponible sur les certificats d'authenticité de la composition. Certaines analyses effectuées chez Aluminerie Alouette indiquent des traces de nickel dans le brai. Toutefois, les échantillons analysés n'ont pas permis de quantifier la teneur exacte. Il est donc probable que cet élément ne puisse expliquer qu'une fraction de la variation observée entre les simulations et les résultats réels. Enfin, la concentration de la matière première utilisée considère un seul type de coke. Il est possible, à cause de la ségrégation qui survient dans les silos, que la concentration réelle utilisée de nickel ait été différente de ce qui a été imposé dans le modèle.

Autre hypothèse : L'un des éléments discutés à la section 2.4.4 pourrait expliquer les variations observées par rapport au fer, au sodium et au vanadium. En effet, la concentration de ces éléments varie de façon significative entre le coke et les rejets cuits. Sachant que dans la réalité, les rejets cuits ont tendance à former de plus gros agrégats, il est possible que la distribution granulométrique soit différente et explique les variations observées.

2.8.1.2 VALIDATION - CUISSON DES ANODES

Le modèle du four à cuire n'est pas un modèle réactif. À partir des réactions identifiées dans la littérature, il est possible d'approximer les changements de masse et les transferts de matières qui surviennent au cours de la cuisson des anodes. Pour évaluer la rectitude des simulations, quatre anodes ont été échantillonnées avant et après leur cuisson. Une analyse chimique permet d'en

évaluer la composition chimique, et de comparer les résultats observés (réels) et les résultats attendus suite à la simulation.

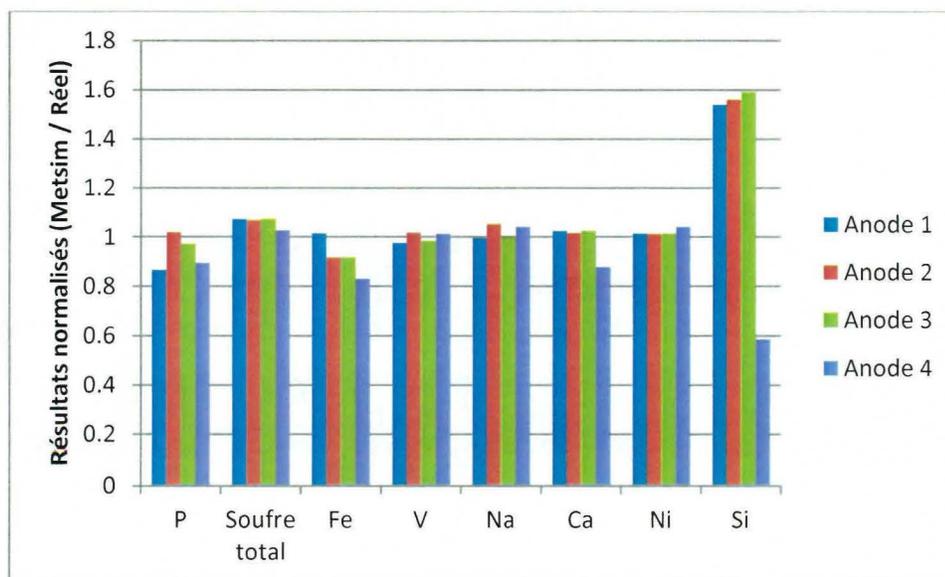


Figure 11 : Résultats des simulations concernant la variation de concentration des anodes durant la cuisson

Les résultats des simulations corrént très bien avec les analyses chimiques effectuées pour le vanadium, le sodium, le calcium et le nickel. De légères variations explicables sont observées au niveau du phosphore, du soufre et du fer. Par contre, il y a absence de corrélation au niveau du silicium.

Phosphore : La concentration de phosphore dans les anodes est très faible (≈ 10 ppm) et celle-ci est très près de la plage inférieure de détection analytique (1 ppm). Un écart de 1 ppm dans la valeur de l'échantillon peut provoquer une erreur de plus de 10% dans la mesure réelle ce qui explique les variations observées dans les résultats.

Soufre : Comme la désulfurisation des anodes est dépendante de plusieurs facteurs (température de cuisson, position de l'anode, alvéole, etc.) elle n'a pas été prise en considération dans le modèle. Ceci explique la teneur en soufre simulé qui est légèrement supérieure à ce qui a

été mesuré. Pour l'implantation du modèle en usine, un facteur de désulfuration moyen sera considéré pour corriger cet élément.

Fer : Les simulations indiquent une teneur en fer plus faible que les analyses chimiques. Ces analyses indiquent que la teneur en fer a augmenté de façon importante durant la cuisson. Une hypothèse pouvant expliquer ce phénomène réside dans l'absence d'homogénéité de l'anode. Comme les échantillons ont été pris à différentes positions, il n'est pas impossible que la composition ait été suffisamment différente pour expliquer les variations observées.

Silicium : La teneur en silicium des anodes cuites a changé de façon significative au cours de la cuisson de celles-ci. Les analyses chimiques indiquent que la teneur en silicium a diminué alors qu'une concentration plus forte était attendue. Il est donc certain qu'une fraction de cet élément est acheminée hors de l'anode soit par diffusion ou bien par volatilisation. Il est plausible que la contamination en bain provenant des résidus d'anodes cuites réagisse avec le silicium présent dans l'anode pour s'échapper sous forme de SiF_4 [45].

2.8.2 STRATÉGIE D'ALIMENTATION NORMALE

Le modèle obtenu permet de simuler différents scénarios d'opérations avec des algorithmes de contrôle représentatifs des règles utilisées à l'usine. L'inventaire dans les silos d'alimentation en matière première peut être suivi de façon dynamique pour vérifier qu'une stratégie précise fonctionne correctement. Il est également possible d'évaluer l'impact à moyen et long terme d'un changement ponctuel sur la stratégie d'opération normale.

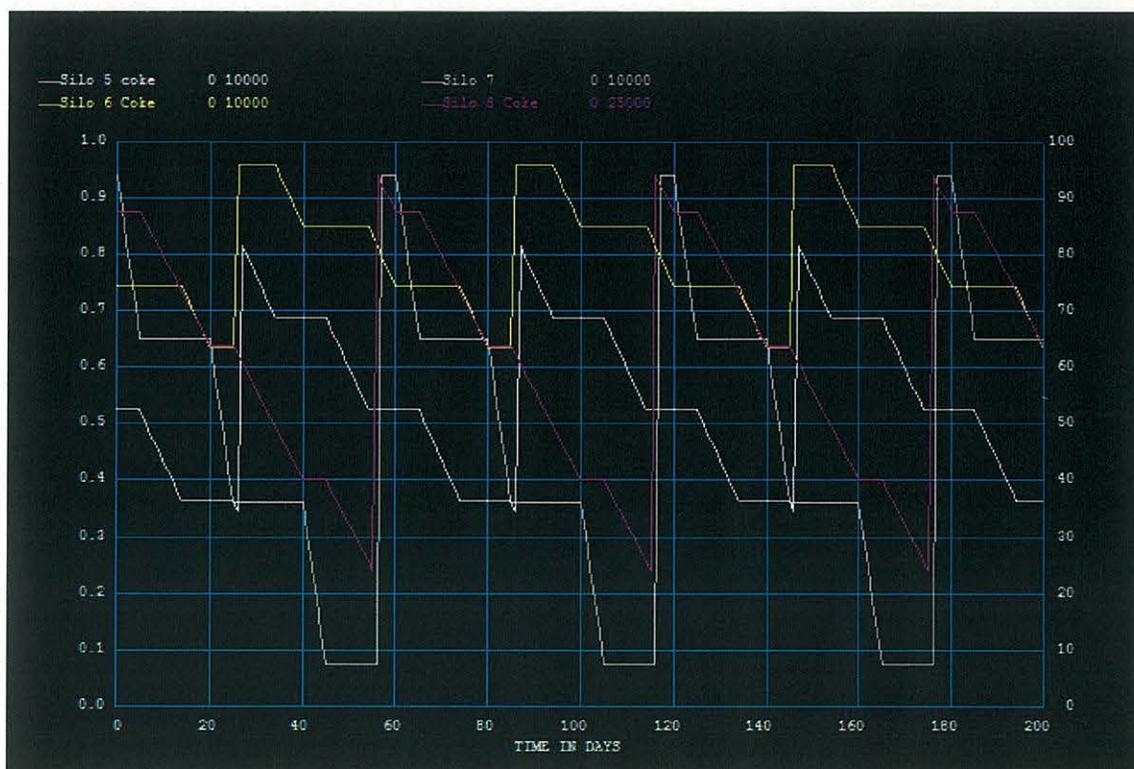


Figure 12 : Variation d'inventaire pour les quatre silos de coke pour 200 jours d'opérations selon une stratégie standard.

La figure précédente illustre qu'il est possible de représenter efficacement une stratégie d'alimentation. Dans le cas où une procédure de contingence serait mise en place, il est possible d'ajuster rapidement le modèle pour en tenir compte, et ainsi vérifier l'impact sur l'inventaire des silos afin de prévoir les bonnes actions en conséquence.

2.8.3 IMPACT D'UN CHANGEMENT DANS LA MATIÈRE PREMIÈRE

Que ce soit d'un point de vue économique, ou pour des fins de gestion, il arrive fréquemment que la matière première change de composition et le procédé lorsque possible peut s'ajuster pour contrer ces variations. Par contre, lorsque le procédé ne peut s'ajuster, ces variations de concentration auront un impact direct sur la teneur en impureté des anodes produites.

Le scénario qui suit étudie les résultats obtenus lors de l'utilisation d'un coke riche en silicium. La différence entre les deux coques utilisés est de 111 ppm de silicium. Il s'agit d'une augmentation de 125% par rapport à la teneur normale utilisée.

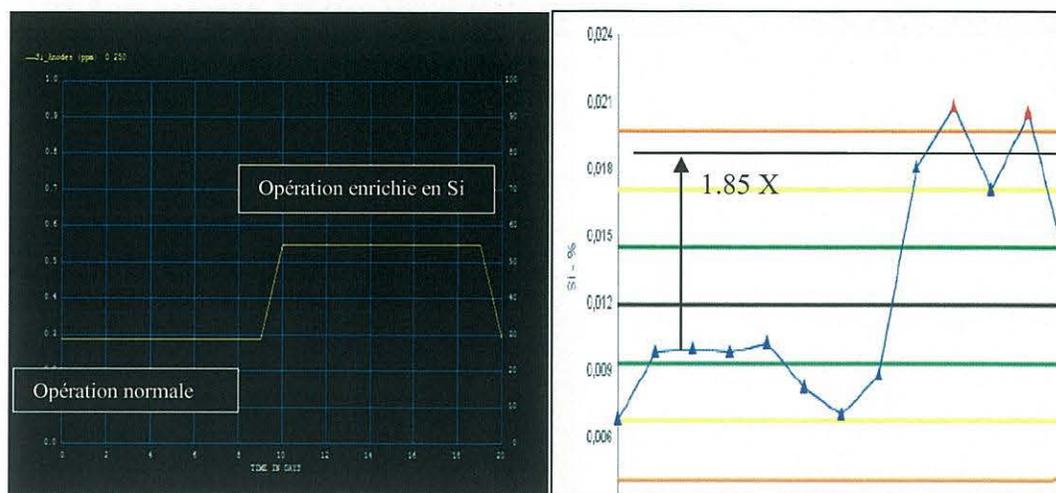


Figure 13 : Impact d'un changement de matière première sur la composition des anodes (METSIM et Production)

Comme la production d'anodes crues est continue et que c'est un procédé par lot, l'aspect dynamique n'a aucune importance sur le changement de composition. On observe que le changement est instantané et que la teneur finale de l'anode crue a augmenté de 88% par rapport à sa valeur initiale. Les résultats de la production normale indiquent une augmentation de la concentration de l'anode cuite produite de 85%. Ces résultats indiquent que le modèle permet d'anticiper et de quantifier efficacement les variations de composition occasionnées par la matière première.

2.8.3.1 EFFICACITÉ DU SÉPARATEUR MAGNÉTIQUE ACTUEL

Il a été déterminé à la section 2.5.3 que le séparateur magnétique utilisé dans la tour à pâte possède une efficacité de 15.51% et que celle-ci est très variable. Le modèle permet de simuler l'impact sur le procédé d'un changement d'efficacité de cet appareil. La simulation suivante illustre

la corrélation entre l'efficacité du séparateur magnétique et la concentration en fer des anodes. La concentration résultante de fer dans l'aluminium des cuves d'électrolyses est également illustrée. De plus, comme presque 96% du produit rejeté est du produit carboné, le tonnage perdu pour 24 heures d'opérations est également inclus sur le graphique pour évaluer la perte économique liée à cette problématique. Cependant, il est plausible d'estimer qu'en augmentant l'efficacité du séparateur, la concentration réelle de fer dans le produit rejeté augmente également, rendant la perte associée au produit carboné moins importante. Cette relation a été prise en considération dans le modèle.

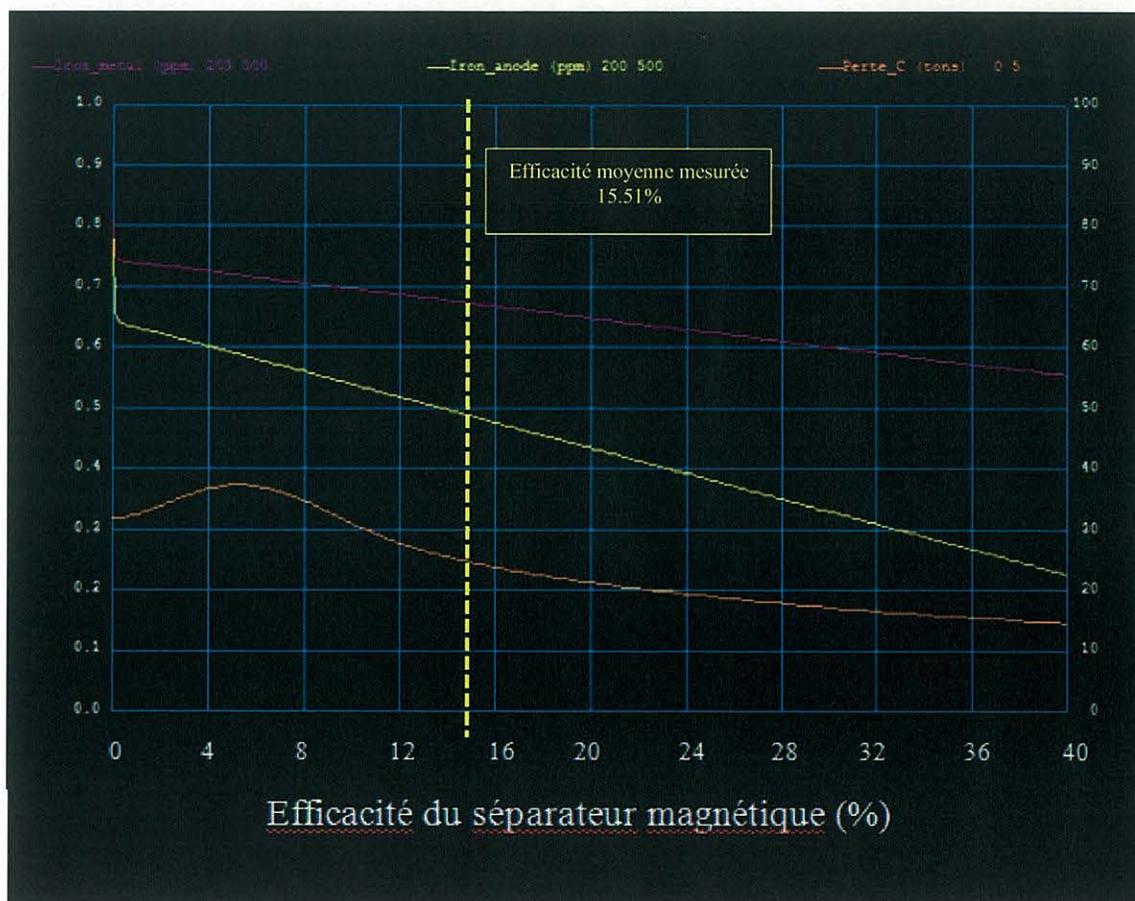


Figure 14 : Variation de l'efficacité du séparateur magnétique et impact sur le procédé

La simulation indique tout d'abord une diminution linéaire de la concentration en fer des anodes en lien avec l'efficacité du séparateur magnétique. Cette corrélation était attendue et les résultats indiquent que pour une augmentation de 10% sur l'efficacité du séparateur magnétique, une diminution de près de 30 ppm de fer est instantanément observable sur la concentration des anodes. De plus, à long terme, il est possible d'estimer que c'est une diminution de 15 ppm dans le métal produit par électrolyse.

Enfin, on remarque également que la quantité de carbone perdu lors des opérations diminue de façon significative lorsque l'efficacité du séparateur magnétique est en augmentation. Lorsque l'efficacité est en deçà de 10%, la perte de produit carboné est supérieure à 1500 kg / jour d'opérations alors que la teneur en fer de ce produit est d'environ 1-3 %. En opérant avec une efficacité supérieure à 10%, il y a une diminution de la perte de carbone équivalente à 25 kg / jour de travail par % d'efficacité supplémentaire. À 25 % d'efficacité, la teneur en fer du produit rejeté est d'environ 7.5 %.

2.8.3.2 AJOUT D'UN SECOND SÉPARATEUR MAGNÉTIQUE

L'usine d'anodes fonctionne avec un séparateur magnétique en moins depuis quelques années. Celui-ci était situé après le concasseur à boulets afin d'éliminer une partie du fer qui est introduit par cet équipement. La simulation suivante vise à évaluer l'impact de la remise en marche de cet équipement si celui-ci atteint des conditions similaires (efficacité = 15.51 %, teneur Fe = 3.8 %). La concentration finale en fer dans les anodes crues ainsi que l'impact à long terme sur les cuves d'électrolyses sera étudié.

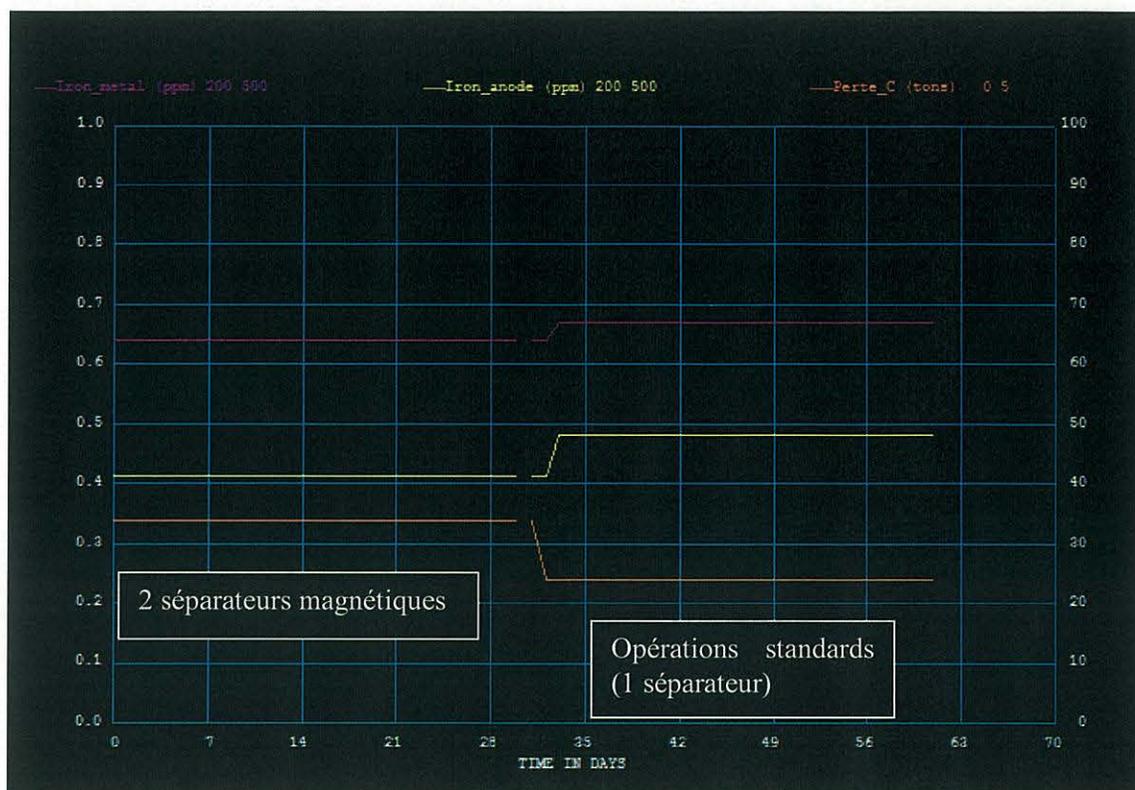


Figure 15 : Comparaison entre l'opération à un ou deux séparateurs magnétiques pour la production d'anodes crues

La simulation nous permet d'évaluer l'impact du deuxième séparateur magnétique. Tout d'abord, une différence de 20 ppm est observable sur la teneur en fer des anodes crues produites. Cette diminution résulte approximativement à 9 ppm de fer de moins dans les cuves d'électrolyse lors de l'atteinte de l'équilibre. Toutefois, il y a un supplément de 500 kg C / jour qui est extrait de l'usine avec l'ajout de ce séparateur magnétique.

CHAPITRE 3 :

BILAN DE MATIÈRE POUR L'USINE DE TRAITEMENT DU
BAIN

Rapport-Gratuit.com

3.1 INTRODUCTION

L'usine de traitement du bain est une zone de recyclage. En effet, les différents résidus de différente provenance (électrolyse, usine d'anodes, etc.), principalement composé de bain électrolytique solidifié sont acheminés vers ce secteur pour être broyés et redistribués dans les salles d'électrolyse. Le processus de traitement du bain comprend deux sections. Une des sections vise à traiter le bain chaud qui provient des salles d'électrolyses. Ce composé est broyé à deux reprises et celui-ci est inséré dans des tours de refroidissements. Quelques heures sont nécessaires pour que le composé soit prêt pour l'insertion dans la seconde section du procédé. Cette seconde section recueille le bain électrolytique froid et l'envoi vers un broyeur autogène. Une fois broyé, le produit est divisé et entreposé dans des silos pour une utilisation ultérieure dans les secteurs respectifs. Dans ce sens, ce secteur est donc principalement dépendant du flux d'entrée des matières et de leurs composition respective.

3.1.1 FLUX DES MATIÈRES ENTRANTES

L'usine de traitement du bain réinsère du bain électrolytique provenant de six sources différentes ayant chacune une composition différente. Ces sources d'approvisionnement et leurs tonnages respectifs sont illustrés dans le Tableau VIII.

Tableau VIII : Sources et tonnages moyens alimentant la boucle de traitement du bain à froid.

Sources de bain électrolytique	Tonnage moyen
Benne de bain froid	20 Tonnes/jour
Retour de bain de l'usine d'anode	14.5 Tonnes/heure
Extrant de l'usine de traitement de bain chaud	70 Tonnes/heure
Produit récupéré au sous-sol des salles de cuves	3 Tonnes/jour
Retour de nettoyage des creusets de métal	6 Tonnes/jour
Retour de l'écumage	3 Tonnes/jour

3.2 CONTAMINANTS PRINCIPAUX DANS LA MATIÈRE PREMIÈRE

En fonction de la source d'origine du bain électrolytique, il y a différents contaminants qui risquent d'être plus concentrés. Pour cette raison, il est nécessaire de contrôler adéquatement le taux d'insertion de ce produit pour éviter d'engendrer des problèmes dans le procédé (pureté ou efficacité).

- Bain froid et bain chaud : Le bain électrolytique qui provient directement des cuves d'électrolyse a la probabilité d'être plus riche en différents composés. Dion et coll. [46] ont indiqué que certains éléments ont une volatilisation plus importante sous certaines conditions, particulièrement lors d'incidents anodiques. Suite à ce phénomène, des analyses chimiques indiquent que la teneur en impureté augmente dans le produit de couverture. Les éléments affectés sont principalement : le fer, le vanadium, le gallium, le phosphore et le titane.
- Retour de l'usine d'anode : Le bain électrolytique qui est présent sur les anodes doit être retiré mécaniquement avant que l'anode ne soit réintroduite dans le procédé. Ces manipulations entraînent donc une augmentation du fer dans le bain électrolytique ainsi qu'une augmentation dans la teneur en carbone.
- Retour des sous-sols de salles de cuves : Causée par les opérations journalières qui ont lieu sur les cuves d'électrolyses, il y a une accumulation de bain électrolytique solidifié qui se fait au sous-sol des salles de cuves. Un nettoyage périodique est effectué pour récupérer ce produit et le réinsérer dans le procédé. Par contre, les poussières de ciment qui sont entraînées avec le bain lors du nettoyage augmentent la teneur en silicium du produit récupéré. Le produit de sous-sol est le composé ayant le plus de risque de perturber les opérations standards des opérations.

3.3 CONTAMINATION EN FER

Le processus de traitement du bain n'est pas un processus très abrasif. Les résidus solides sont transportés principalement par un convoyeur à courroie ou à godets alors que les poussières sont captées sur une courte distance par un système d'aspiration. De plus, le broyage des composés est effectué par un broyeur autogène où l'usure de cet équipement est négligeable par rapport au tonnage qui circule dans le système. Toutefois un séparateur magnétique traite presque la totalité du bain électrolytique qui sort du système. Par conséquent l'efficacité de cet équipement est critique sur la teneur finale en fer du produit.

Comme il était impossible d'échantillonner de façon sécuritaire la zone en amont du séparateur magnétique, l'efficacité de ce système a été mesurée par la même méthode présentée à la section 2.5.3.3. Avec un échantillon moyen contenant 56 % de fer, et en connaissant le tonnage des intrants et extrants du séparateur, l'efficacité (kg Fe extrait / kg Fe en intrant) du séparateur magnétique a été évaluée à 41 %.

3.4 SIMULATIONS

Les résultats de l'usine de traitement du bain sont dépendants de seulement trois facteurs.

- La concentration du produit qui entre dans le procédé
- Le débit d'entrée du produit dans le procédé
- L'efficacité du séparateur magnétique

Le modèle ne peut avoir aucun contrôle sur les deux premiers facteurs mentionnés. Le seul élément qui est vérifiable est donc le séparateur magnétique. Pour vérifier si celui-ci est modélisé correctement, la simulation qui suit étudiera un cas similaire à l'excursion de procédé survenue chez Aluminerie Alouette dans le passé. Pour une période de quelques semaines, un arrêt de cet équipement est survenu et la concentration de fer dans le produit de couverture a augmenté significativement. En reproduisant cet arrêt, la simulation pourra vérifier si le niveau de fer varie selon la même envergure que ce qui a été observé chez Aluminerie Alouette.

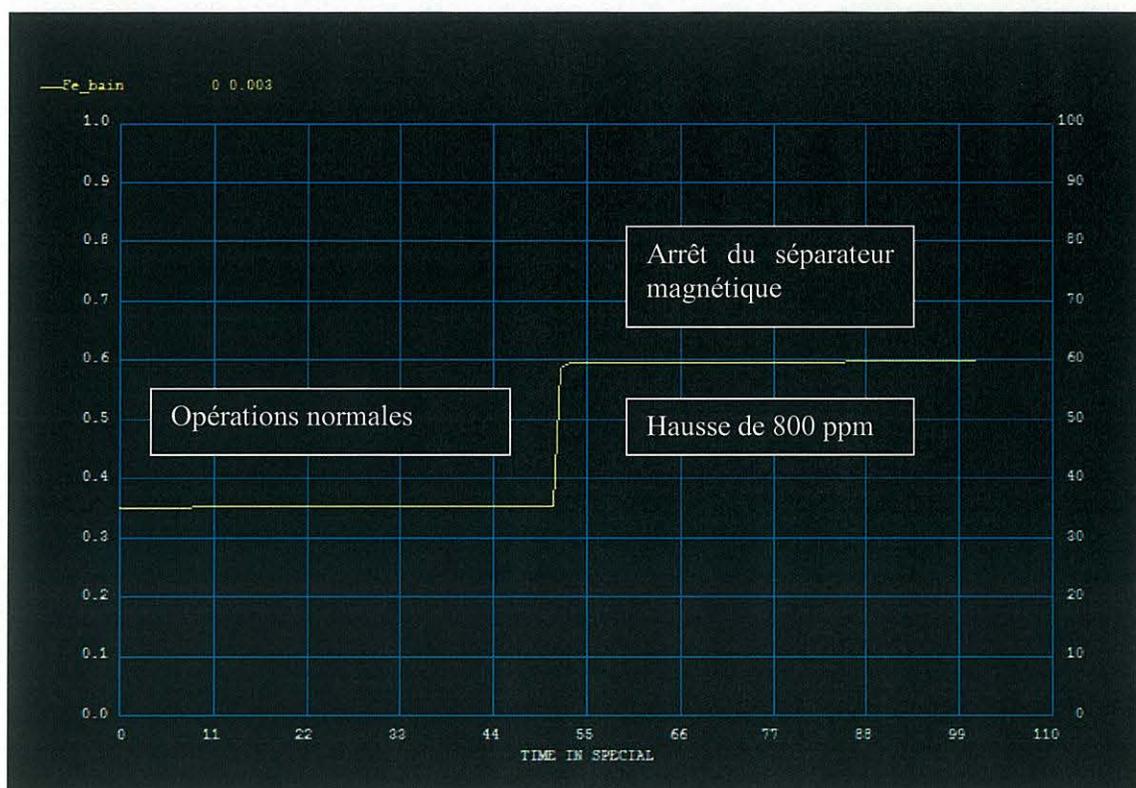


Figure 16 : Teneur en fer du produit de couverture lors d'opération normale et lors de l'arrêt du séparateur magnétique.

Lors des opérations normales de la tour à bain, la teneur en fer du produit de couverture atteint généralement 900 à 1100 ppm. Même si la qualité du produit de couverture à l'entrée du système est très variable, le séparateur magnétique est très efficace pour fournir un produit de sortie constant pour une utilisation prévisible dans les salles d'électrolyses.

Si cet équipement tombe en arrêt et que le procédé continue d'opérer à un rythme constant, la teneur en fer du bain broyé devient aussitôt dépendante de la concentration initiale du produit inséré dans le procédé. La simulation effectuée confirme ce comportement.

CHAPITRE 4 :
BILAN DE MATIÈRE POUR LES SALLES
D'ÉLECTROLYSES

4.1 INTRODUCTION

Les salles d'électrolyses constituent le cœur du modèle, car ce secteur communique avec tous les autres secteurs importants (usine d'anode, centre de traitement du bain et centre de traitement des gaz). Les paramètres d'opération de chacune des cuves sont légèrement différents en fonction de différents facteurs (instabilités, emplacement géographique, variation dans le brasquage, âge de la cuve, etc.). Par conséquent, une modélisation adéquate représentant une seule cuve est nécessaire pour que les résultats convergent vers la réalité.

4.2 SCHÉMATIQUE GÉNÉRALE DES SALLES D'ÉLECTROLYSE

Afin de représenter les salles de cuves de façon adéquate, il y aura un total de 16 secteurs considérés. Chacun de ces secteurs regroupe un ensemble de 33 à 42 cuves. Pour modéliser un secteur, la fraction des intrants nécessaires au fonctionnement d'une seule cuve d'électrolyse sera considérée par le modèle. Les conditions et paramètres d'opération moyens d'une section seront appliqués à la cuve d'électrolyses modélisée. Au cours de la simulation, et pour un même pas de temps, la masse d'éléments d'entrées restantes sera distribuée de façon semblable à la cuve modélisée. La Figure 17 représente le modèle qui sera utilisé pour représenter un secteur des salles d'électrolyse.⁴

⁴ Les quantités de matières illustrées dans ce schéma sont approximatives de la réalité.

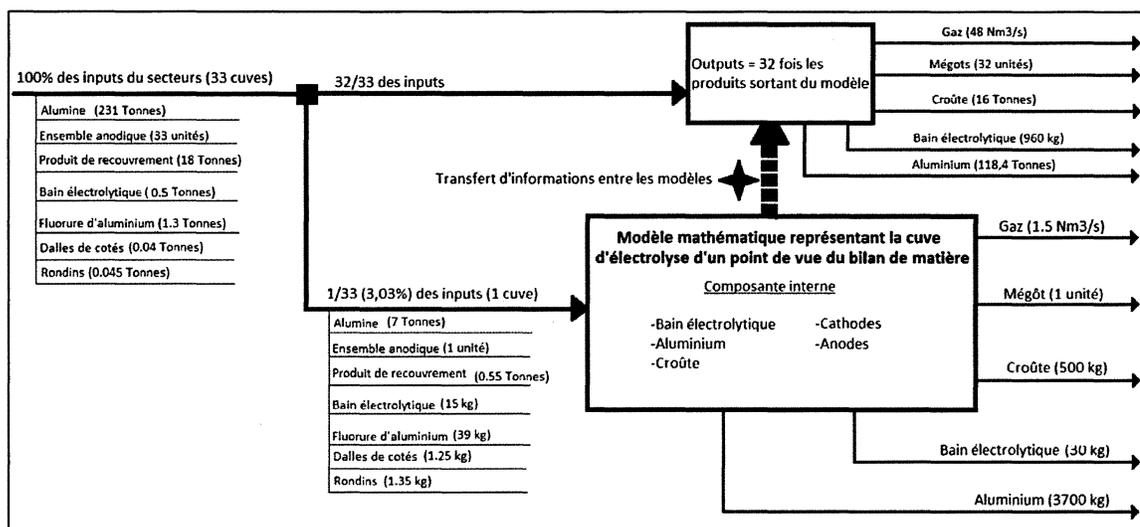


Figure 17 : Schéma représentatif du modèle utilisé pour représenter les salles de cuves

Le choix de 16 groupes a été sélectionné de façon à respecter la position géographique des cuves vis-à-vis les différentes sources d'alimentations en matière première de l'usine. Par contre, le modèle n'est pas restrictif sur le critère de sélection des groupes de cuves et il pourrait être facilement modifié pour être représentatif de différents facteurs.

Tableau IX : Listes des différents critères permettant de diviser les salles d'électrolyses en différents groupes

Critère de sélection pour les groupes de cuves
Groupes choisis en fonction des sources d'alimentation en matière première
Groupes choisis en fonction de l'âge moyen de la cuve
Groupes choisis en fonction de la hauteur moyenne de liquide
Groupes choisis en fonction de leur fréquence d'effet anodique
Groupes choisis en fonction de leur fréquence d'incident anodique
Groupes choisis en fonction de la vitesse de dégradation des dalles de côtés
Groupes choisis en fonction de critères d'opération différents (% additifs)

Peu importe le choix du groupe, il est important de considérer que les résultats seront influencés puisque chacun des autres critères sera une moyenne représentative de l'ensemble. L'impact des autres critères sera donc moins représentatif de la réalité.

4.3 BILAN DE MASSE APPLIQUÉ À UNE CUVE D'ÉLECTROLYSE

La cuve d'électrolyse est composée de cinq phases distinctes distribuées sur deux unités d'opérations. Ces phases sont la couverture des anodes, les anodes, le bain électrolytique, l'aluminium et la cathode. Ces deux unités réagissent avec les éléments d'entrées pour définir une nouvelle composition pour chacune de leur phase, puis les réactions chimiques qui ont lieu à travers ces mêmes unités redéfinissent une nouvelle composition. Enfin, les extrants sont ensuite retirés de chaque unité de façon à obtenir un état final semblable à l'état initial avec une composition légèrement différente dépendamment des interactions qui ont eu lieu. Les gaz qui circulent à travers la cuve pour une journée d'opération sont considérés comme un flux et non comme une phase présente dans une unité d'opération. La Figure 18 illustre les intrants, les phases et les extrants du modèle alors que le modèle détaillé est disponible en annexe A.

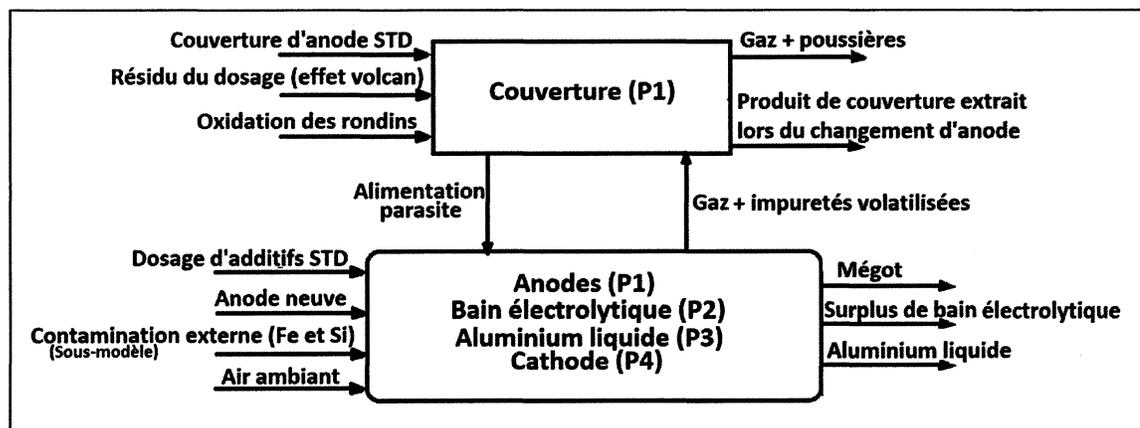


Figure 18 : Unités d'opération, intrants et extrants représentant une cuve d'électrolyse

Afin d'assurer la convergence du modèle, certains éléments sont gérés par un contrôleur pour assurer que l'inventaire interne demeure représentatif des conditions réelles. Afin d'éviter qu'un contrôleur ne force le modèle à atteindre l'équilibre, il est nécessaire de cerner des points de validations. Ces points sont des éléments qui peuvent être facilement comparés avec les données d'opération pour assurer la rectitude du modèle. Le Tableau X indique les différents contrôleurs utilisés pour assurer la convergence ainsi que les points de validations qui y sont associés.

Tableau X : Principaux contrôleurs utilisés dans le modèle de la cuve d'électrolyse pour un pas de temps de 30h

Élément contrôlé	Cible	Point de validation	Cible
Inventaire de métal	$\approx 18 - 24$ t	Masse de métal coulée	3 – 4 t
Inventaire de bain	$\approx 8 - 10$ t	Masse de bain retiré	50 – 100 kg
Inventaire d'anodes	≈ 23.8 t	Masse du mégot	300 – 600 kg
		Consommation net C.	0.4 – 0.45 kg/T Al
Inventaire de produit de couverture	≈ 24 t	Masse de produit de couverture retiré	1.2 – 1.8 t
Nombre de doses d'alumine	CE $\approx 0.90-0.95$	Nb. de kg dosés / 24h	5000 – 6000 kg
Concentration d'AlF ₃	$\approx 10 - 12$ %mass	Nb. de kg dosés / 24h	25 – 60 kg

4.3.1 ENSEMBLES ANODIQUES

4.3.1.1 NOTIONS THÉORIQUES

La cuve d'électrolyse contient vingt ensembles anodiques qui ont chacun une composition distincte. Pour chacun des pas de temps, un mégot est retiré de la cuve et celui-ci est remplacé par une anode neuve. De plus, le carbone est un réactif présent dans plusieurs des réactions chimiques de la cuve, ce qui diminue la masse de carbone de l'inventaire, expliquant le besoin périodique de changer les anodes. L'inventaire de carbone anodique du modèle est représenté comme un seul élément qui possède une composition moyenne représentative de son ensemble.

La réaction la plus importante du carbone est causée par l'électrolyse de l'alumine. Lors de la réaction chimique qui produit l'aluminium, le carbone de l'anode réagit avec l'oxygène libéré pour former du dioxyde de carbone.



En lien avec cette réaction, la consommation théorique de carbone minimale calculée est donc de 334 kg C / t Al produite. Bien entendu, lors de la réoxydation de l'aluminium qui est discutée à la section 4.3.3.3, une fraction de carbone supplémentaire est consommée. On parle alors de la consommation électrolytique.

Les anodes présentes dans la cuve ont un profil de températures variant entre 400 et 950°C. Il a été indiqué par Foosnaes et Naterstad [47] que le carbone à ces températures est très réactif. En effet, le carbone est sujet à réagir avec l'air ambiant (oxydation) ou bien avec le dioxyde de carbone (réaction de Boudouard) lorsque les conditions sont favorables à ces réactions. Plusieurs auteurs [47-56] ont examiné ce phénomène pour identifier quelles sont ces conditions favorables et

la figure qui suit résume assez bien le constat général. Chacun de ces paramètres a une influence sur la consommation de carbone nette.

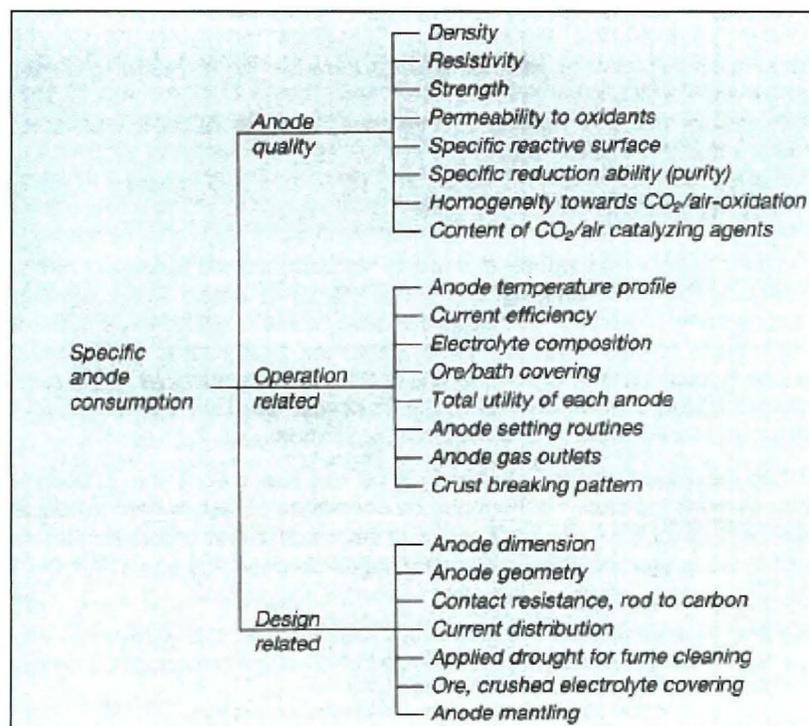


Figure 19 : Facteurs ayant une influence sur la consommation de carbone nette [47]

L'approche utilisée pour incorporer ces éléments dans le modèle est basée sur la consommation de carbone nette connue à partir des données de production. En isolant la dégradation causée par la consommation électrolytique, il reste trois éléments qui doivent être considérés pour expliquer la consommation supplémentaire de carbone. Il y a tout d'abord une perte de masse associée au soufre qui réagit et aux impuretés métalliques qui sont libérées lors de la consommation de carbone. De plus, selon Foosnaes et Naterstad [47], 25 % de cette consommation supplémentaire est attribuée à la réaction de Boudouard alors que l'excédent est attribué à l'oxydation.

Les impuretés présentes dans l'anode se libèrent au fur et à mesure que l'anode se consume. La plupart des impuretés métalliques seront dissoutes dans la matrice liquide de la cuve. Toutefois, le soufre quant à lui réagira pour former du SO_2 selon les réactions suivantes :



Broek [57] a établi le bilan de masse de soufre pour une aluminerie ayant une technologie d'anodes précurées fonctionnant à 325 kA et a établi la figure suivante permettant d'approximer la quantité de SO_2 émises en fonction de la teneur en soufre des anodes.

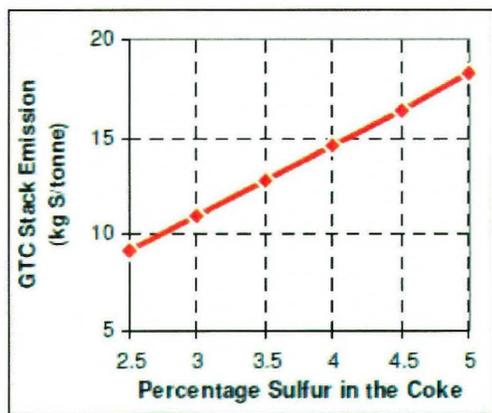
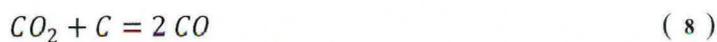


Figure 20 : Émission de SO_2 en fonction du % de soufre dans le coke.

La réaction de Boudouard est constamment présente puisque le réactif principal de cette réaction est le dioxyde de carbone résultant de l'électrolyse de l'alumine.



Lorsque l'oxygène de l'environnement entre en contact avec le carbone, les réactions suivantes sont favorisées. La réaction 9 a lieu à plus basse température (300-530°C) alors que la réaction 10 sera dominante lorsque l'oxydation a lieu à une température plus élevée. Puisque la température est dépendante des conditions de couverture de la cuve, et que ce paramètre est très variable. Le modèle impose que deux fois plus d'oxydation ait lieu suivant la réaction 9 que la réaction 10.



Ainsi donc, à partir d'une consommation nette de carbone définie, il est possible d'imposer les réactions chimiques appropriées dans le modèle de façon à atteindre des résultats correspondant aux résultats de l'usine.

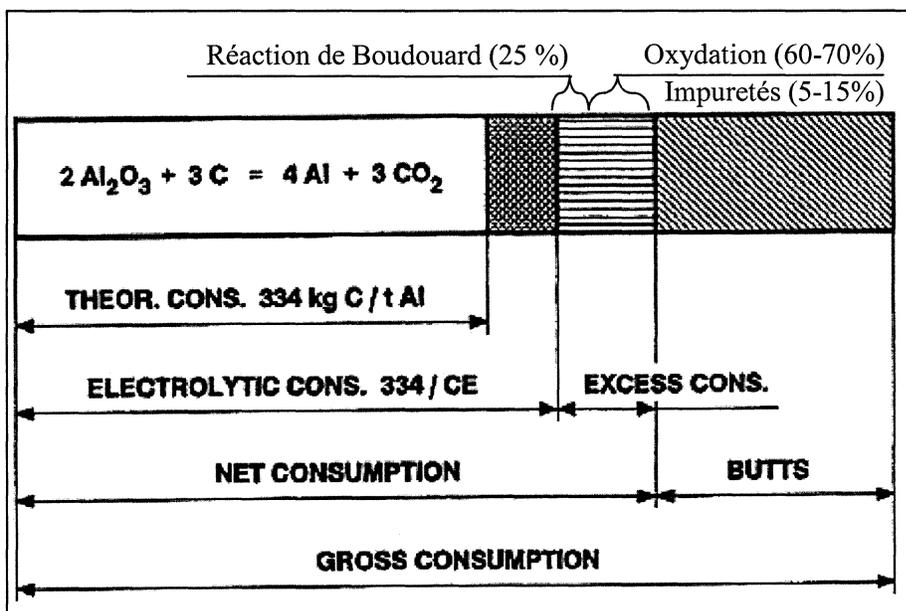


Figure 21 : Consommation de carbone théorique [58]

4.3.1.2 MODÈLE EMPIRIQUE BASÉE SUR DES DONNÉES D'OPÉRATIONS

À partir de la masse moyenne des anodes cuites, et de la masse moyenne des mégots. Il est possible d'approximer la masse moyenne de chacune des anodes présentes dans la cuve d'électrolyse en se basant sur le cycle d'opération. En considérant une consommation nette de carbone linéaire sur toute la période où l'anode est en cuve, la masse totale de carbone en cuve est estimée à 23.8 tonnes. La Figure 22 illustre la masse individuelle de chacune des anodes.

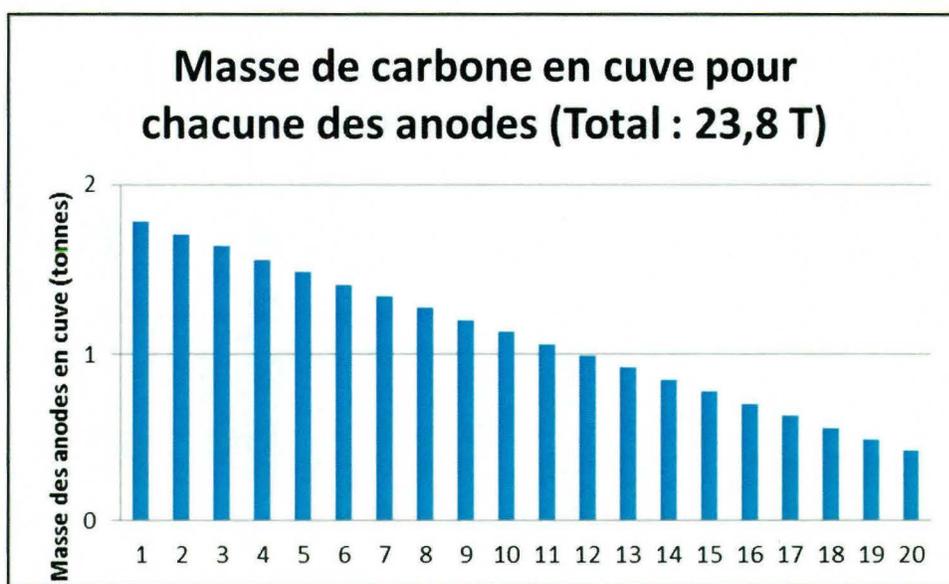
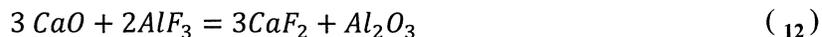
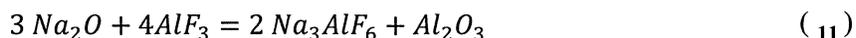


Figure 22 : Masse de chacune des anodes. (De l'anode neuve vers l'anode à changer)

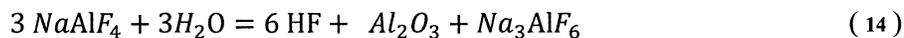
4.3.2 BAIN ÉLECTROLYTIQUE

4.3.2.1 NOTIONS THÉORIQUES

Le bain électrolytique est principalement composé de cryolithe (Na_3AlF_6), d'un excès de fluorure d'aluminium (AlF_3), de fluorure de calcium (CaF_2) et d'alumine dissoute (Al_2O_3). Ces additifs sont dosés périodiquement afin de conserver une concentration cible dans le bain. Cependant, lors du dosage, il y a généralement plusieurs oxydes qui réagissent avec l' AlF_3 et diminue la concentration de cet additif ce qui oblige certains dosages supplémentaires. Les oxydes les plus importants à considérer sont indiqués dans les équations 11 et 12. Ces réactions chimiques sont complètes et sont limitées exclusivement par la présence des réactifs. Le fluorure d'aluminium est également consommé par d'autres réactions qui seront discutées aux sections 4.3.5.1 et 4.3.6.1.



D'un autre côté, une fraction du bain électrolytique s'évapore durant le fonctionnement de la cuve d'électrolyse générant l'émission de poussières qui se dirigent vers le centre de traitement des gaz. Grjotheim et Kvande [47] indiquent que près de 90 % des vapeurs de bain sont composées de NaAlF_4 . Gaertner et coll. [59] et plusieurs autres [60-64] indiquent que l'évaporation du bain est régie par la réaction 13. Par la suite, les vapeurs peuvent réagir pour former de la cryolithe ou bien de la chiolite ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$). En se basant sur le bilan de masse effectué par Dagoberto [18], le modèle considère la réaction formant de la cryolithe comme la seule réaction subséquente à survenir lorsque les vapeurs de bain entrent en contact avec l'humidité de l'air ambiante.



Enfin, le bain électrolytique contient également une fraction d'impuretés qui se distribuent en équilibre avec la concentration dans le métal. Certains auteurs ont discuté le coefficient de distribution des impuretés utilisées dans le modèle, ou bien une concentration constante a été ciblée. Ces distributions ou concentrations sont résumées dans le Tableau XI.

Tableau XI : Distribution des impuretés entre le bain électrolytique et le métal

Coefficient de distribution entre les deux phases	
Impureté	Distribution (Bain : Aluminium)
Phosphore	10 : 1 [65-67]
Concentration cible dans le bain électrolytique	
Impuretés	Concentration cible
Nickel	20-60 ppm [68]
Aluminium	400-750 ppm[69]
Fer	189 ppm [70]
Silicium	230 ppm [70]
Vanadium	10-20 ppm [70, 71]
Sodium(aluminium)	30-100 ppm [72, 73]

Pour terminer, une quantité non négligeable de bain électrolytique est extraite de la cuve durant les opérations normales. Les trois extractions à considérer sont le retrait de bain lors du nettoyage de la cathode au changement d'anodes, le siphonage du bain lors de la coulée de métal et le siphonage de l'excédent de bain pur. Taylor [74] estime ces extractions à 100 kg, 40 kg et 39 kg respectivement.

4.3.2.2 MODÈLE EMPIRIQUE BASÉE SUR DES DONNÉES D'OPÉRATIONS

- Variation d'inventaire de bain dans la cuve

La hauteur de bain dans une cuve d'électrolyse peut varier de façon journalière. Toutefois, à l'échelle des séries, si la puissance interne de la cuve est gérée correctement et que le ratio alumine : bain du produit de couverture est approprié. Il ne devrait pas y avoir de variation interne importante de la masse de bain électrolytique. De plus, dans le cas où les valeurs sortent des limites d'opérations, des manutentions supplémentaires sont effectuées pour ramener la cuve à sa consigne d'opération. C'est pourquoi l'inventaire interne de la cuve a été considéré comme une valeur constante du modèle. Dans ce sens, lors d'un changement d'équilibre, l'indicateur du modèle à surveiller sera la quantité de bain électrolytique qui est retirée de façon journalière pour maintenir cette valeur de consigne.

En se basant sur les données prises lors de l'ajout ou du retrait de bain électrolytique. Il a été possible d'estimer la masse de bain totale (kg bain / cm hauteur) présente dans les interstices qui sépare les anodes.

D'un autre côté, en assistant aux démarrages de cuves électrolytiques, il a été possible de mesurer la quantité de bain électrolytique qui se situe dans l'espace volumétrique inférieur aux anodes.

En utilisant les résultats de ces détails, en connaissant la distance inter polaire ainsi que la hauteur de bain électrolytique. Il a été possible d'estimer l'inventaire interne de bain électrolytique à 8.5 tonnes.

- Masse de bain siphonnée à la coulée de métal

Une étude interne [75] effectuée chez Aluminerie Alouette a permis de quantifier la quantité de bain électrolytique moyenne qui est siphonnée lors de la coulée de métal. Il a été démontré par

Bouchard et coll. [76] que cette valeur change en fonction de la position du siphon dans la cuve, et en fonction de la vitesse d'aspiration du métal. Par contre, ces variations ont été négligées et une masse moyenne constante a été considérée. Le bain siphonné constitue un extrant périodique non négligeable de la cuve d'électrolyse. Bouchard et coll. indiquent que cette valeur typique est d'environ 15 kg bain / T Al siphonnée, ce qui est inférieur aux mesures prises chez Alouette [75].

4.3.3 ALUMINIUM

4.3.3.1 NOTIONS THÉORIQUES

La production d'aluminium dépend de la loi de Faraday où la masse totale d'aluminium produite pour un intervalle de temps donné est dépendante de l'intensité de courant qui circule dans la cuve.

$$Q = \frac{I \cdot M \cdot t}{F \cdot Y} \quad (15)$$

Malgré tout, il y a plusieurs éléments qui diminuent l'efficacité de la production (réoxydation, court-circuit, électrolyse d'autres métaux, etc.). On parle alors d'efficacité de courant ou de rendement Faraday (CE) qui représente la production réelle par rapport à la production théorique attendue. Cette valeur varie généralement entre 0.90 et 0.95 dépendamment des technologies et des pratiques d'opérations.

Les doseurs ajustent la concentration d'alumine du bain de façon à demeurer à l'intérieur d'une zone cible. Par conséquent, pour une période donnée, le nombre total de doses d'alumine qui est introduit dans la cuve est dépendant de la relation suivante :

$$Al_2O_{3\text{théorique}} \cdot CE = Al_2O_{3\text{dosée}} \quad (16)$$

4.3.3.2 MODÈLE EMPIRIQUE BASÉ SUR DES DONNÉES D'OPÉRATIONS

On se rend compte que la matrice d'aluminium s'avère être l'un des éléments principaux à considérer dans ce projet. La masse totale considérée pour cet élément doit être la plus précise possible puisque cela aura un impact sur la dilution des impuretés. Comme la cathode s'érode au cours de l'opération de la cuve d'électrolyse, le volume d'aluminium (l'inventaire) aura tendance à augmenter si aucune action directe n'est appliquée.

À partir de l'historique d'opérations d'Aluminerie Alouette et en se basant sur l'ensemble des mesures analytiques de tonnage total mesurées, il est donc possible d'établir une courbe de tendance linéaire qui reflète l'inventaire total d'aluminium en fonction du nombre de jours d'opération de la cuve d'électrolyse. Cette équation a été développée à partir de plus de 3000 mesures différentes et possède un R^2 de 0.3928. La relation linéaire illustre que l'inventaire initial d'aluminium est d'environ 18 tonnes et s'accroît de trois à quatre kilogrammes par jour d'opération.

$$Inventaire_{Al} [kg] = 3.6449 \cdot Age_{cuve} [jours] + 18156 [kg] \quad (17)$$

4.3.3.3 RÉOXYDATION APPLIQUÉE AU MODÈLE

Il a été estimé par Huglen et coll. [77] que la réoxydation de l'aluminium constitue 3 à 5 % de la perte de rendement Faraday. La perte en efficacité de courant excédentaire est associée aux courts-circuits et aux réactions secondaires. Ainsi donc, pour une journée d'opérations, il est possible d'estimer l'aluminium qui sera produit en suivant un cycle de cinq étapes. Celles-ci permettent de considérer et de quantifier toutes les réactions nécessaires pour obtenir un bilan de matière représentatif de la réalité en ce qui concerne le nombre de doses d'alumine, la production d'aluminium et les gaz résultants de l'électrolyse.

1. Calcul du Rendement Faraday (CE) prévu (données d'opérations ou modèle empirique)
2. Le dosage de l'alumine est contrôlé de façon à avoir un ratio métal à la sortie : métal théorique égale à CE.
3. La totalité de l'alumine ajoutée est réduite jusqu'à ce que la concentration d'alumine soit de 3 % dans le bain.
4. Une fraction du métal produit est réoxydée. Cette fraction ne correspond toutefois pas à toute la perte d'efficacité. C'est pourquoi, une relation linéaire est considérée entre le métal réoxydé et le rendement Faraday (CE). Cette relation est basée sur l'estimation de Huglen et coll. concernant la perte d'efficacité causée par la réoxydation [77] :

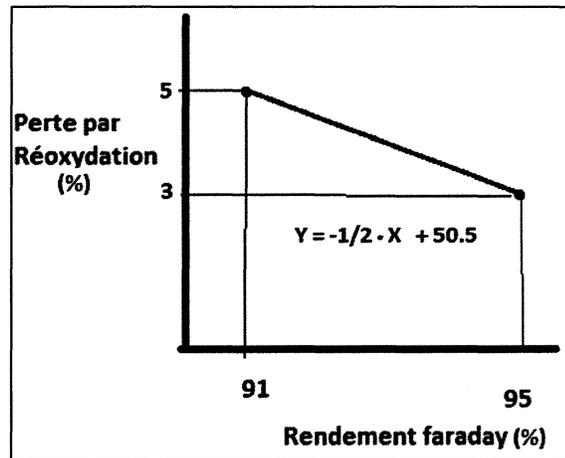


Figure 23 : Relation linéaire utilisée entre le rendement Faraday et le métal réoxydé

5. L'alumine qui est le produit de la réoxydation est réduite de nouveau jusqu'à ce que la concentration d'alumine dans le bain soit de 3 %.

4.3.4 PRODUIT DE COUVERTURE

4.3.4.1 NOTIONS THÉORIQUES

La couverture forme tout d'abord une isolation thermique supérieure dans la cuve électrolytique. Son second rôle est d'isoler les anodes contre l'oxydation qui survient lors d'une exposition à l'oxygène. La couverture est composée principalement de cryolithe et d'alumine secondaire. Comme la production de bain électrolytique pur est fortement liée à la teneur en Na_2O de l'alumine dosée, le ratio alumine/cryolithe sera ajusté pour maintenir l'équilibre lorsque la teneur en Na_2O varie de façon significative.

Lors des opérations normales, et lors du changement d'anodes, une fraction de la couverture est acheminée vers le bain électrolytique. Cette alimentation parasite est difficilement quantifiable de façon journalière, mais en étudiant l'équilibre des cuves, il est possible d'en approximer la quantité. Le bilan de masse effectué par Taylor estime que près de 150 kg de produit de couverture sont acheminés vers le bain pour un cycle de production de 24 heures. D'un autre point de vue, en considérant les observations de Wilkening et Reny [78], on peut estimer la consommation de bain parasite comme étant de l'ordre de 200-400 kg / cycle.

Enfin, le produit de couverture est essentiellement inséré dans la cuve aux changements d'anodes, mais une faible fraction des additifs qui sont dosés se retrouve sur la couverture. Metson [79] introduit ce phénomène comme un « effet volcan » qui survient lorsque la teneur en eau de l'alumine est plus importante qu'à l'habitude. La teneur en eau de l'alumine est généralement associée à la teneur en gibbsite de celle-ci. Par ailleurs, la granulométrie de l'alumine a également un impact important sur cet effet [80].

4.3.4.2 MODÈLE EMPIRIQUE BASÉE SUR DES DONNÉES D'OPÉRATIONS

- Inventaire de produit de couverture sur et entre les anodes

À partir de discussion avec des membres de l'équipe de gestion de procédé [81], une valeur moyenne correspondante à la masse de produits présente sur les mégots a été estimée. Cette valeur est basée sur les nombreuses années d'expérience des membres de l'équipe. Ainsi donc, 24 tonnes de produits de couverture sont considérées comme l'inventaire interne cible d'une cuve d'électrolyse.

- Masse de produits de couverture retirée aux changements d'anodes

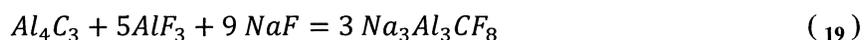
Lors du changement d'anode, une quantité considérable de produits de couverture est retirée et acheminée vers l'usine de traitement du bain. En connaissant le nombre de bennes provenant de l'électrolyse, ainsi que la masse de celle-ci et le nombre total de changements d'anode. Il a été possible de calculer la masse de produit moyenne retirée lors du changement d'anode.

4.3.5 CATHODES

4.3.5.1 NOTIONS THÉORIQUES

La cathode est un composé de carbone qui a été cuit à haute température. Celle-ci fait partie de l'inventaire d'origine de la cuve d'électrolyse et elle se dégrade durant la vie de la cuve. La dégradation de celle-ci est causée par un phénomène mécanique et un phénomène chimique.

La dégradation mécanique est dépendante de la vitesse du métal et plusieurs auteurs ont étudiés la corrélation entre ces deux facteurs.[82-86] L'érosion chimique est également très étudiée afin de comprendre quels mécanismes explique cette réaction et quel sont les facteurs qui influencent la vitesse de réaction. Il est généralement reconnu que la dégradation de la cathode est causée par la formation de carbure d'aluminium (Al_4C_3) (réaction 18). Ce carbure s'il entre en contact avec le bain électrolytique pourra se dissoudre suivant la réaction 19 [87-96]. Lebeuf [94] indique que le composé dissout peut ensuite être transporté vers la zone anodique. Il est donc possible que celui réagissent et forment du CO. Suite à ces trois réactions, le résultat net est une perte de carbone au niveau cathodique ainsi qu'une production de monoxyde de carbone.



Pietzrik [95], ainsi que Vasshaug et al [96] indiquent que la réaction 19 est la réaction limitante concernant la vitesse de dégradation puisque la dissolution de ce composé est plus lente. Les mécanismes gérant la vitesse de réaction sont toutefois complexes et encore imprécis.

4.3.5.2 COMPARAISON DE DONNÉES PUBLIÉES ET DE MESURES EXPÉRIMENTALES

Skybakmoen et al [97] ont publiés certaines valeurs d'érosion (3.8-4.1 kg C / jour) qui permettent de définir une vitesse d'érosion de base pour le modèle. Il est donc possible de comparer ces valeurs de base aux mesures correspondantes prises chez Aluminerie Alouette pour obtenir une masse journalière (4.10 kg C / jour) correspondante à la dégradation cathodique.

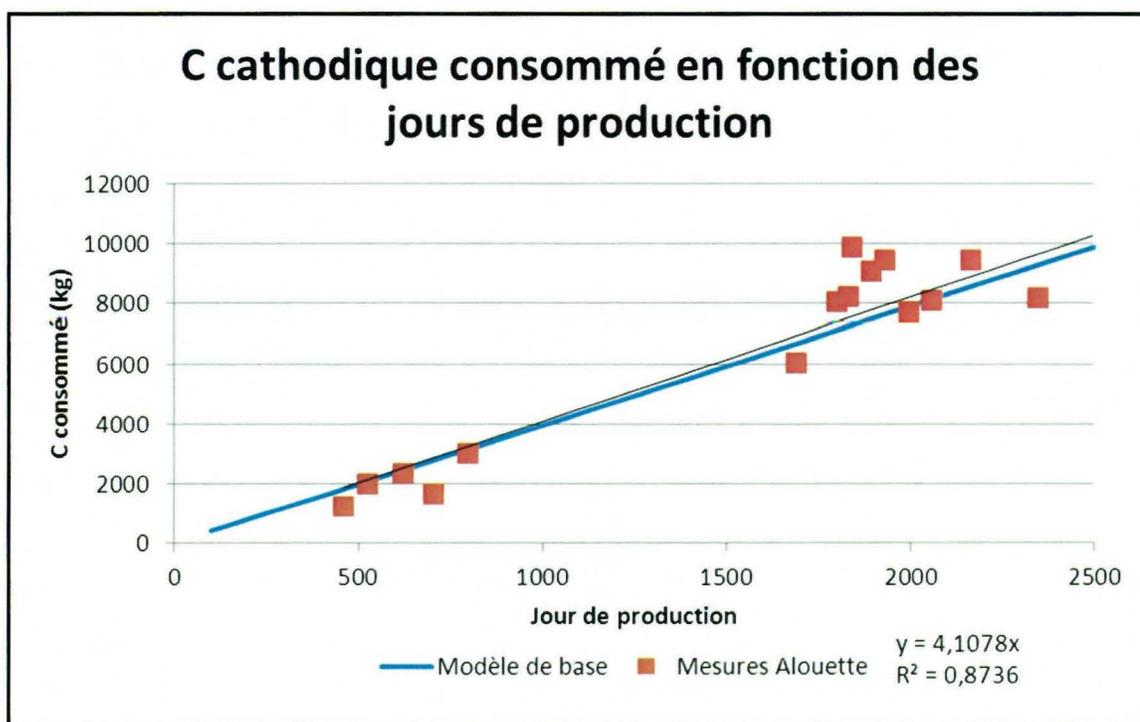


Figure 24 : Comparaison entre les valeurs prises chez Alouette et le modèle de base considéré

Outre la dégradation journalière, la cathode absorbe du sodium durant toute la vie de celle-ci, mais particulièrement durant la première année comme étudiée par Wang [3, 64]. L'auteur indique que la saturation de sodium survient à une concentration se situant entre 1-2 % mass. alors que la concentration dans le réfractaire peut atteindre 9 % mass. Les simulations effectuées par Wang indiquent que pour une cathode d'un format 12m x 4m, l'absorption totale de sodium est de 874 kg après 604 jours d'opérations. La majeure partie du sodium est distribué dans la cathode (67%),

alors que le reste est distribué dans le réfractaire (25.5 %), le grand joint (6 %) et les dalles de côtés (1.5 %).

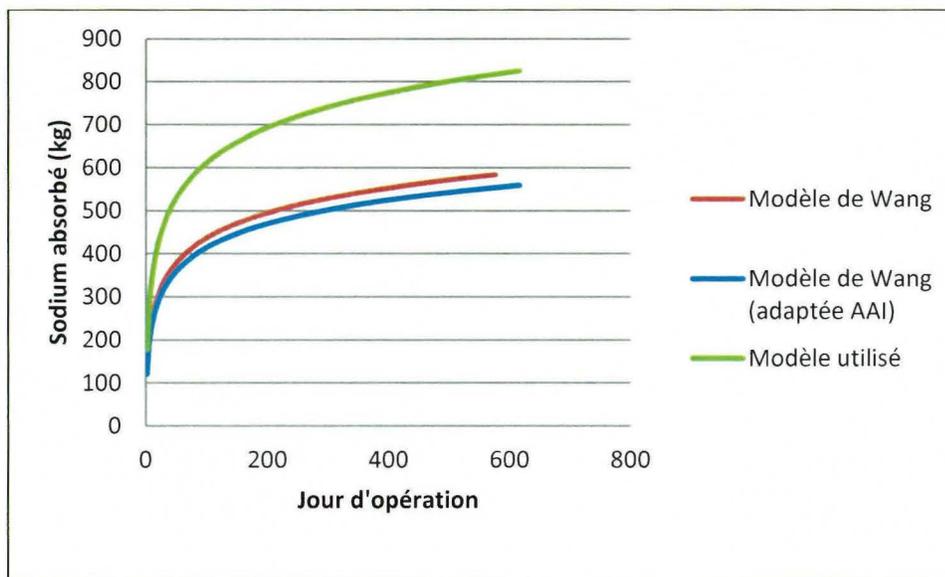


Figure 25 : Sodium absorbé par la cathode en fonction des jours d'opérations.

Le modèle utilisé ne considère pas l'inventaire de réfractaire, du grand joint et des dalles de côtés, ce qui veut dire que la totalité du sodium sera absorbée par la cathode. Par conséquent, la concentration réelle en sodium de la cathode devrait être supérieure aux résultats de Wang et aux concentrations réelles mesurées. Toutefois, la figure qui suit illustre que le modèle utilisé a une tendance similaire aux quelques échantillons analysés⁵ chez Aluminerie Alouette.

⁵ La quantité de sodium absorbé a été calculée à partir des concentrations mesurées dans les échantillons de cathodes. Les concentrations mesurées sont une moyenne de 12 échantillons prélevés sur une même cuve.

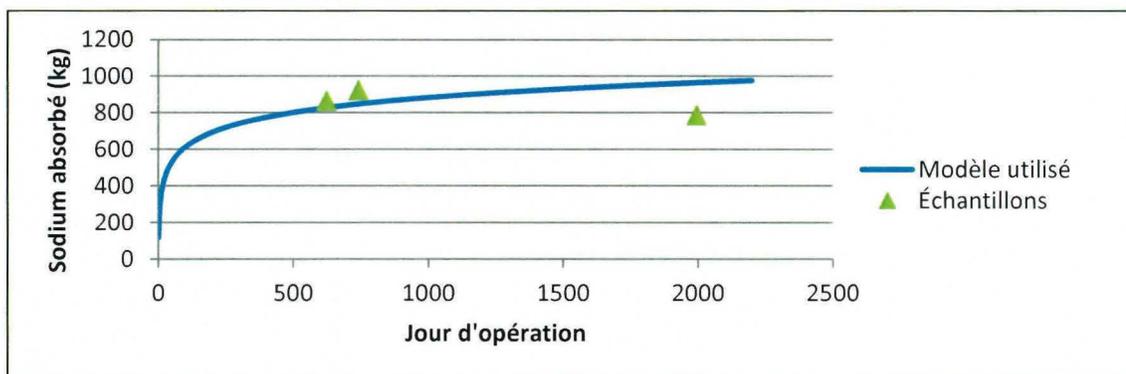


Figure 26 : Comparaison entre le modèle utilisé et les analyses effectuées sur trois cuves chez Alouette.

4.3.6 ÉMISSION DE GAZ SECONDAIRES

4.3.6.1 NOTIONS THÉORIQUES

Lors de l'opération standard de la cuve, il a été mentionné précédemment que l'électrolyse de l'alumine provoque principalement une génération de CO_2 . Il a également été évoqué que la réaction de Boudouard, l'oxydation des anodes et l'érosion cathodique génèrent du CO alors que le soufre des anodes génère du SO_2 . Il y a cependant quelques autres gaz qui ne peuvent être négligés dû à leur impact environnemental qui est non négligeable.

La formation de fluorure d'hydrogène est principalement dépendante de la présence d'eau dans le système qui peut être introduite par trois sources :

- L'humidité présente dans l'air ambiant qui est introduit dans la cuve par l'aspiration des gaz.
- L'eau intrinsèque à l'alumine qui est un résidu du procédé Bayer. Le degré de calcination de l'alumine est un indice de sa teneur en H_2O .
- L'eau adsorbée par l'alumine dans les CTG et qui est réacheminée vers les cuves d'électrolyse.

Lorsque l'eau entre en contact avec le bain, il y a réaction avec le fluorure d'aluminium pour former des HF.



Osen [98] a effectué de l'échantillonnage en usines et il a pu déterminer la courbe suivante illustrant le ratio entre l'émission d'eau et d'HF en fonction de la teneur en eau de l'alumine. La courbe logarithmique a été ajoutée par l'auteur du présent mémoire pour illustrer l'évolution du ratio HF/H₂O en fonction de la teneur en eau de l'alumine. Les équations empiriques illustrées sur la Figure 27 ont été utilisées dans le modèle en se basant sur les résultats de Osen.

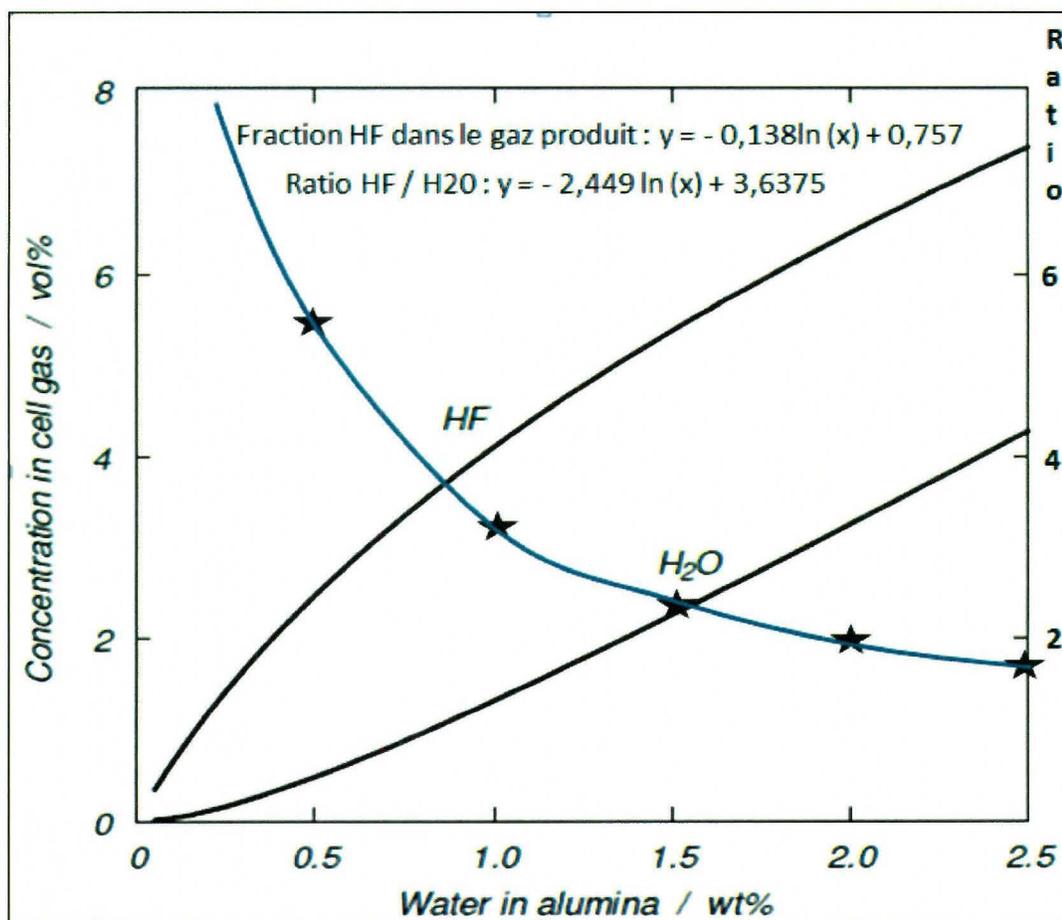


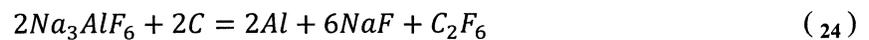
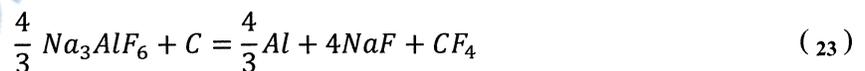
Figure 27 : Concentration d'équilibre entre l'eau et les HF produit en fonction de la teneur en eau de l'alumine

La formation de CF_4 et de C_2F_6 est un élément qui doit être pris en considération due à leur impact important sur l'effet de serre. Tabereaux et coll. [99] ont étudié la composition des gaz émis par la cuve lors d'un effet d'anode. La concentration typique des gaz produits est :

- 60-70% CO
- 15-20% CO₂
- 15-20% CF₄
- 1 - 3 % C₂F₆

Une autre étude de Tabereaux [100] indique que le ratio entre la formation de CF_4 et de C_2F_6 est en fonction de la durée de l'effet d'anode. En effet, la formation de C_2F_6 survient principalement durant les deux premières minutes de l'effet d'anode. La génération de CF_4 quant à elle est constante durant l'effet d'anode. Zarouni [101] rapporte des valeurs variant entre 0.10 et 0.28 kg CF_4 / t Al · minEA · cuve · jour pour une technologie d'anodes précuites. L'IPCC [102] suggère une génération de 0.14 kg CF_4 / t Al · minEA · cuve · jour. et cette valeur a été utilisée dans le modèle.

Les réactions survenant durant l'effet d'anode sont les suivantes :



4.3.7 IMPURETÉS SUPPLÉMENTAIRES

4.3.7.1 MODÈLE EMPIRIQUE BASÉ SUR DES DONNÉES D'OPÉRATIONS

La contamination de l'aluminium est affectée de façon significative par deux contaminants majeurs, outre la matière première. Il y a l'hexapode et les rondins d'acier qui retiennent les anodes, et il y a les dalles de côtés qui servent d'isolant thermique sur les côtés de la cuve électrolytique. Chacun de ces éléments contribue à la contamination de l'aluminium d'une façon difficilement prévisible. Le modèle établi cherche à prédire une concentration moyenne représentative d'un groupe de cuves. Par conséquent, la concentration individuelle de chacune des cuves de l'ensemble devrait respecter une distribution normale en lien avec la concentration moyenne calculée.

En sélectionnant une période de trente jours où il n'y a eu aucun changement important dans la matière première, et en connaissant la composition de la matière première, il est possible d'associer la contamination respective provenant de l'alumine, de l' AlF_3 , des anodes et du produit de couverture. La contamination respective a été calculée à partir du bilan de masse statique de l'usine et à l'aide du modèle discuté dans ce rapport. Le Tableau XII indique que les deux valeurs concordent.

Tableau XII : Concentration en fer et silicium dans l'aluminium causée par la matière première

Matière première	Fe dans le métal (bilan usine)	Fe dans le métal (modèle développé)	Moyenne de fer	Si dans le métal (bilan usine)	Si dans le métal (modèle développé)	Moyenne de silicium
Alumine	188 ppm	181 ppm	184.5 ppm	195 ppm	188 ppm	191.5 ppm
Anode	201 ppm	198 ppm	199.5 ppm	33 ppm	33 ppm	33 ppm
AlF3	1 ppm	1 ppm	1 ppm	15 ppm	22 ppm	18.5 ppm
Couverture	84 ppm	80 ppm	92.5 ppm	47 ppm	43 ppm	45 ppm
Total	474 ppm	460 ppm	467 ppm	290 ppm	286 ppm	288 ppm

Après avoir déterminé ces valeurs, la distribution normale⁶ relative à la concentration de fer et de silicium qui inclut chacune des cuves de l'usine a été tracée permettant d'identifier la médiane de la série. Ainsi donc, la différence entre l'apport calculé théoriquement et les observations réelles provient nécessairement d'une contamination externe : les rondins et l'hexapode pour le fer ainsi que les dalles de côtés pour le silicium.

⁶ Les cuves ayant subi une contamination très importante ont été exclues (bris d'anode majeure, contamination des barres cathodiques, etc.).

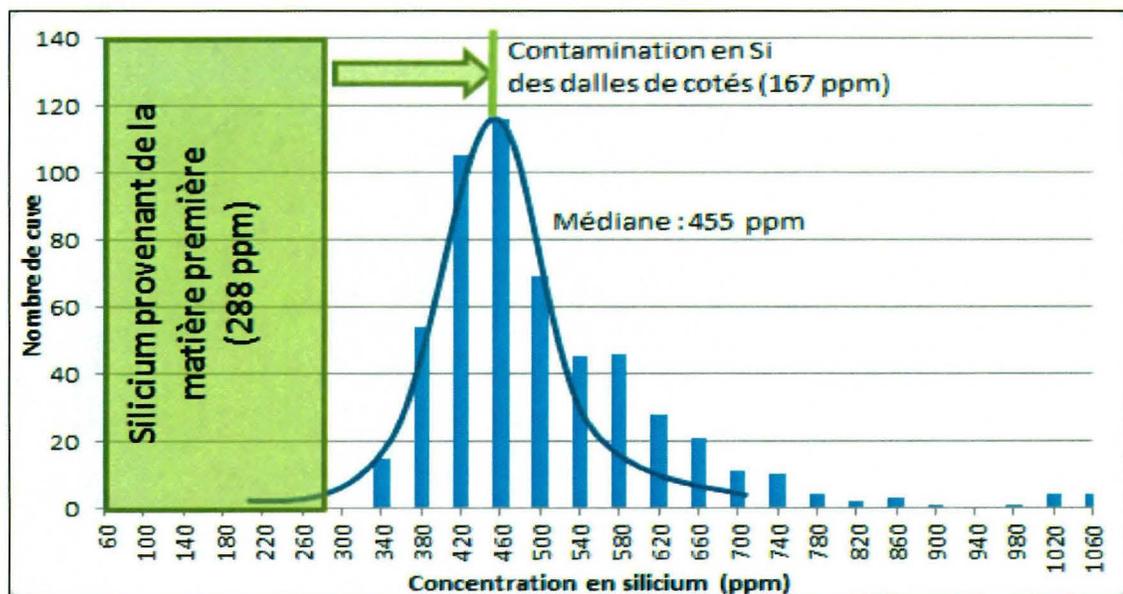
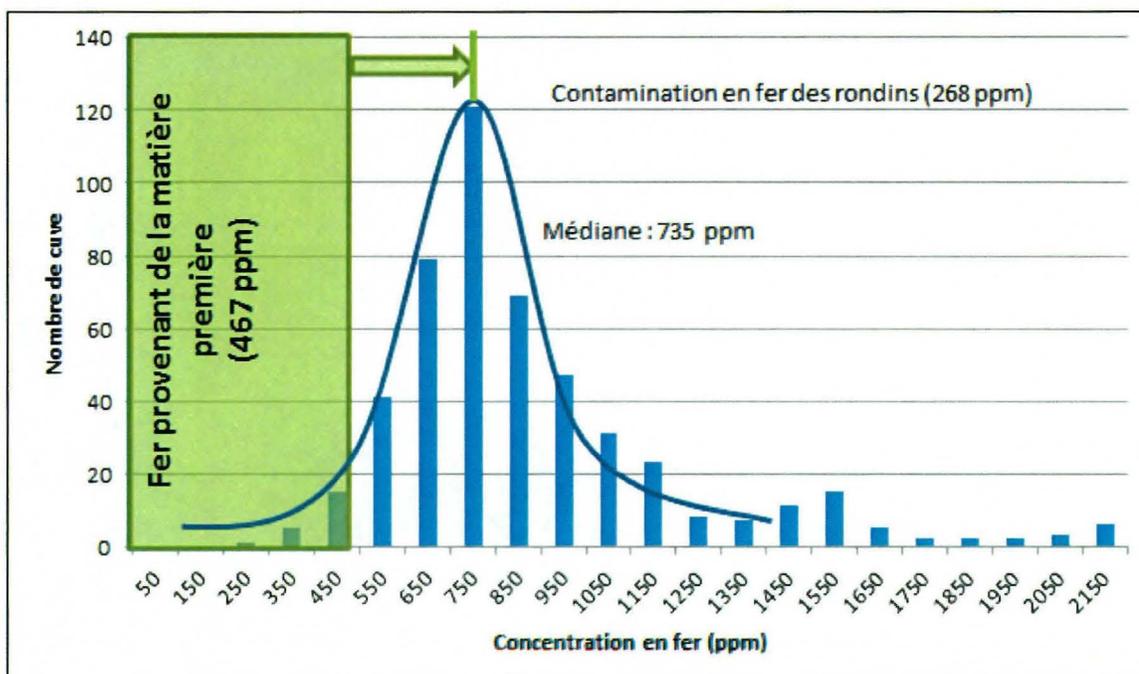


Figure 28 et 29 : Calcul de la contribution en fer et en silicium provenant des contaminants

Suite à l'étude de la distribution normale, et en supposant celle-ci comme uniformément distribuée, il est possible d'évaluer la masse de contaminants qui est acheminée vers la cuve pour obtenir un équilibre équivalent à la contamination évaluée. Environ 1.08 kg / jour de fer en surplus

est requis pour obtenir la concentration requise alors que 0.99 kg / jour de silicium excédentaire doit être considéré comme la contamination apportée par les dalles de côtés. Bien entendu, comme la distribution est légèrement asymétrique, une erreur est associée aux valeurs calculées. L'asymétrie de ces courbes est prononcée du côté droit, ce qui indique que l'erreur provient d'une contamination excédentaire à la médiane de la courbe normale. L'utilisation d'un modèle empirique ou bien multi variable pourrait permettre de mieux représenter la contamination moyenne de ces contaminants. Les nombreux éléments qui ont un impact sur le niveau de contaminations en fer et en silicium ont été cités à quelque reprise dans la littérature, mais aucun modèle n'a explicitement été publié.

Les facteurs ayant un impact important sur la contamination excédentaire en fer sont :

- Hauteur de liquide dans la cuve (érosion plus facile des rondins par-dessus les anodes) [11]
- Âge de la cuve d'électrolyse (contamination par les barres cathodiques) [103]
- Réactivité des anodes (risque d'exposition des rondins)
- Présence de produit de couverture (risque d'exposition des rondins) [103]
- Température de la cuve (impact sur la réactivité des anodes) [11]
- Instabilité de la cuve (incidence sur l'épaisseur de la croûte et la température) [11]
- Rupture de composantes de l'anode (risque d'exposition importante des rondins) [103]

D'un autre côté, les facteurs ayant un impact important [103-105] sur la contamination excédentaire en silicium sont directement reliés à la présence de gelée sur les parois internes de la cuve et ces facteurs peuvent avoir une incidence les uns les autres :

- Puissance cuve interne
- Température du bain
- Teneur en additifs du bain électrolytique
- Instabilité de la cuve
- Incidents anodiques
- Effets anodiques
- Isolation interne ou externe de la cuve d'électrolyse

4.4 GAINS POTENTIELS SUR LA PURETÉ DU MÉTAL PRODUIT

Aluminerie Alouette est une aluminerie de première fusion qui se concentre exclusivement sur la production d'aluminium de haute pureté. Les éléments qui permettent d'améliorer la pureté du métal produit sont favorables pour l'usine. Le modèle développé doit permettre de cerner les éléments qui peuvent entraîner des gains en termes de pureté alors que les simulations devraient permettre de quantifier ces gains d'un point de vue économique.

L'un des meilleurs standards de production visée chez Alouette est le P0406, où l'échantillon contient moins de 400 ppm de silicium et moins de 600 ppm de fer. En utilisant les courbes normales développées dans la section précédente, il est possible d'approximer le pourcentage des cuves se situant sous les teneurs visées lorsqu'il y a un changement dans la teneur moyenne en fer et en silicium des cuves. En effet, l'ampleur de la courbe normale est presque exclusivement dépendante des contaminants. En émettant l'hypothèse que l'écart-type demeure constant, les variations provoquées par la matière première auront un impact sur la moyenne et la courbe se déplacera vers la droite ou la gauche, permettant de calculer la fraction des cuves qui se classifient comme des cuves de P0406.

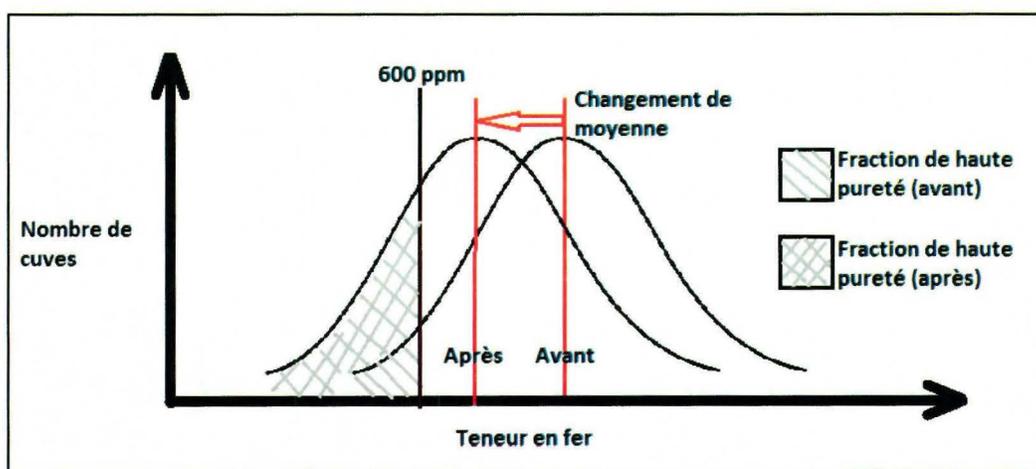


Figure 30 : Changement de moyenne pour une courbe normale avec un écart-type constant

En utilisant cette méthode, il est possible de calculer la quantité attendue de cuves qui se situent sous la norme des 600 ppm de fer ou bien sous les 400 ppm de silicium. Il est cependant impossible de confirmer qu'une même cuve sera sous la teneur limite pour le fer et pour le silicium.

Tableau XIII : Impact de la concentration médiane des séries sur le nombre de cuves potentiellement classifiées comme du P0406

Fer			Silicium		
Variation de la moyenne	% des cuves sous les 600 ppm	Nombre de cuves	Variation de la moyenne	% des cuves sous les 400 ppm	Nombre de cuves
-70 ppm	34.66 %	205	-70 ppm	46.02 %	273
-50 ppm	31.21 %	185	-50 ppm	38.97 %	231
-40 ppm	29.46 %	174	-40 ppm	35.57 %	211
-30 ppm	27.95 %	166	-30 ppm	32.10 %	190
-20 ppm	26.43 %	156	-20 ppm	28.98 %	172
-10 ppm	24.83 %	147	-10 ppm	25.78 %	153
Concentration médiane (720 ppm)	23.27 %	138	Concentration médiane (480 ppm)	22.96 %	136
10 ppm	21.77 %	129	10 ppm	20.33 %	120
20 ppm	20.33 %	120	20 ppm	17.88 %	106
30 ppm	19.07 %	113	30 ppm	15.62 %	92
40 ppm	17.88 %	106	40 ppm	13.35 %	79
50 ppm	16.60 %	98	50 ppm	11.70 %	69
70 ppm	14.46 %	85	70 ppm	8.53 %	50

À partir des informations du Tableau XIII, il est possible de calculer le pourcentage de cuve qui fait partie de la fraction P0406 en connaissant simplement la concentration moyenne des séries.

Les résultats présentés dans le

Tableau XIV considère qu'aucune corrélation n'existe entre la teneur en fer et la teneur en silicium. Pour deux journées d'opérations différentes espacées de 30 jours, le coefficient de corrélation R^2 entre le fer et le silicium a été calculé comme étant inférieur ou égale à 0.3, il est donc fort probable que les résultats du

Tableau XIV soient représentatifs de la réalité.

Tableau XIV : Fraction de la population de cuves satisfaisant les conditions de pureté P0406

Méd. Série Si	Méd. Série Fe	-70 ppm	-50 ppm	-40 ppm	-30 ppm	-20 ppm	-10 ppm	480 ppm	+10 ppm	+20 ppm	+30 ppm	+40 ppm	+50 ppm	+70 ppm
		46%	39%	36%	32%	29%	26%	23%	20%	18%	16%	13%	12%	9%
-70 ppm	35%	16%	14%	12%	11%	10%	9%	8%	7%	6%	5%	5%	4%	3%
-50 ppm	31%	14%	12%	11%	10%	9%	8%	7%	6%	6%	5%	4%	4%	3%
-40 ppm	29%	14%	11%	10%	9%	9%	8%	7%	6%	5%	5%	4%	3%	3%
-30 ppm	28%	13%	11%	10%	9%	8%	7%	6%	6%	5%	4%	4%	3%	2%
-20 ppm	26%	12%	10%	9%	8%	8%	7%	6%	5%	5%	4%	4%	3%	2%
-10 ppm	25%	11%	10%	9%	8%	7%	6%	6%	5%	4%	4%	3%	3%	2%
720 ppm	23%	11%	9%	8%	7%	7%	6%	5%	5%	4%	4%	3%	3%	2%
+10 ppm	22%	10%	8%	8%	7%	6%	6%	5%	4%	4%	3%	3%	3%	2%
+20 ppm	20%	9%	8%	7%	7%	6%	5%	5%	4%	4%	3%	3%	2%	2%
+30 ppm	19%	9%	7%	7%	6%	6%	5%	4%	4%	3%	3%	3%	2%	2%
+40 ppm	18%	8%	7%	6%	6%	5%	5%	4%	4%	3%	3%	2%	2%	2%
+50 ppm	17%	8%	6%	6%	5%	5%	4%	4%	3%	3%	3%	2%	2%	1%
+70 ppm	14%	7%	6%	5%	5%	4%	4%	3%	3%	3%	2%	2%	2%	1%

Afin de vérifier si le tableau ci-dessus est représentatif de la réalité. Sept journées d'opérations ont été sélectionnées de façon aléatoire et espacée d'au moins trois semaines. Pour chaque journée sélectionnée, les cas de contaminations anormalement élevés n'ont pas été considérés dans la courbe normale. Le seuil de concentrations anormales a été fixé à 1500 ppm pour le fer et 1000

ppm pour le silicium en se basant sur l'allure standard de la courbe normale de distribution. Dans ce sens, en considérant la valeur médiane à travers toutes les cuves pour le fer et le silicium, et en faisant référence au

Tableau XIV, il est possible de prédire le nombre de cuves de pureté P0406 et de comparer ces prédictions avec les résultats réels.

Tableau XV : Prédiction de cuve P0406 et comparaison avec les résultats d'opérations.

Jour	Méd. Fer	Méd. Si	% prédit	% Réel	Erreur
1	676	449	9.75 %	8.53 %	1.22 %
2	725	443	8 %	7.51 %	0.49 %
3	727	439	7.75 %	5.89 %	1.86 %
4	731	419	10 %	7.96 %	2.04 %
5	731	424	8.80 %	11.59 %	2.79 %
6	755	423	7.90 %	10.28 %	2.38 %
7	918	428	< 6 %	2.98 %	X

Les résultats indiquent que les prédictions ont un écart de ± 2.8 % par rapport à la population totale sélectionnée. En considérant que la courbe normale n'est pas constante dans le temps, alors que ce paramètre a été négligé, il est normal d'avoir une légère erreur dans les prédictions. Dans ce sens, les résultats du Tableau XV sont acceptables et indiquent que la méthode utilisée possède un potentiel prédictif intéressant.

4.5 CENTRE DE TRAITEMENT DES GAZ

Le modèle qui représente le centre de traitement des gaz a été grandement simplifié. En connaissant l'efficacité du procédé selon les analyses industrielles effectuées par Consulair [106], il est inutile de représenter l'ensemble des unités d'opérations de ce système. Par conséquent, le modèle utilisé permet tout simplement une interaction entre l'alumine fraîche et les gaz de sorties des cuves d'électrolyse. La réaction d'adsorption des HF peut avoir lieu avec l'efficacité connue (99.5-99.9%) et les poussières sont capturées et réintroduites dans le procédé par alimentation dans l'alumine secondaire.

Une fraction des poussières sont le résultat de la volatilisation de certains métaux, principalement le fer, le vanadium, le gallium, le phosphore et le titanium [46]. La revue littéraire de Metson [107] a été utilisée pour identifier les constantes de volatilisations propres aux différents métaux. Le Tableau XVI permet d'illustrer que des variations existent à travers les différentes usines.

Tableau XVI : Coefficient de distribution de différentes impuretés dans une cuve d'électrolyse (métal / intrants)

	Tech1 [3]	Tech2 [4]	Tech3 [5]	Tech4 [6]	Tech5 [6]	Tech6 [2]
			Ardel	High purity trial	Avg. 12 references	NZAS
	Erftwerk		HAL-150			P69
	SW/BB		PF			CW/BB
	CPA		Pre-Bake			Pre-Bake
	125kA	140kA	150kA			150kA
	(1973)	(1976)	(1978)	(1988)	(1988)	(1996)
Ti	0.379	0.430			0.500	0.763
Fe	0.544	0.580	0.700	0.595	0.870	0.814
Ga	0.496		0.750	0.658	0.660	0.761
Si	0.918	0.930		0.952	0.950	0.980
P	0.143				0.090	
V	0.345	0.150	0.800	0.167	0.390	0.493
Ni		0.600	0.090	0.103	0.330	
Zn	0.800				0.660	
Cu			0.180		0.550	
Pb			0.320		0.560	
Mn					0.920	
Cr					1.000	
SW – Side Worked			PF – Point feed			
BB – Bar Breaker			CW – Centre worked			
CPA – Continuous pre-bake anode						

Toutefois, des recherches effectuées chez Aluminerie Alouette[46] en parallèle avec le développement de ce modèle ont permis d'identifier que le coefficient de distribution de ces impuretés est variable selon les conditions d'opération. Une forte corrélation entre les incidents anodiques et la volatilisation des impuretés a été identifiée à partir de résultats expérimentaux dans les salles d'électrolyses. Cette corrélation est particulièrement valide pour le vanadium, où seulement 20 à 40 % de la quantité de vanadium inséré (intrants dans la matière première) semblent atteindre l'aluminium. Toutefois, le même phénomène a été observé pour le fer, le titane, le gallium et le phosphore.

4.6 SIMULATIONS

Les simulations concernant la cuve d'électrolyse visent particulièrement à s'assurer que celle-ci respecte les critères standards d'opérations afin d'être représentative de l'usine. Le modèle a été développé de façon à être dépendant de certains paramètres. Ceci limite certains éléments prédictifs du modèle, mais nous permet d'évaluer correctement les concentrations qui nous intéressent ainsi que la masse de certains intrants et extrants qui sont tout aussi importants. Les variables dont le modèle est dépendant ainsi que les éléments que le modèle peut prédire sont présentés dans le Tableau XVII.

Tableau XVII : Variables indépendantes et éléments prédictifs du modèle de la cuve d'électrolyse

Variables indépendantes ⁷	Éléments prédictifs
Concentration de l'alumine fraîche	Composition de l'aluminium
Concentration de l'AlF ₃	Composition du bain électrolytique*
Concentration de l'anode neuve*	Composition du mégot*
Concentration du produit de couverture*	Composition du produit de couverture sortant*
Concentration cible pour le bain électrolytique	Nombre de doses d'alumine total*
Inventaire de métal	Nombre de doses d'AlF ₃
Inventaire des anodes en cuves	Nombre de kg de CaO dosées
Inventaire de couverture sur et entre les anodes	Masse du mégot*
Inventaire de bain électrolytique	Concentration des gaz de sorties*
Débit d'air à la sortie de la cuve*	Impact de la recirculation des poussières*
Intensité des séries	Production de bain pur*
Âge de la cuve	
Rendement Faraday moyen	
Fréquence des effets anodiques	
Durée moyenne des effets anodiques	
Ratio de volatilisation des impuretés*	
Ratio de distribution bain/métal des impuretés*	
Consommation spécifique nette de carbone*	
Dégradation des rondins et de l'hexapode	
Dégradation des dalles de côtés	
Bain retiré par les opérations	

⁷ La présence d'un astérisque (*) indique que ces variables peuvent être calculées ou utilisées dans un autre modèle développé.

4.6.1 VALIDATION - OPÉRATIONS NORMALES

Afin de valider le modèle durant les opérations normales, une période de quatre mois a été sélectionnée et les opérations moyennes d'un groupe de cuves (73 cuves) ont été étudiées pour la période choisie. La simulation a été exécutée dans le but de comparer l'état d'équilibre du système après 60 jours d'opérations et après 120 jours avec les observations réelles mesurées à l'usine. La simulation a été exécutée à deux reprises. Dans le premier cas (volatilisations), les valeurs de volatilisations identifiées dans la littérature ont été prises en considération. Le second cas (sans_volat.) néglige la volatilisation des métaux pour mieux cibler l'importance. Les résultats présentés sont normalisés par rapport aux valeurs réelles mesurées lors des opérations.

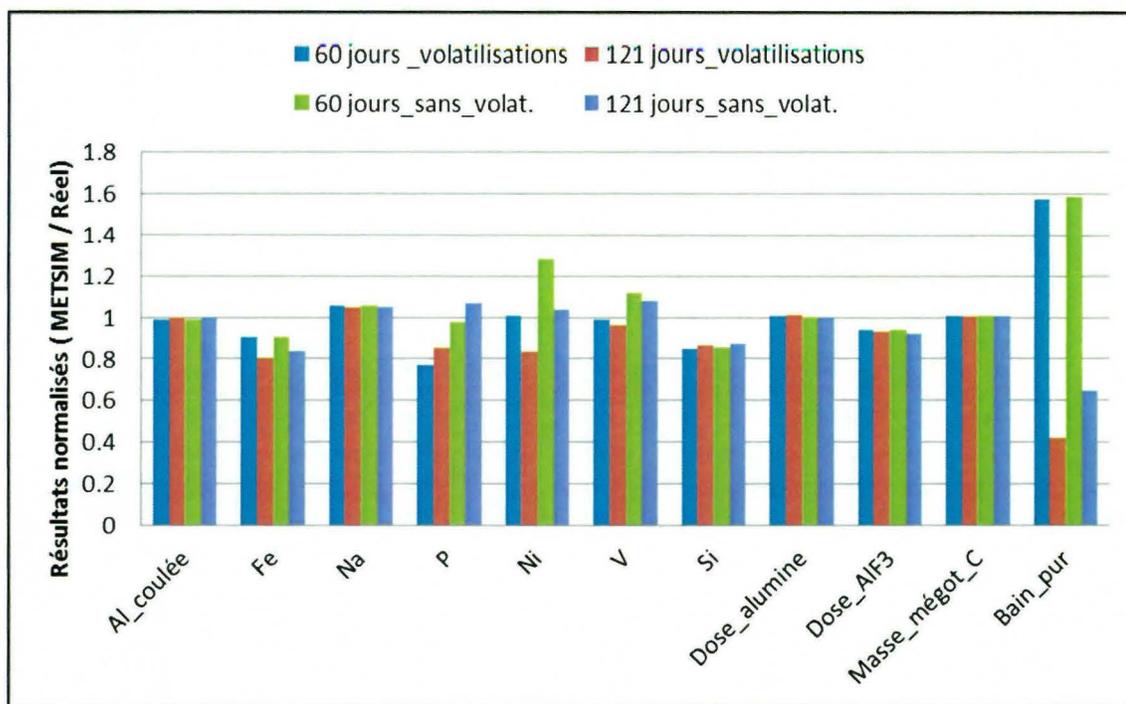


Figure 31 : Résultats des simulations d'équilibre pour un groupe de cuve. (Avec et sans volatilisations des métaux)

Aluminium coulé et dosage d'alumine : Le dosage de l'alumine est calculé en fonction du rendement Faraday. Dans ce sens, une forte corrélation était attendue entre la simulation et les

résultats réels, ce qui a été observé. Comme l'aluminium produit est dépendant de l'alumine, ce paramètre est également en très forte corrélation avec les résultats d'opérations.

Concentration du fer : La concentration de fer calculée par la simulation est plus faible que la teneur réelle dans les cuves d'électrolyses. L'hypothèse principale pouvant expliquer cette observation réside dans une variation du degré de contamination causée par les rondins et les hexapodes. Ce facteur est non négligeable pour mesurer la concentration absolue du métal. Par contre, la différence de concentration engendrée par la matière première a été prise en considération par le modèle comme il sera discuté plus loin.

Concentration du sodium : La concentration du sodium est imposée en fonction du rendement Faraday prévu de la cuve d'électrolyse. La corrélation entre la simulation et les mesures pratiques est excellente.

Concentration du phosphore, du nickel et du vanadium : Lorsque le modèle considère les constantes de volatilisation utilisée dans la littérature, la teneur en phosphore et en vanadium est radicalement inférieure à ce qui est mesuré. L'écart relatif au nickel est significatif également. Lors de la simulation contraire, la nouvelle concentration est légèrement supérieure à la réalité. Ceci indique qu'une évaluation rigoureuse des facteurs de volatilisations doit être effectuée à l'usine pour obtenir des valeurs représentatives de la technologie et du procédé utilisé par Alouette.

Concentration du silicium : La contamination en silicium est dépendante de la puissance des cuves et du transfert de chaleur entre la cuve et le milieu extérieur. Comme les résultats sont constants à 87 % de la valeur réelle observée, il est fortement plausible que la contamination moyenne en silicium soit plus élevée que ce qui a été évalué à la section 4.3.7.1. Malgré tout, les variations provoquées par la matière première ont été très bien prises en considération. De plus, comme le silicium est le composé le moins sujet à la volatilisation, il est normal que les résultats soient presque identiques pour les deux scénarios.

Dosage d'AlF₃ : De façon constante, la simulation favorise un dosage d'AlF₃ supérieur à la réalité (10-15%). Cette variation peut être causée par différents facteurs pris en considération qui peuvent ne pas être optimaux par rapport à la technologie utilisée par Alouette :

- Ratio d'émission de gaz vers l'environnement vs CTG
- Hydrolyse de l'eau avec l'humidité présente dans l'air ambiant
- Hydrolyse de l'eau capturée par l'alumine lors du traitement des gaz
- Ratio d'émission HF / H₂O pour l'eau intrinsèque à l'alumine
- La teneur réelle en eau de l'alumine n'a pas été mesurée pour la période simulée, celle-ci a été imposée comme 1 %.

Masse du mégot : La consommation nette de carbone est l'une des variables indépendantes du modèle. C'est pourquoi une corrélation très forte entre la simulation et la réalité a été observée.

Production de bain pur : La production de bain pur peut être influencée par plusieurs facteurs qui ne sont pas considérés dans le modèle (présence de cuve nourrice, variation de la puissance interne, nombre de changements d'anodes supplémentaires, etc.). Ces facteurs, combinés aux estimations discutées à la section 4.3.2.1 et 4.3.2.2, permettent d'expliquer la faible adhérence des résultats simulés et des résultats réels obtenus. De plus, pour la seconde période simulée, la production de bain de ce secteur a été grandement supérieure à la normale des opérations (300-400% par rapport aux valeurs moyennes mesurées). Une évaluation supplémentaire en usine est requise pour améliorer la rectitude des prévisions de production de bain pur.

Le modèle permet de comparer pour les différents scénarios d'opérations la provenance des contaminants.

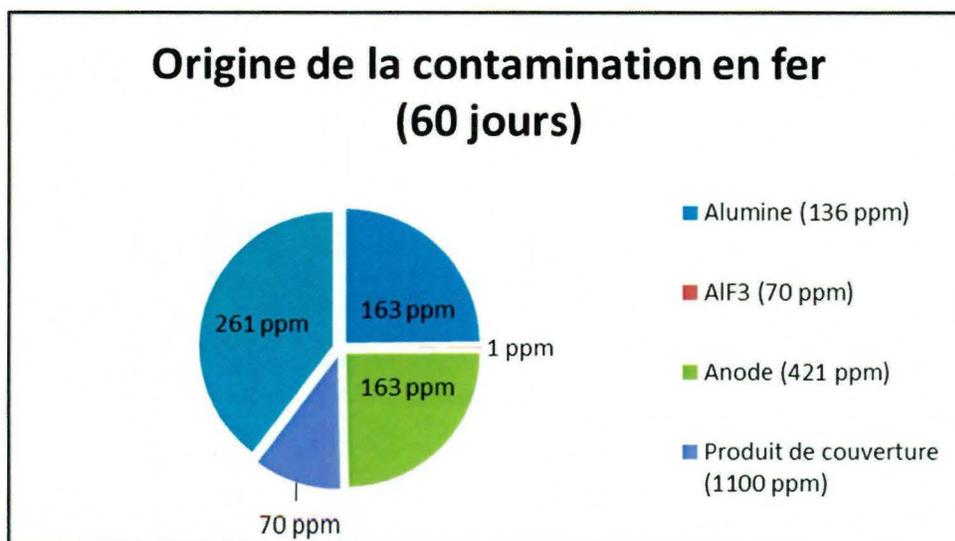


Figure 32 : Origine⁸ de la contamination en fer dans la simulation pour les 60 premiers jours. (Sans volatilisation)

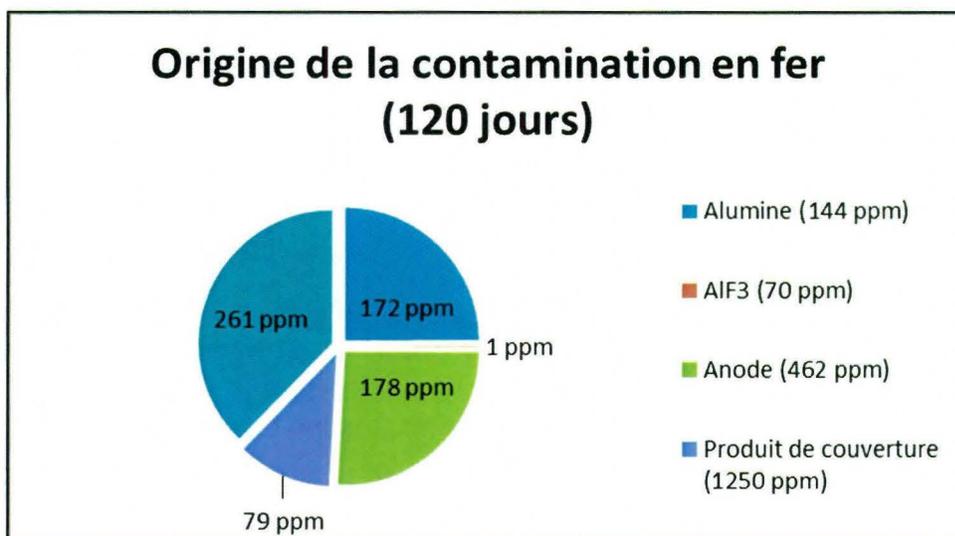


Figure 33 : Origine de la contamination en fer dans les simulations pour les 60 derniers jours en tenant compte du changement dans la matière première. (Sans volatilisation)

⁸ Les valeurs entre parenthèses sur les Figure 32 et Figure 33 représentent la concentration en fer des intrants.

La Figure 32 et la Figure 33 illustrent l'importance de chacune des matières premières sur la teneur finale de l'aluminium. Les résultats confirment que la matière première a un impact significatif sur la teneur en impureté du produit final. Bien que la dynamique du système dans son ensemble puisse donner des résultats légèrement différents, il est possible de quantifier théoriquement la concentration d'impuretés (ppm) qui doit être ajoutée aux différentes matières premières pour observer une augmentation de 1 ppm sur la concentration finale de l'aluminium. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau XVIII.

Tableau XVIII : Impact de la matière première sur la concentration à l'équilibre de l'aluminium sans volatilisation.

Éléments	Coefficients		
	Alumine	Anodes	Produit de couverture
Fer	0.75	2.6	17
Silicium	1.18	2	25
Vanadium	-	2.52	-
Nickel	-	2.64	-
Les coefficients sont exprimés en terme de ppm ajoutée dans la matière première / augmentation attendue en ppm dans l'aluminium liquide			

4.6.2 CHANGEMENT DE COMPOSITION DES ANODES

Lorsque des anodes de compositions différentes sont acheminées vers les salles de cuves, leurs impacts à long terme peuvent être rapidement évalués de façon théorique. De façon dynamique, un cycle d'anodes complet (20 jours de production) est requis pour que l'inventaire d'anodes dans la cuve ait complètement changé de composition. Ceci entraîne donc un délai important sur la contamination du métal. La prochaine simulation examine l'impact d'un changement important dans la teneur en silicium des anodes. La réponse du système est illustrée pour cinq états différents.

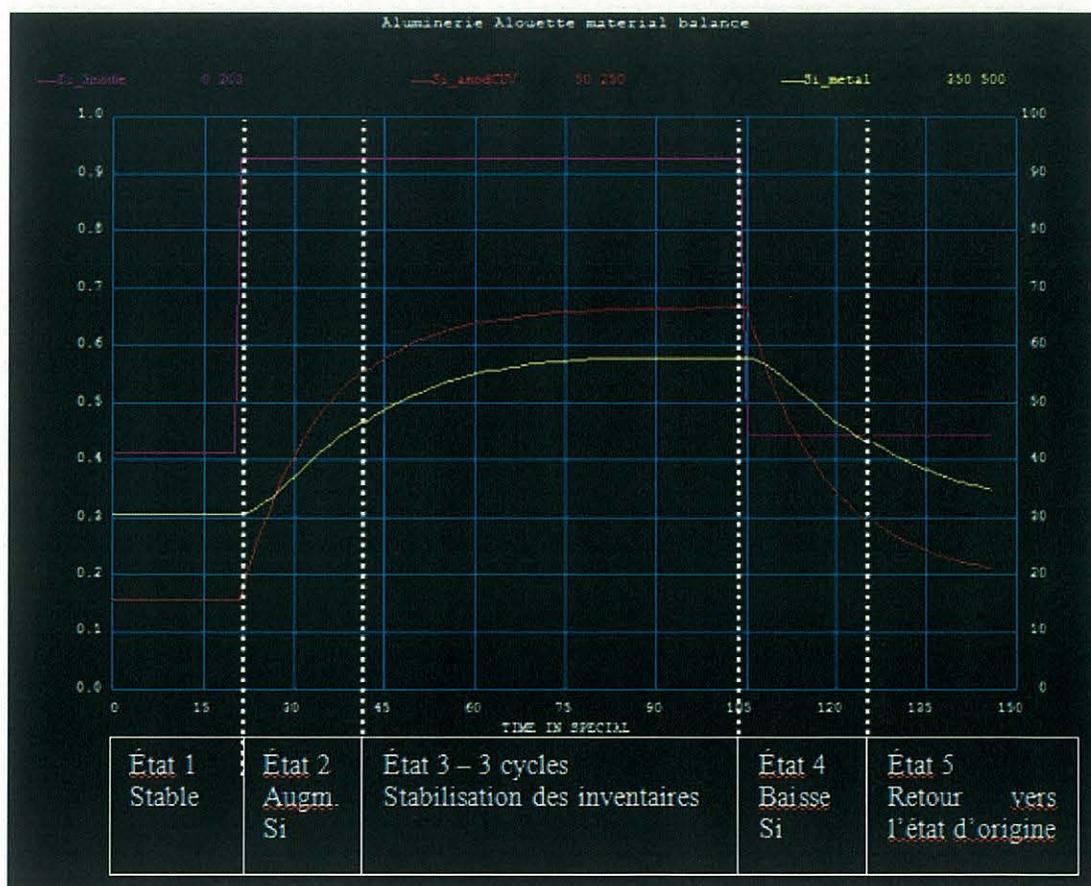


Figure 34 : Temps de réponse résultant d'un changement dans la composition des anodes neuves.

Lors du changement de la composition des anodes d'entrées, on observe à l'aide de la simulation que 2 cycles de changements d'anodes sont requis pour que la nouvelle concentration de

l'inventaire de la cuve soit similaire à la nouvelle concentration insérée dans la cuve. Alors qu'en réalité, un seul cycle est nécessaire pour atteindre 100 % de la nouvelle composition. La Figure ci-dessus indique que la composition de l'inventaire a changé de seulement 75 % lors d'un cycle de changement d'anodes et de 95 % après deux cycles. Cette différence est causée par l'utilisation d'une seule phase représentant l'ensemble des anodes alors qu'en réalité, celle-ci devrait être représentée comme vingt unités de compositions distinctes. Malgré tout, la convergence du modèle est suffisamment rapide pour tenir compte de l'aspect dynamique d'un changement dans la composition de l'anode.

Les simulations indiquent que le même phénomène est associé au produit de couverture qui recouvre les anodes.

4.6.3 CHANGEMENT DE COMPOSITION DU PRODUIT DE COUVERTURE

Le changement de la concentration d'alumine dans le produit de couverture a un impact important sur l'alimentation en alumine et en AlF_3 ainsi que sur la production de bain supplémentaire. La vérification qui suit permet de s'assurer que le modèle est en accord avec les relations observées dans l'aluminerie.



Figure 35 : Impact du changement de la teneur en alumine du bain de couverture

La simulation effectuée indique que le comportement du modèle respecte la réalité. En effet, un plus grand apport d'alumine par la couverture (mauve) réduit de façon linéaire la quantité d'alumine qui doit être dosée (rouge) pour produire une même quantité d'aluminium et conserver un rendement Faraday constant. Par ailleurs, la quantité de bain excédentaire siphonnée (jaune) diminue proportionnellement puisque la fraction de bain ajoutée à la cuve diminue constamment.

4.6.4 VARIATION DU RENDEMENT FARADAY

Le rendement Faraday a un impact direct sur la production d'aluminium ainsi que la quantité d'alumine dosée. De plus, si l'oxydation des anodes est constante, alors une augmentation de la consommation spécifique nette de carbone est attendue, accompagnée d'une hausse de la production de monoxyde de carbone. La simulation suivante permet de confirmer que ces relations sont prises en compte adéquatement dans le modèle. Chacun des paramètres étudiés possède une relation linéaire avec le rendement Faraday.

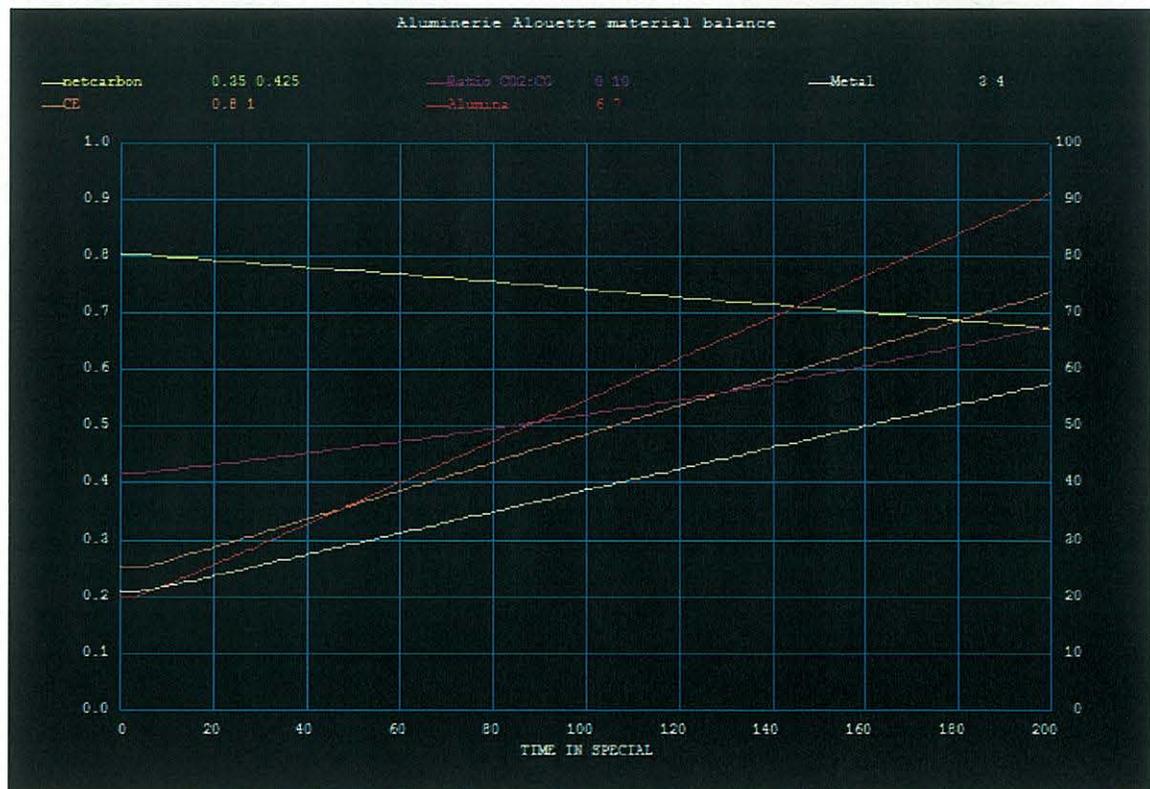


Figure 36 : Variations du rendement Faraday et impact sur les autres paramètres du modèle

À partir des résultats précédents, il est possible de constater que le comportement normal de la cuve est respecté. Toutefois, il est important de valider que les résultats obtenus soient représentatifs des résultats réels observés dans l'usine pour une période significative.

Pour deux scénarios précis, et pour une période de un an, la production annuelle de métal a été prédite à l'aide du modèle en se basant sur l'intensité moyenne et le rendement Faraday. Les résultats des simulations, présentés au Tableau XIX, indiquent une différence moyenne d'environ 0.3 % par rapport à la production annuelle réelle d'une série d'électrolyse complète. Ces résultats démontrent donc que le modèle développé permet de prédire des volumes de métal représentatif de la réalité.

Tableau XIX : Volume de métal produit pour différents scénarios d'opération. (Prédit vs Réel)

	Nombre de cuves en opération	Production de métal (Tonnes annuelles)
Année 1 (prédiction)	312 cuves	302009
Année 1 (résultats usine)		301238
Écart absolu (tonnes)		771
Écart relatif		0.256 %
Année 2 (prédiction)	311 cuves	312 793
Année 2 (résultats usine)		311744
Écart absolu (tonnes)		1049
Écart relatif		0.336 %

4.6.5 IMPACT DE LA DURÉE ET DE LA FRÉQUENCE DES EFFETS ANODIQUES

La durée d'un effet anodique joue un rôle important sur la concentration de CF_4 émise alors que la fréquence des effets anodes a un impact particulièrement sur la quantité de C_2F_6 émises. Le modèle construit respecte ces énoncés.

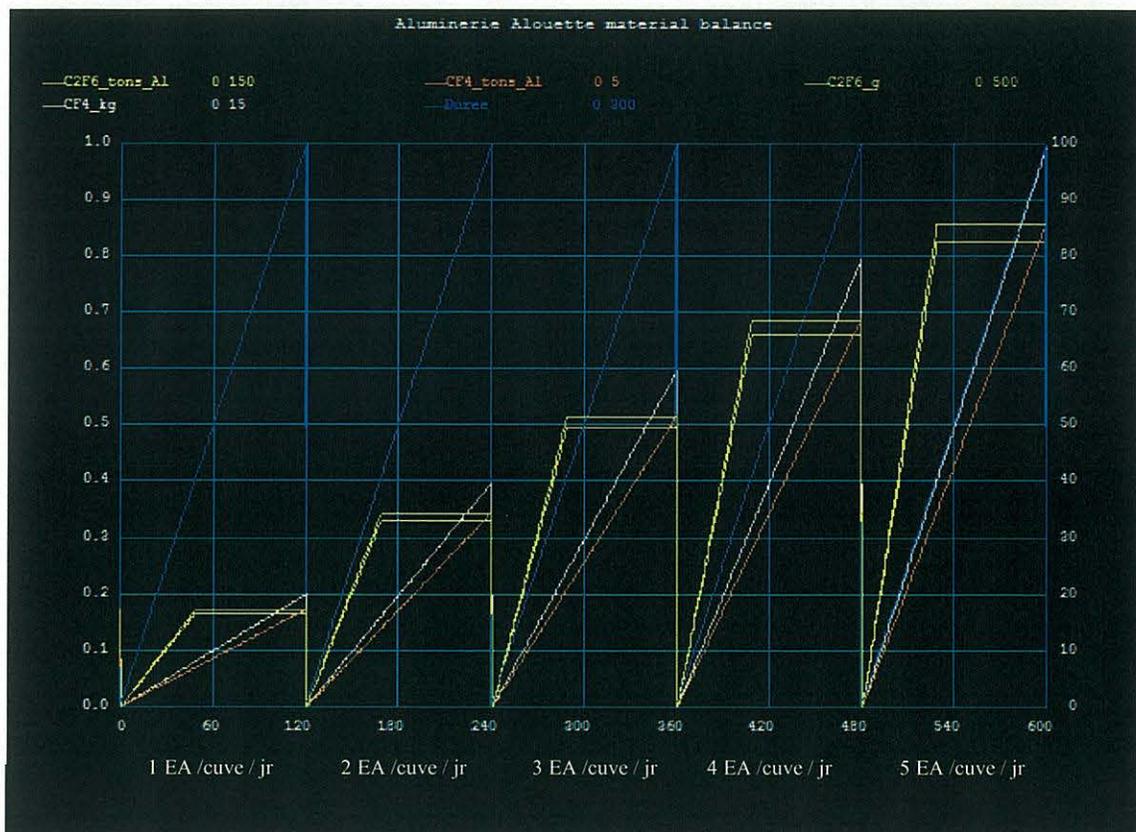


Figure 37 : Influence de la durée et fréquence des effets anodiques sur la production de CF_x .

Les simulations indiquent que la quantité de CF_4 émises correspondent à 0.85 kg / T Al pour une durée moyenne de cinq minutes. Par ailleurs, la quantité de C_2F_6 émises est équivalent à 0.0255 kg / T Al pour tout effet anodique d'une durée d'au moins deux minutes. Enfin, pour une durée moyenne constante, la quantité de gaz émis sera directement proportionnelle au nombre d'effets anodiques journaliers.

La concentration de CF_4 et de C_2F_6 , pour différentes durées, et occasionnée par un seul effet d'anode est disponible dans le Tableau XX.

Tableau XX : Quantité de CF_x émis au cours d'un effet d'anode, selon sa durée.

Durée de l'effet d'anode (secondes)	Production de CF_4 (grammes)	Production de C_2F_6 (grammes)	Ratio $\text{C}_2\text{F}_6 / \text{CF}_4$
10	100	7	0.07
30	300	21	0.07
60	600	42	0.07
180	1800	86	0.048
300	3000	86	0.029
600	6000	86	0.014

CHAPITRE 5 :
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

5.1 CONCLUSION

5.1.1 RETOUR SUR LES OBJECTIFS

Le modèle développé satisfait chacun des objectifs définis à l'état initial de ce projet.

Objectif 1 : Développer un outil prédictif dynamique de la pureté de l'aluminium en lien avec la matière première.

À partir de données publiées et de données d'opération prises chez Aluminerie Alouette, il a été possible de mettre en œuvre un modèle représentant les secteurs importants de l'aluminerie en fonction de l'objectif visé.

Les simulations effectuées à partir de ce modèle démontrent que les variations de la pureté de l'aluminium peuvent être prédites efficacement en fonction de la composition de la matière première. En considérant la production d'anode crue, les fours de cuissons, les zones d'entrepôts de l'usine d'anodes et l'inventaire interne de la cuve d'électrolyse, il y a suffisamment d'éléments incorporés au modèle pour illustrer le comportement dynamique de l'aluminerie.

Le temps de réponse du système interne de la cuve est toutefois légèrement plus long que la réalité. En plus de la pureté du métal produit, le système considéré permet de suivre la composition des anodes, des mégots, du bain électrolytique et du produit de couverture. Le bilan de matière obtenu pour l'ensemble de ces composés est représentatif des conditions réelles d'opérations. Pour terminer, les émissions environnementales ont également été prises en considération et concordent avec les résultats publiés pour l'industrie. Des mesures industrielles sont toutefois requises pour représenter adéquatement la technologie utilisée par Aluminerie Alouette.

Objectif 2 : Quantifier l'impact de certains équipements utilisés dans le procédé (broyeur à boulets, séparateur magnétique, etc.).

L'efficacité des équipements de l'usine a été intégrée au modèle à partir d'analyses internes effectuées chez Aluminerie Alouette. En connaissant l'efficacité (séparateur magnétique) ou l'ampleur de la contamination (broyeur à boulets), il a été possible d'évaluer le degré d'importance de ces équipements par rapport à la production d'aluminium de haute pureté. Il est également possible d'ajouter de nouveaux équipements au procédé, et ainsi d'évaluer l'impact de celui-ci à l'échelle usine et pour une longue période.

Objectif 3 : Identifier les zones du procédé où il y a accumulation ou génération d'impuretés

La mise en place du modèle a permis d'identifier plusieurs zones cibles du procédé qui ont chacune un potentiel d'amélioration significatif par rapport à la production d'aluminium de haute pureté. Certaines des zones de contaminations sont reliées à une fraction de matériel qui ne passe pas par un séparateur magnétique ou bien une accumulation de fines poussières. L'utilisation de simulations permet également d'évaluer l'aspect économique de différents scénarios permettant de traiter ces zones riches en contaminants. Enfin, le modèle a été développé de façon à rapidement identifier la ou les sources principales pour les différents contaminants considérés.

5.1.2 CONCLUSION GÉNÉRALE

Le modèle satisfait amplement les attentes et permet de prédire adéquatement la pureté de l'aluminium produit. Il est fortement suggéré d'utiliser le modèle qui a été développé comme guide lors des nombreuses prédictions mensuelles relatives au procédé d'électrolyse (pureté du métal, consommation d'alumine, ratio bain/alumine, etc.). Enfin, ce modèle devrait également être utilisé pour évaluer l'effet de différentes sources de matières premières à plus faible coût.

Il est toutefois recommandé d'apporter les modifications suggérées à la section 5.2 de façon à minimiser l'erreur absolue par rapport aux résultats réels de l'usine.

5.2 RECOMMANDATIONS

5.2.1 ÉLÉMENTS À OPTIMISER POUR LE MODÈLE

5.2.1.1 USINE DE PRODUCTION D'ANODES CRUES

- Une analyse systématique du séparateur magnétique doit être effectuée pour expliquer les importantes variations d'efficacités. Un gain économique important peut être associé à cet élément.
- Une nouvelle évaluation de la contamination attribuée par le broyeur à boulets en fonction des nouveaux standards d'opérations peut ajouter de la rigueur au modèle.
- Le bilan de matière du Nickel à l'usine d'anode crue doit être examiné plus attentivement pour identifier la source de contamination observée lors des analyses chimiques et incorporer cet élément au modèle.

5.2.1.2 FOUR DE CUISSON DES ANODES

- Le modèle actuellement utilisé pour représenter les volatiles est évaporatif. Comme METSIM est un logiciel qui peut résoudre les bilans thermiques associés à la dynamique des réactions chimiques, il est possible de mettre en œuvre un système réactif et non pas évaporatif.
- La désulfuration des anodes lors de la cuisson doit être considérée
- La perte de masse en silicium doit être examinée d'un point de vue chimique et les mécanismes expliquant la réaction doivent être incorporés au modèle.

5.2.1.3 CUVE D'ÉLECTROLYSE

- Les facteurs ayant une influence sur l'hydrolyse en cuve doivent être évalués in situ pour représenter adéquatement les conditions en usine.

- Une analyse systématique permettant de relier la contamination en fer de la cuve à un élément mesurable doit être effectuée pour être en mesure de prédire une teneur absolue, et non seulement des variations concernant la teneur de fer.
- Une analyse similaire doit être effectuée pour relier le silicium et la source de contaminant.
- La volatilisation des éléments dans la cuve d'électrolyse doit être évaluée de façon rigoureuse pour implanter les coefficients correspondants dans le modèle.
- Lors de la dégradation cathodique, le sodium qui a été absorbé n'est pas libéré au cours de la dégradation. Sachant que la zone la plus concentrée est en surface de la cathode, une fraction du sodium devrait donc être libéré et pris en considération dans le modèle.
- Le rendement Faraday et la consommation nette de carbone sont des variables dépendantes imposées. En utilisant des concepts théoriques publiés pour calculer ces valeurs, la liberté de prédiction du modèle pourrait être augmentée.
- Les changements d'anodes supplémentaires ne peuvent être considérés efficacement avec l'inventaire d'anodes présentement utilisé. Par contre, les interactions bain/produit de couverture associées à ces changements d'anodes supplémentaires peuvent être prises en considération.
- Une estimation plus précise du bain électrolytique retiré lors des opérations de routine permettrait d'approfondir la précision des prévisions en lien avec la production de bain pur.

5.2.2 ÉLÉMENTS À INCORPORER

En premier lieu, lors de l'acquisition d'une licence d'exploitation commerciale de METSIM, les différents modèles créés devront être reliés les uns aux autres pour mettre en œuvre le modèle complet représentant Aluminerie Alouette. Par la suite, certains éléments supplémentaires pourront être incorporés pour ajouter de la précision aux simulations effectuées.

- Utilisation de 20 unités d'opérations différentes pour représenter les anodes et le produit de couverture qui leur sont associés. (Gain sur le temps de réponse du système.)

Ce système permettra de considérer les changements d'anodes supplémentaires.

- Considérer les interactions entre le coke de garnissage, les anodes et le réfractaire dans les fours de cuissons anodiques. (Gain de précision sur la composition des anodes.)

- Considérer un inventaire de réfractaire dans la cuve pour mieux représenter la diffusion des composants (Gain de précision sur la composition des matériaux de débrasquage.)

- Le modèle utilisé pour le centre de traitement des gaz devrait être optimisé pour avoir une efficacité variable en fonction des conditions d'opérations. (Gain sur la liberté de prédiction du modèle.)

- Un modèle du centre de traitement des fumées devrait être mis en place pour traiter les gaz de sorties du four de cuissons des anodes. (Gain sur la précision de la composition de l'alumine secondaire.)

ANNEXE A

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'USINE DE
PRODUCTION D'ANODE ET DES SALLES
D'ÉLECTROLYSES

ANNEXE A NON-DISPONIBLE POUR FINS DE CONFIDENTIALITÉ

ANNEXE B

LISTE DES PUBLICATIONS EFFECTUÉES DANS LE CADRE
DE LA MAÎTRISE

1. Dion, L., L. Kiss, et coll. (2012). Development of a dynamic mass balance model for predicting metal purity at aluminerie alouette. Gepeszett - 8th international conference on mechanical engineering. Budapest: p. 72-82.
2. DION,L, Participation à la finale provinciale du concours : votre soutenance en 180 secondes. ACFAS 2012
3. Dion, L., L. Kiss, et coll. (2012). Développement d'un bilan de matière dynamique pour une aluminerie. Affiche scientifique, JER 2012
4. Dion, L., L. Kiss, et coll. (2013). Sodium content in aluminum and current efficiency - Correlation through multivariate analysis. Light Metals. M. Cootsey. San Antonio, Tx, USA.
5. Dion, L., L. I. Kiss, et coll. (2013). Bilan de matière dynamique d'une cuve d'électrolyse. Un modèle basé sur des notions théoriques, des résultats publiés et des mesures pratiques. Affiche scientifique, JER 2013.
6. Dion, L., L. I. Kiss, et coll. (2014). Developing a new process indicator based on the relationship between an electrolysis cell impurity balance and its incidents. TMS - Light Metals. San Diego.

ANNEXE C
RÉFÉRENCES

1. LeBreux, M., *Controle de l'epaisseur de gelee dans les reacteurs metallurgiques a haute temperature a l'aide d'un capteur virtuel*, 2011, Universite de Sherbrooke (Canada): Canada.
2. Iffert, M., M. Skyllas-Kazacos, and B.J. Welch, *Challenges in mass balance control*. TMS - Light Metals, 2005: p. 385-391.
3. Wang, Z., J. Rutlin, and T. Grande. *Sodium diffusion in cathode lining in aluminium electrolysis cells*. 2010. Seattle, WA.
4. Thonstad, J., *Alumina properties, crust and sludge formation and dissolution*, in *Aluminium Electrolysis*, O.o.e. education, Editor 1994.
5. Perruchoud, R., M. Meier, and W.K. Fischer, *Bath impregnation of carbon anodes*, in *TMS - Light metals*, W. Hale, Editor 1996. p. 543-549.
6. Meghlaoui, A. and N. Aljabri. *Aluminum Fluoride control Strategy Improvement*. in *TMS*. 2003.
7. Rye, K., et al., *Aluminium fluoride dissolution and distribution - an investigation of the dynamic mass balance when adding large quantities to a prebake cell*. TMS - Light Metals, 2001.
8. Tabsh, I., M. Dupuis, and A. Gomes. *Process simulation of aluminum reduction cells*. 1996.
9. Foster, Y., *Action taken by the Aluminerie de Bécancour smelter to reduce the iron and sodium content in baked anode*, in *METSOC - Light metals 1997*. p. 281-289.
10. Lindsay, S., *Measures to control Fe contaminations in pre-bake reduction cells*, in *8th australasian aluminium smelting technology conference*, 2004.
11. Lindsay, S., *Diagnosing iron contamination in pot room metal*. TMS - Light Metals, 2005: p. 393-397.
12. Sturm, E. and G. Wedde, *Removing impurities from the aluminium electrolysis process*, in *TMS - Light metals*, B.J. Welch, Editor 1998. p. 235-240.
13. Iffert, M.C.S. and F.o.E.U. Engineering, *Aluminium smelting cell control and optimisation*, M.C.S. Skyllas-Kazacos, F.o.E.U. Engineering, and B.C.S. Welch, Editors. 2007.
14. Winkelmann, A., et al., *Logistic simulation of discrete material flow and processes in aluminium smelters*, in *TMS - Light metals*, G. Bearne, Editor 2009. p. 523-528.
15. Meijer, M., *Aluminium smelter manufacturing simulation - Can these bring real cost savings?*, in *TMS - Light metals*, S. Lindsay, Editor 2011. p. 421-424.
16. Siljan, O.-J., et al., *Using system dynamic modelling for scenario simulations in aluminium electrolysis plants*. TMS - Light Metals, 2004: p. 271-275.
17. Coelho, R.J., et al., *Operational simulation model of the raw material handling in an integrated steel making plant*, in *Winter simulation conference (IEEE) 2009*. p. 3055-3065.
18. Gusberti, V., et al., *Modelling the aluminium smelting cell mass and energy balance - A tool based on the 1st law of thermodynamics*, in *10th australasian aluminium smelting technology conference*, 2011: Launceston.
19. Gusberti, V., et al., *Modeling the mass and energy balance of different aluminium smelting cell technologies*, in *TMS - Light metals*, C. Suarez, Editor 2012. p. 929-934.
20. Dupuis, M. and I. Tabsh, *Using a steady state model of an aluminium reduction cell to investigate the impact of design changes*, in *Light Metals 1996 - METSOC*, 1996. p. 419-428.

21. WINKEL-JESSEN, S., *Mathematical modeling of an Hall-Héroult aluminium reduction cell*, in *Electrical Engineering*, 2008, Technical university of Denmark: Denmark.
22. Nikkhah, K. and C. Anderson, *Role of simulation software in design and operation of metallurgical plants : a case study*, in *SME Annual Meeting*, 2001.
23. Chamveha, P., et al., *Performance analysis of a smelting reactor for copper production process*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009. **48**: p. 1120-1125.
24. Smith, H., *Process simulation and modelling*, in *Developments in mineral processing*, 2005: Perth, Australia.
25. Tripathi, N., E. Peek, and M. Stroud, *Advanced process modeling at the BCL smelter: Improving economic and environmental performance*. *Journal of Metals (JOM)*. **63**(1): p. 63-67.
26. Guo, X.J., *Process modeling and intelligent system in copper smelter --- The concept of future smart smelter*.
27. Coursol, P., T. Leggett, and B. Quesnel, *Development of a mass balance model for the xstrata copper kidd refinery*, in *Hydrometallurgy 2008 : Proceedings of the sixth international symposium*, C.A. Young, Editor 2008. p. p. 367-377.
28. Tripathi, N., et al., *Advanced metallurgical modeling of Ni-Cu smelting at the XSTRATA nickel sudbury smelter*, in *TMS - International Peirce-Smith converting centennial*, 2009. p. 251-261.
29. Mannweiler, U., *Anode Manufacturing, an introduction*, in *Anodes for the Aluminium industry*, R.D.C. Ltd., Editor 1995: Switzerland. p. 197-202.
30. Fischer, W.K. and R. Perruchoud, *Interdependance between properties of anode butts and quality of prebaked anodes*. *Light metals*, 1991: p. 721-724.
31. Polovnikov, V.M., I.V. Cherskikh, and E.A. Startsev, *Experience oh high sulphur cokes utilization in baked anode production*, in *Non-ferrous metals*, 2010: Krasnoyarsk. p. 336-345.
32. Edwards, C., K.J. Neyrey, and L.P. Lossius, *A review of coke and anode desulfurization*, in *Light Metals - TMS*, M. Sorlie, Editor 2007. p. 895-900.
33. Suriyaphradilok, U., *Characterization of coal- and petroleum-derived binder pitches and the interaction of pitch/coke mixtures in pre-baked carbon anodes*, 2008, The Pennsylvania State University: United States -- Pennsylvania.
34. Chabot, J. and B. Beaulieu, *Analyse chimiques - Profil de mégots*, 2011, Aluminerie Alouette Inc.
35. Mannweiler, U., et al., *High vanadium venezuelan petroleum coke : a raw material for the aluminium industry?*, in *TMS - Light metals*, 1989: Las Vegas. p. 449-454.
36. Fischer, W.K. and R. Perruchoud, *Influence of coke calcining parameters on petroleum coke quality*. *Light metals*, 1985: p. 811-824.
37. Perruchoud, R., M. Meier, and W.K. Fischer, *Survey on worldwide prebaked anode quality*, in *Light metals*, A. Tabereaux, Editor 2004. p. 573-578.
38. Alouette, *Bilan de fer - usine d'anode*, 2003, Aluminerie Alouette. 8 pages.
39. Käppeler, G., *A modern air pollution control system to clean exhaust gases from anode baking furnaces*, in *TMS - Light metals*, E. Cutshall, Editor 1992. p. 747-750.

40. Jacobsen, M. and C.M. Melaaen, *Numerical simulation of the baking of porous anode carbon in a vertical flue ring furnace*. Numerical heat transfer part A : Applications : An international journal of computation and methodology, 1998. **34**(6): p. 571-598.
41. Dagoberto, S.S., G. Vanderlei, and P.C.V. Elton, *Avanced 3D modelling for anode baking surfaces*. Light Metals, 2005: p. 697-702.
42. Engelsmann, R. and P. Sommer, *High quality anode production with state of the art baking technology*, in *Anodes for the aluminium industry*, R.D.C. Ltd, Editor 1992. p. 241-252.
43. Oumarou, N., et al., *Modèle dynamique de procédé: Étude du comportement des fours horizontaux de cuisson d'anodes*, S. poster, Editor 2013, JER 2013: Montréal.
44. Uhrig, J.R., *A unique refractory solution for anode baking furnace flues*. TMS - Light Metals, 2004: p. 553-557.
45. Yurkow, V.V., *Refractories and carbon cathode materials for the aluminium industry*. Refractories and industrial ceramics, 2006. **46**(3).
46. Dion, L., et al., *Developing a new process indicator based on the relationship between an electrolysis cell impurity balance and its incidents*, in *TMS - Light Metals*, 2014: San Diego.
47. Grjotheim, K., et al., *Introduction to aluminium electrolysis - Understanding the Hall-Heroult process*, ed. K. Grjotheim and H. Kvande, 1993, Düsseldorf: Aluminium-Verlag. 254 pages.
48. Engvoll, M.A., *Reactivity of Anode Raw Materials and Anodes for Production of Aluminium*, 2002, Fakultet for naturvitenskap og teknologi. p. 201.
49. Jentoftsen, T., et al., *Correlation between anode properties and cell performance*, in *TMS - Light metals*, G. Bearne, Editor 2009. p. 301-304.
50. Ziegler, D., *Sub-surface carbon dioxide reaction in anodes*, in *TMS - Light metals*, S. Lindsay, Editor 2011. p. 901-906.
51. Farr-Wharton, R. and B. Welch, J., *Chemical and electrochemical oxidation of heterogenous carbon anodes*. Electrochimica Acta, 1980. **25**: p. 217-221.
52. Kuang, Z., *On the consumption of carbon anodes in aluminium electrolysis*, 1994, Universitetet i Trondheim Norges Tekniske Hogskole (Norway): Norway. p. 144
53. Solli, L.N., *Carbon anodes in aluminium electrolysis cells: Factors affecting anode potential and carbon consumption*, 1994, Universitetet i Trondheim Norges Tekniske Hogskole (Norway): Norway. p. 178
54. Wilkening, S., *Reflection on the carbon consumption of prebaked anodes*, in *TMS - Light metals* 1995. p. 715-724.
55. James, B., *The oxidation reactions of heterogeneous carbon cathodes used in electrolytic production of aluminium*, 1997.
56. Eidet, T., *Reactions on carbon anodes in aluminium electrolysis*, 1997, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet (Norway): Norway. p. 178
57. Broek, S. and B. Rogers, *The origin and abatement of SO₂ emissions from primary aluminium smelters*, in *TMS - Light metals*, G. Bearne, Editor 2009. p. 999-1006.
58. Fischer, W.K., R. Perruchoud, and F. Keller, *Interdependance between anode net consumption and pot design, pot operating parameters and anode properties*. Light metals, 1991: p. 681-686.
59. Gaertner, H., A.P. Ratvik, and T.A. Aarhaug, *Particulate emissions from electrolysis cells*, in *TMS - Light metals*, S. Lindsay, Editor 2011. p. 345-350.

60. Dervede, E., *Estimation of fluoride emissions to the atmosphere*, in *TMS - Light metals*, B.J. Welch, Editor 1998. p. 317-322.
61. Wedde, G. and S.O. Strommen, *Emission control in the aluminium industry*, in *METSOC - Light metals*, J. Kazadi and J. Masounave, Editors. 2000. p. 307-325.
62. Edwin Campbell, P. and E.C. Patterson, *Hydrogen fluoride emissions from aluminium electrolysis cells / Edwin Campbell Patterson*, 2002, Thesis (PhD--Chemical and Materials Engineering)--University of Auckland, 2002.
63. Taylor, M. and M. Hyland, *Dust in potrooms - Origins and effects*, in *8th australasian aluminium smelting technology conference*, 2004.
64. Zhaohui, W., *Aging of Si₃N₄-bonded SiC Sidewall Materials in Hall-Héroult Cells - Material Characterization and Computer Simulation*, in *Material science and engineering 2010*, Norwegian university of science and technology: Trondheim. p. 186.
65. Wrigge, H.-C. and H. Albers, *Erzmetall*, 1997. **50**(1): p. 60-64.
66. Saevarsdottir, G., et al., *Effect of phosphorus impurities on the current efficiency for aluminium deposition from cryolite-alumina melts in a laboratory cell*, in *10th australasian aluminium smelting technology conference*, 2011: Launceston.
67. Haugland, E., et al., *The behavior of phosphorus impurities in aluminium electrolysis cells*. *TMS - Light Metals*, 2001.
68. Jentoftsen, T., et al., *Solubility of iron and nickel oxides in cryolite-alumina melts*. *TMS - Light Metals*, 2001.
69. Sterten, A., R. Odegard, and J. Thonstad, *On the solubility of aluminium in cryolitic melts*. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 1988. **19B**: p. 449-457.
70. Zhang, W., et al., *Modelling of impurity balance for an aluminium smelter*, in *TMS - Light metals*, W.R. Hale, Editor 1996. p. 405-411.
71. Danek, V., et al., *Material balance of vanadium in aluminium reduction cells*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004. **43**: p. 8239-8243.
72. Dion, L., et al., *Sodium content in aluminum and current efficiency - Correlation through multivariate analysis*, in *Light Metals*, M. Cootsey, Editor 2013: San Antonio, Tx, USA.
73. Tabereaux, A.T., *The role of Sodium in Aluminium Electrolysis : A possible indicator of cell performance*, in *TMS - Light Metals*, W.R. Hale, Editor 1996. p. 319-326.
74. Taylor, M., *Anode cover materials - Science, practice and future needs*, in *9th australasian aluminium smelting technology conference*, 2007.
75. Allard, J. and F.-P. Perron, *Quantité de bain siphonné à la coulée*, 2010, Aluminerie Alouette inc.
76. Bouchard, S., et al., *Regulation system to improve quality of the metal sucked during tapping operation*. *Light metals*, 2014.
77. Huglen, R., B. Lillebuen, and T. Mellerud, *5. Principles of electrochemistry and current efficiency*, in *Introduction to aluminium electrolysis - Understanding the Hall-Heroult process*, K. Grjotheim and H. Kvande, Editors. 1993, Aluminium-Verlag: Düsseldorf. p. 254 pages.
78. Wilkening, S., P. Reny, and B. Murphy, *Anode cover material and bath level control*. *TMS - Light Metals*, 2005: p. 367-372.

79. Metson, J., *Aluminas : New Approach to Understanding Smelter Performances*, 2012, The university of Auckland: New Zealand.
80. Simoes, T., et al., *Impact of alumina fines content on potline performance ouro preto smelter*, in *TMS - Light metals*, D. DeYoung, Editor 2008. p. 303-308.
81. Lafrance, J. and M. Gagnon, *Gestion des mégots retournés à l'usine d'anode*, L. Dion, 2013.
82. Tabereaux, A.T., et al., *Erosion of cathode blocks in 180 kA prebake cells*, in *TMS - Light metals*, C. Eckert, Editor 1999. p. 187-192.
83. Dreyfus, J.M. and L. Joncourt, *Erosion mechanisms in smelters equipped with graphite blocks a mathematical approach*, in *TMS - Light Metals*, C. Eckert, Editor 1999. p. 199-206.
84. Wilkening, S. and P. Reny, *Erosion rate testing of graphite cathode materials*. *TMS - Light Metals*, 2004: p. 597-602.
85. Liu, Q.S. and H. Fang, *Mechanical properties of carbon cathodes during aluminium electrolysis*, 2012. p. 2155-2159.
86. Dreyfus, J.M., L. Rivoaland, and S. Lacroix. *Variable resistivity cathode against graphite erosion*. 2004. Carlotte, NC.
87. Brilloit, P., L.P. Lossius, and H.A. Oye, *Melt penetration and chemical reactions in carbon cathodes during aluminium electrolysis. I. Laboratory experiments*, in *TMS - Light metals*, S. DAS, K., Editor 1993. p. 321-330.
88. Gudbrandsen, H., A. Sterten, and R. Odegard, *Cathodic dissolution of carbon in cryolitic melts*, in *TMS - Light metals*, E. Cutshall, Editor 1992. p. 521-528.
89. Sørli, M. and H.A. Øye, *Cathodes in Aluminium Electrolysis*. Vol. 2nd ed. 1994, Düsseldorf: Aluminium Verlag.
90. Liao, X.A. and H.A. Øye, *Carbon cathode corrosion by aluminium carbide formation in cryolitic melts*, in *TMS - Light metals*, C. Eckert, Editor 1999. p. 621.
91. Rafiei, P., et al., *Electrolytic Degradation within cathode materials*. *TMS - Light Metals*, 2001.
92. Vasshaug, K., et al., *Wear of carbon cathodes in cryolite-alumina melts*, in *TMS - Light metals*, M. Sorlie, Editor 2007. p. 821-826.
93. Ron, E. and R. Etzion, *Degradation mechanisms and development of silicon carbide refractories / Ron Etzion*, 2008, Thesis (PhD--Chemistry)--University of Auckland, 2008.
94. Lebeuf, M., et al., *Towards a better understanding of carburation phenomenon*, in *TMS - Light metals*, S. Lindsay, Editor 2011. p. 1097-1102.
95. Pietrzyk, S., *Aluminium carbide formation on cathodic carbon lining in hall-heroult cells*, in *5th international conference on electrodes & Support services for primary aluminium smelters* 2011: Reykjavik.
96. Vasshaug, K., et al., *Formation and dissolution of aluminium carbide in cathode blocks*, in *TMS - Light metals*, G. Bearne, Editor 2009. p. 1111-1116.
97. Skybakmoen, E., et al., *Investigation of cathode wear profiles obtained by the laser scanner method*, in *10th australasian aluminium smelting technology conference*, 2011: Launceston.
98. Osen, K., et al., *HF measurements inside an aluminium electrolysis cells*, in *TMS - Light metals*, S. Lindsay, Editor 2011. p. 263-268.
99. Tabereaux, A., N.E. Richards, and C.E. Satchel, *Composition of reduction cell anode gas during normal conditions and anode effects*, in *TMS - Light metals* 1995. p. 325-333.

100. Tabereaux, A., *Anode effects and PFC emissions rates*, in *8th australasian aluminium smelting technology conference*, 2004.
101. Al Zarouni, A.C.S. and F.o.E.U. Engineering, *Minimising perfluorocarbon gas emissions caused by anode effects in aluminium smelting cells by applying quality control and industrial engineering principles to the process and work practices*, M.C.S. Skyllas-Kazacos, F.o.E.U. Engineering, and B.W.C.N.Z. Welch, Editors. 2011.
102. change), I.I.p.o.c., *Good Practice in Inventory Preparation for Industrial Processes and the New Gases*, I.P.o.C.C. Draft Report, Editor 1999: Washington D.C.
103. Dion, G., *Sources d'instabilité et conséquences dans une cuve d'électrolyse*, L. Dion, 2012-2013.
104. Kvande, H., *Chapter 06 : Heat balance fundamentals*, in *TMS 2012 : Course on industrial aluminium electrolysis*, 2012: Chicoutimi, Qc, Canada.
105. Liu, X., M. Taylor, and S. George, *Crust formation and deterioration in industrial cells*, in *TMS - Light metals*, E. Cutshall, Editor 1992. p. 489-494.
106. Consulair and C. Gagnon, *Mélange des fluorures totaux et des matières particulaires des CTG de la phase deux d'aluminerie Alouette*, L. Lawson, Editor 2006.
107. Metson, J.B., et al., *Impact of impurities introduced into the aluminium reduction cell*. TMS - Light Metals, 2013: p. 9-13.