TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ ..... **ii**

REMERCIEMENTS ..... **iii**

TABLE DES MATIÈRES ..... **iv**

LISTE DES TABLEAUX ..... **vii**

LISTE DES FIGURES ..... **viii**

Chapitre 1 Introduction **1**
1.1 Mise en contexte 1
1.1.1 Historique de l'aluminium 1
1.1.2 Contexte industriel actuel 2
1.1.3 Le procédé Hall-Héroult 5
1.2 Objectifs du projet 8
1.2.1 Le projet RDCell 8
1.2.2 Objectif principal du projet 8
1.2.3 Objectifs secondaires 9
1.3 Plan du mémoire 11

Chapitre 2 Description de la problématique **12**
2.1 Les généralités de la problématique 12
2.2 Efficacité d'une cuve d'électrolyse 13
2.2.1 Efficacité de courante – Définitions et mesures 13
2.2.2 Efficacité énergétique du procédé 16
2.3 Importance de la dissolution d'alumine 19
2.4 L'alumine 21
2.4.1 Notions générales concernant l'alumine 21
2.4.2 Propriétés de l'alumine 24
2.4.3 Variables qui influencent la vitesse de dissolution 24
2.5 Comportement de l'alumine après son injection 26
2.5.1 Formation de gelée 27
2.5.2 Formation de radeaux 28
2.6 Le bain électrolytique 29
2.6.1 Notions générales concernant le bain électrolytique 29
2.6.2 Propriétés du bain électrolytique 30
2.7 Géométrie d'une cuve industrielle 32
2.8 Bilan de la problématique 33

Chapitre 3 Méthodologie 35
3.1 Travaux antérieurs 35
3.1.1 Les années 1950 à aujourd'hui 35
3.1.2 Comparaison avec le montage expérimental RDCell 36
3.2 Notions générales sur le montage expérimental 38
3.2.1 Dimensions de la zone d'injection 38
3.2.2 Importance de la taille du montage expérimental 38
3.3 Description du montage expérimental 41
3.3.1 Four expérimental 43
3.3.2 Injecteur d'alumine 52
3.3.3 Robot échantillonneur 56
3.3.4 Sondes utilisées pour les mesures électroanalytiques 56
3.3.5 Système de visualisation 56
3.3.6 Système d'électrolyse 57
3.3.7 Système d'injection de gaz 64
3.3.8 Thermocouples 64
3.3.9 Sécurité 65
3.4 Déroulement d'une expérience 66
3.4.1 Période de préparation d'une expérience 66
3.4.2 Phase initiale 67
3.4.3 Phase principale 68
3.4.4 Phase finale 71
3.4.5 Autopsie 72
3.5 Bilan des expériences réalisées 72

Chapitre 4 L'Échantillonnage et l'analyse des échantillons 76
4.1 Notions générales concernant la technique d'échantillonnage 76
4.2 Description du robot échantillonneur 77
4.2.1 Anciens systèmes d'échantillonnage 77
4.2.2 Système d'échantillonnage actuel 77
4.3 Techniques d'analyse des échantillons 81
4.3.1 Notions générales concernant les techniques d'analyse 81
4.3.2 Méthode Rietveld (analyse DRX) 82
4.3.3 Analyse élémentaire de l'oxygène (méthode LECO) 82
4.3.4 Combinaison des méthodes d'analyse 83
4.4 Résultats des séquences d'échantillonnage 83
4.5 Analyse des résultats des séquences d'échantillonnage 89

Chapitre 5 Les techniques électroanalytiques 94
5.1 Notions générales concernant les techniques électroanalytiques 94
5.2 Description de la voltammétrie 95
5.2.1 Principe de fonctionnement de la voltammétrie (système à trois électrodes) 96
5.2.2 Sonde de voltammétrie (électrode de travail et contre-électrode) 97
5.2.3 Électrode de référence 99

5.2.4 Principe de mesure de la concentration 101
5.2.5 Utilisation du potentiostat pour la voltammétrie 104
5.3 Technique de mesure d'impédance 106
5.3.1 Description de la technique de mesure d'impédance 106
5.3.2 Utilisation du potentiostat et du suramplificateur pour la mesure de l'impédance 108
5.4 Résultats obtenus avec les techniques électroanalytiques 109
5.4.1 Résultats obtenus avec la voltammétrie 109
5.4.2 Résultats obtenus avec la mesure de l'impédance 118
5.5 Analyse des résultats obtenus avec les mesures électroanalytiques 122

Chapitre 6 Les techniques de visualisation 124
6.1 La visualisation de la dissolution de l'alumine dans la littérature 124
6.2 Description des méthodes de visualisation 126
6.2.1 Description de la vue latérale 127
6.2.2 Description de la vue en plongée de la surface 131
6.3 Résultats obtenus avec les techniques de visualisation 132
6.3.1 Résultats obtenus par la vue latérale 132
6.3.2 Résultats obtenus par la vue en plongée de la surface 142
6.4 Analyse des résultats obtenus avec la visualisation 145
6.4.1 Comportement de l'alumine suite à son injection 145
6.4.2 Estimation de la vitesse de chute des agglomérats dans le bain 148
6.4.3 Estimation de la vitesse de chute des grains d'alumine dans le bain 151

Chapitre 7 Conclusion 153
7.1 Bilan du projet 153
7.1.1 Réalisations 154
7.2 Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature 156
7.2.1 Mécanisme de dissolution de l'alumine 157
7.2.2 Vitesse de dissolution de l'alumine 159
7.3 Recommandations pour la suite du projet 164

LISTE DE RÉFÉRENCES 167

ANNEXE 1 : CALCULS THÉORIQUES DU SYSTÈME D'ÉLECTROLYSE 173
1-A Calcul du temps d'électrolyse requis pour passer d'un mélange électrolytique contenant 3,5 % d'alumine à 1,5 % d'alumine. 173
1-B Calcul de la quantité d'aluminium produit lors de l'électrolyse 175
1-C Calcul de consommation de carbone à l'anode 176
ANNEXE 2 : PHOTOS 177
2-A Photo de l'intérieur d'une cuve industrielle à l'arrêt 177
2-B Dépôt blanc sur une vitre de quartz 178
2-C Système d'électrolyse 179
2-D Arrangement des caméras pour la vue latérale 181
2-E Intérieur du creuset de graphite 182

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1 : OBJECTIFS DU PROJET 10
TABLEAU 1.2 : PARAMETRES QUI INFLUENCENT LA DISSOLUTION DE L'ALUMINE 10

TABLEAU 2.1 : PHENOMENES QUI DIMINUENT L'EFFICACITE DE COURANT 16
TABLEAU 2.2 : PROPRIETES DE L'ALUMINE DE GRADE INDUSTRIEL 24
TABLEAU 2.3 : PARAMETRES QUI INFLUENCENT LA VITESSE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE 25

TABLEAU 3.1 : DIMENSION DE LA ZONE D'INJECTION 38
TABLEAU 3.2 : RESULTATS DES CALCULS ELECTROCHIMIQUES 64
TABLEAU 3.3 : TABLEAU RECAPITULATIF DES EXPERIENCES PRINCIPALES 74

TABLEAU 4.1 : PARAMETRES OPTIMISES DU SYSTEME D'ECHANTILLONNAGE 79
TABLEAU 4.2 : PROPRIETES MESUREES DES METHODES ANALYTIQUES [15] 82

TABLEAU 5.1 : DIMENSION DE LA SONDE DE VOLTAMMETRIE 99

TABLEAU 6.1: ÉTAPES DE LA DISSOLUTION - SEQUENCE D'INJECTION A 135
TABLEAU 6.2 : ÉTAPES DE LA DISSOLUTION - SEQUENCE D'INJECTION B 136
TABLEAU 6.3 : ÉTAPES DE LA DISSOLUTION - SEQUENCE D'INJECTION C 138
TABLEAU 6.4: ÉTAPES DE LA DISSOLUTION - SEQUENCE D'INJECTION D 140
TABLEAU 6.5 : ÉTAPES PRINCIPALES DE LA DISSOLUTION DE L'ALUMINE DANS LE BAIN ELECTROLYTIQUE 148
TABLEAU 6.6 : VITESSE TERMINALE DES AGGLOMERATS DANS LE BAIN ELECTROLYTIQUE 149
TABLEAU 6.7 : VITESSE DE CHUTE DES GRAINS D'ALUMINE (MESUREE) 152
TABLEAU 6.8 : VITESSE DE CHUTE MOYENNE DES GRAINS D'ALUMINE ET DES AGGLOMERATS 152

TABLEAU 7.1 : COMPARAISON DES TEMPS DE DISSOLUTION 163

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1 : PRODUCTION MONDIALE ANNUELLE D'ALUMINIUM 3
FIGURE 1.2 : COMPARAISON DE LA PRODUCTION MONDIALE D'ALUMINIUM (ENTRE 1994 ET 2014) 4
FIGURE 1.3 : SCHÉMA D'UNE CUVE HALL-HÉROULT 7

FIGURE 2.1 : COUTS DE PRODUCTION DE L'ALUMINIUM 17
FIGURE 2.2 : CONSOMMATION ENERGETIQUE D'UNE CUVE D'ELECTROLYSE 18
FIGURE 2.3 : IMPACT DE LA DISSOLUTION DE L'ALUMINE DANS UNE CUVE [WANG 2009] 20
FIGURE 2.4 : SCHEMA DE LA POSITION DES ANODES ET DES DISPOSITIFS D'ALIMENTATION DANS UNE CUVE 22
FIGURE 2.5 : COMPORTEMENT DE L'ALUMINE APRES SON INJECTION 27

FIGURE 3.1 : QUANTITE DE BAIN MAXIMALE UTILISEE PAR LES SCIENTIFIQUES DANS DES ETUDES SIMILAIRES 37
FIGURE 3.2: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU MONTAGE EXPERIMENTAL 43
FIGURE 3.3 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DU FOUR 44
FIGURE 3.4 : VUE LATERALE (EN COUPE) ET VUE DE HAUT DU CREUSET 47
FIGURE 3.5 : CHEMISE D'INCONEL ET RECIPIENT EN CERAMITE BKR 49
FIGURE 3.6 : VUE EN COUPE DU CREUSET DE GRAPHITE ET DE LA CHEMISE D'INCONEL 52
FIGURE 3.7 : SYSTEME D'INJECTION INDUSTRIEL [PETER ENTNER] 53
FIGURE 3.8 : MECANISME D'INJECTION EXPERIMENTAL 55
FIGURE 3.9 : VARIATION DE LA CONCENTRATION D'ALUMINE LORS D'UNE EXPERIENCE 58
FIGURE 3.10 : SYSTEME D'ELECTROLYSE 61

FIGURE 4.1 : MECANISME D'ECHANTILLONNAGE 78
FIGURE 4.2 : ROBOT ECHANTILLONNEUR 80
FIGURE 4.3 : ALUMINE DISSOUTE - EXPERIENCE #6 85
FIGURE 4.4 : ALUMINE DISSOUTE - EXPERIENCE #7 85
FIGURE 4.5 : ALUMINE DISSOUTE - EXPERIENCE #8 86
FIGURE 4.6 : ALUMINE DISSOUTE - EXPERIENCE #10 86
FIGURE 4.7 : ALUMINE DISSOUTE - EXPERIENCE #13 87
FIGURE 4.8 : ALUMINE DISSOUTE - EXPERIENCE #14 87
FIGURE 4.9 : ANALYSE QUANTITE D'INJECTION - ALUMINE DISSOUTE 90
FIGURE 4.10 : ANALYSE AGITATION - ALUMINE DISSOUTE – INJECTION 1 % 91
FIGURE 4.11 : ANALYSE AGITATION - ALUMINE DISSOUTE - INJECTION 0,5 % 91

FIGURE 5.1 : SCHEMA D'UN SYSTEME DE VOLTAMMETRIE A TROIS ELECTRODES 96
FIGURE 5.2 : SONDE DE VOLTAMMETRIE 98
FIGURE 5.3 : ÉLECTRODE DE REFERENCE 101
FIGURE 5.4 : VALEURS ELECTRIQUES MESUREES LORS D'UN EFFET ANODIQUE [HAVERKAMP] 103
FIGURE 5.5 : EFFET ANODIQUE A DIFFERENTES CONCENTRATIONS D'ALUMINE [HAVERKAMP] 103
FIGURE 5.6 : DIAGRAMME D'UN CYCLE DE LA TECHNIQUE PDYN 105
FIGURE 5.7 : COMPOSANTES DE L'IMPEDANCE 106
FIGURE 5.8 : SYSTEME ELECTRODE-ELECTRODE ET ELECTRODE-CREUSET 108
FIGURE 5.9 : DIAGRAMME DE LA TECHNIQUE GEIS 109

FIGURE 5.10 : VOLTAMMOGRAMME (INJECTION #2) 110
FIGURE 5.11 : MESURE DE POTENTIEL (INJECTION #2) 111
FIGURE 5.12 : MESURE DE COURANT (INJECTION #2) 112
FIGURE 5.13 : SURFACE SOUS LA COURBE (INJECTION #2) 112
FIGURE 5.14 : VOLTAMMOGRAMME – EXPERIENCE #13 (TEST A GRANDE ECHELLE) 114
FIGURE 5.15 : MESURE DE POTENTIEL (TEST A GRANDE ECHELLE) 115
FIGURE 5.16 : MESURE DE COURANT (TEST A GRANDE ECHELLE) 116
FIGURE 5.17 : SURFACE SOUS LA COURBE (TEST A GRANDE ECHELLE) 116
FIGURE 5.18 : INJECTION #1 (ELECTRODE-CREUSET) 119
FIGURE 5.19: INJECTION #2 (ELECTRODE-CREUSET) 119
FIGURE 5.20 : INJECTION #3 ET #4 (ELECTRODE-ELECTRODE) 120
FIGURE 5.21 : MESURE DE RESISTANCE - GRANDE ECHELLE (EXPERIENCE #15) 121
FIGURE 5.22 : COMPARAISON RESULTATS DES ESSAIS DE MESURES DE RESISTANCE 123

FIGURE 6.1 : POINTS DE VUE 126
FIGURE 6.2 : VUE EN COUPE DU FOUR EXPERIMENTAL EN CONDITIONS DE VISUALISATION 130
FIGURE 6.3 : SEQUENCE D'INJECTION A - VUE LATERALE (EXPERIENCE #5) 134
FIGURE 6.4 : SEQUENCE D'INJECTION B SANS AGITATION - VUE LATERALE (EXPERIENCE #7) 136
FIGURE 6.5 : SEQUENCE D'INJECTION C AVEC AGITATION - VUE LATERALE (EXPERIENCE #7) 137
FIGURE 6.6 : SEQUENCE D'INJECTION D AVEC AGITATION - VUE LATERALE (EXPERIENCE #16) 139
FIGURE 6.7 : SEQUENCE D'INJECTION E AVEC AGITATION - VUE LATERALE (EXPERIENCE #16) 141
FIGURE 6.8 : SEQUENCE INJECTION - VUE SUPERIEURE (EXPERIENCE #6) 143
FIGURE 6.9 : SEQUENCE INJECTION A AVEC AGITATION - VUE SUPERIEURE (EXPERIENCE #7) 144
FIGURE 6.10 : SEQUENCE INJECTION B SANS AGITATION - VUE SUPERIEURE (EXPERIENCE #7) 144
FIGURE 6.11 : COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC L'EQUATION THEORIQUE 150

FIGURE 7.1 : MONTAGE EXPERIMENTAL ET COURBES DE DISSOLUTION DE ROLSETH (1994) 159
FIGURE 7.2 : MONTAGE EXPERIMENTAL ET COURBES DE DISSOLUTION DE WELCH ET KUSCHEL (2007) 161
FIGURE 7.3 : MONTAGE EXPERIMENTAL ET COURBES DE DISSOLUTION DE WANG [2009] 162

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

1.1.1 Historique de l'aluminium

L'aluminium a été découvert et étudié pour la première fois par Friedrich Wöhler en 1827. À cette époque, l'aluminium est produit dans des laboratoires avec des procédés expérimentaux très couteux. Au milieu du 19^{e} siècle, l'aluminium est considéré comme un métal semi-précieux et est alors surtout utilisé pour la fabrication de bijoux, de pièces d'orfèvrerie ou d'objets religieux. Après la découverte du procédé Hall-Héroult en 1886, le coût de production de l'aluminium diminue beaucoup et ceci permet d'étendre son utilisation à de nombreux secteurs. Dès 1910, les scientifiques développent les premiers alliages d'aluminium et élargissent ainsi sa gamme d'applications. L'aluminium joue un rôle important durant la Première Guerre mondiale, notamment pour ses applications dans l'aéronautique. Au milieu du 20^{e} siècle, l'utilisation de l'aluminium se démocratise aux

Rapport-Gratuit.com

domaines de l'architecture, de la décoration, aux objets à usage courant (ustensiles, luminaires, outils de jardinage, etc.) et aussi aux domaines du transport. L'utilisation de l'aluminium pour la fabrication d'automobiles remonte à 1947 et son utilisation dans la fabrication de voiture ne cesse de croitre depuis cette date. De nos jours, l'aluminium est utilisé principalement dans les secteurs de l'emballage, du transport, de la construction d'édifices, de la fabrication de biens de consommation, de la fabrication d'équipements et des applications de pointes [Morel 1991].

1.1.2 Contexte industriel actuel

La production annuelle mondiale d'aluminium est en constante augmentation depuis le début de l'industrialisation de sa production. Cette augmentation de production s'est fortement accélérée depuis le milieu des années 1990. La figure 1.1 présente la production annuelle d'aluminium dans le monde depuis 1973 en fonction des régions productrices principales du monde [World Aluminium].

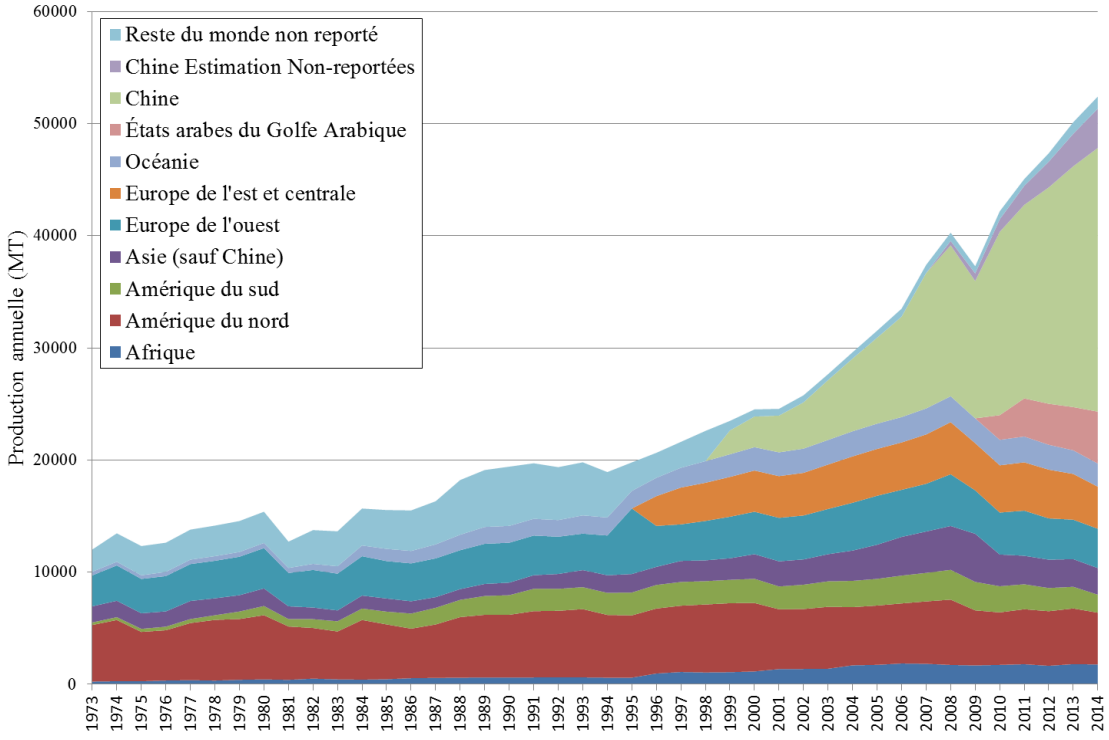


Figure 1.1 : Production mondiale annuelle d'aluminium

Le graphique permet de constater que le visage mondial de la production d'aluminium a beaucoup changé depuis les vingt dernières années. L'arrivée sur le marché de la Chine et son expansion économique est une des raisons principales qui explique le bouleversement dans le marché mondial. La production d'aluminium de la Chine, de l'Inde et des États arabes du golfe Arabique représentait environ 65 % de la production mondiale en 2014, alors qu'ils étaient pratiquement inexistants sur le marché en 1994, comme l'illustre la figure 1.2. L'arrivée de ces nouveaux producteurs a déstabilisé l'industrie mondiale et a contribué à alimenter la grande compétition qui existe dans le domaine de l'aluminium.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

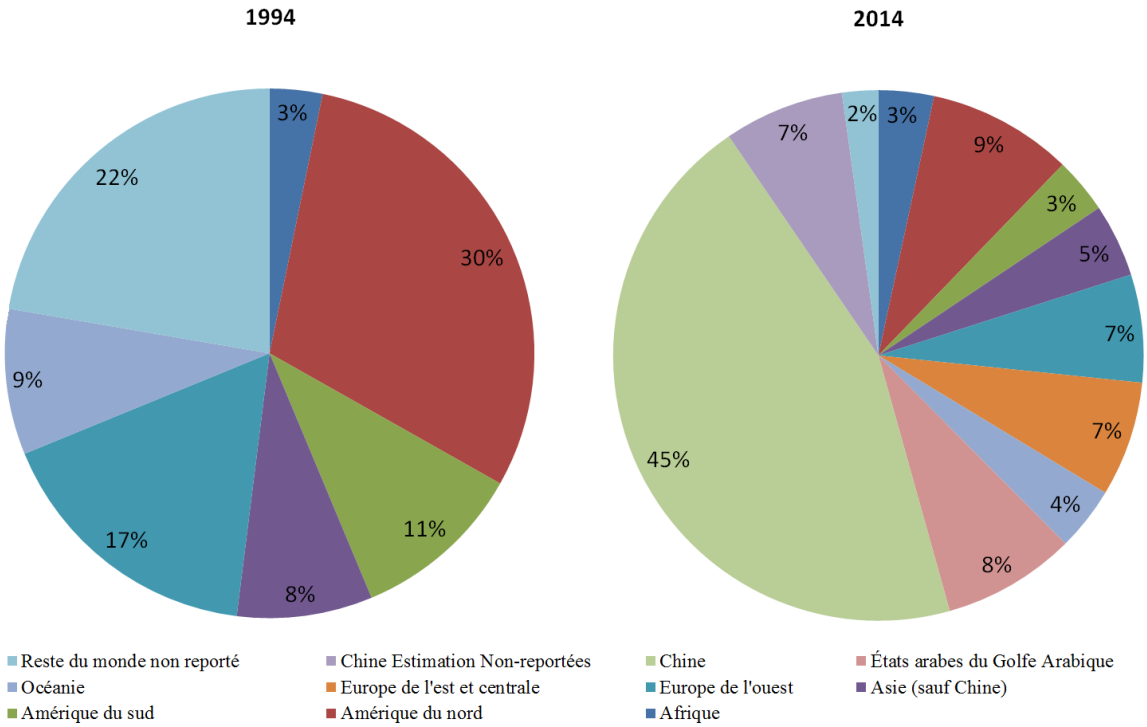


Figure 1.2 : Comparaison de la production mondiale d'aluminium (entre 1994 et 2014)

Cette nouvelle réalité du marché de l'aluminium oblige les producteurs à diminuer leurs coûts de production afin de rester compétitifs et poursuivre leurs activités. Plus que jamais, la compétition mondiale entre les grands producteurs d'aluminium est féroce. De plus, les investissements majeurs dans le domaine de l'aluminium sont au ralenti depuis la crise économique de 2008, étant donné que le prix de la tonne d'aluminium n'a jamais réussi à rejoindre les sommets qu'il avait atteints avant la crise. Avant la crise économique mondiale de 2008, le prix d'une tonne d'aluminium a atteint près de 3300 USD alors que le prix moyen des trois dernières années est d'environ 1900 USD [London Metal Exchange]. La diminution du prix de l'aluminium et l'augmentation de la compétition mondiale ont forcé les grands producteurs à effectuer des changements radicaux pour rester viables.

Différentes stratégies ont été envisagées par les producteurs d'aluminium du monde pour réduire leurs coûts de production. La diminution des coûts fixes reliés à la main d'œuvre, l'optimisation des processus, la réduction des coûts de l'énergie, la diminution des coûts des matières premières sont des solutions qui réduiraient directement les coûts de production. Une autre stratégie envisagée est d'augmenter l'efficacité du procédé de production de l'aluminium. Le procédé Hall-Héroult (voir section 1.1.3) est le seul procédé industriel utilisé de nos jours pour produire de l'aluminium et ce dernier a été inventé en 1886. Bien que les scientifiques analysent le procédé Hall-Héroult depuis plus de cent ans, certains aspects critiques de la production de l'aluminium sont encore étudiés par les scientifiques et pourraient toujours être optimisés. Le procédé Hall-Héroult est complexe et toutes les étapes de la production de l'aluminium nécessitent une expertise dans de nombreuses disciplines de l'ingénierie. Une meilleure compréhension de chacun des processus du procédé constitue la première étape qui permettrait d'opérer de façon plus efficace une aluminerie et ainsi augmenter la rentabilité du procédé. L'objectif de ce projet de maitrise est justement de mieux comprendre un des aspects du procédé Hall-Héroult qui suscite encore les discussions au sein des groupes de recherche à travers le monde [Association de l'aluminium du Canada].

1.1.3 Le procédé Hall-Héroult

L'aluminium est le métal le plus abondant sur la Terre, il constitue près de 8.1 % de la masse totale de la croûte terrestre. À cause de sa grande affinité avec l'oxygène présent dans l'air, l'aluminium ne se retrouve pas sous son état élémentaire pur sur notre planète

[Encyclopédie Britannica]. Il se retrouve principalement sous forme d'oxydes (Al_2O_3) ou de silicate (Al_2SiO_5). C'est en 1886 que les scientifiques Paul L. T. Héroult (1863-1914) et Charles M. Hall (1863-1914) ont découvert et breveté de façon indépendante le procédé de production d'aluminium qui est toujours utilisé dans l'industrie de nos jours [Grjotheim 1993]. Le procédé Hall-Héroult consiste à faire l'électrolyse de l'aluminium dans une solution à base de cryolithe fondue (Na_3AlF_6). L'électrolyse est une transformation chimique forcée qui entraîne un système à évoluer dans la direction inverse de sa réaction naturelle [Bard 1983]. À cette fin, un courant est passé entre deux électrodes plongées dans la solution électrolytique pour provoquer un transfert d'électrons entre le réactif et l'oxydant. Pour effectuer l'électrolyse de l'aluminium, le courant électrique à haute intensité est passé de l'anode vers la cathode à travers un bain de cryolithe fondue. La réaction chimique globale simplifiée de la production de l'aluminium est la suivante :

$$2\ Al_2O_3\ (\text{dissout}) + 3\ C\ (\text{solide}) = 4\ Al\ (\text{liquide}) + 3\ CO_2\ (\text{gaz}) \qquad (1)$$

Afin de procéder à l'électrolyse de l'aluminium, il faut faire dissoudre de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) dans le bain électrolytique à haute température (environ 960 °C). L'alumine en poudre est injectée dans le bain électrolytique liquide par des injecteurs automatisés à un intervalle de temps rapproché. La réduction électrolytique qui forme l'aluminium liquide se produit à la cathode qui est située dans le bas de la cuve. À cause de sa masse volumique plus élevée que le bain de cryolithe fondue, l'aluminium liquide reste dans le fond de la cuve. Il est ensuite siphonné et refroidit en différents formats au centre de

coulée de l'aluminerie. L'oxydation électrolytique produit du dioxyde de carbone (CO_2) et se manifeste à l'anode. Pendant l'électrolyse, l'anode se consomme graduellement étant donné qu'elle cède trois atomes de carbone selon la réaction chimique (1). La figure 1.3 présente un schéma d'une cuve de production d'aluminium.

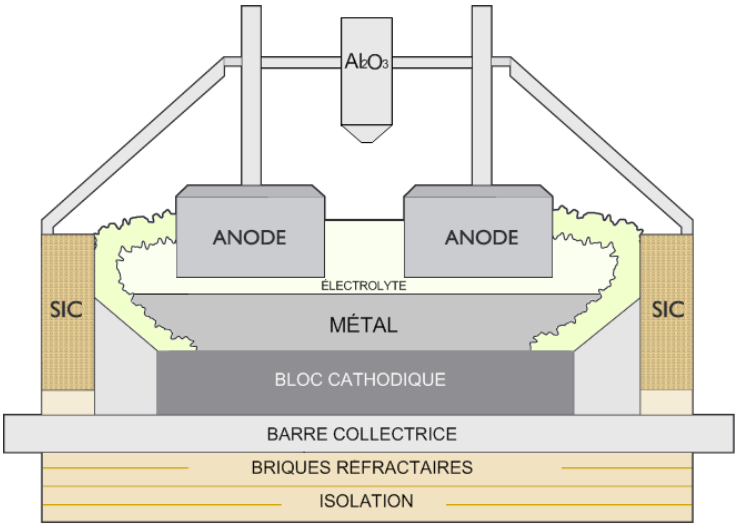


Figure 1.3 : Schéma d'une cuve Hall-Héroult

Le procédé Hall-Héroult est un procédé complexe qui suscite l'intérêt de nombreux chercheurs à travers le monde. La complexité vient du fait que le procédé fait intervenir une multitude de processus chimiques, thermiques, électromagnétiques et mécaniques. Le présent projet de recherche se concentre sur le processus de dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique à base de cryolithe.

1.2 Objectifs du projet

1.2.1 Le projet RDCell

Le projet RDCell est réalisé par le GRIPS en partenariat avec RioTintoAlcan et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et a comme objectif d'améliorer les connaissances fondamentales et de développer des modèles physicochimiques de la dissolution de l'alumine et du comportement de la gelée dans une cuve d'électrolyse Hall-Héroult en utilisant des méthodes expérimentales et fondamentales. Le projet est divisé en différents projets détaillés qui ont été effectués par des chercheurs et des étudiants aux cycles supérieurs de l'Université du Québec à Chicoutimi. Le projet de maîtrise dont il est question dans ce mémoire se concentre sur l'approche expérimentale de l'étude de la dissolution de l'alumine. En menant en parallèle les études expérimentales et les travaux de modélisation du phénomène, le projet RDCell permet d'étudier et de documenter en profondeur le mécanisme de dissolution de l'alumine.

1.2.2 Objectif principal du projet

Ce projet de recherche a pour objectif principal d'étudier la cinétique de dissolution de l'alumine dans un bain de cryolite fondue. Ultimement, cette étude permettra de donner des informations et des outils aux partenaires industriels afin qu'ils puissent réduire les coûts de production de l'aluminium par l'augmentation de l'efficacité de la dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique. La réalisation de l'objectif principal nécessite l'atteinte de

plusieurs objectifs secondaires. Les objectifs secondaires sont présentés dans la sous-section suivante.

1.2.3 Objectifs secondaires

Afin d'étudier le phénomène de dissolution de l'alumine, les conditions d'opérations d'une cuve d'électrolyse d'aluminium industrielle doivent être reproduites le plus fidèlement possible dans un montage expérimental. Dans la littérature, de nombreuses publications traitent du comportement de l'alumine lors de son injection, mais les montages expérimentaux sont effectués à petite échelle et ne sont pas suffisamment représentatifs de la réalité d'une cuve industrielle. Il est donc difficile d'établir des observations parfaitement fiables à partir de ces montages peu volumineux. Afin de se démarquer des recherches déjà publiées dans la littérature, un des objectifs secondaires du projet est de concevoir le montage expérimental de façon à refléter le plus fidèlement les dimensions de la zone d'injection et les conditions d'opérations d'une cuve industrielle dans un montage avec une grande capacité volumique.

Le développement de méthodes d'analyses du mécanisme de dissolution est aussi un objectif secondaire indispensable pour réaliser l'objectif principal du projet. Trois méthodes ont été développées pour recueillir des informations sur le mécanisme de dissolution de l'alumine : l'analyse d'échantillons de bain, les techniques électroanalytiques et les techniques de visualisation. Le tableau 1.1 présente sous forme simplifiée les objectifs principaux et secondaires du projet.

Tableau 1.1 : Objectifs du projet

Objectif principal	- Étudier la cinétique de dissolution de l'alumine
Objectifs secondaires	- Reproduire les conditions d'opérations d'une cuve d'électrolyse d'aluminium
	- Développer des méthodes d'analyse du phénomène de dissolution de l'alumine

Le défi principal du projet consiste à développer et perfectionner toutes les méthodes d'analyse expérimentales pour atteindre un degré de fiabilité qui permet d'étudier les paramètres d'opération qui influencent la dissolution de l'alumine. L'ambition ultime est de pouvoir mesurer et observer la dissolution de l'alumine dans des conditions standards et d'étudier l'impact du changement de différents paramètres d'opération sur le mécanisme de dissolution. En développant des méthodes d'analyses fiables et des conditions d'opérations expérimentales reproductibles, l'impact de nombreux paramètres peut être étudié. Le tableau 1.2 présente les paramètres principaux qui influencent la cinétique de dissolution et qui pourraient être caractérisés dans le montage expérimental du projet RDCell.

Tableau 1.2 : Paramètres qui influencent la dissolution de l'alumine

Alumine
- Quantité et fréquence d'injection
- Type d'alumine utilisée
- Positionnement de l'injecteur par rapport au bain
Bain électrolytique
- Composition du bain
- Température du bain
- Température de surchauffe
- Ajout d'additifs
- Présence de champs électromagnétiques
- Brassage et formation de bulles

1.3 Plan du mémoire

L'étude expérimentale du mécanisme de dissolution d'alumine qui a été effectuée à l'Université du Québec à Chicoutimi dans le cadre du projet RDCell est décrite dans ce document. Au deuxième chapitre, la problématique et les bases théoriques sur la l'alumine, le bain électrolytique et leurs propriétés respectives sont présentés. Au chapitre 3, la méthodologie du projet est décrite. Les principaux éléments du montage expérimental et la description du déroulement des expériences y sont détaillés. Les chapitres 4, 5 et 6 traitent en détail des trois méthodes d'analyses qui ont été développées dans le cadre du projet : l'analyse d'échantillons de bains, les techniques électroanalytiques et les techniques de visualisation. Dans ces trois chapitres, une description des méthodes d'analyses ainsi que l'analyse des résultats obtenus avec chacune des techniques de mesure sont présentées. Le chapitre 7 du mémoire est consacré à la conclusion du projet. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats publiés dans la littérature ainsi que le bilan du projet sont dévoilés. La conclusion se termine avec un bilan du projet et une énumération de recommandations pour la continuation du projet.

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE 2

DESCRIPTION DE LA PROBLEMATIQUE

2.1 Les généralités de la problématique

La dissolution de l'alumine granulaire dans le bain électrolytique à base de cryolithe est un sujet qui est étudié depuis plus de quarante ans. Encore aujourd'hui, des chercheurs de partout dans le monde étudient ce mécanisme complexe qui nécessite une compréhension de nombreuses disciplines scientifiques. Les aspects thermiques, physiques, chimiques, électromagnétiques façonnent le mécanisme de dissolution et en font un sujet qui suscite l'intérêt et divise la communauté scientifique depuis des décennies. En plus d'avoir un mécanisme riche en complexités, la dissolution de l'alumine est un processus primordial pour l'opération d'une cuve d'électrolyse industrielle. L'injection d'alumine est la procédure opérationnelle la plus fréquente dans une cuve industrielle [Grjotheim 1993] et a un rôle fondamental dans le bon fonctionnement d'une cuve d'électrolyse. La dissolution

de l'alumine est aussi au cœur des problèmes d'efficacité de courant et d'efficacité énergétique du procédé, deux enjeux majeurs de l'opération d'une cuve.

La description de la problématique à l'origine de ce projet de recherche est présentée dans ce chapitre. Afin de démontrer l'importance de l'étude du mécanisme de dissolution de l'alumine pour l'industrie de la production de l'aluminium, les principes de l'efficacité énergétique d'une cuve de production d'aluminium sont détaillés au début de ce chapitre. De plus, afin de bien exprimer les enjeux et la problématique reliée à la dissolution de l'alumine, il est essentiel de présenter certains renseignements de base concernant l'alumine et le bain électrolytique. Par la suite, la compréhension actuelle du comportement de l'alumine suite à son injection dans le bain électrolytique sera détaillée. Le dernier aspect de la problématique décrit dans ce chapitre est la géométrie de la cuve industrielle, cet aspect sera décrit dans la dernière section de ce chapitre.

2.2 Efficacité d'une cuve d'électrolyse

2.2.1 Efficacité de courante – Définitions et mesures

L'efficacité du courant dans une cuve d'électrolyse Hall-Héroult est le ratio entre le taux de production d'aluminium réel mesuré et le taux de production théorique. Le taux de production théorique est calculé avec la loi de Faraday [Grjotheim 1993]. L'efficacité de courant est représentée par le sigle CE et est calculée avec l'équation suivante :

$$CE = \frac{p}{p_0} \cdot 100\% \qquad (2)$$

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Où :
CE = efficacité de courant (%)
p = taux de production réel (g/s)
p_0 = taux de production théorique (g/s)

Le taux de production réel est mesuré en fonction de la quantité d'aluminium produite dans une cuve d'électrolyse. La quantité d'aluminium siphonnée sur une période de temps donnée (normalement 24 h) permet de mesurer le taux de production réel. Le taux de production théorique est calculé à partir de la première loi de Faraday qui énonce que la quantité de substance libérée lors de l'électrolyse à une électrode est proportionnelle au temps et au courant électrique [Grjotheim] et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right)\left(\frac{M}{Z}\right) \quad (3)$$

Où :
m= masse d'aluminium libérée à l'électrode (kg Al)
Q = charge électrique totale passée à travers la substance (C)
F = 96 485 C mol^{-1}, la constante de Faraday
M = masse molaire de l'aluminium (26,98 g/mol)
Z = la valence de la substance (3 pour l'aluminium)

La seule inconnue dans cette équation est l'intensité de courant de la cuve étant donné que la charge électrique totale est égale à l'intensité multipliée par le temps.

$$Q = I \cdot t \quad (4)$$

Où :
Q = charge électrique totale passée à travers la substance (C)
I=intensité de courant dans la cuve (kA)
t = temps

La combinaison des équations 3 et 4 permet d'obtenir l'équation théorique utilisée pour mesurer le taux de production théorique d'aluminium (P) en fonction de l'intensité de courant de la cuve. L'exemple suivant est donné pour une cuve opérée à 300 kA :

$$P = \left(\frac{I}{F}\right)\left(\frac{M}{Z}\right) = \left(\frac{300\ 000A}{96\ 500\ C/mol}\right)\left(\frac{26{,}98\ g/mol}{3}\right) = 27{,}96\ \frac{g\ Al}{s} = 100{,}65\ \frac{kg\ Al}{h}$$
$$= 2415{,}7\ \frac{kg\ Al}{24h}$$

Donc, dans des conditions d'opération théorique, une cuve opérée à 300 kA produirait 2415,7 kg d'aluminium par jour.

L'équation 2 peut maintenant être utilisée pour calculer le rendement Faraday d'une cuve réelle qui aurait produit 2200 kilogrammes d'aluminium en 24 heures.

$$CE = \frac{p}{p_0} \cdot 100\% = \frac{2200\ \frac{kg\ Al}{24h}}{2415{,}7\ \frac{kg\ Al}{24h}} \cdot 100\% = 91{,}07\ \%$$

Une cuve réelle, opérée en moyenne à 300 kA qui aurait produit 2200 kg d'aluminium en une journée été en produit en 24 heures aurait donc un rendement Faraday de 91,07 %.

Différents phénomènes peuvent diminuer l'efficacité de courant au sein d'une cuve Hall-Héroult. Le tableau 2.1 présente les phénomènes principaux qui diminuent l'efficacité de courant dans une cuve. La réaction inverse est la principale cause de perte d'efficacité de courant au sein d'une cuve, mais deux phénomènes non négligeables sont affectés par les mécanismes de dissolution de l'alumine : la déposition d'impuretés (accumulation de boue) et les effets anodiques. Ces deux phénomènes et leurs liens avec la dissolution d'alumine sont décrits à la section 2.3 [Grjotheim 1993].

Tableau 2.1 : Phénomènes qui diminuent l'efficacité de courant

Raisons
- La réaction inverse ($2\,Al + 3CO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3CO$)
- Déposition d'impuretés
- Conduction électronique
- Courts-circuits
- Fuites de courant
- Oxydation et vaporisation
- Pertes physiques
- Effets anodiques

2.2.2 Efficacité énergétique du procédé

Le bilan énergétique dans une cuve d'électrolyse est une notion relativement nouvelle dans l'industrie. Avant les années 1970, l'énergie était très abondante, peu dispendieuse et les gens se souciaient beaucoup moins des impacts environnementaux reliés aux différentes sources d'énergie. Depuis plusieurs années, le prix du pétrole a beaucoup augmenté [BP], et la conscience sociale environnementale est beaucoup plus présente. Pour ces raisons, il est de plus en plus difficile pour les industries de se procurer une énergie à faible coût qui n'affecte pas trop l'environnement. Il est donc primordial pour les industries très énergivores, comme celle de la production d'aluminium, d'essayer de diminuer au maximum ses dépenses énergétiques. Le maintien et le contrôle des paramètres de l'équilibre thermique au sein d'une cuve de production d'aluminium sont donc une façon de diminuer les dépenses énergétiques.

Pour produire de l'aluminium, un courant électrique est forcé entre l'anode et la cathode, à travers le bain électrolytique. Le courant électrique à haute intensité utilisé pour

l'électrolyse représente environ 35 % du coût de production de l'aluminium. Le graphique présenté à la figure 2.1 présente la distribution des coûts de production de l'aluminium [Figuerola-Ferretti 2005].

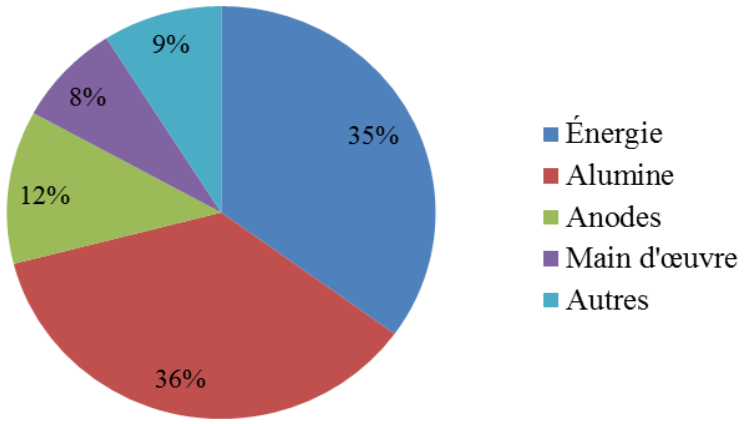


Figure 2.1 : Coûts de production de l'aluminium

L'énergie électrique requise par une cuve de production d'aluminium dépend de nombreux facteurs, principalement du type de technologie de la cuve. En règle générale, l'énergie sous forme d'électricité permet d'accomplir deux tâches principales : produire l'aluminium et produire la chaleur. Le courant électrique continu (CC) fournit l'énergie nécessaire pour créer ou décharger les ions dans l'électrolyte et fournit l'énergie pour le chauffage du bain par l'effet Joule. La figure 2.2 illustre la consommation énergétique d'une cuve d'électrolyse de type AP-35. Selon le graphique, environ 83 % de la chaleur générée par effet Joule est perdue et 17 % de la chaleur générée sert à la dissolution de l'alumine et au chauffage du bain.

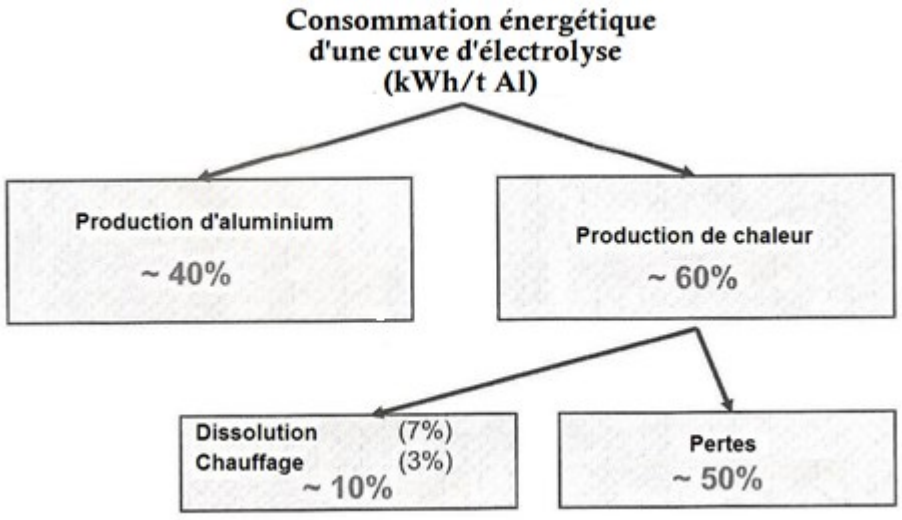


Figure 2.2 : Consommation énergétique d'une cuve d'électrolyse

De plus, cet aperçu de la répartition de la consommation énergétique d'une cuve industrielle permet de voir que la dissolution de l'alumine représente environ 7 % de la consommation énergétique totale requise pour produire de l'aluminium. Afin de mettre en perspective l'importance économique de la dissolution de l'alumine sur le bilan énergétique annuel, un exercice de calcul basé sur les données de production et de consommation annuelles de RioTintoAlcan est présenté.

La production annuelle des usines RioTintoAlcan de la région du Saguenay - Lac-Saint-Jean approche le million de tonnes et la consommation d'énergie se situait aux alentours de 60,50 GJ/t Al en 2011 [Rio Tinto Alcan]. Avec ces deux informations, il est possible de calculer que la consommation annuelle d'énergie pour les usines de production d'aluminium de RTA est d'environ 16 800 GWh. Étant donné que la dissolution d'alumine consomme environ 7 % de cette énergie, il est possible d'affirmer qu'environ 1 176 GWh sont consommés pour la dissolution d'alumine dans les usines RTA de la région du

Saguenay - Lac-Saint-Jean pendant un an. En considérant le coût de l'énergie approximatif à 3,17 ¢/kWh [Hydro Québec], les coûts énergétiques reliés à la dissolution de l'alumine dans les usines de production d'aluminium de RTA sont d'environ 37 000 000 $ par année. Bien entendu, cette mise en perspective est approximative, mais permet de donner un ordre de grandeur et de constater l'importance économique et énergétique du mécanisme de dissolution d'alumine. Une meilleure compréhension du mécanisme de dissolution permettrait d'améliorer les conditions d'injections dans une cuve industrielle afin d'augmenter l'efficacité énergétique du procédé et de diminuer les coûts de production.

2.3 Importance de la dissolution d'alumine

Il est primordial que l'alumine soit dissoute le plus rapidement possible dans le bain de cryolithe fondue suite à son injection afin d'optimiser la production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult. Une mauvaise dissolution d'alumine engendre des complications qui ont comme effet final de diminuer l'efficacité du courant et de diminuer la durée de vie totale d'une cuve [Thonstad 1988]. La figure 2.3, publiée par Wang en 2009, présente un diagramme de l'impact de la dissolution de l'alumine dans une cuve de production d'aluminium.

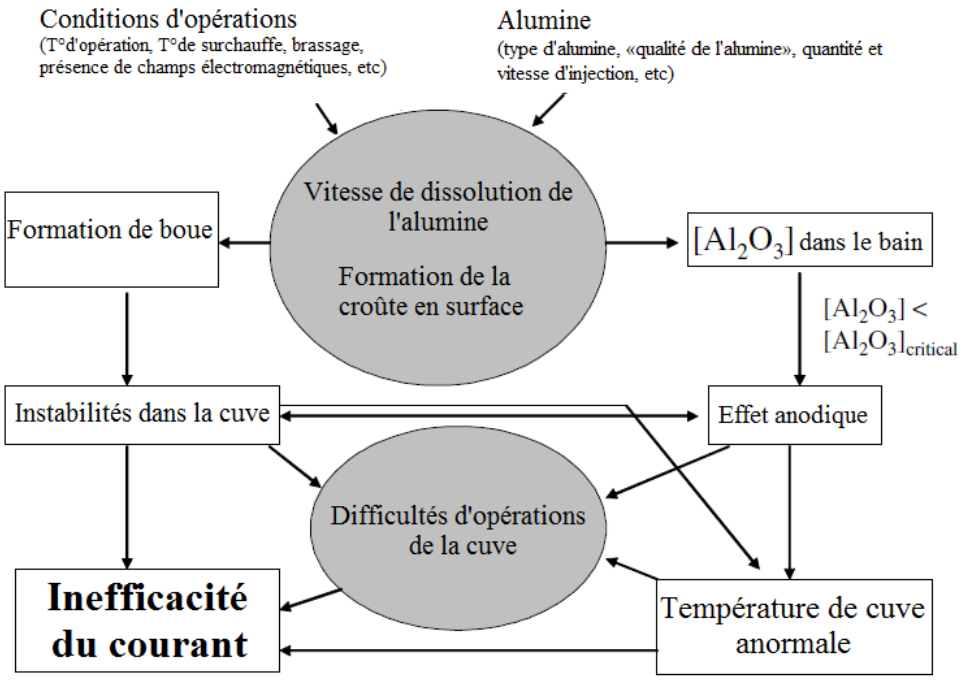


Figure 2.3 : Impact de la dissolution de l'alumine dans une cuve [Wang 2009]

Les facteurs principaux qui influencent la dissolution de l'alumine sont les conditions d'opérations de la cuve d'électrolyse et les propriétés de l'alumine. Ces conditions mesurables influencent principalement la vitesse de dissolution de l'alumine ainsi que la formation de croûte en surface du bain électrolytique. Une faible vitesse de dissolution et une formation de croûte en surface peuvent engendrer la formation de boue qui peut se déposer sur le bloc cathodique. La boue crée des instabilités dans la cuve et provoque l'inefficacité du courant et des difficultés d'opérations.

La vitesse de dissolution joue aussi un rôle important sur la concentration d'alumine présente dans le bain électrolytique. Une concentration trop basse d'alumine dans le bain peut engendrer un effet anodique, qui contrarie considérablement l'opération normale de la

cuve, notamment en provoquant des instabilités dans la cuve, en modifiant la température du bain, ce qui engendre aussi des difficultés d'opérations et ultimement l'inefficacité de courant. Une concentration trop élevée ralentit la dissolution d'alumine et accélère la formation d'agglomérats d'alumine non dissoute. Ces agglomérats nuisent aussi à l'efficacité de l'électrolyse, car ils constituent des barrières mécaniques qui empêchent le bain de dissoudre toutes les molécules d'alumine qui ont été injectées.

Les conditions d'opérations de la cuve et la qualité de l'alumine injectée jouent un rôle important sur la vitesse de dissolution de l'alumine et la formation de croûte en surface du bain. Ces deux aspects sont à l'origine de nombreux problèmes, notamment l'instabilité de la cuve, l'effet anodique, la formation de boue et des températures anormales du bain. Ces problèmes d'opération sont les causes principales de l'inefficacité de courant de la cuve et la diminution de la durée de vie d'une cuve. Ces deux problèmes sont des enjeux majeurs pour le bon fonctionnement d'une aluminerie et peuvent avoir de lourdes conséquences économiques [Gerlach 1974, Kuschel 1991].

2.4 L'alumine

2.4.1 Notions générales concernant l'alumine

L'alumine est considérée comme la matière primaire pour la production de l'aluminium. Elle est injectée dans la cuve d'électrolyse avec des injecteurs automatisés appelés *dispositifs de piquage et d'alimentation en alumine* (DPAA) ou piqueur-alimenteur. La plupart des cuves modernes sont munies de 2 à 5 dispositifs d'alimentation [Ostbo 2002]. La disposition globale d'une cuve de production d'aluminium ainsi que la

Rapport-Gratuit.com

position des injecteurs à l'intérieur de celle-ci sont illustrées à la figure 2.4. Dans ce schéma, une cuve munie de cinq dispositifs d'alimentation est représentée. Une photo d'une cuve Hall-Héroult à l'arrêt où il est possible de voir l'intérieur de la cuve est présentée à l'annexe 2-A.

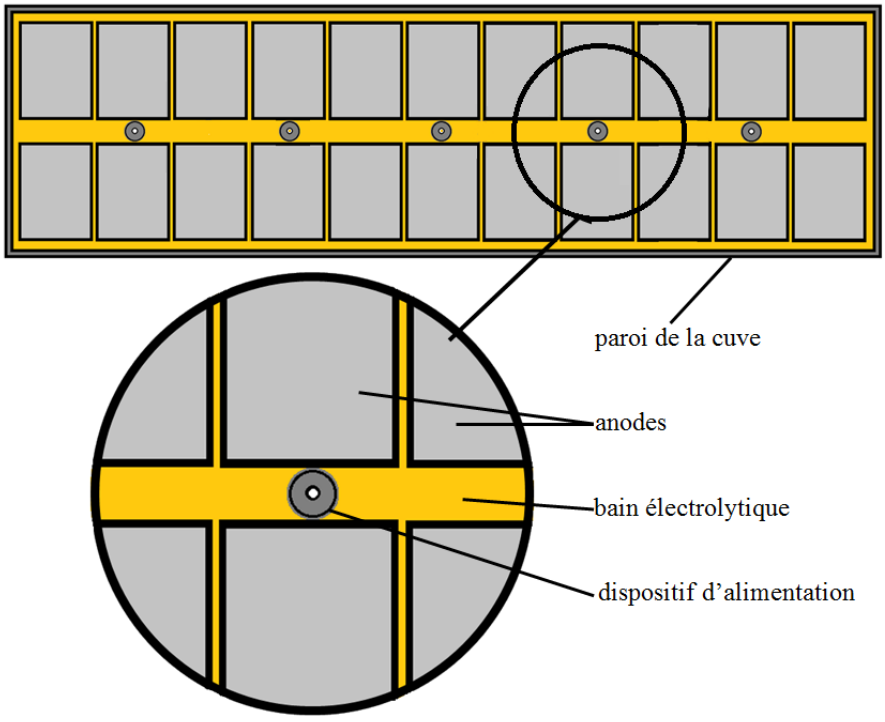


Figure 2.4 : Schéma de la position des anodes et des dispositifs d'alimentation dans une cuve

Après son injection, l'alumine se dissout dans le bain électrolytique à base de cryolithe et est réduite en aluminium pur par le procédé d'électrolyse. L'alumine qui est utilisée dans l'industrie de l'aluminium est produite à partir de la bauxite par le procédé Bayer. Ce procédé a été découvert par Karl Josef Jason Dan Bayer en 1887, mais a commencé à être bien maitrisé et industrialisé vers le début du 20e siècle [Hudson 1987]. Étant donné l'importance de la qualité de l'alumine pour le bon fonctionnement de l'électrolyse, les

nombreuses propriétés de l'alumine sont sujettes à de strictes spécifications en industrie. Cependant, il existe de nombreux producteurs d'alumine dans le monde et la qualité d'alumine peut varier considérablement. Les propriétés optimales de l'alumine pour l'électrolyse suscitent encore beaucoup de discussion dans la communauté scientifique. La qualité de l'alumine est très importante étant donné qu'elle a un impact direct sur la vitesse de dissolution de l'alumine dans le bain, sur la formation de la croûte et de la boue en surface, qui sont des éléments primordiaux pour l'efficacité énergétique de l'électrolyse [Bagshaw 1985].

En plus de son rôle d'acteur principal dans la production d'aluminium, l'alumine a d'autres fonctions importantes dans le procédé Hall-Héroult. Elle sert notamment d'isolation thermique au-dessus du bain. Un mélange d'alumine en poudre et de bain broyé recouvre complètement la croûte de cryolithe qui se forme à la surface du bain (gelée). L'alumine sert aussi à réduire les émissions nocives pour l'environnement. Grâce à sa surface de contact importante, la couche d'alumine adsorbe le fluorure d'hydrogène (HF) et les autres vapeurs nocives comme le $NaAlF_4$ qui s'échappent du bain de cryolithe. Elle empêche aussi l'oxydation à l'air des anodes ce qui augmente l'efficacité de production en diminuant la quantité de carbone consommée par tonne d'aluminium.

La quantité d'alumine injectée dans la cuve varie en fonction du type de technologie de cuve et de l'intensité de courant de la cuve. Les ajouts d'alumine sont de l'ordre d'environ un kilogramme par minute par dispositifs d'injection dans les cuves modernes. [Ostbo 2002]

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2.4.2 Propriétés de l'alumine

Les propriétés utilisées pour quantifier et qualifier l'alumine sont nombreuses et ont été largement documentées dans la littérature. Le tableau 2.2 est un tableau récapitulatif qui présente les propriétés principales de l'alumine et les valeurs spécifiques pour une qualité industrielle [Bagshaw 1986, Kusche 2007l, Syltevik 1996, Øye 2000].

Tableau 2.2 : Propriétés de l'alumine de grade industriel

Propriétés de l'alumine de grade industriel	Valeurs spécifiques idéales
Masse volumique	3,5 à 3,9 g/cm³
Densité apparente (poudre)	1,0 g/cm³
% petites particules (- de 20 microns)	maximum 0,5 %
% petites particules (- de 44 microns)	maximum 8 %
Temps d'écoulement dans un entonnoir (flow funnel time)	4-6 minutes
Angle de repos	30 -35°
Teneur d'humidité	max 0,5 %
Perte en masse de volatiles	0,6 - 0,9 %
Teneur en sodium	0,5 ± 0,05 %

2.4.3 Variables qui influencent la vitesse de dissolution

L'évaluation de la vitesse de dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique et l'identification des paramètres qui influencent le mécanisme sont deux des objectifs du projet. Les conditions d'opérations d'une cuve industrielle et la concentration d'alumine sont deux éléments difficiles à mesurer en temps réel dans une cuve industrielle. La concentration d'alumine n'est pas uniforme dans la cuve et change constamment à cause de l'électrolyse et des ajouts d'alumine. Compte tenu de l'importance capitale de ces

informations pour l'efficacité de la cuve, de nombreux chercheurs ont tenté d'étudier l'influence des paramètres d'opérations sur la vitesse de dissolution de l'alumine. Deux des recherches phares dans le domaine ont été publiées par Bagshaw en 1985 et par Welch en 2007. Le tableau suivant est un tableau récapitulatif des informations principales recueillies et publiées dans les recherches réalisées dans les dernières années concernant l'influence de différents paramètres d'opération d'une cuve sur la vitesse de dissolution de l'alumine [Lillebuen 2009].

Tableau 2.3 : Paramètres qui influencent la vitesse de dissolution de l'alumine

Paramètre	Impact sur la dissolution de l'alumine
Brassage/Mouvement dans l'électrolyte	Peut faire doubler la vitesse de dissolution de l'alumine lorsque l'agitation est suffisante et empêche l'agrégation de l'alumine
Concentration d'alumine	Dans une gamme d'opérations normales, l'augmentation de la concentration d'alumine peut diminuer jusqu'à 50 % la vitesse de dissolution. À des concentrations d'alumine très faible, cet impact est négligeable
Acidité du bain (Concentration d'AlF_3)	Dans la gamme d'opérations normales d'une cuve (entre 6 et 14 % d'AlF3), l'augmentation de la concentration d'AlF_3 peut faire diminuer la vitesse de dissolution de l'alumine de 50 %
Conception de l'injecteur	Pour une dissolution rapide, il est avantageux d'avoir une injection en continue qui permet à l'alumine de se disperser, plutôt qu'une injection rapide qui augmente le risque de formation d'agglomérats
Masse de l'injection	Pour un volume d'électrolyte, la vitesse de dissolution augmente lorsque la masse de l'injection diminue

2.5 Comportement de l'alumine après son injection

Il existe deux comportements principaux possibles de l'alumine après son injection dans le bain de cryolithe. Le premier cas (A : figure 2.5) est la dispersion et la dissolution rapide des grains d'alumine injectés. Ce comportement optimal est celui qui favorise une bonne efficacité de l'électrolyse et représente le meilleur scénario possible pour une injection d'alumine. Les grains injectés ne s'agglomèrent pas et ne forment pas de radeaux en surface du bain. Le deuxième comportement (B) est la formation d'agglomérats d'alumine qui sont composés d'un mélange hétérogène d'alumine et de bain électrolytique solidifié. Ces agglomérats peuvent agir de trois façons différentes à l'intérieur du bain : ils peuvent former un radeau en surface (1), couler jusqu'à la surface de l'aluminium liquide (2) ou traverser la couche d'aluminium liquide et se retrouver dans le fond de la cuve d'électrolyse (3). Dans les trois cas, l'agglomérat ralentit la dissolution de l'alumine et peut avoir des effets néfastes pour la cuve, notamment lorsque l'agglomérat se rend en dessous de la couche d'aluminium. Trois mécanismes peuvent contribuer à la remontée de la boue sur la cathode : le mouvement de l'aluminium, la poussée d'Archimède et le gradient de concentration. Ces trois mécanismes sont lents alors les impacts négatifs de la présence de la boue sous la cathode sont importants. Par exemple, les agglomérats qui se déposent sur la couche d'aluminium viennent altérer l'uniformité du passage de courant électrique et créer des instabilités à l'interface bain-métal. Les agglomérats qui se retrouvent sous la couche d'alumine ont aussi tendance à endommager la cuve et diminuer sa durée de vie [Grjotheim 1993, Walker 1993].

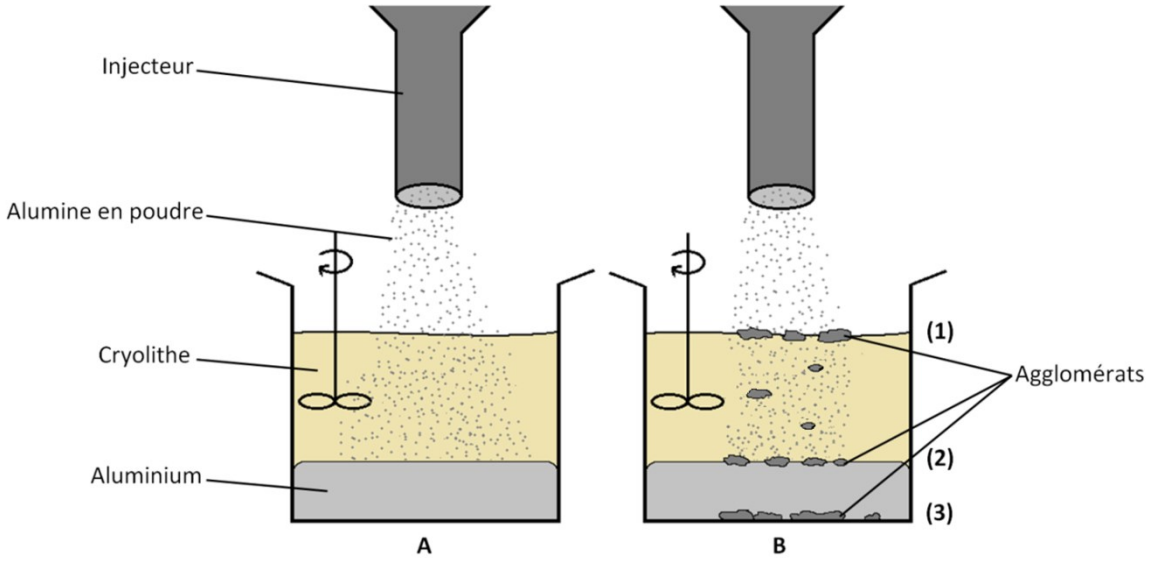


Figure 2.5 : Comportement de l'alumine après son injection

Malgré toutes les recherches publiées dans la littérature, il existe encore de nombreuses incertitudes concernant les mécanismes de formation des agglomérats et des facteurs qui influencent la dissolution de l'alumine dans une cuve de production d'aluminium industrielle. Dans les sections suivantes, les différents scénarios seront décrits plus en détail.

2.5.1 Formation de gelée

Dans les alumineries modernes, l'alumine est transportée à partir des silos jusqu'aux cuves par un circuit de convoyeurs horizontaux légèrement pressurisé où l'alumine est dans un état fluidisé. Ce système permet d'acheminer en continu l'alumine dans les réservoirs des piqueurs alimentateurs placés au-dessus du bain électrolytique. Dans ces réservoirs, l'alumine est préchauffée par les gaz chauds qui s'échappent de la cuve et a une

température entre 100 °C et 200 °C. Le bain électrolytique est maintenu à une température supérieure à 960 °C. Il est donc beaucoup plus chaud que l'alumine qui est injectée. Ce grand écart de température est la cause fondamentale de la formation de gelée lors de l'ajout de l'alumine dans le bain électrolytique. Lors de l'entrée de l'alumine, la chaleur est transférée du bain jusqu'à l'alumine. Ce transfert de chaleur provoque une solidification localisée du bain électrolytique et forme une couche de bain gelé autour des particules d'alumine étant donné que le bain électrolytique est opéré à environ 5-15 °C aux dessus de sa température de liquidus. L'alumine ne peut pas être dissoute dans la cryolithe gelée. Afin que les grains d'alumine puissent être dissous par le bain, la gelée qui s'est formée doit être refondue. Le temps requis pour le retour en phase liquide ralentit donc le processus de dissolution.

2.5.2 Formation de radeaux

La densité d'un grain d'alumine se situe environ entre 3,5 et 4,0 g/cm³ [Keller 2005]. Cependant, le volume de poudre d'alumine qui est injectée dans le bain électrolytique a une densité apparente d'environ 1 g/cm³. Pour un volume donné, environ 75 % de l'espace est occupé par l'air et 25 % par les grains d'alumine. De son côté, le bain électrolytique a une densité d'environ 2,0 g/cm³. Lors de son injection, une fraction de l'alumine a tendance à se déposer et à s'étendre sur la surface de bain électrolytique. Il se forme donc des agrégats à la surface du bain électrolytique, appelé radeaux. De plus, la formation de gelée entre les radeaux et la surface peut empêcher le bain liquide de s'infiltrer dans les espaces intergranulaires. L'alumine demeure donc en suspension à la surface pour une certaine

période de temps. La durée de cette période dépend de l'agitation à la surface du bain, de la température du bain et de la taille du radeau. Après cette période de suspension qui peut durer entre quelques secondes et plusieurs minutes, la cryolithe liquide s'infiltre dans l'agrégat poreux et le dissout graduellement. À ce moment, il est aussi possible que des fractions de l'agrégat se détachent et coulent dans le bain électrolytique [Townsend 1984, Walker 1993].

2.6 Le bain électrolytique

2.6.1 Notions générales concernant le bain électrolytique

Le bain électrolytique est le solvant dans lequel l'alumine se dissout. Le bain est constitué principalement de cryolithe fondue (Na_3AlF_6). Cette espèce minérale, rare sur la Terre, est produite de façon synthétique pour les besoins de l'industrie de l'aluminium. Elle est notamment utilisée dans le procédé Hall-Héroult pour ses capacités à bien dissoudre l'alumine lorsqu'elle est liquide. Cependant, la cryolithe pure possède une température de fusion élevée (1009 °C). De nombreux additifs sont donc ajoutés au bain électrolytique afin d'en améliorer les propriétés chimiques et physiques. Le rôle principal des additifs est d'abaisser la température de fusion du mélange électrolytique pour diminuer la consommation énergétique du procédé. Le principal additif utilisé dans le bain classique est le fluorure d'aluminium (AlF_3). Le fluorure de calcium (CaF_2) et le fluorure de magnésium (MgF_2) peuvent s'accumuler dans le bain, car ils arrivent sous forme d'impuretés dans l'alumine injectée. Cependant, l'ajout d'additifs diminue la solubilité de l'alumine dans le bain. Cette réduction de solubilité diminue la vitesse de dissolution et peut augmenter la

formation d'agglomérats et ainsi diminuer l'efficacité de l'électrolyse [Zhang 2002]. Il s'agit donc de mélanger les additifs en suivant certaines proportions dans le but de faire un compromis pour optimiser leurs avantages.

La cryolithe possède d'autres caractéristiques qui en font un bon choix pour le procédé Hall-Héroult. Elle possède une relativement bonne conduction thermique lorsque fondue, ne réagit pas chimiquement avec l'aluminium et possède une densité plus faible que l'aluminium liquide [Grjotheim 1993, Thonstad 2001, Kvande 1986].

2.6.2 Propriétés du bain électrolytique

En règle générale, dans une cuve industrielle, le bain électrolytique a la composition suivante (en pourcentage massique) :

- Na_3AlF_6 : 75 - 83,5 %
- AlF_3 : 10 - 13 %
- Al_2O_3 : 2.5 - 3.5 %
- CaF_2 : 4 - 7 %
- MgF_2 : 0 - 1 %

Trois mesures principales peuvent être utilisées pour caractériser le bain électrolytique : le ratio de cryolithe (CR), le ratio massique (WR) et le pourcentage d'AlF_3 en excès. La composition chimique de la cryolithe (Na_3AlF_6) peut être exprimée comme étant composée de trois molécules de NaF et d'une molécule d'AlF_3, selon l'équation suivante :

$$Na_3AlF_6 = 3NaF + AlF_3 \quad (5)$$

En plus des ajouts, la cryolithe est en elle-même la source principale d'AlF_3 retrouvée dans le bain électrolytique.

Ratio de cryolithe (*cryolite ratio*)

Le ratio de cryolithe est le rapport molaire de la quantité de NaF et de la quantité d'AlF_3 :

$$CR = \frac{moles\ NaF}{moles\ d'AlF_3} \quad (6)$$

La cryolithe pure a un ratio de cryolithe égal à 3. Lorsque le ratio de cryolithe est supérieur à 3, on parle d'un bain basique et lorsque le ratio est inférieur à 3, le bain est dit acide.

Ratio massique (*weight ratio*)

Le ratio massique, quant à lui, représente la masse de NaF sur la masse d'AlF_3 présente dans le bain électrolytique.

$$WR = \frac{masse\ NaF}{masse\ d'AlF3} \quad (7)$$

Étant donné que le NaF (42 g/mol) a une masse molaire deux fois plus petite que l'AlF_3 (84 g/mol), un bain électrolytique neutre a un ratio massique de 1,5.

Excès AlF_3

La troisième manière de caractériser le bain électrolytique est en mesurant le pourcentage d'AlF_3 en excès. L'équation qui est utilisée pour cette mesure est la suivante :

Rapport-Gratuit.com

$$\%\ d'excès AlF_3 = \%\ masse AlF_3 - \frac{\%\ masse\ NaF}{1,5} \quad (8)$$

La densité est une autre caractéristique importante du bain électrolytique. La densité du bain se situe environ entre 2,00 et 2,15 g/cm³, en fonction de la composition exacte du bain. La densité de l'aluminium fondu est d'environ 2,38 g/cm³, ce qui fait que le bain électrolytique flotte sur l'aluminium liquide. Pour obtenir une bonne efficacité de courant, il est fondamental que les deux liquides soient clairement séparés et ceci est réalisé avec une composition d'électrolyte qui donne la différence maximale de la densité entre le bain et l'aluminium. Parmi les additifs principaux, seuls l'ajout CaF_2 et le MgF_2 augmentent la densité du bain.

2.7 Géométrie d'une cuve industrielle (accès visuel et accès pour échantillonnage)

La cuve industrielle est conçue pour optimiser la production d'aluminium et est le fruit de plus de cent ans d'expérience industrielle et de développements en recherche. La cuve n'est pas conçue pour l'observation de la dissolution de l'alumine et les tests expérimentaux. La conception d'une cuve industrielle rend pratiquement impossible la caractérisation du phénomène de dissolution de l'alumine en temps réel. Premièrement, hormis l'orifice créé par le piqueur-alimenteur ou lors d'un changement d'anode, le bain de cryolithe est souvent recouvert d'une couche d'alumine non dissoute. La cryolithe est donc difficilement visible par le dessus de la cuve. Le visionnement par le côté latéral de la cuve est impossible étant donné que les parois de la cuve sont en acier et que le niveau de la

cryolithe est sous le sol. De plus, la présence de matériaux réfractaires et de gelée sur les parois internes de la cuve bloque complètement tout accès visuel latéral avec le bain électrolytique. De plus, l'accès au-dessous du sol dans une aluminerie est très réglementé, notamment à cause de la présence des courants électriques à très haute intensité.

Il est donc très difficile d'avoir un accès direct pour le visionnement ou la caractérisation du phénomène de dissolution dans une cuve d'électrolyse industrielle. Le seul accès visuel possible dans une cuve Hall-Héroult est par une vue en plongée de la surface par un orifice dans la couche d'alumine qui recouvre le bain électrolytique. Cet angle de vue est correct pour faire des observations qualitatives, mais ne permet pas une grande capacité de mesures quantitatives. Pour les mêmes raisons de géométrie et de conception de la cuve, il serait difficile d'effectuer des échantillonnages de cryolithe répétitifs et précis dans une cuve industrielle suite à une injection. Les mesures expérimentales directement dans une cuve industrielle représentent un défi colossal et demandent énormément de logistique. La réalisation d'un montage expérimental qui reproduit les conditions d'opérations d'une cuve industrielle est un moyen plus accommodant pour étudier le mécanisme de dissolution de l'alumine.

2.8 Bilan de la problématique

Pour récapituler, la dissolution de l'alumine dans le bain de cryolithe est un élément critique pour la production de l'aluminium, son comportement est méconnu et dépend d'une multitude de paramètres. L'observation de la dissolution ou l'analyse de son mécanisme en milieu industriel est pratiquement impossible. La solution pour résoudre le

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

problème est donc de reproduire le plus fidèlement possible les conditions d'opérations d'une cuve d'électrolyse en laboratoire dans le but d'analyser et de visionner les mécanismes de dissolution. De cette façon, il sera possible de caractériser le mécanisme de dissolution de l'alumine sans avoir à s'opposer aux contraintes et aux dangers potentiels d'une salle de cuve industrielle. La description du montage expérimental et de la méthodologie sont les sujets du chapitre 3.

CHAPITRE 3

METHODOLOGIE

3.1 Travaux antérieurs

3.1.1 Les années 1950 à aujourd'hui

Compte tenu de l'importance du mécanisme de dissolution de l'alumine pour l'efficacité de la production de l'aluminium, de nombreux chercheurs ont déjà tenté d'observer et de mesurer la vitesse de dissolution de l'alumine dans des conditions expérimentales. Des cellules de dissolution d'alumine miniatures ont commencé à être développées au début des années 1960 jusqu'en 1980. Les principales recherches ont été publiées par Thonstad (1972,1980), Gerlach (1974) et Haupin (1975). À cette époque, la plupart des montages expérimentaux utilisaient des récipients de cryolithe aux dimensions réduits, on y analysait quelques grammes de cryolithe. Les mécanismes de dissolution n'étaient alors pas représentatifs de la réalité d'une cuve industrielle. L'objectif de ces recherches était d'essayer de caractériser et de mieux comprendre le comportement théorique de l'alumine suite à son injection dans le bain électrolytique. C'est au début des

années quatre-vingt-dix que les cuves expérimentales ont considérablement augmenté de volume. Des chercheurs tels que Kuschel et Welch (1991), Haverkamp (1992), Liu (1994), Rolseth (1994) et Kobbelvedt (1996) ont développé des montages expérimentaux capables de considérer environ quelques litres de cryolithe liquide. La capacité volumique des creusets utilisés dans ces recherches n'excédera jamais cinq litres (environ 10 kg de cryolithe). Depuis le début de la recherche dans le domaine, de nombreuses méthodes et systèmes expérimentaux ont été utilisés pour mesurer la vitesse de dissolution de l'alumine. Une analyse comparative des recherches publiées a été effectuée afin de choisir les méthodes de caractérisation les plus appropriées au montage expérimental du projet et qui étaient susceptibles de générer les meilleurs résultats possible [De Varennes 2012].

3.1.2 Comparaison avec le montage expérimental RDCell

L'élément principal qui différencie le projet RDCell des autres études sur la dissolution d'alumine est la dimension du montage expérimental. Depuis plus de cinquante ans, les scientifiques ont conçu des cellules de dissolution qui ne peuvent contenir plus de dix kilogrammes de bain électrolytique lors d'une expérience et la majorité d'entre eux utilisent environ trois kilogrammes ou moins. Le montage expérimental conçu par le groupe de recherche a la capacité de contenir une quantité de cryolithe nettement supérieure aux autres montages expérimentaux qui ont été réalisés dans le passé. La figure 3.1 présente un diagramme comparatif des capacités massiques de bain électrolytique des montages

expérimentaux des recherches publiées depuis 1972 et contraste avec la capacité maximale du montage du projet RDCell.

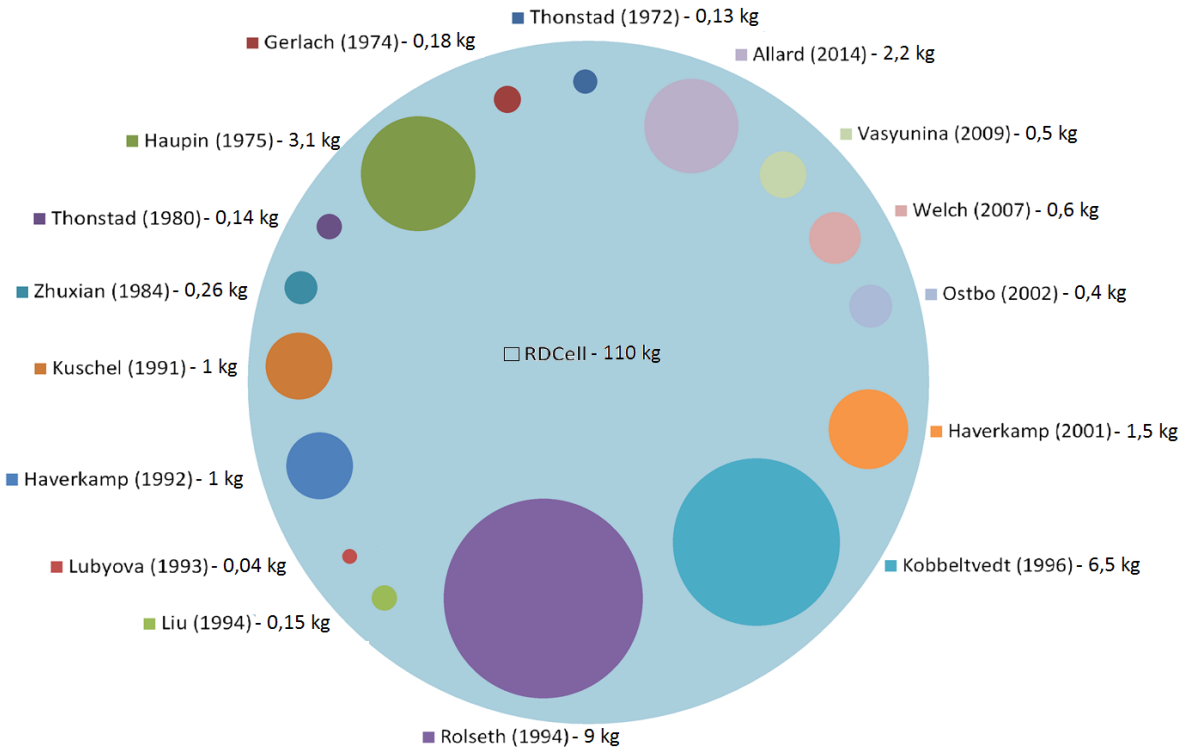


Figure 3.1 : Quantité de bain maximale utilisée par les scientifiques dans des études similaires

Durant certaines expérimentations réalisées dans le cadre du projet, plus de cent kilogrammes de bain électrolytique ont été utilisés lors d'une même expérience. La capacité volumique du montage du projet RDCell dépasse considérablement toutes les études qui ont été publiées. Contrairement aux autres montages expérimentaux présents dans la littérature, le montage expérimental du projet n'est pas un modèle réduit d'une cuve d'électrolyse. Il a été conçu pour représenter fidèlement les dimensions réelles de la zone d'injection d'une cuve Hall-Héroult.

3.2 Notions générales sur le montage expérimental

3.2.1 Dimensions de la zone d'injection

Les dimensions principales de la zone d'injection d'une cuve industrielle sont la hauteur du bain de cryolithe, le diamètre de l'injecteur d'alumine, la quantité d'alumine lors d'une injection, et la distance anode-cathode. Les valeurs des paramètres reproduits dans le montage RDCell sont présentées dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 : Dimension de la zone d'injection

Dimensions critiques	RDCell
Profondeur de bain électrolytique	Entre 15 et 30 cm
Distance anode-cathode (ACD)	Entre 2,5 et 5 cm
Diamètre de l'injecteur	10 cm
Quantité de l'injection d'alumine	Entre 100 g et 1000 g
Distance entre deux anodes	Entre 7 et 10 cm

L'augmentation de la quantité de cryolithe utilisée n'a pas comme seul effet d'augmenter la représentativité des conditions d'opérations d'une cuve industrielle, elle complique aussi considérablement la réalisation des expériences et rend l'étude du phénomène très difficile. Les complications engendrées par la grande taille du montage expérimental représentent un défi considérable et sont détaillées dans les sections suivantes.

3.2.2 Importance de la taille du montage expérimental

La taille du montage expérimentale dépasse largement tous les montages expérimentaux qui ont été décrits dans les études publiées depuis les cinquante dernières

années. La taille du montage expérimental augmente la représentativité des mécanismes de dissolution d'alumine en poudre dans la cryolithe dans les cuves industrielles. La plupart des études publiées dans le passé avaient pour objectif de caractériser le mécanisme de dissolution de l'alumine, sans nécessairement se préoccuper de la fidélité avec les dimensions d'une cuve industrielle. Dans ces études, quelques grammes d'alumine sont injectés dans un bain de cryolithe. Dans la majorité des études, les scientifiques injectent une quantité d'alumine qui représente environ 1 % de la masse totale du bain. Par exemple, pour un bain électrolytique d'un kilogramme, dix grammes d'alumine sont injectés. La quantité d'alumine injectée dans le bain électrolytique ne peut pas être trop élevée étant donné que l'alumine atteint sa saturation dans le bain électrolytique lorsque sa concentration est d'environ 6 % (massique). Ainsi, les quantités des doses d'alumine injectées sont choisies afin de pouvoir permettre plusieurs injections successives sans trop se rapprocher de la saturation. Les quantités d'alumine injectée dans les études publiées varient entre un et cent grammes, mais la moyenne se situe aux alentours de vingt-cinq grammes. La quantité d'alumine injectée par un piqueur-alimenteur dans une cuve industrielle dépend de la technologie de cuve, mais se situe entre un et quatre kilogrammes. Il y a donc une énorme différence entre les quantités d'alumine injectée dans les montages expérimentaux utilisés dans le passé et dans les cuves industrielles. Les raisons principales qui expliquent pourquoi les chercheurs réalisent des expériences à petite échelle sont économiques et pratiques. En effet, les expériences à grande échelle sont très couteuses, autant au niveau des matières premières (alumine, cryolithe, additifs), des équipements (montage expérimental, équipements de protection, instruments de mesure) que des

ressources humaines. Il n'est donc pas surprenant que pratiquement aucun groupe de recherche ne se soit spécialisé dans la conception d'un montage expérimental à grande échelle comme le projet RDCell.

L'importance de la taille du montage est capitale pour que les résultats expérimentaux soient représentatifs de la réalité d'une cuve industrielle. Depuis plus de trois cents ans, l'étude des matériaux est centralisée sur les trois états fondamentaux : gaz, liquide et solide. Cependant, certains scientifiques prétendent qu'il existe un quatrième état de matière, dont les propriétés et le comportement ne peut pas être décrit par les lois scientifiques classiques : les poudres. Pour les trois états fondamentaux de la matière, il est possible de faire des calculs en se basant sur des valeurs connues de constantes physiques qui proviennent des propriétés fondamentales des molécules qui les forment. L'approche utilisée pour la mécanique des poudres est beaucoup moins fondamentale et repose principalement sur les mesures empiriques. La difficulté de l'étude des poudres est que leur comportement est déterminé par leur hétérogénéité et les fluides (gaz ou liquide) qui les entourent. Chaque poudre est différente et seules des mesures expérimentales permettent d'en déduire les propriétés et le comportement. Les corrélations entre les propriétés (taille et forme des grains) et le comportement de l'ensemble des particules (densité, vitesse d'écoulement, résistance aux sollicitations mécaniques) ne sont pas véritablement établies. Le comportement des poudres dépend davantage des fluides qui les entourent et leurs propriétés sont déterminées par la structure formée par l'ensemble des particules. La complexité de la mécanique des poudres se transmet donc à l'étude du mécanisme de la

dissolution de l'alumine. Les propriétés et le comportement des injections d'alumine sont profondément reliés avec leur taille et les propriétés physico-chimiques de bain électrolytique qui l'entoure. La complexité de la mécanique des poudres et le fait que les propriétés de celles-ci soient directement reliées avec l'ensemble des particules et des fluides l'environnant démontrent l'importance de l'utilisation d'un montage expérimental qui permet d'utiliser des quantités d'alumine qui se rapprochent le plus possible des quantités injectées dans des cuves industrielles. Ainsi, les mécanismes de dissolution observés et mesurés sont susceptibles d'être directement applicables à la réalité industrielle tandis que des résultats obtenus avec montages aux dimensions réduites requièrent des extrapolations de résultats empiriques, ce qui ajoute une incertitude importante aux résultats observés. Cette réalité est la raison qui explique pourquoi les partenaires industriels tiennent autant à ce que les grandeurs critiques de la zone d'injection d'une cuve industrielle soient fidèlement respectées par les dimensions du montage expérimental conçu dans le cadre du projet [Jaeger 1996].

3.3 Description du montage expérimental

Afin de répondre adéquatement aux objectifs établis pour le projet et que les résultats obtenus soient pris au sérieux par la communauté scientifique et les partenaires industriels, il est primordial que la méthode expérimentale et les équipements utilisés reflètent le plus fidèlement possible les conditions d'opérations d'une aluminerie. En plus d'avoir à reproduire les conditions d'opérations d'une cuve d'électrolyse, différentes méthodes d'analyse sont nécessaires pour réussir à obtenir des informations quantitatives et

Rapport-Gratuit.com

qualitatives sur la dissolution de l'alumine. Trois méthodes d'analyses ont été développées dans le cadre du projet. La première méthode consiste à récupérer des échantillons de bain avec un système automatisé suite à une injection d'alumine. La deuxième technique de mesure est une méthode électroanalytique et permet de mesurer la concentration de l'alumine dans le bain en temps réel suite à une injection. La troisième technique utilisée pour analyser la dissolution de l'alumine est le visionnement par caméras. Ces trois méthodes sont décrites en détail aux chapitres 4, 5 et 6.

Dans cette section, la conception et les améliorations apportées aux éléments principaux du montage expérimental, soit le four, l'injecteur d'alumine, le système d'électrolyse, le système d'injection de gaz et les thermocouples sont décrits. Le processus de préparation et le déroulement d'une expérimentation seront aussi présentés à la section 3.4. La figure 3.2 présente une représentation schématique de tous les éléments principaux du montage expérimental.

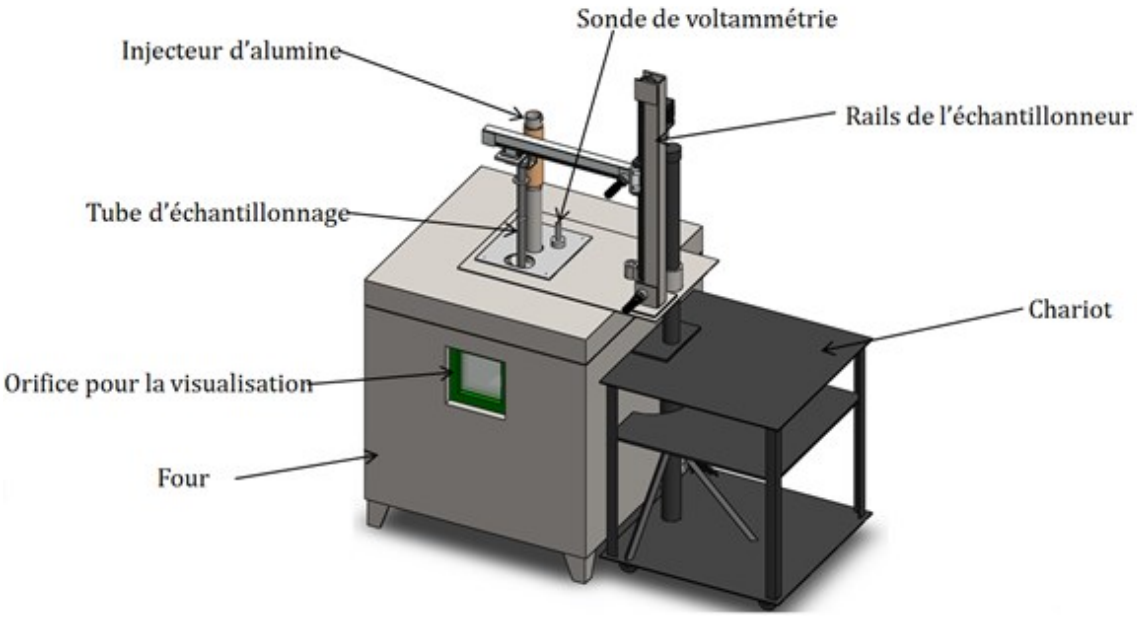


Figure 3.2: Représentation schématique du montage expérimental

3.3.1 Four expérimental

L'élément central du montage expérimental du projet est le four. Ce four électrique a été fabriqué en 2010 par la compagnie Refraco. Les critères principaux que le four devait respecter sont la température maximale, la capacité volumique, la possibilité de visionnement par les côtés et la sécurité. Le four devait permettre d'atteindre une température d'opération d'environ 1000 °C. Le four expérimental a été conçu pour pouvoir atteindre une puissance allant jusqu'à 15 000 W et est muni d'éléments chauffants électriques en Kanthal A1. Le Kanthal est un alliage fréquemment utilisé pour la conception de four industriel à cause de sa très haute résistivité et de sa bonne résistance à l'oxydation [Kanthal]. Les éléments chauffants sont disposés sous forme de serpentins dans

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

les quatre parois latérales intérieures du four. La figure 3.3 illustre une représentation schématique du four expérimental.

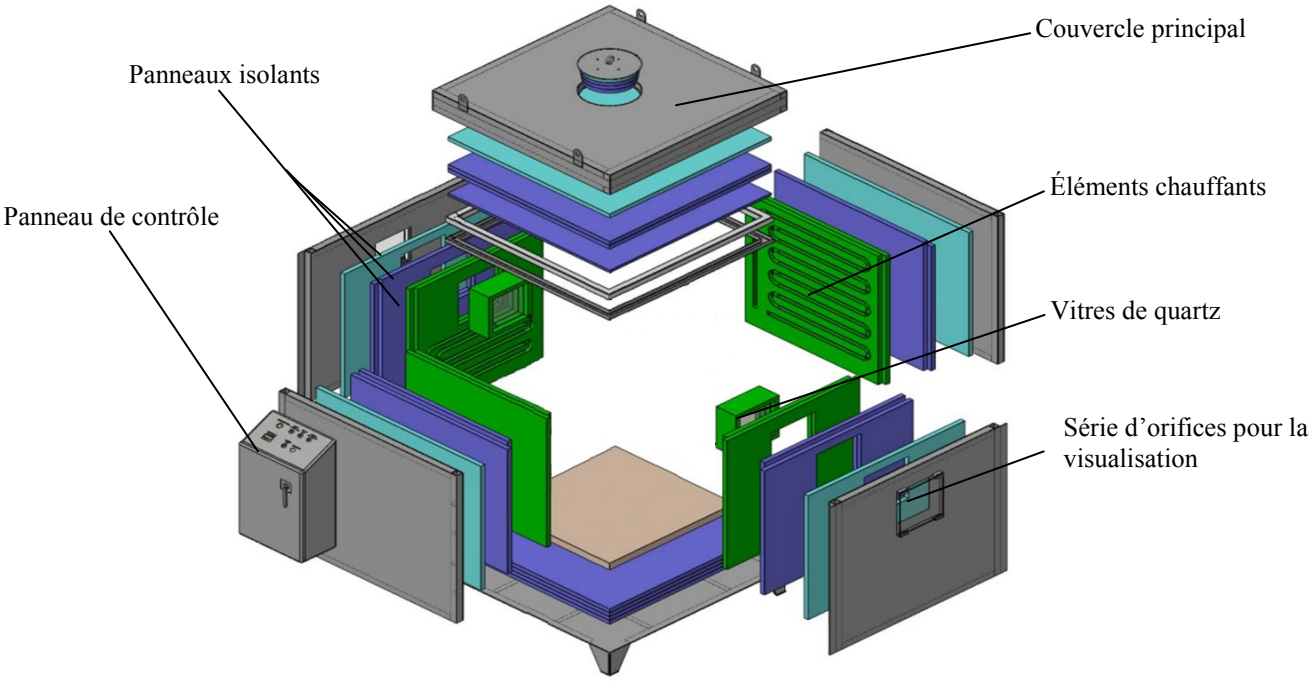


Figure 3.3 : Représentation schématique du four

Le four est muni de différentes couches d'isolation situées sur toutes les parois, ce qui lui permet de maintenir une température élevée. Le rôle du four électrique est de faire passer en phase liquide un mélange qui est constitué principalement de cryolithe et qui se liquéfie à environ 960 °C. Il est donc primordial que le mélange soit contenu dans un récipient capable de résister à une température très élevée et à un environnement corrosif et dangereux.

3.3.1.1 Creuset de graphite

Les récipients qui contiennent la cryolithe fondue sont faits de graphite de grade NAC-673 ou NAC-685 [NAC Carbon Products]. Depuis le début du projet, dix creusets de graphite ont été utilisés. Les dimensions et la géométrie des creusets ont été modifiées au courant du projet pour répondre à des besoins spécifiques. La conception du creuset de graphite ayant la plus grande capacité volumique peut contenir environ 52 litres de bain. Le graphite est un matériau qui possède une température de fusion très élevée (environ 3650 °C), qui détient une bonne robustesse mécanique et qui résiste à l'aluminium en fusion et au bain électrolytique liquide. Son prix d'achat est inférieur aux autres matériaux comme le nitrure de bore (BN) et peut être machiné dans différents formats. Le problème principal avec le graphite est qu'il s'oxyde à haute température lorsqu'il est en contact avec l'air [Gulbransen 1963]. Étant donné que le graphite est constitué d'éléments de carbone, l'oxygène contenu dans l'air réagit avec les atomes de carbone pour former du dioxyde de carbone (CO_2) selon la réaction simplifiée suivante :

$$C_{(s)} + O_2 = CO_2 \tag{9}$$

Cette réaction qui se forme en surface du creuset de graphite est nuisible puisqu'elle consomme graduellement les parois du creuset et le fragilise. Il existe aussi une autre réaction qui accélère l'oxydation du creuset : la réaction de Boudouard. Elle s'exprime ainsi :

$$C_{(s)} + CO_2 \leftrightarrow 2CO \tag{10}$$

Afin de diminuer au maximum le contact entre le creuset et l'oxygène présent dans l'air ambiant, de l'azote ou de l'argon est injecté à différents endroits dans le four pendant toute la durée de fonctionnement du four. Ces gaz inertes forment ainsi une barrière protectrice contre l'oxygène. Cependant, étant donné que le four n'est pas parfaitement hermétique et que son couvercle est fréquemment ouvert lors d'une expérience, il est impossible d'éliminer totalement le contact entre l'oxygène et le graphite.

Une autre caractéristique importante du four est qu'il est muni de vitres de quartz sur une de ses parois latérales. Toutes les entités latérales du four (parois métalliques, panneaux de réfractaires isolants, creuset de graphite, chemise d'Inconel) sont dotées d'orifices qui permettent l'installation de vitres de quartz. Ces séries de vitres permettent d'avoir un accès visuel direct entre l'intérieur du creuset et l'extérieur du four. Les détails sur la visualisation sont présentés au chapitre 6.

3.3.1.2 Blocs simulant la présence d'anodes

Deux blocs en graphites de dimension d'environ 12 cm x 12 cm x 15 cm sont fixés dans le creuset de graphite. Le rôle de ces deux blocs en graphite est de simuler la présence des blocs anodiques présents dans la zone d'injection d'une cuve industrielle. Les blocs sont placés sur la paroi verticale opposée au côté de l'orifice de la fenêtre de visualisation à environ 12 cm l'un de l'autre. La figure 3.4 présente une vue latérale et une vue de haut du creuset de graphite avec le positionnement des blocs anodiques. Les blocs de graphites sont placés à environ 3,5 cm de la couche d'aluminium liquide dans le fond du creuset. Une distance anode-cathode (DAC) d'environ 3,5 cm est fidèle à ce qu'il est possible de

retrouver dans une cuve industrielle depuis les dernières années [Cayouette 2012]. Une photo de l'intérieur du creuset de graphite est présentée à l'annexe 2-E.

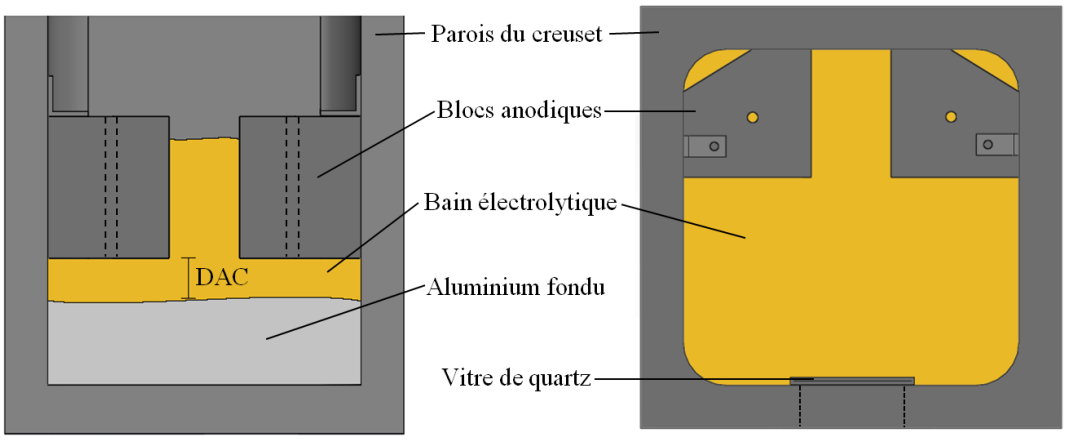


Figure 3.4 : Vue latérale (en coupe) et vue de haut du creuset

En plus d'augmenter la fidélité géométrique de la zone d'injection, les deux blocs de graphite sont utilisés comme canaux pour l'injection d'azote dans le bain électrolytique. L'injection d'azote sert à brasser le bain électrolytique. Dans une cuve industrielle, le brassage du bain électrolytique provient principalement de la formation de CO_2 en surface des anodes et des champs électromagnétiques [Grjotheim 1993]. L'injection en continu de bulles d'argon par les canaux des blocs de graphite reproduit fidèlement le phénomène présent dans une cuve industrielle, contrairement à un système d'agitation mécanique comme une hélice ou une turbine à pales inclinées qui est fréquemment utilisé dans des montages expérimentaux. Le grade de graphite utilisé pour la fabrication des blocs simulant la présence d'anode est le même que celui du creuset, soit le NAC-673.

3.3.1.3 Chemise d'Inconel

La manipulation de matière en fusion à 960 °C est une opération qui comporte des risques. Afin de limiter les dommages matériels lors d'un l'éventuel déversement de cryolithe en fusion, le four est doté d'une chemise d'Inconel qui est située entre les parois internes du four et le creuset de graphite. La représentation schématique de la chemise d'Inconel est présentée à la figure 3.5. L'Inconel est un superalliage composé de nickel, de chrome et de fer qui a été choisi pour son excellente résistance aux hautes températures et pour son exceptionnelle résistance à la corrosion [Special Metals]. Cette chemise d'Inconel a été initialement conçue pour pouvoir recueillir la cryolithe dans le cas d'un déversement, mais a été modifiée au courant du projet. En effet, la chemise s'est percée lors d'un déversement d'aluminium qui est survenu lors d'une expérience du mois de décembre 2013. L'Inconel se dissout lorsqu'il est en contact avec l'aluminium liquide pour une longue période de temps. Suite à cet évènement, la section inférieure de la chemise a été coupée pour ne laisser que les quatre faces verticales. Cette chemise modifiée est dorénavant déposée sur un récipient en Ceramite-BKR, un matériau capable de résister autant à la cryolithe qu'à l'aluminium en fusion.

3.3.1.4 Récipient en Ceramite-BKR

Le récipient en Ceramite-BKR a été conçu pour contenir la cryolithe et l'aluminium en fusion dans l'éventualité d'un autre déversement. La Ceramite-BKR est un ciment réfractaire composé de 78 % d'Al2O3, de 8 % de SiO_2, 7 % de CaO et 1 % de Fe_2O_3 qui peut être moulé en différents formats [Advanced Material Tech]. Des tests expérimentaux

ayant pour objectif de vérifier le comportement de la Ceramite en contact avec le bain électrolytique ont été réalisés afin de s'assurer que le matériau pouvait réellement résister à la cryolithe en fusion, malgré une haute teneur en alumine (Al_2O_3). La Ceramite-BKR est le matériau qui résistait le mieux à un contact prolongé avec la cryolithe et l'aluminium en fusion. La géométrie du récipient a été conçue afin de pouvoir récupérer la quantité totale de liquide qui peut être contenue dans un creuset de graphite aux dimensions standard. Le récipient a aussi été dimensionné afin de pouvoir y déposer la chemise d'Inconel coupée. La figure 3.5 présente le récipient de Ceramite-BKR avec la chemise d'Inconel modifiée.

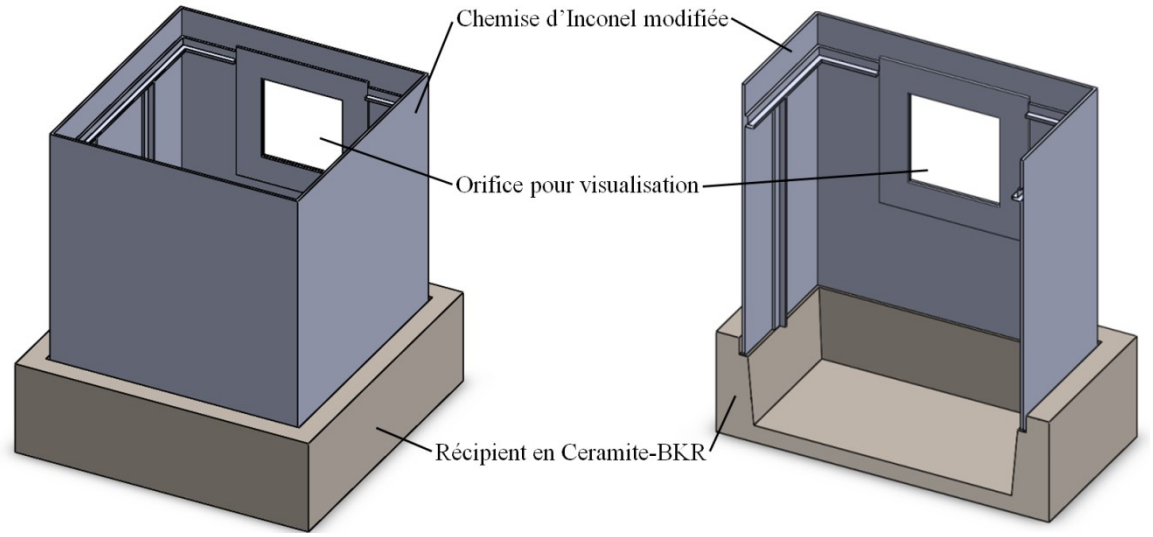


Figure 3.5 : Chemise d'Inconel et récipient en Ceramite BKR

3.3.1.5 Couronne en acier inoxydable

La couronne en acier inoxydable est une protection supplémentaire qui empêche l'échange de gaz ou de poussière avec la zone entre le creuset de graphite et la chemise d'Inconel et l'extérieur de la chemise d'Inconel. La conception de cet élément du montage

expérimental est survenue suite à un problème rencontré lors de l'expérience du 12 mars 2013. Lors de cette expérience, la vitre de quartz interne du four expérimental a été attaquée par une poudre blanche (photo à l'annexe 2-B). Cette poudre qui provenait vraisemblablement d'un panneau de matériel réfractaire a complètement empêché la visualisation et a compromis l'expérience. La couronne en acier inoxydable permet d'isoler les vitres de quartz des contaminants qui pourraient venir se déposer sur celles-ci.

3.3.1.6 Problèmes rencontrés

Les problèmes principaux qui concernent le four expérimental viennent de l'interaction entre la vapeur de cryolithe et les vitres de quartz. À une température de 960 °C, les émanations de vapeurs de cryolithe sont très abondantes au-dessus de la surface du bain. Ces vapeurs ont tendance à s'échapper du creuset de graphite et à venir attaquer les parois des différentes vitres de quartz dans le four. Ces dépôts rendent le visionnement pratiquement impossible par les parois latérales du four et mettent en péril l'analyse de la dissolution par visualisation. De plus, la vitre de quartz qui est en contact direct avec la cryolithe en fusion pendant une longue période de temps risque fortement d'être endommagée et de percer. La vitre de quartz est le point névralgique du creuset de graphite et nécessite une préoccupation particulière. Les vapeurs du bain et le bain lui-même sont donc les sources principales des problèmes du four.

3.3.1.7 Modifications principales apportées au four expérimental

Depuis la conception initiale, de nombreuses modifications ont dû être apportées au four électrique expérimental pour régler les différents problèmes rencontrés au fil des expériences.

La première modification apportée au four a été de condamner complètement la série de vitre de quartz d'une paroi latérale de four. Le visionnement à l'intérieur du creuset ne nécessite pas une ouverture de part et d'autre du four, étant donné que le bain de cryolithe émet beaucoup de lumière lorsqu'il est en fusion. La décision de boucher un côté des vitres a permis de diminuer de moitié les problèmes reliés aux vitres, d'améliorer l'isolation thermique du four et d'économiser de nombreuses vitres de quartz.

La deuxième modification principale concerne la vitre intérieure du creuset de graphite qui est en contact direct avec la cryolithe en fusion. Cette vitre de quartz est de loin celle qui est sujette à s'endommager le plus rapidement puisqu'elle est en contact direct avec la cryolithe en fusion pendant plusieurs heures lors du préchauffage du four. Lors des premières expériences, avant même d'obtenir un niveau de bain en fusion suffisant pour procéder à une injection d'alumine, la vitre de quartz est devenue complètement opaque ou s'est endommagée à cause du contact avec la cryolithe. Le temps de contact entre la cryolithe en fusion et la vitre de quartz a dû être réduit. Pour se faire, un système de protection de la vitre a été conçu (figure 3.6). Le système est constitué d'une plaque de graphite vissée à l'intérieur du creuset. Cette dernière est cassée avec une tige d'acier inoxydable au moment de la visualisation. La tige d'acier inoxydable est placée à travers des œillets situés sur la plaque de graphite et avec un mouvement de levier, la plaque est

Rapport-Gratuit.com

cassée, laissant le champ de vision libre pour la visualisation à travers le bain de cryolithe en fusion. En utilisant cette technique, la durée de vie de la vitre de quartz est grandement augmentée.

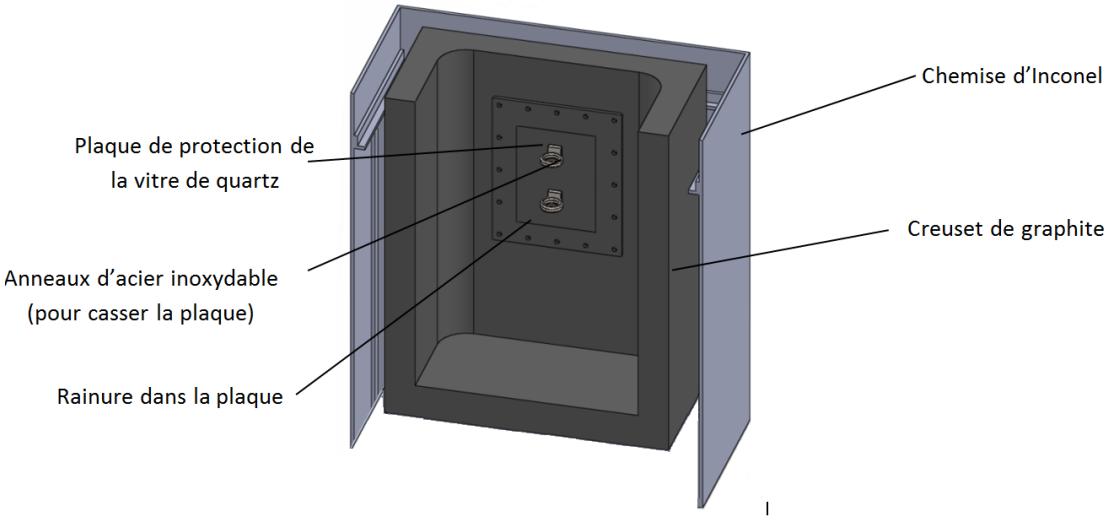


Figure 3.6 : Vue en coupe du creuset de graphite et de la chemise d'Inconel

Malgré toutes les modifications, les creusets de graphites ont une courte durée de vie dans le montage expérimental. En moyenne, un creuset de graphite est utilisé lors de deux expériences complètes avant d'être inutilisable. Après deux expériences, le graphite est trop oxydé et risquerait de compromettre le bon déroulement des manipulations.

3.3.2 Injecteur d'alumine

Le système d'injection d'alumine est un autre élément central du montage expérimental. Compte tenu de l'importance de l'injection de l'alumine pour le projet, la

conception de l'injecteur devait reproduire le mécanisme d'injection industriel le plus fidèlement possible. Cependant, les systèmes d'injections industriels sont complexes et ont des mécanismes conçus pour les salles de cuves industrielles. Il existe principalement deux systèmes d'injections d'alumine utilisés en industrie : le système d'injection par déversement (A) et le casseur-alimenteur coaxial (B) (figure 3.7).

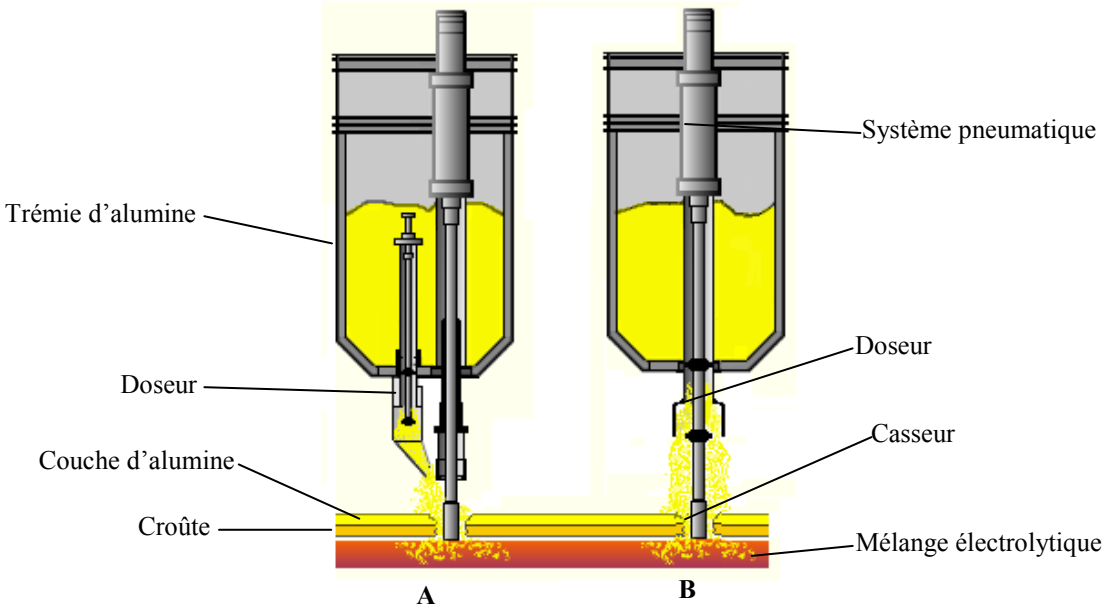


Figure 3.7 : Système d'injection industriel [Peter Entner]

Les deux systèmes sont munis d'un casseur (ou piqueur) qui perce la croûte qui se forme à la surface du bain électrolytique. Une grande quantité d'alumine est alors projetée dans la cryolithe puisque le casseur entraine l'alumine granulaire présente sur la croûte dans son mouvement vertical. La particularité du système par déversement est que l'ajout d'alumine est indépendant du cassage de la croûte. Il est donc possible d'ajouter de l'alumine (qui se dépose sur la croûte) sans nécessairement casser la croûte. Le système

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

coaxial ne permet pas une telle liberté puisque le casseur et l'alimenteur d'alumine sont actionnés en un seul mouvement vertical [Ostbo 2002].

Dans une cuve industrielle, deux cas de figure sont observés. Le premier cas est un trou d'alimentation complètement bloqué par la croûte de gelée et la poudre d'alumine. Dans cette situation, l'alumine pénètre dans le bain lorsque le casseur se déplace verticalement en direction de bain électrolytique et emporte avec lui l'alumine qui se situe dans son passage. Lors du retrait du casseur, l'alumine qui vient d'être injectée referme l'orifice temporaire. Le deuxième cas de figure observé est un trou d'alimentation ouvert en permanence. Dans cette situation, la dose d'alumine qui sort de l'injecteur se rend librement au bain de cryolithe pendant l'injection. L'utilisation du casseur est alors préventive puisqu'aucune croûte n'empêche l'alumine d'accéder au bain électrolytique. Les deux situations peuvent être observées en usine et les ingénieurs ont de la difficulté à identifier les raisons exactes qui expliquent le comportement du trou d'alimentation.

La croûte de gelée et le monticule d'alumine sur le dessus du bain ne sont pas simulés dans le montage expérimental. Les conditions reproduites dans le montage expérimental représentent davantage la situation où l'orifice d'alimentation est ouvert.

Les défis de la conception du système d'injection sont nombreux. Étant donné qu'il est impossible de recréer exactement les dispositifs industriels, certains compromis ont dû être faits pour réaliser le système d'injection expérimental. Les paramètres principaux considérés pour l'injecteur expérimental sont : la vitesse de chute, la distance injecteur-

bain, le diamètre de l'injecteur, la température de l'alumine et la quantité d'alumine injectée.

Le système conçu permet de simuler une injection directe d'alumine en poudre et est présenté à la figure 3.8. Le système consiste en un tube d'acier inoxydable d'environ 7,5 cm de diamètre, muni de deux clapets en forme de demi-cercles. Les deux clapets sont reliés avec un câble qui permet d'actionner le système au moment voulu. L'alumine en poudre est ajoutée manuellement par l'ouverture supérieure du tube lorsque les clapets sont en positon « fermés ». Avant l'injection, une tension constante est maintenue par un mécanisme pour garder les clapets en position fermés et la tension sur le câble est relâchée au moment de l'injection. Les clapets ont la particularité de s'ouvrir très rapidement et de laisser l'alumine tomber librement. De plus, une gaine chauffante électrique installée sur la paroi extérieure du tube permet de réchauffer l'alumine à une température d'environ 150 °C. La position verticale de l'injecteur peut aussi être modifiée afin de changer la distance injecteur-bain.

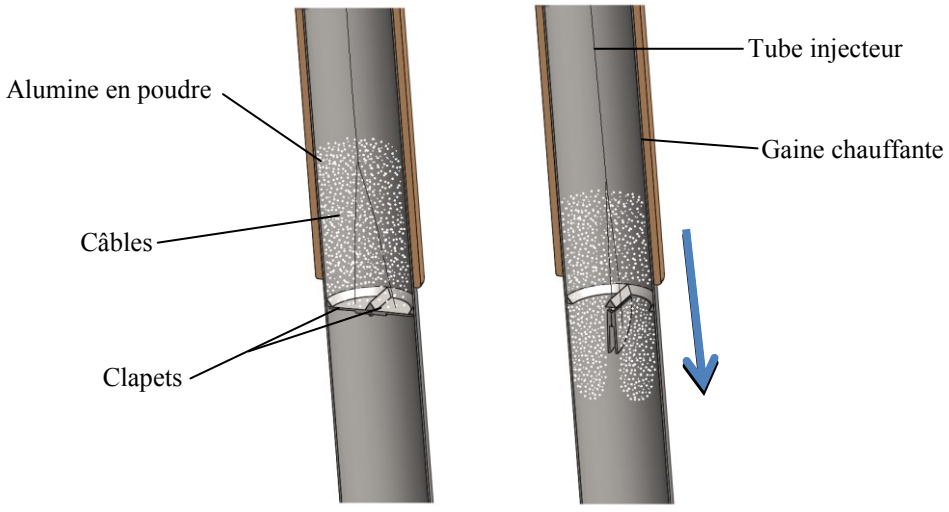


Figure 3.8 : Mécanisme d'injection expérimental

Le tube d'injection peut contenir plus d'un kilogramme d'alumine, ce qui est suffisant pour simuler la quantité des injections industrielles. Le système d'injection est contrôlé avec un système automatisé, qui contrôle aussi la séquence du système d'échantillonnage robotisé.

3.3.3 Robot échantillonneur

Le robot échantillonneur est un des éléments principaux du montage expérimental. Le robot-échantillonneur est un appareil conçu spécialement pour le projet qui permet de récupérer des échantillons de bain électrolytique à un intervalle de temps précis. Sa conception a fait l'objet d'un projet de maitrise réalisé par Emmanuel de Varennes en 2012 [De Varennes 2012]. Compte tenu de l'envergure de cet élément du montage expérimental, le chapitre 4 de ce document est entièrement dédié à la conception du système d'échantillonnage robotisé et aux résultats obtenus avec celui-ci.

3.3.4 Sondes utilisées pour les mesures électroanalytiques

Les sondes et les équipements utilisés pour les mesures électroanalytiques représentent un des éléments principaux du projet. Compte tenu de la complexité et de l'envergure de cet aspect du projet, les appareils employés, la description des méthodes et les résultats obtenus avec celles-ci sont présentés de façon détaillée au chapitre 5.

3.3.5 Système de visualisation

Le système de visualisation est aussi un élément central du projet. Les équipements et les méthodes utilisées sont complexes et ont nécessité beaucoup d'ingénierie depuis le

début du projet. Les équipements, les techniques employées et les résultats obtenus par la visualisation sont présentés au chapitre 6.

3.3.6 Système d'électrolyse

3.3.6.1 Motivation de la conception du système d'électrolyse

Le système d'électrolyse a été conçu afin de diminuer la concentration d'alumine dans le bain de cryolithe. Suite à des analyses élémentaires effectuées au mois de juillet 2014, il a été observé que le mélange électrolytique initial contenait une concentration minimale de 3,5 % d'alumine. Il a été conclu que ces impuretés d'alumine étaient contenues dans la cryolithe synthétique et dans les additifs et donc impossible à éliminer mécaniquement ou chimiquement. La seule solution envisageable était de concevoir un système d'électrolyse amovible pour faire diminuer la concentration d'alumine lorsque le mélange est à l'état liquide.

Trois raisons principales ont motivé la décision de concevoir un système d'électrolyse pour diminuer la concentration d'alumine. La première raison est qu'il a été démontré que la précision des méthodes de voltammétrie est inversement proportionnelle avec la concentration d'alumine dans le bain électrolytique [Haverkamp 1988]. Pour être en mesure d'obtenir des résultats avec cette méthode électroanalytique, le bain électrolytique devait donc avoir une faible concentration d'alumine.

La deuxième raison est que la concentration d'alumine dans une cuve industrielle peut éventuellement être inférieure à 3,5 % et le comportement de l'alumine injectée dans un bain à faible concentration pourrait être étudié. Il était donc pertinent d'effectuer des tests

de dissolution dans un bain électrolytique à basse concentration d'alumine (entre 1,5 % et 3,5 %).

La troisième raison principale qui a motivé la conception d'un système d'électrolyse est la réduction du temps requis pour l'obtention de résultats expérimentaux. Étant donné que la préparation d'une expérimentation peut s'étaler sur plusieurs mois, il est profitable de réaliser le maximum de séquences d'injection/échantillonnage lors d'une même expérience. Le principe consiste à faire l'électrolyse du mélange électrolytique suite à une séquence d'injection/échantillonnage lors d'une même expérience. Ainsi, il est possible de répéter en alternance ces deux étapes afin de pouvoir réaliser de nombreuses injections d'alumine lors d'une même expérience sans atteindre la saturation du bain. La figure 3.9 illustre une représentation simplifiée de la variation de la concentration d'alumine lors d'une expérience où le système d'électrolyse serait utilisé.

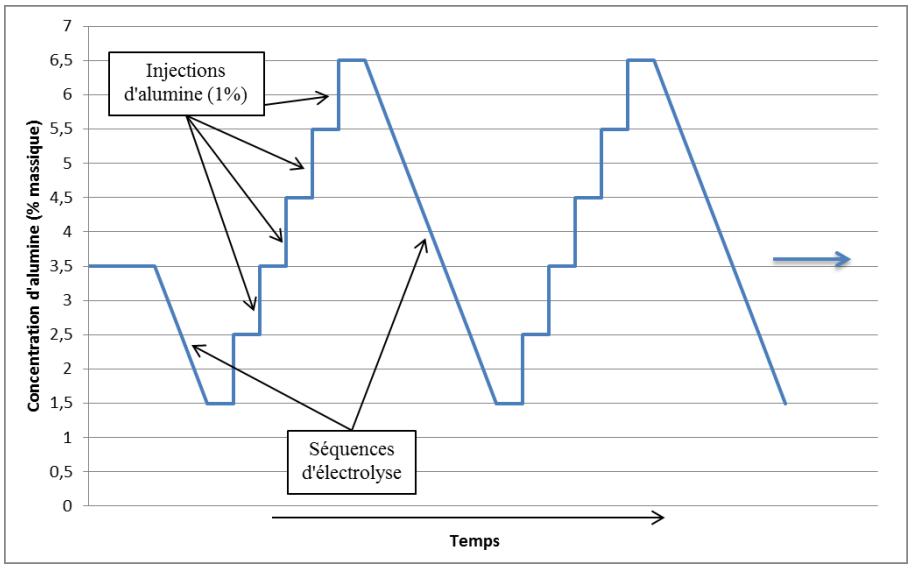


Figure 3.9 : Variation de la concentration d'alumine lors d'une expérience

3.3.6.2 Critères de conception du système d'électrolyse

De nombreux critères ont dû être respectés lors de la conception du système d'électrolyse. Premièrement, le système devait être amovible et fonctionner de façon indépendante au four expérimental. Deuxièmement, le système devait être assez robuste pour résister à des températures pouvant atteindre 1000 °C et être conçu d'un matériau qui peut résister au contact du mélange électrolytique en fusion pendant une longue période de temps. De plus, les dimensions du système devaient être adaptées aux dimensions du four expérimental et du creuset de graphite, tout en ayant un concept qui allait permettre une électrolyse efficace.

3.3.6.3 Source de courant

La source de courant utilisée pour le système d'électrolyse est une source de la marque Xantrex XDC 20-300. Cet appareil est branché sur une prise murale de 250 V et permet de convertir le courant électrique alternatif (CA) en courant électrique continu (CC) dans une fourchette de 0-20V et 0-300A. L'appareil est aussi muni de sorties électriques permettant de faire l'acquisition des valeurs de courant et de voltage par un système d'acquisition de données standard. Afin de maximiser l'échange d'électrons pour accélérer l'électrolyse tout en gardant une marge de sécurité pour l'appareil, un courant d'une intensité d'environ 280A a été utilisé pendant les expérimentations.

3.3.6.4 Électrodes et tiges de support

La conception du système d'électrolyse est constituée de deux électrodes en graphite placées à la verticale une en face de l'autre. Cette disposition géométrique a été sélectionnée étant donné qu'elle permet de respecter plus facilement la contrainte qui demandait que le système soit indépendant du four expérimental. Le courant circule d'une électrode à l'autre en passant par le mélange électrolytique qui se retrouve entre les deux électrodes. C'est précisément dans cette zone que l'électrolyse a lieu. Comme dans une cuve industrielle, les produits de la réaction oxydoréduction sont l'aluminium liquide et le gaz carbonique (CO_2). La quantité approximative d'aluminium a été calculée et le calcul est présenté à l'annexe 1-A. La figure 3.10 est une représentation schématique des électrodes de graphites avec les tiges de soutien en acier inoxydable. Les blocs de graphite (grade NAC-673) ont des dimensions identiques d'environ 25 cm x 17 cm x 5 cm. La dimension des blocs a été choisie pour maximiser la surface d'électrolyse tout en respectant les dimensions des creusets utilisés.

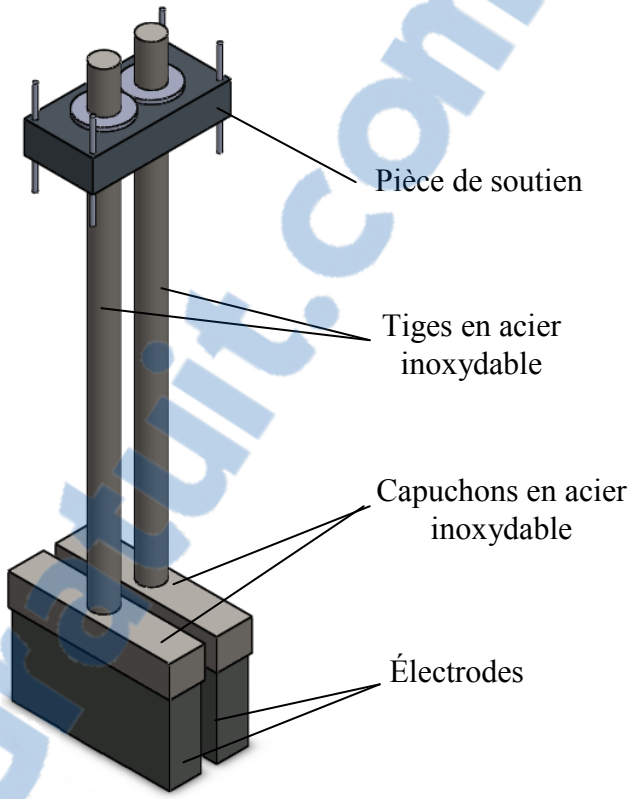


Figure 3.10 : Système d'électrolyse

Les tiges de support du système d'électrolyse (figure 3.10) sont fabriquées en acier inoxydable 316 et ont un diamètre de 3,81 cm (1,5 po). Le diamètre des tiges a été maximisé afin de diminuer la résistance électrique du système et ainsi diminuer l'effet Joule qui se produit lors du passage du courant. Les tiges de support sont vissées dans les électrodes de graphite. Afin de diminuer la résistance de contact entre les deux éléments et de favoriser le passage du courant, un capuchon en acier inoxydable est installé sur l'extrémité supérieure du bloc de graphite. Des boulons en acier inoxydable sont ensuite vissés dans les parois verticales de l'électrode à travers le capuchon. La tige principale et

Rapport-Gratuit.com

les boulons sont ensuite soudés sur le capuchon en acier inoxydable afin d'augmenter la robustesse du système et de diminuer la résistance de contact entre le bloc et la tige.

3.3.6.5 Connecteurs et fils électriques

Les tiges en acier inoxydable sont reliées à la source de courant par des fils électriques de type AWG 2/0. Les fils électriques sont branchés sur les tiges en acier inoxydable avec des connecteurs en laiton. Le laiton est utilisé pour sa grande conductivité électrique.

3.3.6.6 Pièce de soutien

Un des défis principaux de la conception du système d'électrolyse a été de concevoir la pièce sur laquelle les deux tiges d'acier inoxydable sont fixées. Cette pièce devait être parfaitement isolante électriquement, robuste, et devait être capable de résister à de hautes températures (environ 300 °C). Le matériau qui a été choisi pour cette pièce est communément appelé du Bakelite et est constitué à partir de phénoplaste, un matériau très robuste utilisé notamment pour la conception du matériel électrique (pour le bâtiment, électroménager, etc.). Cependant, il est recommandé d'utiliser ce matériau dans une plage de température entre 50 et 100 °C [Automation Materials]. Pour cette raison, la pièce est refroidie avec un jet d'air comprimé ayant circulé à travers un Vortex Tube. Ce Vortex Tube de la marque Exair est un dispositif qui est connecté directement sur un circuit d'air comprimé et permet de refroidir le jet d'air sous 0 °C [Exair]. L'air comprimé est dirigé dans des cavités de la pièce de soutien afin de maximiser son refroidissement pendant toute la durée de la séquence d'électrolyse. Ce système de refroidissement permet de garder la

pièce de soutien à une température d'environ 20 à 25 °C, malgré le fait qu'elle soit en contact avec des tiges d'acier inoxydable plongées dans la cryolithe fondue qui se situe environ quatre-vingt centimètres plus bas.

3.3.6.7 Position dans le montage expérimental

Un autre défi majeur de la réalisation du système d'électrolyse a été de déterminer une méthode simple et sécuritaire pour installer le système en place dans la cryolithe en fusion pendant le déroulement d'une expérience. Étant donné que le système est lourd et difficile à manipuler, il était plus sécuritaire d'utiliser le pont roulant installé dans le local RDCell. Le système d'électrolyse est muni de crochets permettant l'utilisation de la chaîne du pont roulant pour son installation dans le four expérimental. La procédure expérimentale de cette opération a été soigneusement rédigée et pratiquée à maintes reprises afin de minimiser les risques potentiels. Des photos du système d'électrolyse et la position du système dans le creuset sont présentées à l'annexe 2-C.

3.3.6.8 Calculs théoriques

Les calculs du temps nécessaire pour diminuer la concentration d'alumine, de la quantité d'aluminium produit et de la quantité de carbone consommé à l'anode sont présentés à l'annexe 1. Les résultats principaux de ces calculs sont présentés dans le tableau 3.2. Il est à noter que tous ces calculs ont été effectués en considérant une diminution de 2 % de la concentration d'alumine dans un bain électrolytique de 50 kg avec une intensité de courant de 280 A.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Tableau 3.2 : Résultats des calculs électrochimiques

Mesure	Unité	Valeur
Temps d'électrolyse requis (efficacité 100 %)	h	6,3
Temps d'électrolyse requis (efficacité 70 %)	h	9,0
Quantité d'aluminium formé	g	530
Augmentation du niveau d'aluminium	cm	0,14
Quantité de carbone consommé	g	177
Diminution de l'épaisseur de l'anode	cm	0,35

3.3.7 Système d'injection de gaz

Afin de diminuer l'oxydation du creuset à haute température, de l'argon est injecté à différents endroits dans le four expérimental. Dans la plupart des expériences, trois ou quatre conduites de gaz ont été utilisées. Le gaz inerte est injecté aux endroits suivants :

1. Dans le four expérimental (entre les éléments chauffants et la chemise d'inconel)
2. Dans la chemise d'inconel (entre la chemise d'inconel et le creuset de graphite)
3. Dans les blocs d'anodes en graphite (pour agiter le bain et protéger l'intérieur du creuset)
4. Dans la zone proche des vitres de quartz.

3.3.8 Thermocouples

Afin de mesurer la température du four lors d'une expérience, plusieurs thermocouples sont installés dans le four expérimental. Les thermocouples utilisés sont de la marque OMEGA (type K). Le positionnement des thermocouples peut varier légèrement d'une expérience à l'autre, mais en règle générale, les positions principales sont les suivantes :

Entre le creuset et la chemise d'inconel, entre la paroi intérieure du four et de la chemise d'inconel, sous le récipient en Ceramite-BKR, en dessous du four et près de la série de fenêtres de quartz.

Au début du projet, un thermocouple était placé en permanence dans le bain électrolytique fondu pendant toute la durée de l'expérience. Malgré quelques tentatives pour protéger le thermocouple avec une gaine protectrice sacrificielle en graphite ou en nitrure de bore, le thermocouple n'a jamais fonctionné pendant la durée complète d'une expérience. À présent, la température du bain est mesurée ponctuellement et régulièrement pendant une expérience en plongeant un thermocouple dans le bain. La durée de vie du thermocouple est ainsi grandement augmentée et la température du bain est quand même mesurée. Les thermocouples sont branchés sur le système d'acquisition de données Data Translation - TEMPpoint. Les valeurs de températures sont traitées sur l'ordinateur avec le logiciel MesurPointData Translation.

3.3.9 Sécurité

L'aspect de la sécurité a été considéré pour la conception du montage expérimental. Afin de contrer l'émanation de vapeurs dangereuse, la pièce où se trouve le montage expérimental est munie d'une hotte principale située directement au dessus du four et de deux bras de captation amovible. De plus, un détecteur de fluorure d'hydrogène (HF) est placé à proximité du four expérimental. Aussi, le robot échantillonneur est doté de deux boutons d'arrêt d'urgence.

3.4 Déroulement d'une expérience

3.4.1 Période de préparation d'une expérience

Dix-sept expériences majeures ont été réalisées depuis le commencement du projet (entre le 16 novembre 2011 et le 4 mai 2015). Une période d'environ deux ou trois mois est normalement requise entre deux expériences. Cette période est nécessaire pour préparer les éléments du montage expérimental, pour commander de nouvelles pièces et améliorer les différents systèmes. Pendant cette période, les modifications requises sont apportées aux éléments de montage expérimental. Lorsque tous les éléments sont réparés et que toutes les pièces commandées ont été reçues, l'installation de l'expérience suivante peut commencer réellement. Durant la semaine qui précède le début d'une l'expérience, les éléments principaux (chemise d'Inconel, creuset de graphite, conduites de gaz, tunnel de visualisation, couronne en acier inoxydable, couvercle principal, etc.) sont installés de façon définitive dans le four expérimental. Lorsque tous les éléments sont installés, l'expérience est démarrée. Aussi, les équipements comme le robot échantillonneur et les sondes de mesures électroanalytiques sont inspectés et ajustés. Pendant cette période, le déroulement d'une expérience est revu en détail par les membres du groupe qui participent à l'expérience. Toutes les manipulations sont répétées avant le démarrage du four afin de s'assurer que tous les éléments du montage sont ajustés afin que chacun des membres mémorise son rôle pour chacune des étapes de la procédure expérimentale.

3.4.2 Phase initiale

3.4.2.1 Préparation du mélange

La première étape de la phase initiale d'un test est la préparation et l'ajout du mélange électrolytique dans le creuset. Durant cette étape, les ingrédients du mélange électrolytique sont pesés et mélangés. La quantité de mélange est déterminée et calculée en fonction de dimensions exactes du creuset de graphite et du volume des objets qui sont dans le creuset (blocs d'anodes, aluminium fondu, etc.). Le mélange initial est composé de cryolithe (84 %), de fluorure d'aluminium (11 %) et de fluorure de calcium (5 %). Tous les ingrédients de bases sont fournis par le partenaire industriel et sont sous forme granulaire.

3.4.2.2 Préchauffage du four

Après avoir inséré le mélange électrolytique granulaire dans le creuset de graphite, le four est démarré et la phase de préchauffage est amorcée. Pour un test standard, le préchauffage du four dure environ vingt-quatre heures. Il s'agit du temps requis pour que le mélange électrolytique soit complètement fondu. Pendant cette période, l'injection de gaz inertes est démarrée lorsque le four atteint une température d'environ 500 °C. Lorsque la température du bain se rapproche de la température de liquidus, la cryolithe granulaire commence à se convertir en cryolithe liquide. Lors de cette période, l'état de la cryolithe est transitoire, (entre le liquide et le solide) et sa viscosité est élevée. Étant donné que la masse volumique de la cryolithe liquide est environ deux fois plus élevée que la cryolithe granulaire, le niveau de cryolithe diminue lors de cette phase transitoire. Il est donc

nécessaire d'ajouter de la cryolithe granulaire afin d'obtenir le niveau de cryolithe liquide prédéterminé.

3.4.2.3 Ajout des blocs d'aluminium

Lorsque la totalité du mélange électrolytique est en phase liquide, les blocs d'aluminium sont ajoutés. Une fois de plus, la quantité d'aluminium requise a été calculée en fonction de la hauteur du niveau nécessaire pour l'expérience. L'aluminium a préalablement été taillé en blocs d'environ cinq cents grammes et préchauffé dans un four à 120 °C pendant environ six heures. Le préchauffage de l'aluminium est nécessaire pour faire évaporer un maximum d'eau à la surface les blocs. Les blocs d'aluminium sont insérés dans le bain électrolytique en groupe de quatre ou cinq blocs à l'aide d'une pince en acier inoxydable. Les blocs d'aluminium sont insérés avec un intervalle d'environ trente minutes jusqu'à ce que tous les blocs soient dans le bain électrolytique. Environ une heure après l'ajout du dernier bloc d'aluminium, le creuset est prêt pour la phase principale de l'expérience. Lors d'une expérience, la hauteur du niveau d'aluminium est d'environ sept ou dix (3-4 po) et le niveau du bain électrolytique est d'environ quinze à dix-huit centimètres (6-7 po).

3.4.3 Phase principale

3.4.3.1 Mesure de la température de liquidus du bain

La phase principale de l'expérience est la période où les manipulations principales et les prises de mesures sont effectuées. Une des mesures principales est la température de liquidus. La température de liquidus est mesurée avec un dispositif conçu par le groupe de

recherche qui consiste à faire le suivi de la baisse de température d'un échantillon extrait du bain de cryolithe. Lors de la solidification de l'échantillon, un plateau de température est observé lorsque la température de liquidus du mélange est atteinte.

3.4.3.2 Séquence d'analyse

Lorsque le niveau de cryolithe est atteint et que les mesures de température de liquidus de bain sont complétées, la séquence d'analyse commence. Lors d'une expérimentation, différents membres du groupe de recherche sont présents, notamment deux techniciens qui ont les compétences requises pour manipuler les équipements à proximité du four. Lorsque le signal est donné, le robot échantillonneur est approché et est installé sur le dessus du four. Une fois le robot installé et connecté, les sondes de mesures électroanalytiques peuvent être insérées dans le bain de cryolithe en fusion pour procéder à des tests de calibration ou à des mesures préliminaires. Certaines manipulations peuvent alors être effectuées, notamment l'ajout d'alumine dans le système d'injection, la préparation de récipients de bain, le raccord du robot à l'ordinateur de contrôle et la vérification du niveau de bain de cryolithe.

À ce moment, la séquence d'injection d'alumine et d'échantillonnage peut débuter. Il est à noter que lors de la séquence d'échantillonnage, le système de protection de la vitre interne du creuset de graphite est laissé en place, la visualisation est donc impossible par les vitres de quartz latérales. Lorsque la séquence d'échantillonnage est démarrée, l'alumine est injectée dans le bain de cryolithe liquide et le système d'échantillonnage se met en marche automatiquement et prélève des échantillons de bain à un intervalle de temps prédéterminé.

Un technicien manipule les tubes d'échantillonnage en acier inoxydable. Il dépose les tubes pleins sur un système de refroidissement et installe un tube vide sur le rail horizontal du robot. Lorsque la séquence se termine après avoir récupéré six échantillons, ceux-ci sont refroidis pendant quelques minutes puis transférés dans des contenants hermétiques. Ces morceaux de cryolithe contenant de l'alumine dissoute seront ensuite analysés au laboratoire du Centre de Recherche et Développement Arvida (CRDA) de Rio Tinto Alcan. L'étude de la dissolution avec les techniques électroanalytiques peut être effectuée en même temps que l'échantillonnage. Il s'agit donc d'installer la sonde dans le bain de cryolithe avant d'injecter l'alumine et de démarrer l'acquisition des valeurs électriques sur l'ordinateur de contrôle.

En fonction du résultat et de l'appréciation générale du déroulement de la séquence, une ou plusieurs séquences d'injection/échantillonnage peuvent être répétées. C'est à ce moment où différents paramètres d'opération (brassage, quantité de l'injection, température, etc.) peuvent être modifiés afin d'observer leur influence sur la dissolution de l'alumine. Lorsque la quantité d'échantillons récupérés est satisfaisante ou que la saturation du bain est atteinte, le robot échantillonneur est éloigné du four et la prochaine étape de l'expérience peut commencer. La prochaine étape peut être l'installation du système d'électrolyse pour diminuer la concentration d'alumine dans le bain ou la visualisation. Dans le cas d'une séquence d'électrolyse, le système est mis en place sur le four expérimental et est laissé en place pendant plusieurs heures, jusqu'à l'apparition d'un effet anodique, ce qui signifie que la concentration de bain a atteint environ 1,5 % d'alumine. La

phase principale de l'expérience peut donc être répétée. Lorsque toutes les séquences d'analyses sont terminées, les séquences de visualisation peuvent être amorcées.

3.4.3.3 Visualisation

Les caméras utilisées pour la visualisation sont installées et ajustées avant le début de l'expérience. Lorsque la prise d'image peut commencer, un technicien casse le système de protection de la vitre interne du creuset avec l'outil approprié. Un compte à rebours est alors amorcé puisque la vitre de quartz est en contact direct avec le bain de cryolithe en fusion et sa transparence diminue rapidement. Il est donc important de procéder le plus rapidement possible à l'observation pour profiter des meilleures conditions de visualisation. Plusieurs injections d'alumine sont alors effectuées et enregistrées par les caméras. À ce moment, il est possible de modifier différents paramètres d'opérations (brassage, quantité de l'injection, température, etc.) pour observer leur influence sur la cinétique de dissolution. Lorsque la quantité d'images recueillies est suffisante ou que la visibilité par la vitre de quartz ne permet plus la visualisation, l'expérimentation est terminée.

3.4.4 Phase finale

La dernière étape de la réalisation d'une expérience est la vidange du creuset. À l'aide de louches en acier inoxydable conçues spécialement pour la vidange du creuset, les techniciens vident le contenu du creuset de graphite vers des récipients placés à côté du four expérimental. À ce moment, la cryolithe et l'aluminium contenu dans le creuset sont toujours à l'état liquide. Une grande précaution doit donc être observée pendant cette

Rapport-Gratuit.com

manipulation. Dans la mesure du possible, le mélange de cryolithe et l'aluminium doivent être transvidés dans des récipients différents. La cryolithe est transvidée dans un récipient en acier inoxydable et l'aluminium dans un creuset de fonderie. Cette distinction est nécessaire étant donné que la température de l'aluminium est environ 300 °C au-dessus de son point de fusion et risque de dissoudre le récipient en acier inoxydable si le contact est suffisamment long. En temps normal, la vidange complète du creuset peut durer jusqu'à trente minutes. Après cette étape, le four expérimental est éteint définitivement.

3.4.5 Bilan Post expérience

Entre quarante-huit et soixante-douze heures après l'arrêt définitif du four électrique, la température du four est suffisamment basse pour que les éléments internes du four soient manipulés. Le couvercle principal du four, la couronne en acier, la chemise d'Inconel et le creuset de graphite sont retirés et plusieurs observations peuvent être effectuées par les membres du groupe de recherche. Toutes les composantes sont soigneusement inspectées et l'analyse des dommages et de l'état général des éléments du four permettent de rédiger un bilan complet de l'expérience.

3.5 Bilan des expériences réalisées

Depuis le début du projet en 2011, dix-sept expériences majeures ont été effectuées. Chaque expérience est unique, autant en ce qui concerne les éléments du montage expérimental, les objectifs spécifiques, les conditions d'opérations, les problèmes

rencontrés que les résultats recueillis. Le tableau 3.3 présente les informations générales et l'aperçu des résultats obtenus depuis le début du projet.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif des expériences principales

	Date	Type d'échantillonneur	Échantillons envoyés au CRDA	Visualisation		Techniques électroanalytiques
				Latérale	En plongée de la surface	
1	17 novembre 2011	Robot « sprocket »	**Non**	**Non**		**Non**
2	12 - 13 avril 2012	Robot « sprocket »	**Non**	**Non**		**Non**
3	10 - 11 juillet 2012	Robot « sprocket »	**Non**	**Non**		**Non**
4	31 octobre 2012	Système de louches	**Non**	**Oui**	**Oui**	**Oui**
5	4 décembre 2012	Système de louches	**Non**	**Oui**	**Oui**	**Oui**
6	12 - 13 mars 2013	Système de louches	**Oui**	**Oui**	**Oui**	**Non**
7	15 - 16 mai 2013	Système de louches	**Oui**	**Oui**	**Oui**	**Non**
8	1er juillet 2013	Système de louches modifiées (ailettes)	**Oui**	**Non**	**Oui**	**Oui**
9	7 août au 19 septembre 2013	Tube avec missile	**Non**	**Non**		**Oui**
10	2 - 3 octobre 2013	Tube avec missile	**Oui**	**Non**		**Oui**
11	5 novembre 2013	-	**Non**	**Non**		**Oui**
12	5 et 12 décembre 2013	Tube avec missile	**Non**	**Non**		**Non**
13	7 mai 2014	Tube avec missile	**Oui**	**Non**	**Oui**	**Non**
14	Semaine du 18 aout 2014	Tube avec missile	**Oui**	**Non**		**Oui**
15	Semaine du 24 novembre	Tube avec missile	**Oui**	**Non**	**Oui**	**Oui**
16	4 février 2015	-	**Oui (T_0 seulement)**	**Oui**		**Non**
17	Semaine du 4 mai 2015	-	**Oui (T_0 seulement)**	**Non**	**Tube de quartz**	**Oui**

Depuis le début du projet, neuf expériences ont permis de recueillir des échantillons de bain qui ont été envoyés au CRDA pour être analysés. De plus, cinq expériences ont fourni des images avec la vue latérale et neuf ont permis d'obtenir des images par la vue en plongée de la surface. Les techniques électroanalytiques ont été utilisées lors de neuf expériences à grande échelle. Après chaque expérience, un compte-rendu détaillé incluant les informations principales de l'expérience a été rédigé. Ces rapports ne sont pas présentés de façon intégrale dans le mémoire. Afin de simplifier l'analyse et l'interprétation des résultats obtenus, ceux-ci sont présentés dans les chapitres 4, 5 et 6, selon la technique de mesure avec laquelle ils ont été obtenus. Les trois prochains chapitres traitent respectivement de l'analyse des résultats d'analyses des échantillons, des techniques électroanalytiques et des résultats obtenus par la visualisation.

CHAPITRE 4

L'ÉCHANTILLONNAGE ET L'ANALYSE DES ECHANTILLONS

4.1 Notions générales concernant la technique d'échantillonnage

L'échantillonnage de bain électrolytique suite à une injection d'alumine est une des trois techniques utilisées pour mesurer la vitesse de dissolution de l'alumine et analyser le mécanisme de dissolution. Le principe consiste à récupérer de petites quantités de bain électrolytique à un intervalle régulier après l'injection d'une quantité prédéterminée d'alumine. Chaque échantillon de bain est ensuite analysé dans un laboratoire de caractérisation afin de déterminer la concentration d'alumine dissout de chacun des échantillons. La courbe qui présente la concentration d'alumine dans le bain en fonction du temps après une injection est appelée *courbe de dissolution*. La courbe de dissolution d'alumine permet de déterminer la vitesse de dissolution et peut aussi fournir des informations concernant l'influence des paramètres d'opérations sur le mécanisme de

dissolution de l'alumine suite à son injection dans le bain électrolytique. La description du système d'échantillonnage automatisé, les techniques utilisées pour analyser les échantillons et les courbes de dissolution expérimentales sont présentées dans les sections suivantes.

4.2 Description du robot échantillonneur

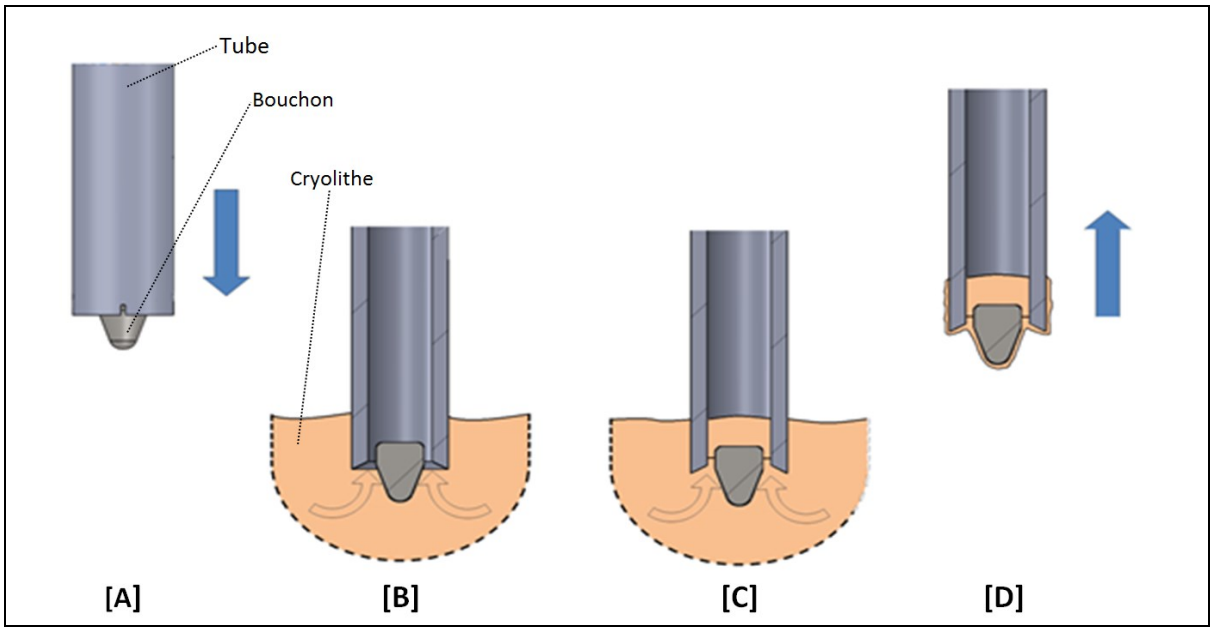
4.2.1 Anciens systèmes d'échantillonnage

Le système d'échantillonnage robotisé est un des éléments du montage expérimental qui a subi le plus de modifications majeures depuis le début du projet. Trois systèmes différents ont été créés par le groupe de recherche. Le système initialement conçu a été remplacé étant donné que son mécanisme d'échantillonnage était trop sensible à la dilatation thermique, ce qui engendrait de nombreux problèmes d'opération à haute température. De plus, ce système ne permettait pas de visionner le bain par le dessus du four lors d'une séquence d'échantillonnage. Un deuxième système, plus simple, a donc été conçu pour faciliter la prise de mesure. Cependant, il s'est avéré que le système agitait trop la surface du bain de cryolithe lors de son insertion dans celui-ci, ce qui faussait les résultats d'échantillonnage. Un troisième système a donc été conçu en se basant sur les avantages des deux concepts précédents.

4.2.2 Système d'échantillonnage actuel

Le système est constitué d'une série de six tubes en acier inoxydable de 3,81 cm (1,5 po) de diamètre extérieur, et de 2,54 cm (1 po) de diamètre intérieur et d'une longueur de 61 cm (24 po). Ces tubes sont immergés un par un dans le bain de cryolithe fondue à une

hauteur et à une position prédéterminée. La cryolithe qui entre en contact avec les surfaces internes et externes du tube d'acier inoxydable se solidifie à cause de la température beaucoup plus basse du tube. Une fois la cryolithe solidifiée, le tube d'acier inoxydable est retiré du bain de cryolithe et l'échantillon est récupéré pour être analysé. Afin d'accélérer le processus de solidification et d'assurer que la cryolithe confinée à l'intérieur du tube ne s'échappe pas lors du retrait du tube, un bouchon est installé au bout inférieur du tube d'acier inoxydable. La figure 4.1 présente le design d'un tube d'échantillonnage et les étapes schématisées de la séquence d'échantillonnage.



[A]	Le tube en acier inoxydable muni du bouchon est prêt à être inséré dans le bain de cryolithe liquide.
[B]	Le tube d'échantillonnage est inséré dans la cryolithe en fusion.
[C]	Instantanément, la cryolithe pénètre à l'intérieur du tube et commence à se solidifier sur toutes les parois métalliques.
[D]	Après trois secondes dans le bain de cryolithe, le tube est retiré. La gelée qui s'est formée sur les parois du bouchon et du tube permet d'emprisonner l'échantillon à l'intérieur du tube.

Figure 4.1 : Mécanisme d'échantillonnage

Afin de maximiser la quantité de cryolithe récupérée, différents paramètres ont été étudiés pour la conception de l'échantillonneur. Le diamètre du bouchon, le matériau du bouchon (acier inoxydable ou cuivre), le temps d'insertion dans la cryolithe et la profondeur d'insertion du tube ont été étudiés. La quantité de cryolithe recueillie et la rapidité du mécanisme étaient les deux principaux paramètres à optimiser. Les conditions optimales sont présentées dans le tableau 4.1. La quantité de cryolithe recueillie lors des tests préliminaires avec les paramètres optimums étaient d'environ cent grammes, ce qui est suffisant pour procéder aux analyses de caractérisation au laboratoire d'analyse. Les étapes détaillées de la conception du système d'échantillonnage robotisé ont été présentées dans un article publié au TMS- Light Metals en 2015 [Molin 2015].

Tableau 4.1 : Paramètres optimisés du système d'échantillonnage

Matériau	Acier inoxydable
Diamètre bouchon	1,91 cm (3/4 po)
Profondeur d'insertion	6,99 cm (2 po ¾)
Temps d'insertion	3 s

Une autre particularité du système d'échantillonnage est qu'il est opéré de façon automatique. Ainsi, les tubes d'acier sont fixés sur un rail horizontal qui lui-même est fixe sur un rail vertical. La figure 4.2 présente les éléments principaux du robot échantillonneur.

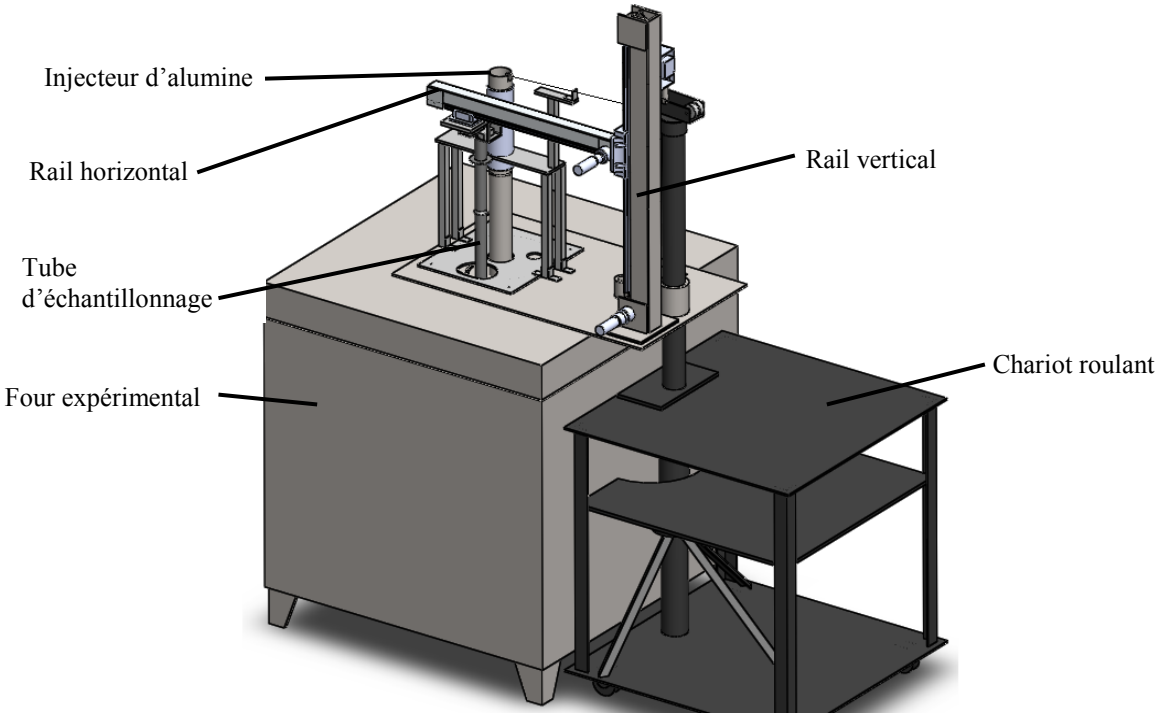


Figure 4.2 : Robot échantillonneur

Les rails sont branchés sur des servomoteurs qui sont contrôlés par un système automatisé relié à un ordinateur de contrôle. Une séquence automatisée peut être programmée avec l'outil Simulink de Matlab. Cet outil est un environnement de diagramme fonctionnel destiné à la simulation multi domaine et à l'approche de conception par modélisation *Model-Based Design*. L'utilisation d'un robot échantillonneur permet aussi d'assurer une plus grande sécurité lors des manipulations. La séquence d'échantillonnage est automatisée, mais requiert l'intervention manuelle d'un opérateur pour installer et enlever les tubes d'acier inoxydable un à un. La séquence automatisée préprogrammée permet d'assurer que la position et la profondeur d'insertion restent constantes pour chacun des tubes. La programmation de la séquence permet aussi d'assurer une bonne

reproductibilité et précision pour la fréquence d'échantillonnage. Étant donné que le phénomène de dissolution peut être rapide, il est avantageux de minimiser le temps entre deux prises d'échantillons. Le premier échantillon peut être recueilli six secondes après l'injection d'alumine et les échantillons suivants sont recueillis à un intervalle de quinze secondes. De plus, des échantillons de bain peuvent être recueillis manuellement avant l'injection et plusieurs minutes après la séquence automatisée. Ces échantillons représentent la concentration d'initiale et finale d'alumine (échantillons t_0 et $t\infty$).

4.3 Techniques d'analyse des échantillons

4.3.1 Notions générales concernant les techniques d'analyse

Le système d'échantillonnage permet de recueillir des échantillons de cryolithe afin qu'ils soient analysés au laboratoire de caractérisation du Centre de Recherche et Développement Arvida (CRDA). Pour chacune des séries d'échantillonnage, deux techniques d'analyse ont été utilisées au centre de recherche : l'analyse Rietveld qui utilise les résultats de diffractométrie de rayons X (DRX-Rietveld) et la méthode d'analyse élémentaire de l'oxygène (instrument LECO). Le tableau 4.2 présente les propriétés mesurées pour chacune des méthodes utilisées.

Rapport-Gratuit.com

Tableau 4.2 : Propriétés mesurées des méthodes analytiques [15]

Méthode	Propriétés mesurées
DRX-Rietveld	Pourcentage des phases cristallisées en présence (ex. : % Na_3AlF_6, %CaF_2, % Al_2O_3 α, % Al_2O_3 γ).
LECO	Concentration totale des phases d'alumine (Al_2O_3 (total) = α + γ + amorphe).

4.3.2 Méthode Rietveld (analyse DRX)

L'analyse Rietveld permet de définir les différentes phases cristallines du mélange en analysant les pics des résultats d'un DRX. Cette méthode permet notamment d'obtenir la quantité en fraction massique de cryolithe, de chiolite, d'alumine (alpha, bêta et gamma) de fluorure d'aluminium (AlF_3) et de fluorure de calcium (CaF_2). La méthode Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis à ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus près possible du diffractogramme expérimental [Feret 2005, Johnston 1983].

4.3.3 Analyse élémentaire de l'oxygène (méthode LECO)

L'analyse élémentaire de l'oxygène est une méthode qui est utilisée pour déterminer la teneur en alumine dans un échantillon de cryolithe fondu. Cette méthode est basée sur l'analyse spectroscopique du CO/CO_2 provenant de l'oxygène réduit contenu dans l'échantillon qui a subi une carboréduction. L'instrument est étalonné avec un matériau standard dont la teneur en oxygène est connue avant la caractérisation des échantillons de bain qui contiennent de l'alumine (Al_2O_3) [Rolseth 1994, Kobbelvedt 1997].

4.3.4 Combinaison des méthodes d'analyse

La concentration d'alumine est déterminée en supposant que l'alumine (oxyde d'aluminium) constitue la seule source d'oxyde dans l'échantillon. La méthode LECO permet donc de mesurer la quantité d'alumine totale dans un échantillon. Étant donné que le pourcentage massique d'alumine mesuré avec la méthode Rietveld représente uniquement la portion qui n'est pas dissoute, la quantité d'alumine dissoute est obtenue en soustrayant la quantité d'alumine non dissoute à la quantité d'alumine totale selon l'équation suivante :

$$Alumine\ totale\ (LECO) - Alumine\ non\ dissoute\ (Rietveld) = Alumine\ dissoute \quad (11)$$

Les courbes de dissolution de l'alumine sont tracées pour chacune des séries d'échantillonnage avec les résultats d'analyse. Ces courbes de dissolution représentent le pourcentage en fraction massique d'alumine en fonction du temps après une injection. Étant donné que le moment exact de l'injection est connu, l'impact de l'injection sur la concentration d'alumine des échantillons peut être observé.

4.4 Résultats des séquences d'échantillonnage

L'analyse des échantillons est la méthode de mesure qui a permis d'obtenir le plus grand volume de résultats expérimentaux. Chacune des séries d'échantillons provient de séquences d'échantillonnage effectuées à la suite d'une injection d'alumine représentant 0,5 % ou 1 % de la masse totale du bain de cryolithe. Les conditions d'opération lors des injections sont variables et sont parfois difficiles à mesurer. Le type d'échantillonneur, la

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

fréquence d'échantillonnage, la quantité d'alumine injectée, le type d'alumine utilisée, la composition du bain et la présence de brassage sont les principaux paramètres connus. La température du bain, la température de surchauffe et l'intensité du brassage sont les paramètres importants qui sont les plus difficiles à contrôler et qui n'ont pas été systématiquement mesurés pour chacune des expériences.

Dans la quasi-totalité des expériences réalisées depuis le début du projet, une technique d'échantillonnage de bain a été utilisée. Au total, quinze séries d'échantillons ont été récupérés et analysées au CRDA. Les résultats d'analyse des différentes séquences d'échantillonnage sont présentés aux figures 4.3 à 4.8. Les informations principales disponibles concernant chacune des injections sont écrites sous chacun des graphiques. Les courbes de dissolution présentent l'alumine dissoute en fonction du temps après l'injection. Il est à noter que deux séquences d'échantillonnages ont été effectuées l'une à la suite de l'autre lors de chacune des expériences. La concentration au temps « 0 » représente la concentration d'alumine avant l'injection. Le début du cycle d'échantillonnage et l'injection surviennent au temps « 0 ».

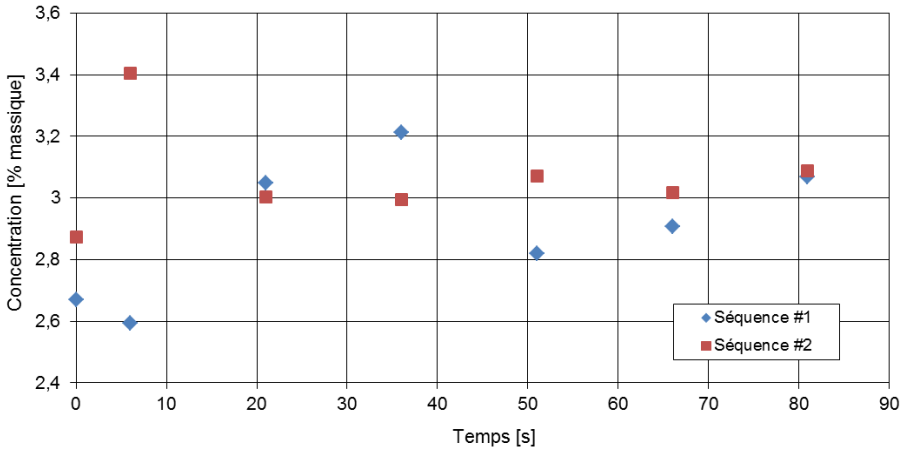


Figure 4.3 : Alumine dissoute - Expérience #6

Expérience #6
- Séquence #1 : Injection alumine 0,5 % avec agitation
- Séquence #2 : Injection alumine 0,5 % avec agitation

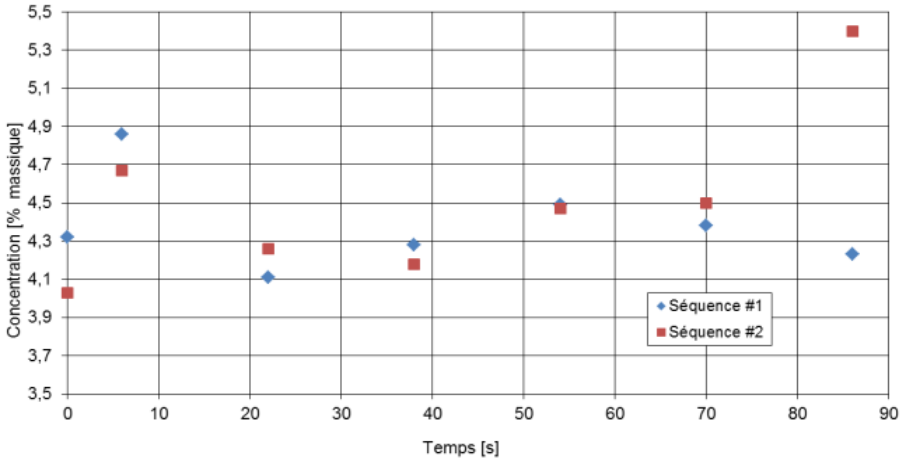


Figure 4.4 : Alumine dissoute - Expérience #7

Expérience #7
- Séquence #1 : Injection alumine 0,5 % avec agitation
- Séquence #2 : Injection alumine 0,5 % sans agitation

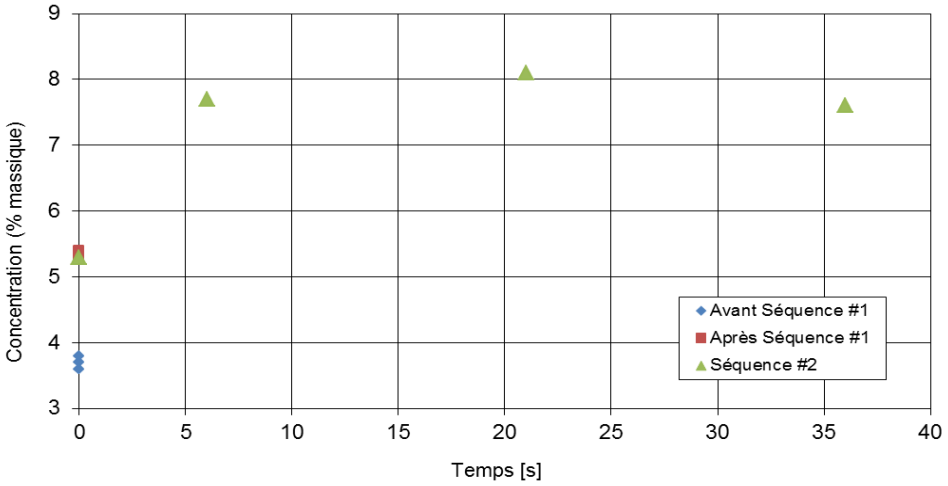


Figure 4.5 : Alumine dissoute - Expérience #8

Expérience #8
- Séquence #1 : Injection alumine 1 % avec agitation
- Séquence #2 : Injection alumine 1 % sans agitation

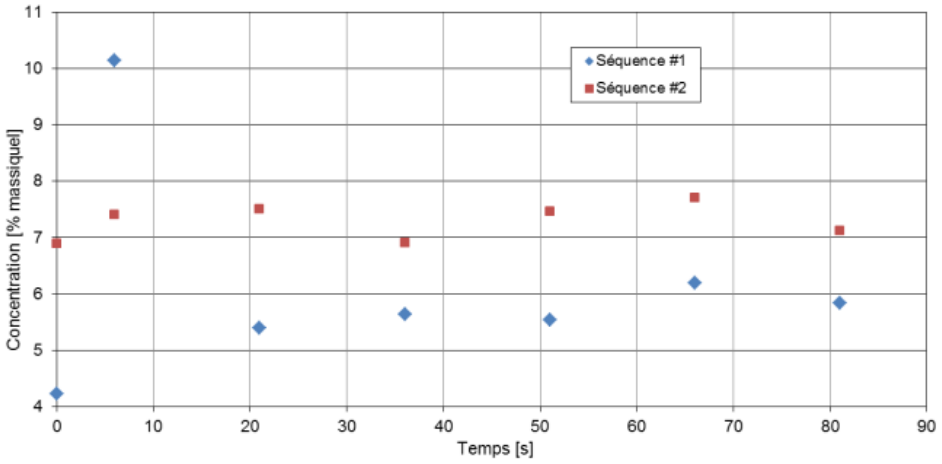


Figure 4.6 : Alumine dissoute - Expérience #10

Expérience #10
- Séquence #1 : Injection alumine 1 % sans agitation
- Séquence #2 : Injection alumine 0,5 % avec agitation

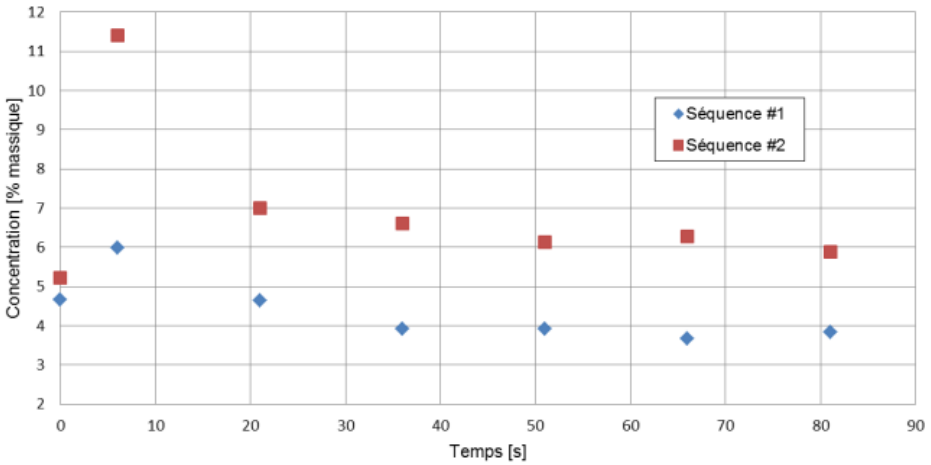


Figure 4.7 : Alumine dissoute - Expérience #13

Expérience #13
- Séquence #1 : Injection alumine 1 % avec agitation
- Séquence #2 : Injection alumine 1 % sans agitation

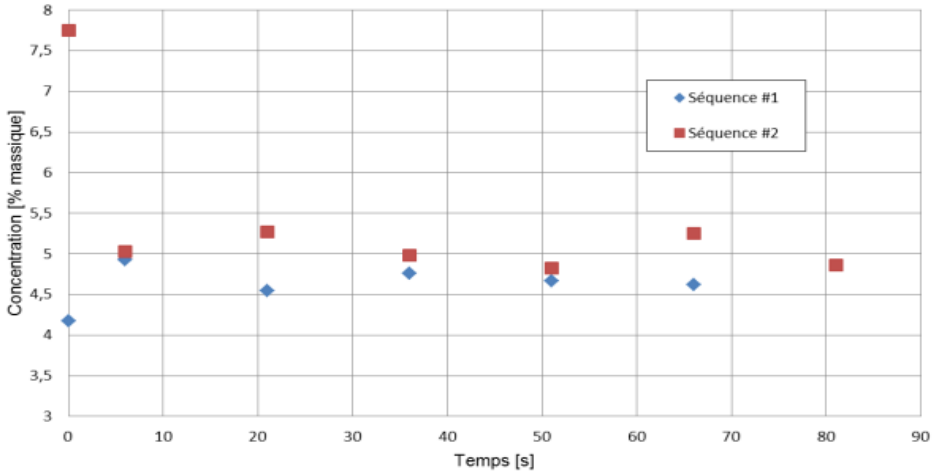


Figure 4.8 : Alumine dissoute - Expérience #14

Expérience #14
- Séquence #1 : Injection alumine 1 % sans agitation
- Séquence #2 : Injection alumine 1 % sans agitation

En observant les courbes, il est difficile de tirer des conclusions évidentes. Cependant, certains éléments semblent être récurrents pour toutes les séquences d'échantillonnage. Premièrement, dans la plupart des séquences, le premier échantillon recueilli (après

l'instant t_0) contient une quantité très élevée d'alumine en comparaison avec les autres échantillons. Cette haute concentration peut être expliquée par le fait que l'alumine n'a pas eu le temps de se disperser complètement dans le bain avant la première insertion de l'échantillonneur. Dans la plupart des cas observés lors des expériences, l'alumine injectée forme des radeaux et une gelée en surface du bain électrolytique et une partie de l'alumine non dissoute est récupérée par le premier tube d'échantillonnage. La quantité d'alumine non dissoute récupérée à la surface du bain dans le premier échantillon est donc surévaluée et compromet l'exactitude de la courbe de dissolution.

Deuxièmement, certaines courbes de dissolution n'évoluent pas de façon monotone. Logiquement, la teneur en alumine ne peut pas diminuer à la suite d'une injection (entre le t_0 et le dernier échantillon). Une diminution de concentration est pourtant observée lors des expériences #7 et #11. De plus, lors de certaines expériences, la concentration initiale de la deuxième séquence n'est pas égale à la concentration finale de la première séquence, même si aucun ajout d'alumine n'a été effectué entre les deux prises d'échantillons.

De plus, l'augmentation de concentration d'alumine des échantillons recueillis devrait être égale à la quantité d'alumine injectée. Par exemple, lors de l'expérience #13, la concentration d'alumine initiale de la séquence #1 était de 5,7 % et la concentration 80 secondes après l'injection d'alumine était encore 5,7 %. Les observations comme celle-ci témoigne probablement d'une distribution non homogène de l'alumine lors de son injection dans le bain.

4.5 Analyse des résultats des séquences d'échantillonnage

Afin de diminuer l'impact des erreurs et des incohérences individuelles de chacune des expériences, une analyse statistique comparative de toutes les séquences d'échantillonnages a été effectuée. Afin de procéder à cette analyse globale, toutes les valeurs ont été compilées et la moyenne des concentrations a été calculée pour chacun des échantillons de chaque série d'échantillonnage. Étant donné que la concentration initiale de chacune des séquences d'échantillonnage est légèrement différente, les résultats ont été convertis en concentration relative à la valeur de la concentration initiale. Pour chacune des séquences d'échantillonnage, les résultats ont d'abord été soustraits par une valeur corrective afin que leur concentration initiale soit de 3,5 %. De cette façon, la concentration initiale de chacune des séquences est égale à 1,00 et évolue de façon proportionnelle et relative à cette valeur initiale. Cette méthode d'analyse a permis de compiler les résultats et faire apparaitre certaines tendances qui n'étaient pas observables avec les courbes de dissolution individuelle. Certains paramètres de l'injection communs aux différentes expériences ont pu être mis en évidence dans deux études distinctes. La première étude concerne la quantité de l'injection. Depuis le début du projet, deux quantités d'injections ont été utilisées, soit 0,5 % et 1 % massique de la quantité totale du mélange électrolytique. La figure 4.9 présente la compilation des résultats relatifs de toutes les expériences en mettant en évidence les deux quantités d'injection d'alumine. Les résultats représentent la moyenne globale de toutes les expériences effectuées, peu importe leurs propres conditions d'opérations.

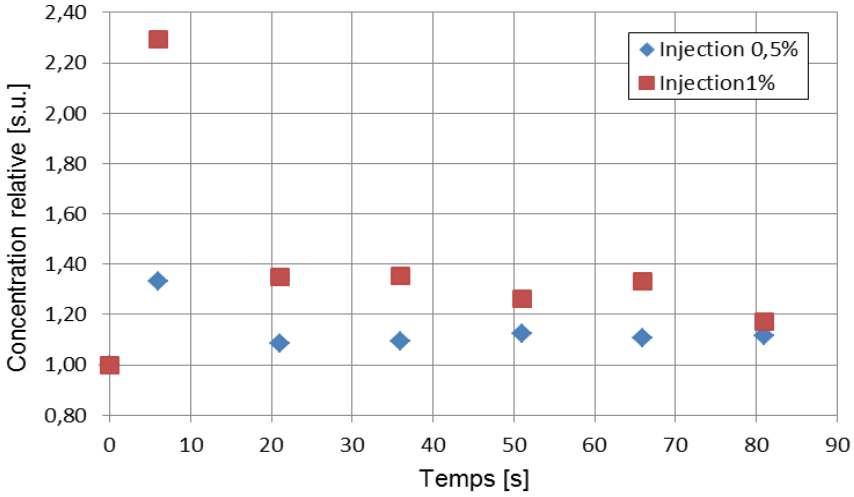


Figure 4.9 : Analyse quantitative d'injection - Alumine dissoute

Cette première analyse permet donc de constater les différences entre une injection de 0,5 % et 1 % d'alumine. La première observation est que l'augmentation de concentration lors d'une injection de 1 % est généralement plus élevée qu'à la suite d'une injection de 0,5 %. Cette observation permet de vérifier que la technique de mesure est tout de même cohérente lorsque la totalité des expériences est considérée. De plus, la concentration en alumine du premier échantillon (7 s) est beaucoup plus élevée lors de l'injection de 1 % d'alumine. Cette observation semble indiquer que le premier échantillon est constitué de la croûte formée en surface du bain et donc que la formation de croûte en surface lors d'une injection de 1 % est plus importante que lors d'une injection de 0,5 %. Il est possible d'observer qu'environ 70 % de l'alumine est dissoute quatre-vingt secondes après l'injection d'alumine pour une injection de 1 %. En quatre-vingt secondes, environ 85 % de la dissolution de l'alumine est complétée pour une injection représentant 0,5 % du mélange total.

Une deuxième analyse paramétrique a été effectuée, celle-ci mettait en évidence la différence entre les injections qui ont été effectuées dans un bain agité et dans un bain non agité par les bulles de gaz. Les résultats de cette analyse pour des injections de 0,5 % et de 1 % sont présentés aux figures 4.10 et 4.11.

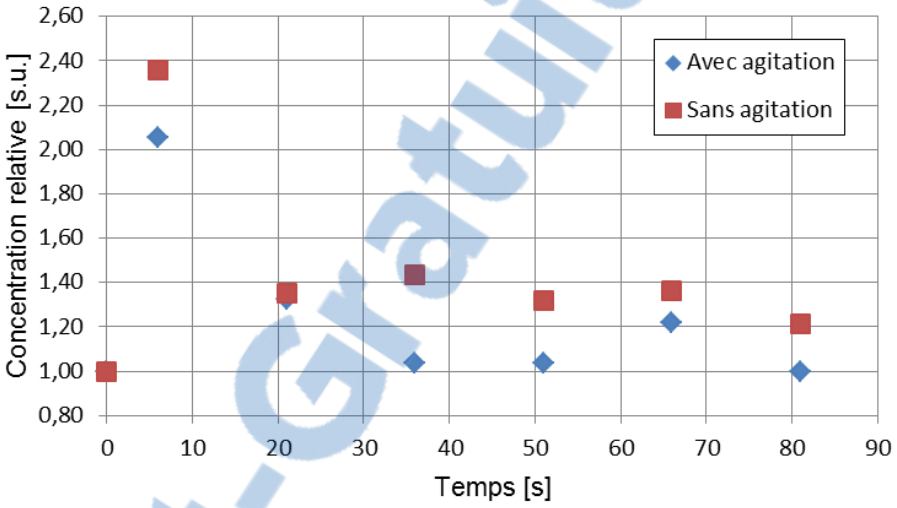


Figure 4.10 : Analyse agitation - Alumine dissoute – Injection 1 %

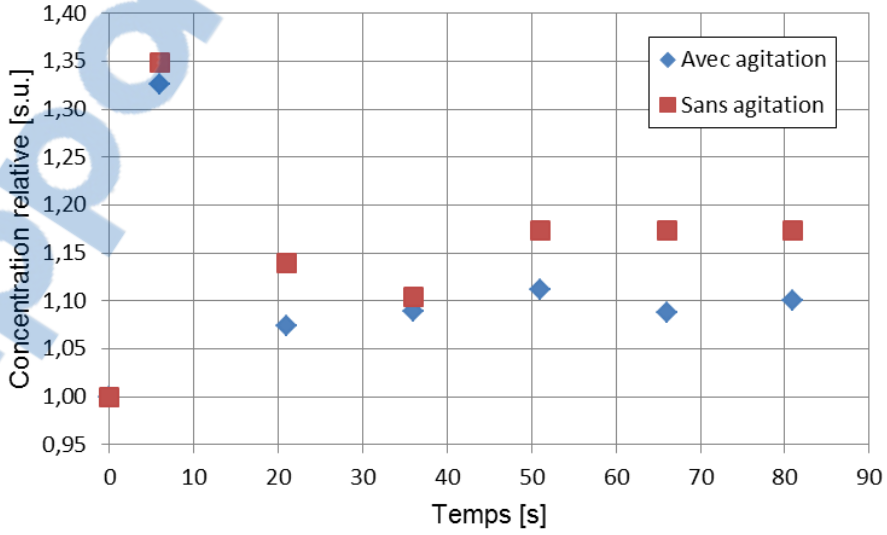


Figure 4.11 : Analyse agitation - Alumine dissoute - Injection 0,5 %

Rapport-Gratuit.com

L'analyse de ces deux figures permet de constater l'importance de l'agitation sur la dispersion de l'alumine dans le bain de cryolithe. La tendance des résultats d'échantillonnage semble démontrer que les concentrations d'alumine sont plus élevées dans les quatre-vingt-dix secondes suivant l'injection lorsqu'il n'y a pas de brassage. Ce phénomène peut être expliqué par la grande dimension du creuset. En effet, le brassage devrait accélérer la dissolution et la dispersion de l'alumine dans le creuset. Les échantillons recueillis lorsqu'il n'y a pas de brassage contiennent plus d'alumine, car celle-ci s'est moins dispersée dans le creuset. Il est à noter que la zone d'échantillonnage est située à proximité de la zone d'injection, à environ 8 ou 10 cm de la surface. Une hypothèse qui peut expliquer ce phénomène est que l'injection de bulles dans le bain de cryolithe augmente davantage la dispersion des grains d'alumine que leur dissolution dans le montage expérimental. Cependant, pour une même quantité d'alumine injectée et après un temps infini, la concentration d'alumine devrait atteindre la même valeur, peu importe l'intensité du brassage.

Le comportement de l'alumine suite à son injection dans le bain de cryolithe est un mécanisme complexe qui dépend d'une multitude de facteurs. La température de surchauffe, la température du bain, le volume de bain, la distribution de la température dans le bain, la formation de la croûte de gelée en surface et la présence d'impuretés dans le bain sont des facteurs qui influencent le mécanisme de dissolution et qui sont très difficiles à maitriser et à mesurer avec précision lors d'une expérience. Ainsi, les conditions d'opérations sont légèrement différentes pour chacune des expériences. Les erreurs

générées par ces différences sont nombreuses et engendrent une incertitude qui a un impact important sur les résultats. L'amélioration de la précision et de la reproductibilité des résultats passent forcément par le perfectionnement de méthodes d'analyse des conditions d'opérations et de la technique d'échantillonnage utilisée.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

CHAPITRE 5

LES TECHNIQUES ELECTROANALYTIQUES

5.1 Notions générales concernant les techniques électroanalytiques

Les techniques électroanalytiques sont utilisées pour analyser le mécanisme de dissolution de l'alumine. Deux techniques distinctes, la voltammétrie et la mesure de résistivité pour mesurer l'impédance ont été utilisées dans le cadre du projet et celles-ci sont présentées dans ce chapitre. L'avantage principal des techniques de mesure électroanalytiques est qu'elles permettent de mesurer la concentration d'alumine dissoute dans le bain électrolytique de façon quasi continue. Ces méthodes de mesures, utilisées conjointement avec les résultats des analyses des échantillons de bain, permettent de donner des informations supplémentaires concernant le comportement de l'alumine à la suite d'une injection. Les techniques électroanalytiques ont plusieurs avantages pour la mesure du comportement de la dissolution de l'alumine, mais elles sont complexes à mettre en

opération. Un des plus grands défis consiste à utiliser les techniques dans un montage expérimental à grande échelle et de s'assurer que l'environnement est complètement isolé électriquement. Le moindre contact électrique entre le bain électrolytique et une mise à terre externe du montage peuvent induire une erreur dans les mesures. Cette sensibilité à la mise à terre du système complique énormément la prise de mesure étant donné que pratiquement tous les éléments du montage expérimental sont de bons conducteurs électriques. De plus, les thermocouples et les tubes d'injection de gaz agissent comme des ponts de courant puisqu'ils sont en contact direct avec le bain et sont reliés sur des équipements métalliques à l'extérieur du four.

En plus d'avoir à gérer des conditions d'isolation électrique très strictes, les méthodes sont difficiles à maitriser. Certains scientifiques [Haverkamp 2001] concluent même que la voltammétrie n'est pas assez précise pour mesurer la concentration d'alumine dans le bain électrolytique, notamment lorsque la concentration d'alumine est supérieure à 3 %. La mesure d'impédance, de son côté, ne perd pas de précision lorsque la concentration d'alumine est élevée. De nombreux essais de voltammétrie et de mesure d'impédance ont été effectués dans le cadre du projet. Dans ce chapitre, la description des méthodes électroanalytiques, les résultats expérimentaux ainsi que leur analyse sont présentés.

5.2 Description de la voltammétrie

La technique de voltammétrie est utilisée dans le montage expérimental pour mesurer de façon quasi continu la concentration d'alumine dans le bain de cryolithe avant, pendant et après une injection. Le système de voltammétrie est composé de quatre éléments

principaux : l'électrode de travail, la contre-électrode, l'électrode de référence et le potentiostat. L'électrode de travail et la contre-électrode sont situées dans un même tube concentrique, appelé la sonde de voltammétrie. La figure 5.1 est une représentation schématique du montage expérimental lors d'une expérience de voltammétrie à trois électrodes. Durant une expérience, les trois électrodes sont branchées au potentiostat et sont plongées dans le bain de cryolithe fondue.

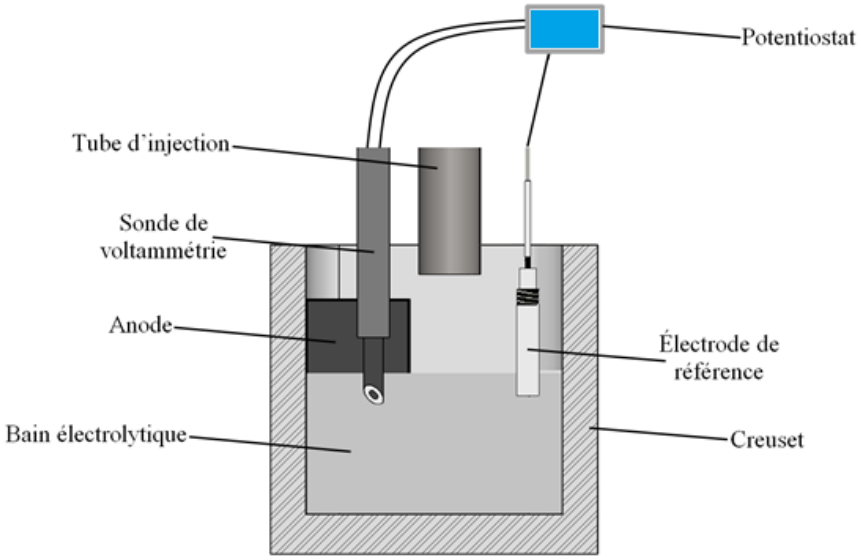


Figure 5.1 : Schéma d'un système de voltammétrie à trois électrodes

5.2.1 Principe de fonctionnement de la voltammétrie (système à trois électrodes)

Le principe de la voltammétrie consiste à porter l'électrode de travail à un potentiel donné par rapport à l'électrode de référence. Dans ce cas-ci, les ions d'alumine dissoute dans le bain de cryolithe vont être réduits à la surface de l'électrode de travail, ce qui

provoque une circulation de courant entre la solution et l'électrode. Par convention, le courant ainsi généré dans cette situation est de signe positif. Afin de garder l'électrode de travail à un potentiel constant, le courant ne doit pas circuler par l'électrode de référence puisque cela changerait son potentiel. Afin d'éviter cette situation, une troisième électrode est utilisée : la contre-électrode (ou électrode auxiliaire). Le courant circule ainsi entre l'électrode de travail et la contre-électrode (mais le potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence). Le potentiostat est l'appareil qui permet notamment de maintenir automatiquement le potentiel à l'électrode de travail lors du passage du courant.

L'électrode de travail est le cœur du système de voltammétrie. C'est la surface de l'électrode de travail qui sert de site de la réaction de transfert des électrons. Quant à elle, la contre-électrode assure le passage du courant dans le système. Finalement, l'électrode de référence possède un potentiel spécifique constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. La voltammétrie à trois électrodes est surtout utilisée pour des expériences en électrochimie pour étudier les propriétés redox des structures d'interface et de composés chimiques à l'interface de l'électrode dans une solution.

5.2.2 Sonde de voltammétrie (électrode de travail et contre-électrode)

Différents modèles de sondes de voltammétrie ont été conçus depuis le début du projet. La particularité des sondes conçues est qu'elles doivent être assez résistantes pour être plongées dans le bain de cryolithe fondu à environ 1000 °C pendant une longue période de

temps (environ une heure). Les sondes sont composées d'un tube et d'une tige concentrique de graphite. Le graphite est utilisé étant donné qu'il est chimiquement inerte avec la cryolithe en fusion et qu'il peut résister à de hautes températures. La zone de travail de la sonde de voltammétrie est située à son extrémité inférieure (voir figure 5.2). Les surfaces exposées du tube et de la tige de graphite en contact avec la cryolithe constituent l'électrode de travail et la contre-électrode. Un cylindre de nitrure de bore est inséré entre les deux électrodes pour les isoler électriquement. Le nitrure de bore (BN) est utilisé pour ses propriétés d'isolant électrique et sa capacité à supporter de très hautes températures (2600 °C).

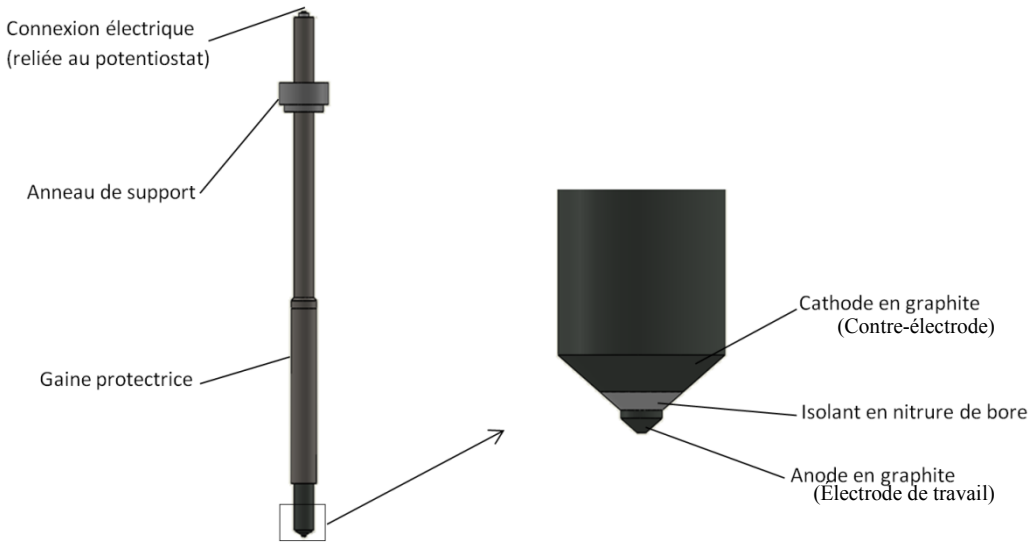


Figure 5.2 : Sonde de voltammétrie

Les caractéristiques de la sonde de voltammétrie qui ont été optimisées depuis le début du projet sont la forme de l'embout (conique ou en biseau) et la distance entre les deux

électrodes. Le design de la sonde de voltammétrie a été inspiré des nombreuses études qui ont été publiées dans le domaine, et de l'expérience acquise par le groupe de recherche au fil des expérimentations [Haverkamp 2001, Richards 1995, Thonstad 1980, Oxley 1997].

Le type de sonde qui a généré les meilleurs résultats est une sonde à embout conique. Les dimensions de la sonde conique qui a été utilisée lors de la plupart des expériences de voltammétrie sont présentées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Dimension de la sonde de voltammétrie

Général		
Longueur totale	27 po	69 cm
Distance « anode-cathode »	0,1 po	0,26 cm
Contre électrode (cathode)		
Diamètre extérieur	1 po	2,54 cm
Diamètre intérieur	0,5 po	1,27 cm
Électrode de travail (anode)		
Diamètre	0,25 po	0,635 cm
Surface anodique	0,11 po²	0,71 cm²
Isolant en nitrure de bore		
Diamètre extérieur	0,5 po	1,27 cm
Diamètre intérieur	0,25 po	0,635 cm

5.2.3 Électrode de référence

Il existe différents modèles d'électrode de référence dans la littérature [Miomande 2005, Suzdal'tsevz 2012] utilisés dans de même types d'applications, mais le design de la sonde qui a été fabriquée a été basée sur un concept proposé par François Laplante, chercheur au CRDA. Le principe fondamental de l'électrode de référence est que

son potentiel ne doit pas varier pendant les mesures. Afin de s'assurer que le potentiel de l'électrode ne varie pas, il faut empêcher le plus possible le mouvement du liquide et la variation de concentration d'alumine dans l'électrode de référence.

L'électrode de référence conçue utilise le couple redox Al/AlF_3. Une tige de tungstène est plongée dans de l'aluminium liquide à l'intérieur d'une nacelle en nitrure de bore (figure 5.3). La tige de tungstène est isolée par une gaine interne en nitrure de bore afin de s'assurer que le contact électrique soit uniquement possible au niveau de l'aluminium liquide. Une quantité de cryolithe fondue se retrouve au-dessus l'aluminium liquide dans la nacelle de nitrure de bore. Cette dernière est munie de deux petits orifices (1,5 mm ou 1/16 po), qui assurent le passage des ions entre l'intérieur et l'extérieur de l'électrode de référence, sans trop perturber l'équilibre du potentiel de la sonde. Afin de diminuer l'impact du changement de concentration ionique dans le volume de cryolithe fondu, une gaine intermédiaire en alumine est insérée dans la nacelle. La gaine en alumine agit comme barrière mécanique pour la cryolithe qui pénètre par les orifices et permet aussi d'assurer que la cryolithe est saturée en alumine dans cette zone. Une concentration d'alumine très proche de la saturation diminue les variations de concentration et augmente ainsi la stabilité du potentiel à l'électrode. Lors d'une expérience, l'électrode de référence est plongée dans le bain électrolytique de façon à ce que le niveau du bain se situe entre les deux orifices. L'orifice supérieur permet au gaz de s'évacuer de la cavité de la nacelle lors de l'entrée de la cryolithe par l'orifice inférieur. La nacelle de nitrure de bore est munie de filets externes qui permettent d'y visser une extension en acier inoxydable pour faciliter la manipulation

de la sonde. Les filets internes, situés sur la gaine interne, permettent d'ajuster la position verticale de la tige de tungstène.

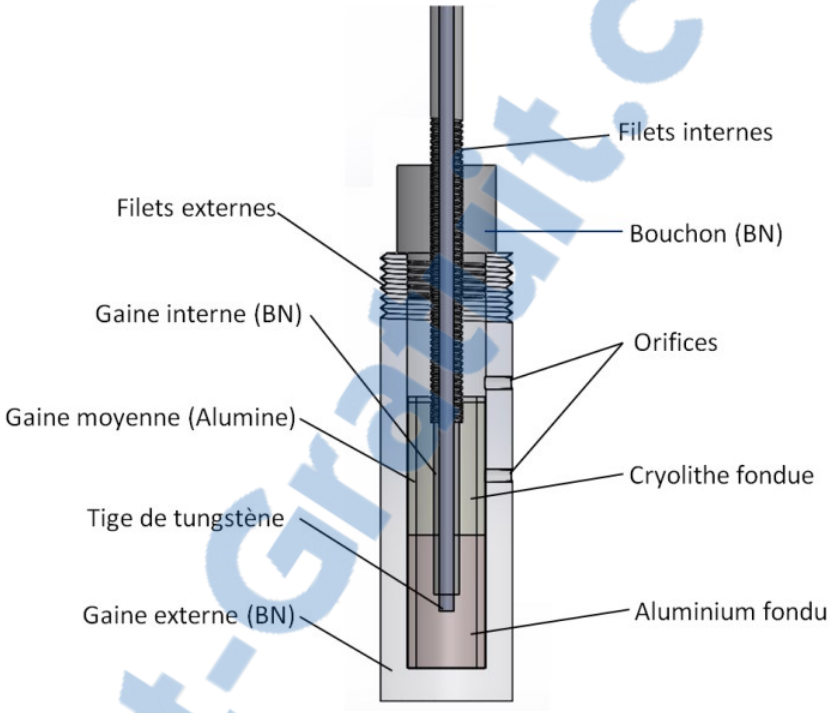


Figure 5.3 : Électrode de référence

5.2.4 Principe de mesure de la concentration d'alumine

Le principe utilisé pour mesurer la concentration d'alumine repose sur les propriétés électroanalytiques de l'effet anodique. L'effet anodique est un phénomène qui est observé dans une cuve de production d'aluminium industrielle lorsque la concentration d'alumine devient basse (1,0 à 1,5 % massique) [Thonstad 1967, Vogt 1997]. Cette sous-alimentation en alumine provoque un survoltage anodique qui diminue la mouillabilité de l'anode par le bain. Ceci provoque une augmentation de dimension des bulles qui se retrouvent dans la

Rapport-Gratuit.com

partie inférieure de l'anode. Ces bulles vont ainsi couvrir la quasi-totalité de la portion submergée de l'anode et ainsi augmenter la résistance ohmique et le voltage. La densité de courant qui passe par les parties non couvertes de l'anode va aussi augmenter. Cette situation va faire en sorte que l'oxygène aux alentours de cette zone va s'épuiser. À ce moment, le fluorure commence à se décharger au niveau de l'anode, ce qui provoque la formation de CF_4 et de C_2F_6. Cette formation de gaz additionnelle accentue le recouvrement du bas de l'anode par la couche de gaz. Le phénomène d'augmentation du voltage est donc amplifié parce que ces gaz adhèrent fortement à l'anode. Le voltage peut atteindre environ 45 volts, ce qui constitue une augmentation d'un facteur 10 par rapport aux conditions normales (4,5 V). L'effet anodique est très néfaste pour le bon fonctionnement d'une cuve d'électrolyse et doit être interrompu immédiatement après sa détection. L'effet anodique provoque des chocs thermiques, de l'agitation entre le métal et le bain de cryolithe et des émissions de fluorures nocifs [Tabereaux 1994].

Il a été démontré qu'il existe une corrélation entre la concentration d'alumine dans le bain électrolytique et différentes valeurs électriques observées lors de l'effet anodique. La technique de voltammétrie utilise cette relation pour mesurer la concentration d'alumine. La technique consiste donc à provoquer un effet anodique et à mesurer les valeurs électriques lors de l'effet anodique. Ces valeurs électriques peuvent être reliées avec la concentration d'alumine lorsque celle-ci est connue. Le potentiostat effectue un balayage de voltage entre 0 et 10 V, suivi d'un autre balayage plus rapide entre 10 et 0 V. Un effet anodique temporaire est engendré à la surface de l'électrode de travail. La méthode consiste

à mesurer le courant maximal (PC), le potentiel au courant maximal (PPC), le potentiel à l'effet anodique (PAE) et la surface sous la courbe du voltammogramme (VA) lors de l'effet anodique. Le voltammogramme est la représentation graphique de l'activité électrique du système. Cette technique a notamment été développée par Haverkamp en 1992 et la représentation graphique des valeurs électriques mesurées est présentée à la figure 5.4.

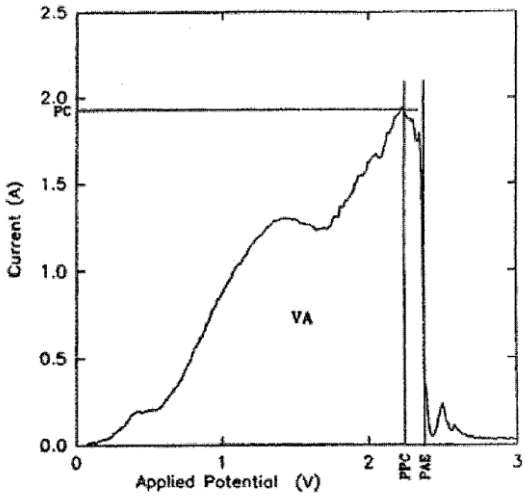


Figure 5.4 : Valeurs électriques mesurées lors d'un effet anodique [Haverkamp]

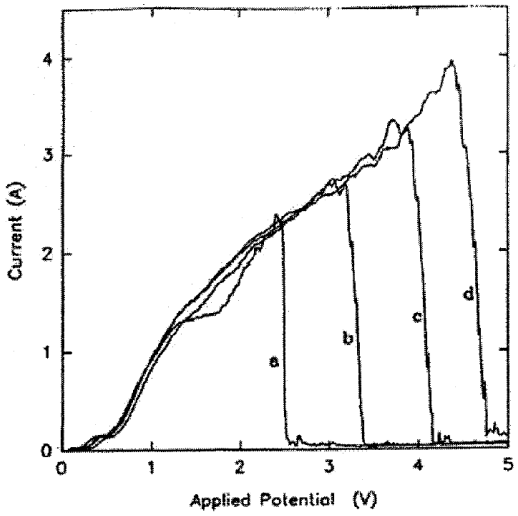


Figure 5.5 : Effet anodique à différentes concentrations d'alumine [Haverkamp]

En connaissant ces valeurs pour des concentrations d'alumine prédéterminées, il est possible de créer une courbe d'étalonnage des valeurs électriques en fonction de la concentration d'alumine. Une série d'effets anodiques mesurés à différentes concentrations d'alumine (croissant de *a* à *d*) est présentée à la figure 5.5. La sonde peut ensuite être utilisée pour mesurer la concentration d'alumine inconnue en fonction des valeurs électriques mesurées en analysant les voltammogrammes générés par le potentiostat.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

L’avantage principal de cette technique de mesure est qu’elle permet de mesurer la concentration d’alumine dans le bain de cryolithe fondu en temps réel avec une fréquence beaucoup plus importante que l’échantillonnage avec le robot-échantillonneur. Cependant, la complexité du mécanisme de l’effet anodique et les conditions d’opérations extrêmes rendent cette technique très difficile à maitriser.

5.2.5 Utilisation du potentiostat pour la voltammétrie

Un potentiostat est un appareil électronique destiné à l'étude des phénomènes électroanalytique. Le potentiostat utilisé dans le cadre du projet est un multipotentiostat VSP300 de la marque Bio-Logic. L’appareil permet d’effectuer des mesures électriques dynamiques en utilisant des techniques préprogrammées. Les techniques sont fournies dans le logiciel de contrôle (EC-Lab) et peuvent être paramétrées en fonction des caractéristiques voulues. Les limites d’opération du potentiostat sont 0-1 A et une différence de potentiel de 20 volts. Afin d’obtenir une marge de manœuvre plus grande pour l’utilisation des techniques électroanalytiques, un suramplificateur peut être utilisé. Le suramplificateur utilisé est aussi de la marque Bio-Logic et son numéro de modèle est le VMP3B20. Cet appareil permet d’augmenter les limites de courant et de voltage à 0-10 A.

La technique électroanalytique utilisée pour la voltammétrie est la technique « Potentiodynamic » (PDyn). La technique PDyn permet d'effectuer des combinaisons de périodes potentiodynamiques avec différentes vitesses de balayage et différentes valeurs maximales de potentiels. Un diagramme explicatif des vitesses de balayages de la technique

utilisée est présenté à la figure 5.6. La vitesse de balayage et les valeurs maximales peuvent être modifiées dans le logiciel tant qu'elles demeurent à l'intérieur de la plage d'utilisation de l'équipement. Le choix des valeurs utilisées pour les mesures lors des expériences effectuées dans le cadre du projet a été basé suite à l'analyse de la littérature. Cependant, de nombreux essais expérimentaux ont été effectués afin de déterminer les vitesses de balayage optimales.

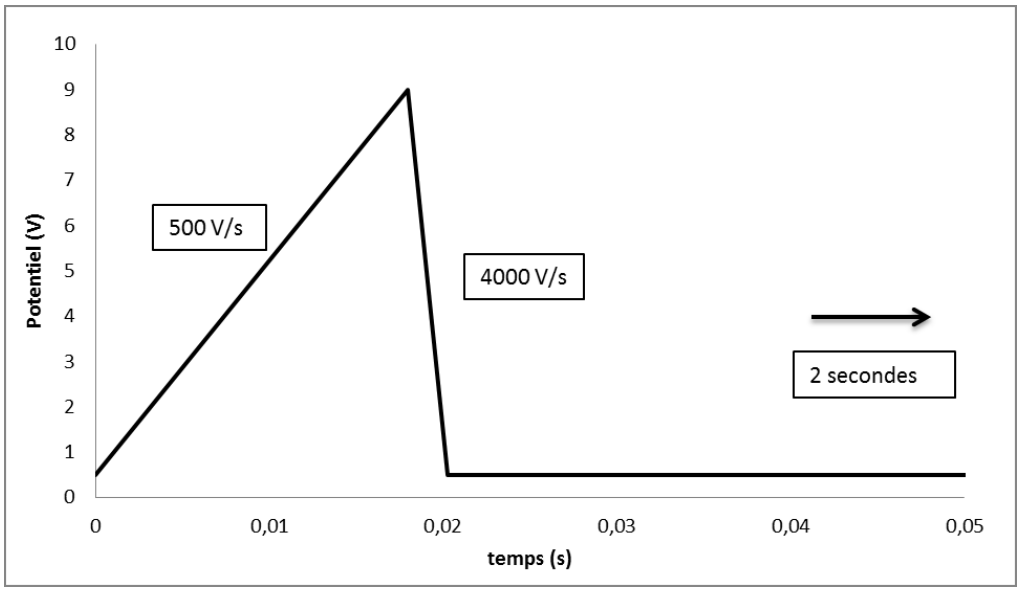


Figure 5.6 : Diagramme d'un cycle de la technique PDyn

La méthode utilisée pour les essais de voltammétrie consiste à effectuer une augmentation linéaire du voltage entre 0,5 V et 9 V à une vitesse de 500 V/s et une diminution linéaire entre 9 V et 0,5 V à une vitesse de 4000 V/s. La variation du potentiel se fait de façon très rapide (environ 0,02 s) et le cycle et répété après une pause de deux secondes. Il est recommandé d'effectuer plus d'une centaine de cycles au début de l'utilisation d'une sonde afin de la conditionner [Richards 1995]. La technique de

voltammétrie permet donc d'avoir une mesure de la concentration d'alumine toutes les deux secondes.

5.3 Technique de mesure d'impédance

5.3.1 Description de la technique de mesure d'impédance

La deuxième méthode électroanalytique utilisée pour mesurer la concentration d'alumine dissoute dans le bain de cryolithe est la mesure d'impédance du système. Le principe de cette méthode consiste à utiliser deux électrodes connectées à un potentiostat, de les plonger dans le bain électrolytique et de mesurer l'impédance entre les deux électrodes. La valeur d'impédance est mesurée par le potentiostat. La résistance électrique du système peut être déduite de la mesure d'impédance étant donné que la composante réelle (Re) de l'impédance (Z) représente la résistance du système [Encyclopédie Britannica] (figure 5.7).

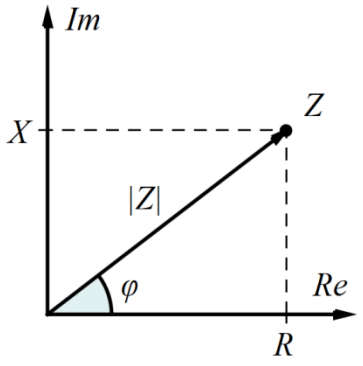


Figure 5.7 : Composantes de l'impédance

Lors de l'augmentation de la concentration d'alumine dans le bain, la résistivité du bain augmente [Kvande 1997]. En plaçant les électrodes de façon à ce que l'alumine soit injectée entre les deux électrodes, le système est en mesure de détecter le changement de résistance. L'augmentation de résistivité du bain est la conséquence de la formation de complexes moléculaires qui apparaissent lors de la dissolution de l'alumine [Wang 1992, Grjotheim 1993, Ostbo 2002]. Cette méthode de mesure a été testée à plusieurs reprises dans le montage expérimental et a fourni des résultats prometteurs.

Deux types de connexions ont été utilisées pour la méthode de mesure d'impédance, un système électrode-électrode et un système électrode-creuset. Le premier système consiste à plonger deux électrodes indépendantes simultanément dans le bain électrolytique et à les connecter au potentiostat. Le deuxième arrangement consiste à plonger une électrode dans le bain électrolytique et à utiliser la paroi du creuset de graphite en guise de deuxième électrode. Les représentations schématiques des systèmes sont présentées à la figure 5.8.

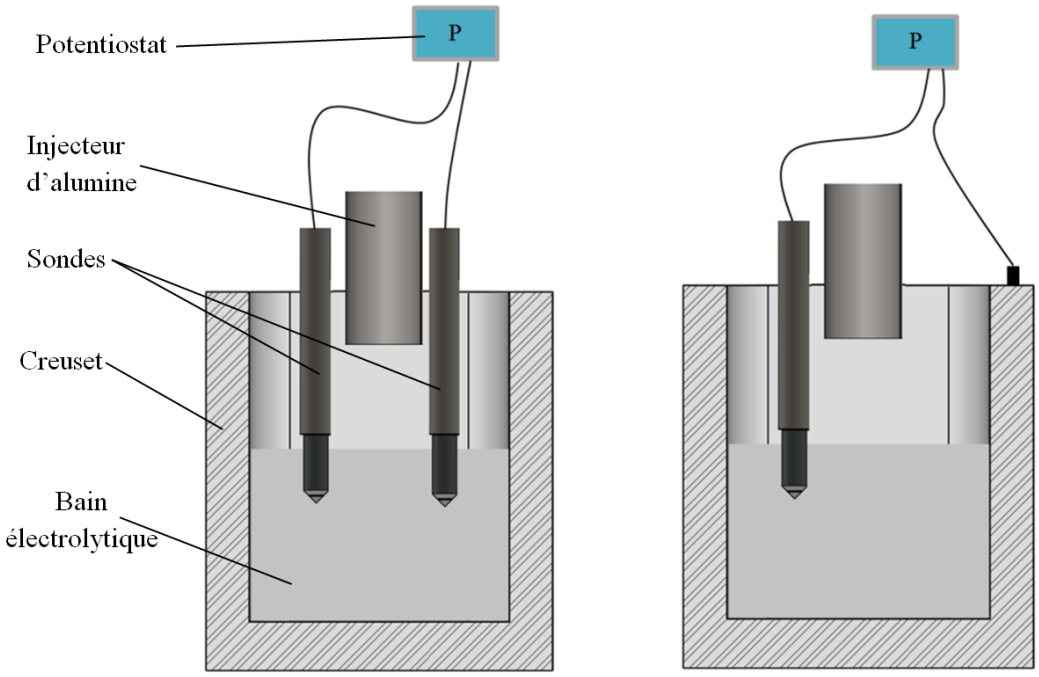


Figure 5.8 : Système électrode-électrode et électrode-creuset

5.3.2 Utilisation du potentiostat et du suramplificateur pour la mesure de l'impédance

La technique électroanalytique utilisée dans le logiciel EC-Lab pour la mesure de l'impédance est la « Galvano Electrochemical Impedance Spectroscopy » (GEIS). Cette technique consiste à mesurer l'impédance du circuit électrique en appliquant une variation sinusoïdale autour d'une de 0 ampères, qui peut être réglée à une valeur fixe ou par rapport à la cellule de potentiel d'équilibre. Cette mesure peut aussi être effectuée en faisant varier la fréquence à l'intérieur d'une plage prédéterminée. Pour les mesures d'impédance effectuées dans le montage expérimental, la valeur cible de courant était fixée à 0 A et la variation sinusoïdale avait une amplitude de 10 mA et une fréquence fixée à 10 Hz. Le

diagramme présenté à la figure 5.9 représente la schématisation du signal électrique utilisé dans une mesure GEIS.

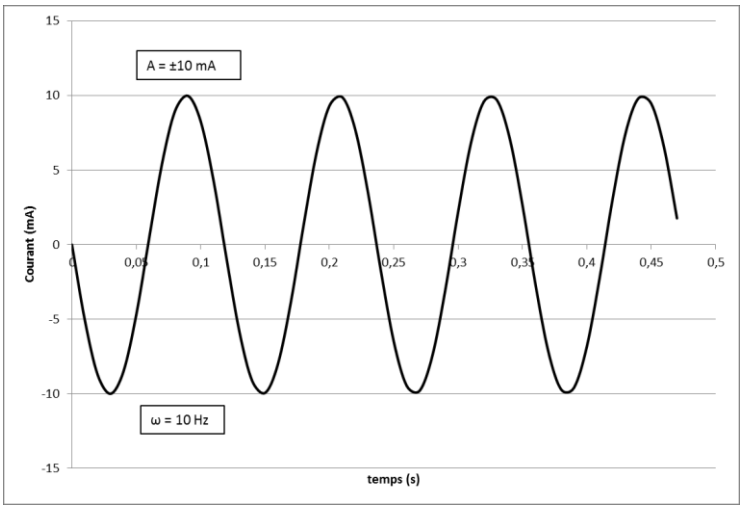


Figure 5.9 : Diagramme de la technique GEIS

5.4 Résultats obtenus avec les techniques électroanalytiques

5.4.1 Résultats obtenus avec la voltammétrie

Les résultats obtenus avec la technique de voltammétrie lors d'expériences à grande échelle sont les fruits d'un long processus d'amélioration qui s'est déroulé depuis le début du projet. Les résultats de voltammétrie les plus prometteurs ont été obtenus durant l'expérience #13. Lors de cette expérience, la voltammétrie a été utilisée simultanément avec le système d'échantillonnage robotisé. Depuis le début du projet, de nombreux essais de calibration ont été effectués dans un creuset ayant une plus faible capacité volumique.

5.4.1.1 Résultats obtenus avec la voltammétrie – petite échelle

Avant d'utiliser la technique lors d'une expérience à grande envergure, les sondes ont été calibrées et testées dans un creuset avec une quantité minime de cryolithe. La disposition des éléments dans le creuset est similaire à la représentation schématique de la figure 5.8. Ce genre d'expérience a fréquemment été effectué pour calibrer des équipements, étant donné que cela demande moins de préparation et requiert moins de ressources. La quantité totale de bain utilisée lors des expériences à petites échelles est d'environ 850 grammes. Deux injections principales ont été effectuées lors de ce test à petite échelle et les voltammogrammes et les résultats obtenus lors de la deuxième injection sont présentés à la figure 5.10.

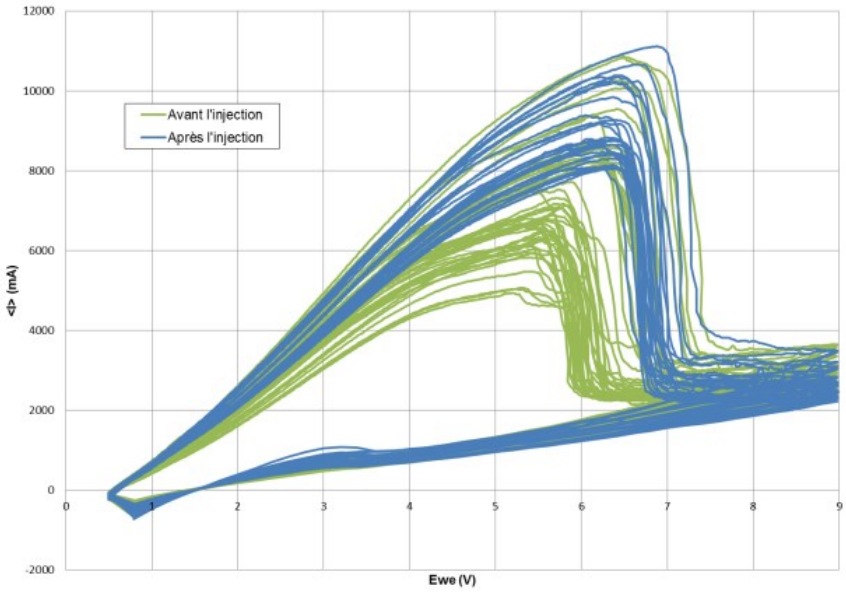


Figure 5.10 : Voltammogramme (Injection #2)

À partir des valeurs des voltammogrammes, les cinq valeurs électriques sont extraites et permettent d'analyser le phénomène : le potentiel au courant maximum (PPC), le potentiel à l'effet anodique (PAE), le courant maximum (PC), le courant à l'effet anodique (CAE) et la surface sous la courbe (VA). Ces valeurs électriques sont extraites des voltammogrammes fournis par le potentiostat. En théorie, l'ajout d'alumine devrait engendrer une augmentation significative d'au moins quatre des cinq valeurs électriques mesurées. Dans les figures 5.11 à 5.13, les valeurs électriques mesurées sont présentées en fonction du temps. La barre verticale représente le moment où une quantité d'alumine représentant 1 % massique du bain a été injectée.

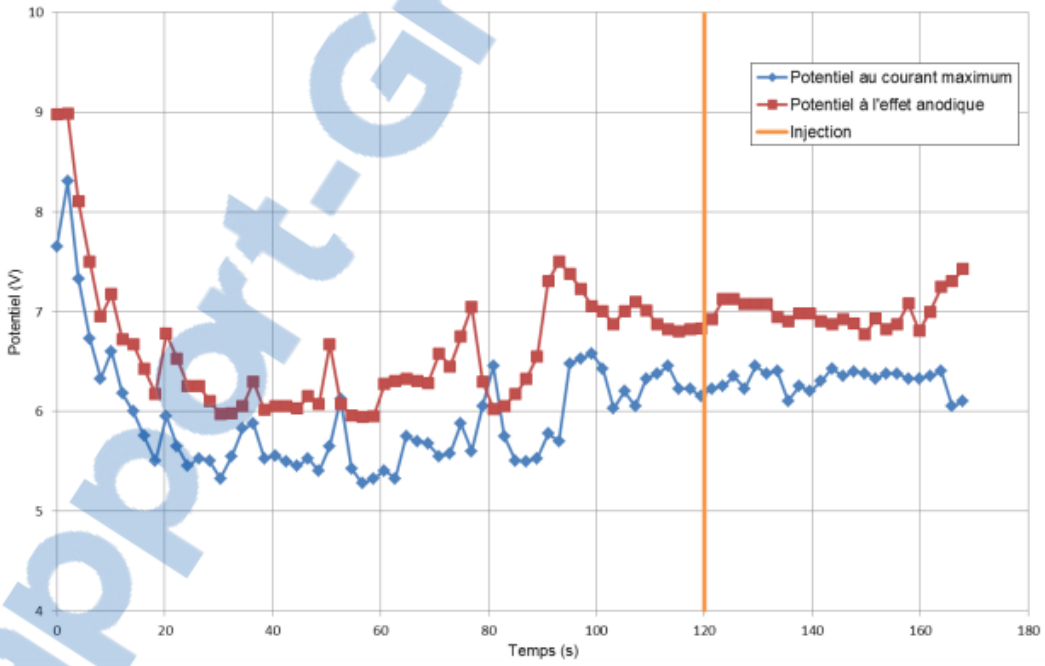


Figure 5.11 : Mesure de potentiel (injection #2)

Rapport-Gratuit.com

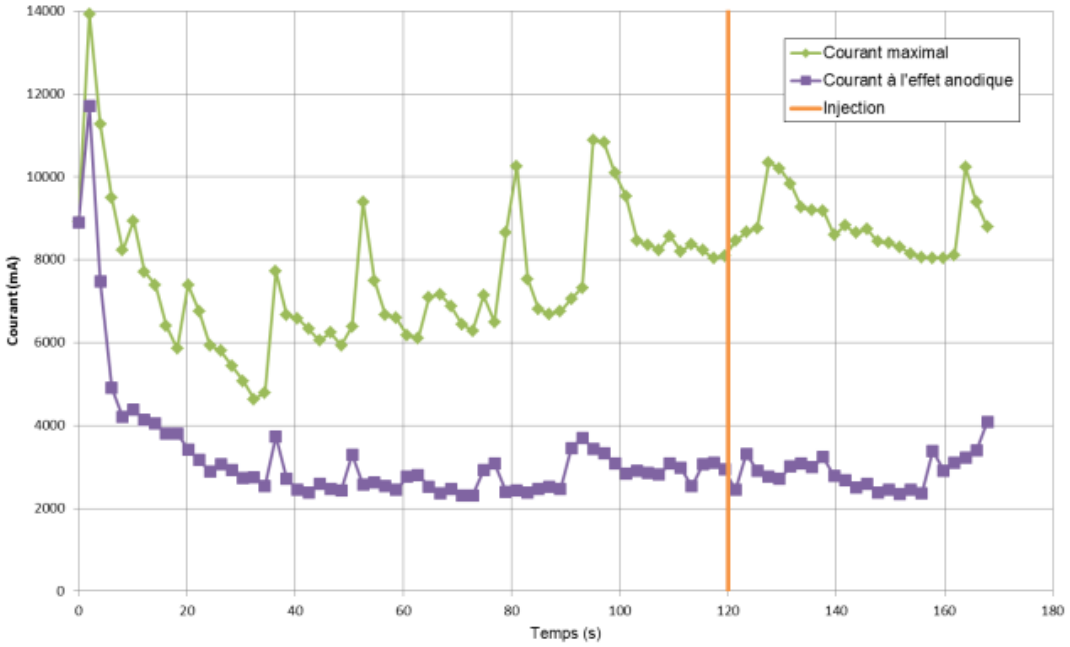


Figure 5.12 : Mesure de courant (injection #2)

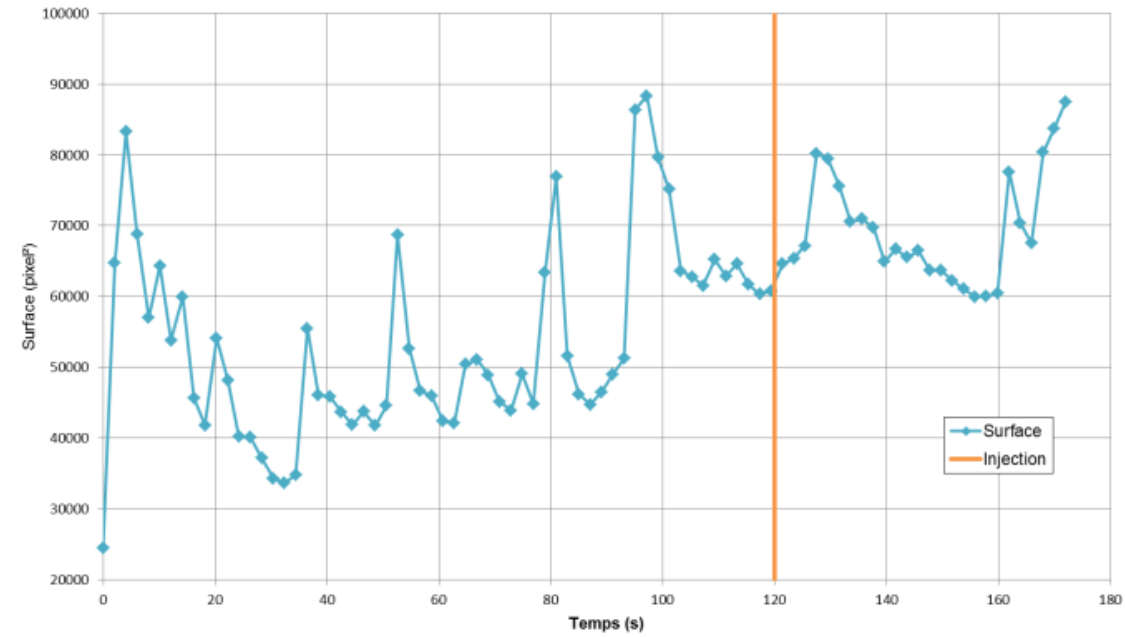


Figure 5.13 : Surface sous la courbe (injection #2)

Les résultats obtenus lors de cette expérience à petite échelle sont très prometteurs. En effet, la sonde de voltammétrie et l'électrode de référence ont bien résisté aux conditions du

bain électrolytique et ont permis de faire l'acquisition des valeurs pendant deux injections différentes. Cependant, l'impact de l'injection de l'alumine sur les valeurs électriques a été inexistant pour les deux injections. Les valeurs mesurées avant le moment de l'injection ne sont pas stables et les valeurs ne réagissent pas de la façon anticipée suite à l'injection d'alumine. L'incertitude sur les des cinq valeurs électriques mesurées est supérieure à l'impact du changement de concentration d'alumine dans le bain de cryolithe engendré par l'injection. Ces valeurs ne permettent pas de tirer des conclusions sur le mécanisme de la dissolution d'alumine. Malgré ces premiers résultats imparfaits, la technique de voltammétrie a été testée dans un montage expérimental à grande échelle. Une des raisons qui peut expliquer l'imprécision des mesures est la concentration d'alumine initiale du bain. Il a été démontré que la voltammétrie perd beaucoup de précision lorsque la concentration d'alumine dépasse 3 ou 4 % d'alumine. Il était donc pertinent d'essayer la voltammétrie dans un montage à grande échelle avec un bain appauvri en alumine par le système d'électrolyse conçu pour abaisser la concentration d'alumine à environ 1,5 % d'alumine.

5.4.1.2 Résultats obtenus avec la voltammétrie – grande échelle

Les mesures ont été répétées lors d'une expérience à grande échelle lors du mois de mai 2014 (expérience #13). Pendant cette expérimentation, deux injections d'alumine représentant 1 % de la masse totale du bain de cryolithe ont été effectuées. Un problème technique est survenu lors de la première injection et il a été impossible de faire l'acquisition des données. Les résultats de la première injection ne seront donc pas présentés. Néanmoins, il a été possible de mesurer les valeurs électriques du phénomène

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

lors de la deuxième injection d'alumine. Les résultats du voltammogramme recueillis sont présentés à la figure 5.14.

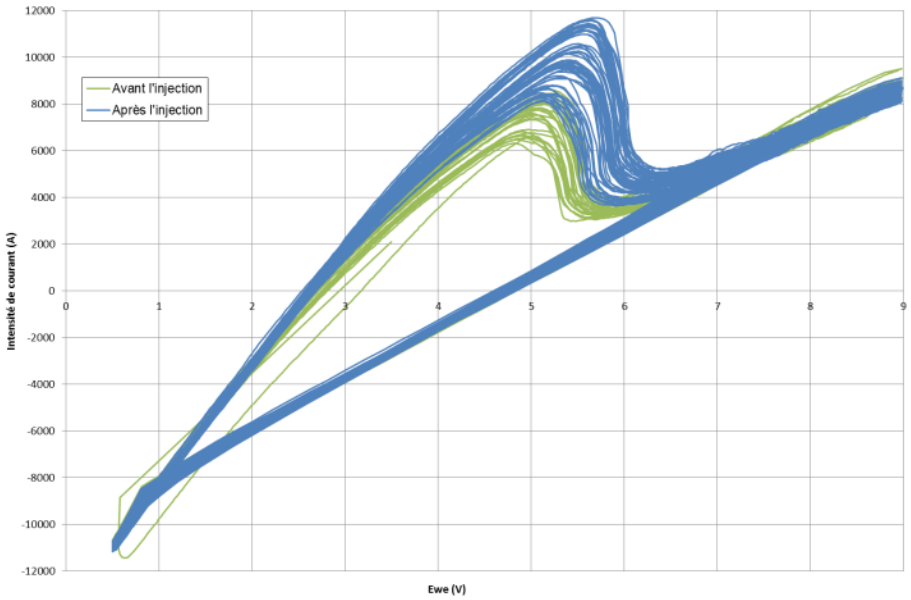


Figure 5.14 : Voltammogramme – expérience #13 (test à grande échelle)

L'allure générale « penchée » du voltammogramme indique la présence d'un problème en ce qui concerne l'isolation électrique du montage. En temps normal, l'intensité de courant mesurée ne devrait pas être inférieure à 0 ampère et la chute d'intensité devrait être verticale. Cette problématique, déjà rencontrée lors de tests préliminaires, témoigne d'une mauvaise isolation électrique dans le montage expérimental, qui entraine une fuite de courant. Néanmoins, il est tout de même possible d'effectuer une analyse des paramètres électriques, étant donné que l'impact de l'injection peut être observé de manière relative à la première mesure. Les résultats de cette analyse sont présentés aux figures 5.15 à 5.17. Dans ces figures, les cinq valeurs électriques recueillies à partir du voltammogramme sont

présentées en fonction du temps. La ligne verticale représente le moment où l'alumine a été injectée dans le bain de cryolithe.

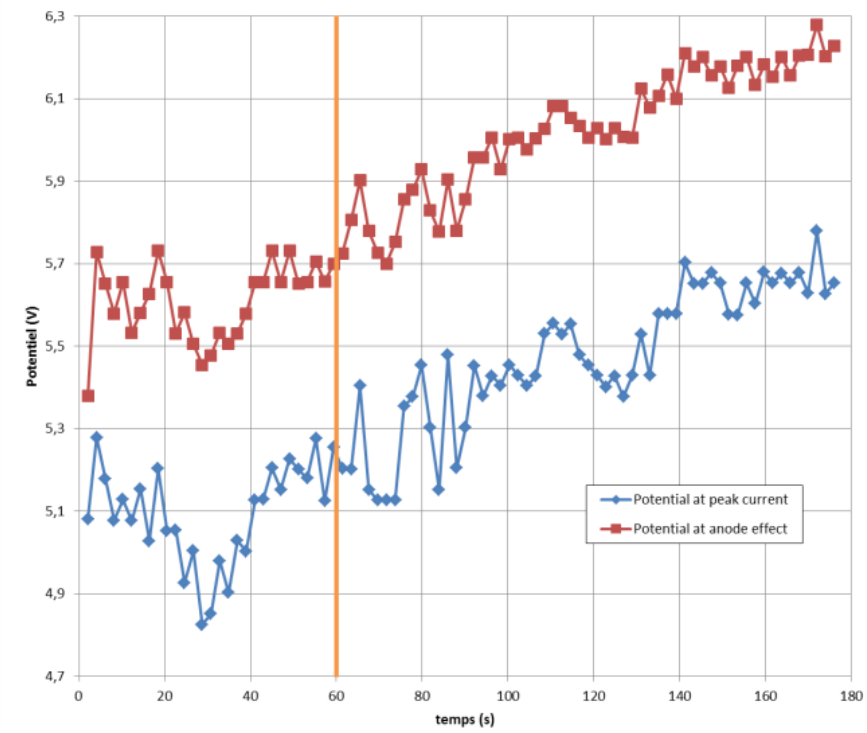


Figure 5.15 : Mesure de potentiel (Test à grande échelle)

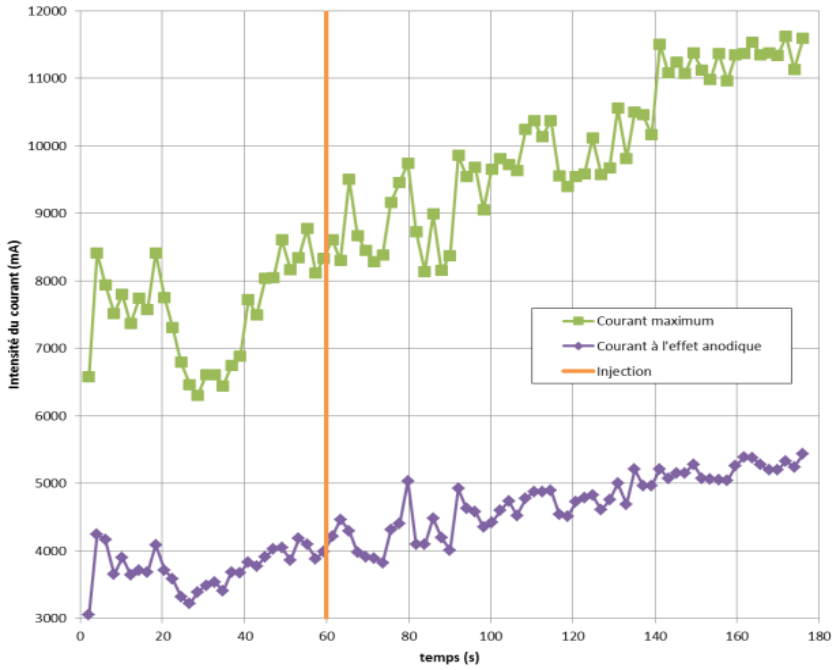


Figure 5.16 : Mesure de courant (Test à grande échelle)

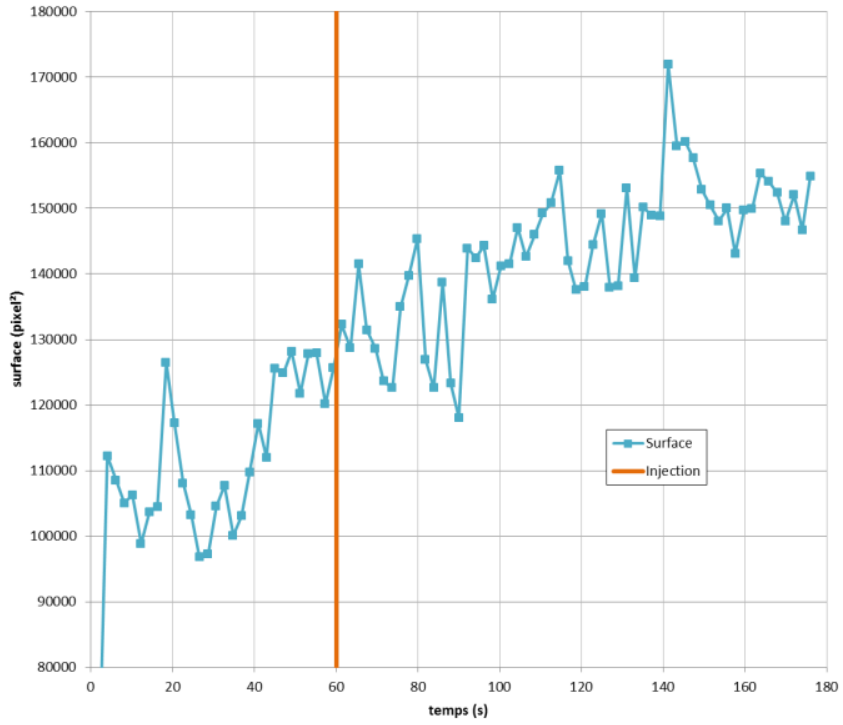


Figure 5.17 : Surface sous la courbe (Test à grande échelle)

Les résultats obtenus permettent de tirer des conclusions importantes sur l'utilisation de la technique de voltammétrie dans un montage à grande échelle. Premièrement, l'allure générale des courbes présentées démontre une instabilité des valeurs. Cette instabilité peut être expliquée par deux raisons principales.

La première hypothèse est que le potentiel à l'électrode de référence n'est pas stable dans le temps. La variation du potentiel témoigne possiblement d'un problème de perméabilité de l'électrode de référence. En effet, l'électrolyte peut altérer l'électrode de référence s'il pénètre dans la cavité interne.

La deuxième raison qui pourrait expliquer l'instabilité des valeurs mesurées lors de l'essai de voltammétrie est l'état de la cryolithe liquide. Afin de protéger le potentiostat d'un éventuel court-circuit qui pourrait l'endommager, le four électrique est mis hors tension lors des mesures de voltammétrie (environ cinq à quinze minutes par séquence). Cet arrêt complet du four engendre une chute de température dans le bain de cryolithe. Cette perte chute de température graduelle déstabilise l'équilibre thermique du four et peut contribuer à l'instabilité des valeurs mesurées par les sondes de voltammétrie. De plus, cet arrêt préventif du four engendre un sentiment d'empressement lors des manipulations. En effet, il aurait sans doute été avantageux d'attendre beaucoup plus longtemps avant d'injecter les doses d'alumine afin que les valeurs électriques se stabilisent. Il est préférable de conditionner l'électrode pendant environ une centaine de cycles avant de commencer à prendre des mesures. Dans ce cas-ci, une trentaine de cycles ont été effectués pour conditionner les électrodes. Si les valeurs électriques avaient eu le temps d'atteindre une valeur stable, l'impact de l'injection d'alumine aurait peut-être été visible. Une attente trop

longue lorsque le four est hors tension permet à la cryolithe liquide de se solidifier sur les sondes. La gelée qui se forme sur les parois des électrodes bloque le passage du courant et empêche la prise de mesures. Depuis cette expérience, la technique de voltammétrie n'a pas été réessayée dans un contexte d'expérimentation à grande échelle et a été mise de côté au profit de la seconde méthode électroanalytique : la mesure d'impédance.

5.4.2 Résultats obtenus avec la mesure de l'impédance

5.4.2.1 Résultats obtenus avec la mesure de l'impédance – petite échelle

Comme avec la technique de voltammétrie, la technique de mesure d'impédance a été testée et calibrée dans un montage à petite échelle avant d'être utilisée lors d'une expérience de grande envergure. Le premier essai de la technique de mesure d'impédance s'est déroulé lors d'une expérience du mois de septembre 2014. Lors de cette expérience, une quantité réduite de cryolithe a été amenée à l'état liquide et quatre doses d'alumine représentant 1 % du poids total du mélange de cryolithe ont été injectées. Deux injections ont été effectuées avec un système *électrode-électrode* et deux injections avec le système *électrode-creuset*. Les résultats de ces quatre injections sont présentés aux figures 5.18 à 5.20. La résistance entre les deux points mesurés est présentée en fonction du temps et les lignes verticales représentent les moments où les doses d'alumine ont été injectées.

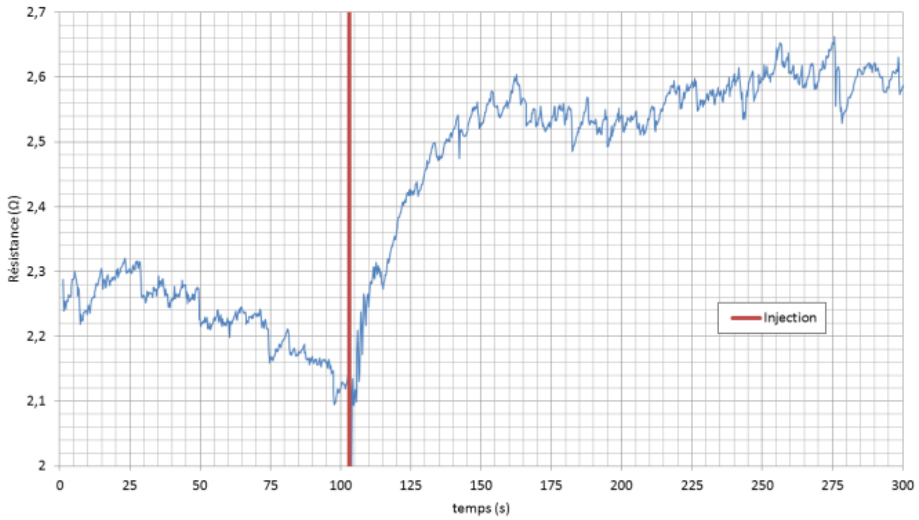


Figure 5.18 : Injection #1 (électrode-creuset)

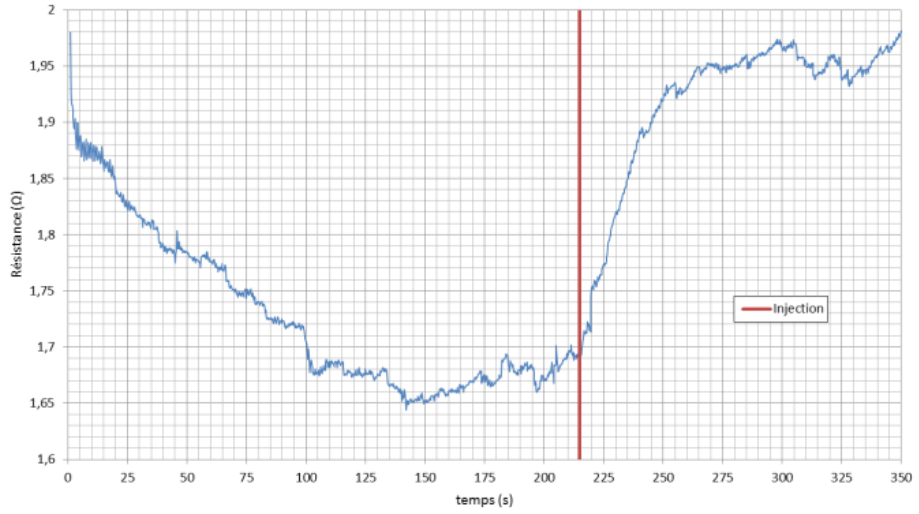


Figure 5.19: Injection #2 (électrode-creuset)

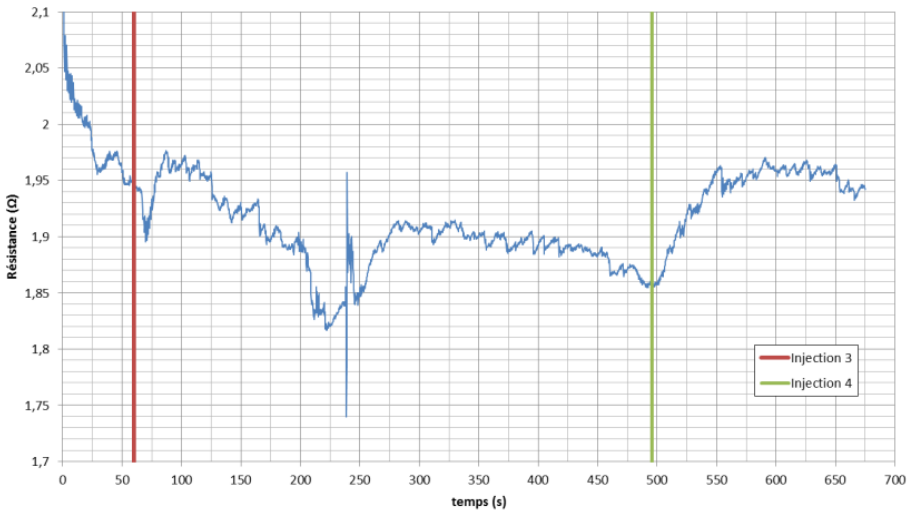


Figure 5.20 : Injection #3 et #4 (électrode-électrode)

Les résultats obtenus par la mesure de résistance dans un montage à petite échelle sont très prometteurs. Comme prévu, l'ajout d'alumine provoque une augmentation de la résistivité du bain électrolytique. Le temps nécessaire pour atteindre la stabilisation suite à l'injection se situe entre 60 et 120 secondes pour les injections #1, #2 et #4. Lors de l'injection #3, le signal ne semblait pas s'être stabilisé avant de l'injection, ce qui amoindrit l'effet de l'ajout de l'alumine sur le signal électrique. À première vue, l'utilisation du système *électrode-électrode* ou *électrode-creuset* n'a pas de différence significative sur les résultats obtenus.

5.4.2.2 Résultats obtenus avec la mesure de l'impédance – grande échelle

Le système de mesure de résistance a été utilisé en même temps que l'échantillonneur robotisé lors de quatre séquences d'échantillonnages pendant l'expérience du 24 novembre 2014 (expérience #15). Lors de l'expérience, deux électrodes étaient

plongées dans le bain électrolytique simultanément de part et d'autre de la zone d'injection de l'alumine dans le creuset. Lors de la première injection, la courbe présentée à la figure 5.21 a été obtenue. L'injection survient à la 60^{e} seconde, représentait 1 % de la masse totale du bain et a été effectuée dans un bain non agité. Les courbes obtenues lors des autres séquences d'échantillonnage ne présentent pas d'augmentation de résistance suite à l'ajout d'alumine et ne sont donc pas présentées.

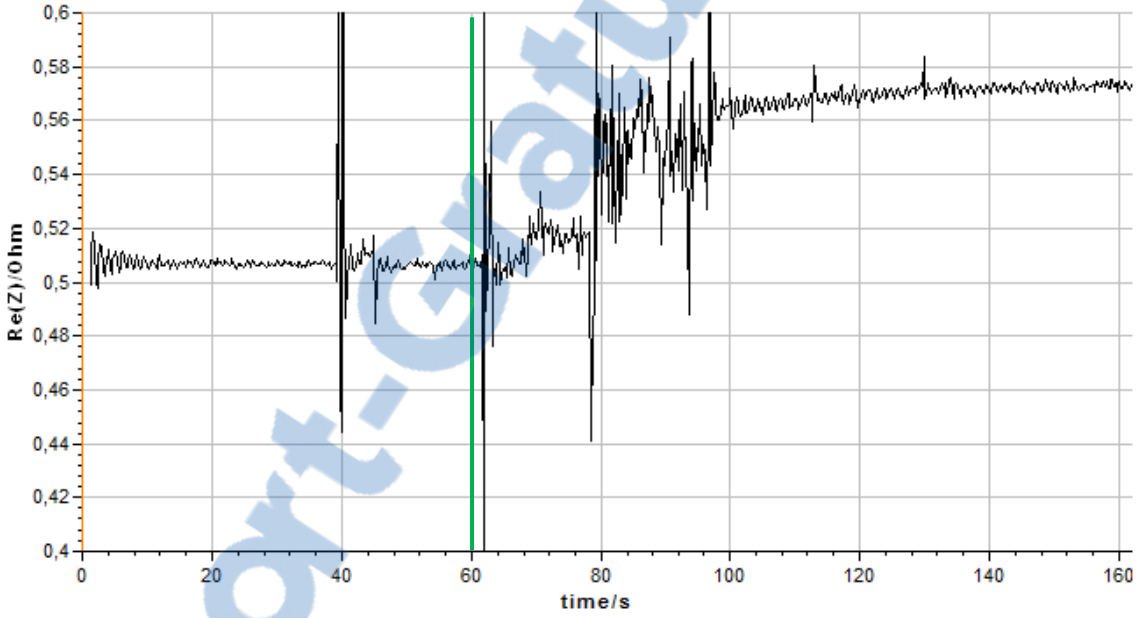


Figure 5.21 : Mesure de résistance - grande échelle (expérience #15)

La courbe obtenue permet de constater que l'ajout d'alumine a eu un impact presque instantané sur la résistance entre les deux électrodes. Le temps requis pour atteindre la stabilisation du signal de la résistance est d'environ 60 secondes, ce qui concorde bien avec les mesures qui avaient été obtenues dans le montage aux dimensions réduites. Cependant, le système a mesuré plusieurs bonds instantanés lors de la dissolution de l'alumine. Ces

Rapport-Gratuit.com

instabilités de la mesure de résistance sont dues à l'interférence que provoque l'insertion du système d'échantillonnage robotisé dans le bain électrolytique.

Finalement, le système de mesure de résistance a été utilisé lors d'un test expérimental qui s'est déroulé dans la semaine du 4 mai 2015 (expérience #17). Lors de cette campagne de prise de mesure, le système a été utilisé lors de cinq injections d'alumine dans un environnement à grande échelle. Lors de cette expérience, le système de mesure d'impédance a été utilisé sans l'utilisation du robot échantillonneur. Malheureusement, un problème d'isolation électrique au niveau des sondes électroanalytiques qui ont été utilisées a faussé les résultats de la mesure d'impédance. Les courbes obtenues sont erronées et ne sont donc pas présentées dans le mémoire.

5.5 Analyse des résultats obtenus avec les mesures électroanalytiques

Les meilleurs résultats obtenus avec les techniques électroanalytiques ont été obtenus par la méthode de mesure de l'impédance dans un montage expérimental à petite échelle. En supposant que l'augmentation de la résistance mesurée représente la totalité de l'augmentation de la concentration d'alumine de 1 %, il est possible de comparer les injections #1, #2 et #4 sur un même graphique présenté à la figure 5.22.

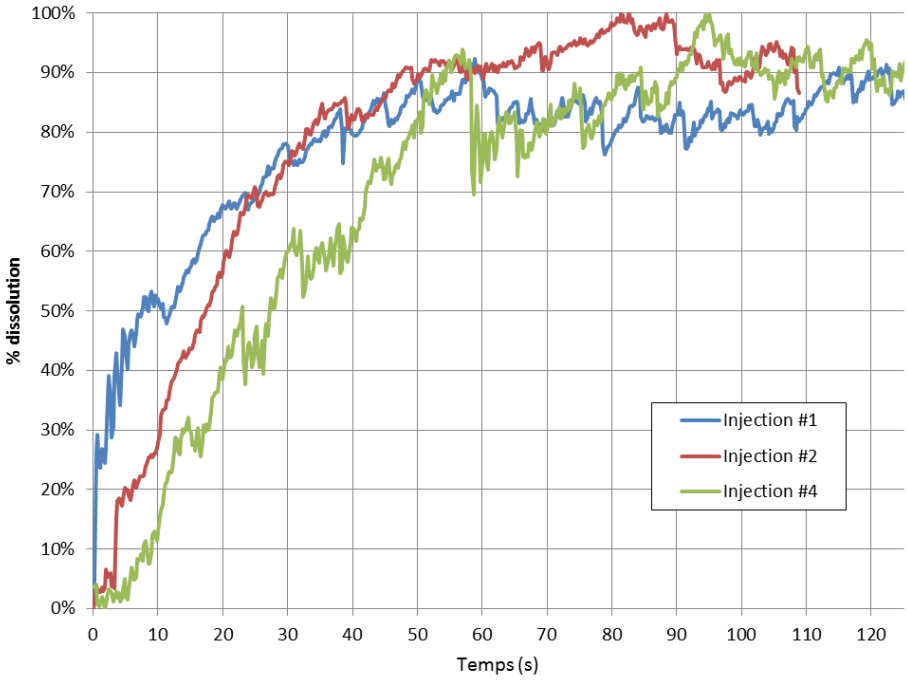


Figure 5.22 : Comparaison résultats des essais de mesures de résistance

Ce graphique permet d'observer la reproductibilité des trois courbes de dissolution. En effet, les trois courbes ont pratiquement le même profil. De plus, ces mesures permettent d'observer que 90 % de la dose d'alumine injectée est dissoute en environ 60 secondes pour les trois injections. Cette information est primordiale pour déterminer le mécanisme global de la dissolution de l'alumine. Cependant, il faut prendre en considération que ces mesures ont été obtenues dans un montage expérimental à petite échelle. Néanmoins, ces résultats sont encourageants et permettent de conclure que la technique est viable et qu'elle est en mesure de fournir des données précises sur le mécanisme de dissolution de l'alumine.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

CHAPITRE 6

LES TECHNIQUES DE VISUALISATION

6.1 La visualisation de la dissolution de l'alumine dans la littérature

La visualisation de la dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique est un sujet qui passionne les chercheurs depuis les années 1970. L'expression « une image vaut mille mots » prend tout son sens lorsqu'on réalise la quantité d'information qui peut être soutirée des images de la dissolution de l'alumine. La vitesse de chute de l'alumine, les mécanismes de formation des agglomérats, le temps de formation des amas, la taille des amas, le profil de dispersion de l'alumine et l'interaction entre les particules d'alumine avec l'aluminium liquide sont quelques-uns des aspects du mécanisme de dissolution de l'alumine qui peuvent être mieux compris grâce à la visualisation.

Plusieurs chercheurs ont étudié les mécanismes de dissolution de l'alumine en utilisant des cellules transparentes en quartz comme Haupin (1975), Zhuxian (1984),

Liu (1994), et Qiu (1999). Ces derniers ont réussi à obtenir des résultats qualitatifs sur le comportement de l'alumine suite à son injection. En utilisant des montages expérimentaux pouvant contenir des quantités minimes de cryolithe, ils ne représentaient pas la quantité d'une injection d'alumine d'une cuve industrielle. Ces études ont influencé la conception du montage expérimental du projet RDCell, notamment par l'utilisation du quartz, un des seuls matériaux transparents abordables qui résiste à la cryolithe en fusion.

Certaines études font aussi mention de mesure de vitesse de chute d'agglomérats d'alumine dans un bain de cryolithe fondu dans des contextes expérimentaux. Notamment, les études de Kobbelvedt (1999) et de Walker (1993) ont réussi à mesurer des vitesses de chute et les ont comparés avec l'équation de Stokes.

La vue en plongée de la surface est la méthode la plus fréquemment utilisée par les chercheurs dans les études de dissolution de l'alumine. Les images à partir de ce point de vue sont relativement faciles à obtenir étant donné que le contenant de cryolithe n'a pas à être transparent. Il suffit d'avoir un accès visuel avec la surface de la cryolithe en fusion. Ce type de visualisation a notamment été utilisé par Keller (2005), Welch et Kuschel (2007) et Wang (2009) pour ne citer que les publications plus récentes.

Étant donné que les résultats obtenus dans les études publiées dans les dernières années ne satisfont pas les critères des conditions d'opérations industrielles, il était très pertinent d'incorporer un système de visualisation sur un montage expérimental aussi

volumineux que celui du projet RDCell. Cependant, la visualisation, principalement celle qui requiert une transparence latérale, constitue un défi technique colossal.

6.2 Description des méthodes de visualisation

Le design du four expérimental a été conçu pour permettre la visualisation à partir de deux points de vue principaux. Le premier point de vue permet de voir latéralement à l'intérieur du bain de cryolithe à partir de l'extérieur du four et est nommé la vue latérale. Cette vue est rendue possible par l'installation d'une série de vitre de quartz sur les parois verticales d'un côté de four expérimental, de la chemise d'Inconel et du creuset de graphite. Le deuxième point d'observation est la vue en plongée de la surface. Les images de la surface sont obtenues en plaçant une caméra au-dessus du four expérimental et de diriger l'objectif en direction de la surface. La figure 6.1 présente un schéma simplifié de la position des deux points d'observations.

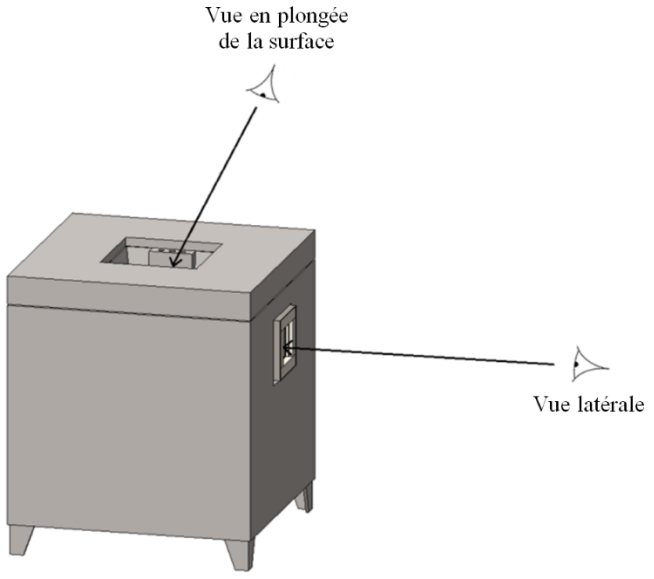


Figure 6.1 : Points de vue

Les descriptions détaillées des méthodes de visualisation par la vue latérale et de la vue en plongée de la surface sont présentées dans les sections suivantes

6.2.1 Description de la vue latérale

La visualisation par la paroi latérale du four constitue un défi technique énorme. Suite à de nombreuses expériences à petite et grande échelle, trois difficultés majeures ont été à l'origine du design complexe utilisé pour permettre une visualisation de la cryolithe en fusion à travers une vitre de quartz transparente : la dissolution du quartz par la cryolithe, l'étanchéité du contact entre le quartz et le graphite et les dépôts sur la surface extérieure de la vitre de quartz

Le bain électrolytique est excessivement corrosif et a la capacité de dissoudre la plupart des oxydes. Étant donné que le quartz est une variété cristalline d'oxyde de silice (SiO_2), il se dissout au contact de la cryolithe. La vitesse de dissolution du quartz par la cryolithe est environ 1 mm à l'heure, mais il a été observé, suite à des tests expérimentaux, que la dissolution pouvait être beaucoup plus rapide. En effet, la solubilité du SiO_2 est importante (5 % massique à 1010 °C) et augmente plus la concentration en alumine du bain augmente, ce qui rend les vitres de quartz chimiquement instable lorsqu'elles sont en contact avec le bain [Grjotheim 1993].

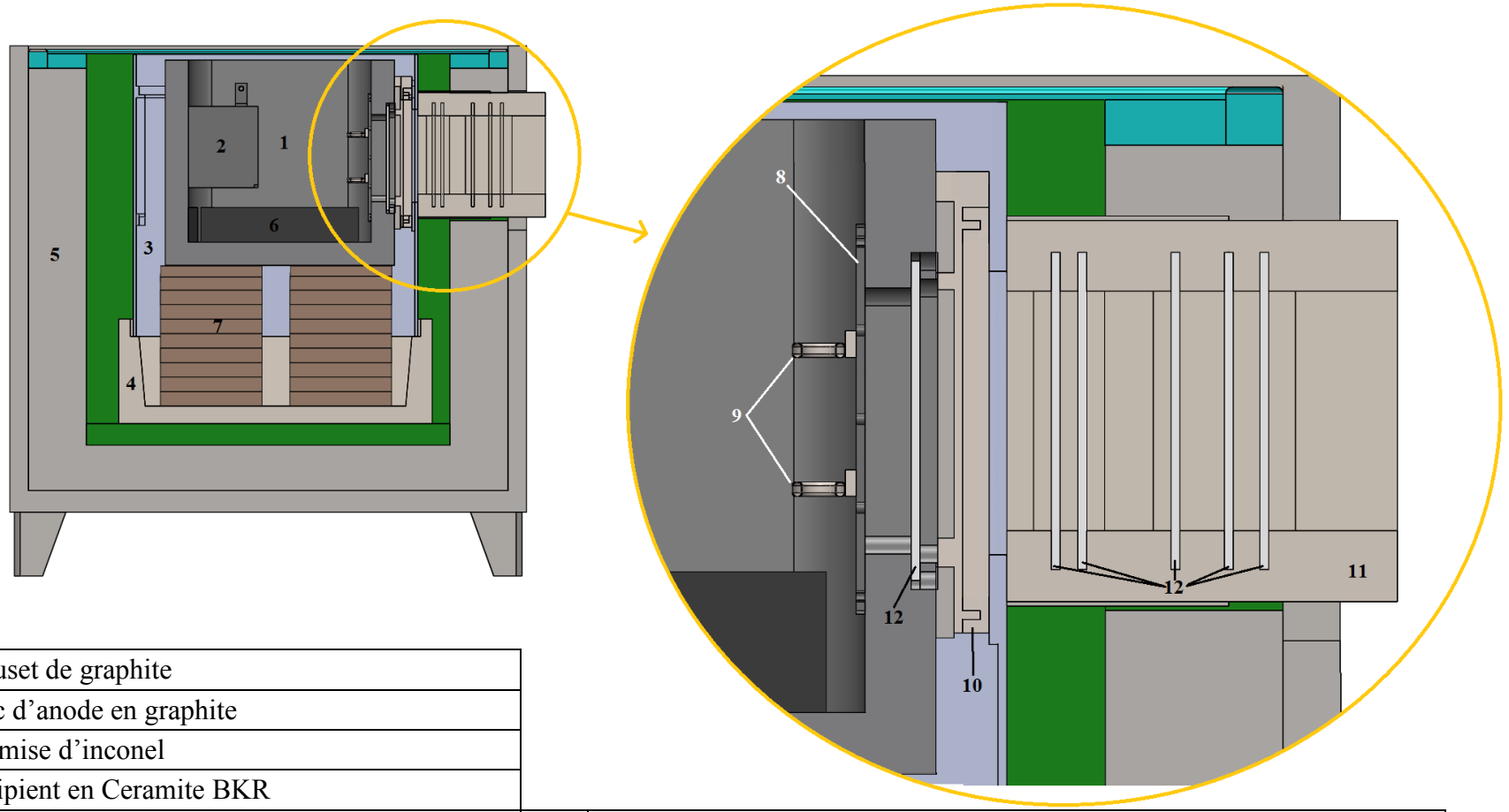
Afin de préserver la transparence de la vitre de quartz et de diminuer le risque de fuite, le temps de contact entre la cryolithe fondue et la vitre de quartz doit être le plus court possible. Ainsi, deux modèles de système de protection de la vitre interne ont été conçus. Le système utilisé pour la majorité des expériences consiste en une plaque de

graphite fixée sur la paroi interne du creuset de façon à recouvrir l'intégralité de la vitre de quartz (figure 6.2). Lorsqu'elle est en place, la plaque obstrue complètement la visualisation par la vitre de quartz. Cependant, la plaque a été conçue pour être cassée et retirée du creuset lors du début de la visualisation avant une injection d'alumine. La plaque est munie d'une rainure d'une épaisseur de 3,175 mm (1/8 po) et d'une profondeur de 1,5 mm (0,060 po) qui a le même profil que le contour de la vitre de quartz. Une plaque d'acier inoxydable est serrée à l'intérieur de cette rainure et est soudée avec trois œillets en acier inoxydable. Au moment désiré, il est donc possible d'utiliser un outil particulier et d'appliquer une force sur les œillets. Le choc appliqué permet de casser la plaque en suivant la rainure et de dévoiler la surface interne de la vitre de quartz. En retirant la plaque au dernier moment avant l'injection d'alumine, le temps de contact entre la cryolithe et la vitre de quartz est considérablement diminué.

La deuxième difficulté observée est l'étanchéité de la surface de contact entre la vitre de quartz et le creuset en graphite. Il est très difficile d'obtenir une étanchéité parfaite entre ces deux surfaces. Les deux surfaces peuvent paraître lisses lorsqu'elles sont observées à l'œil nu, mais ont en réalité une rugosité non négligeable à l'échelle microscopique. Afin d'assurer une bonne étanchéité, les surfaces doivent être polies avec un matériau abrasif très fin. De plus, la pression qui est appliquée sur le cadrage en graphite sur la vitre de quartz doit être suffisante et uniforme. Malgré toutes les précautions et le temps investi pour assurer l'étanchéité de la surface de contact entre la vitre de quartz et le creuset de graphite, cette zone reste un point névralgique du creuset qui a souvent été la source de déversement de bain lors des expériences.

La troisième difficulté principale rencontrée lors la visualisation par la vue latérale est l'apparition de dépôts sur la surface externe de la vitre. La série de vitres est un point problématique du four expérimental étant donné qu'il s'agit en réalité d'une zone « froide » du four expérimental. Les vitres de quartz ont une température inférieure au reste du four et cela accélère la formation de dépôts et augmente les problèmes de visualisation dans cette zone. De plus, la manipulation normale des panneaux réfractaires et des laines isolantes a tendance à engendrer la formation de beaucoup de matière en suspension. Pour régler ce problème, les vitres de quartz sont placées dans un *tunnel* conçu pour isoler mécaniquement les vitres de quartz des matières en suspension qui proviennent de l'extérieur et des autres compartiments du four (figure 6.2). Le tunnel est constitué de deux éléments principaux, la coque en acier inoxydable et les panneaux de Duraboard. Une extrémité du tunnel est située à l'extérieur du four tandis que l'autre extrémité est placée contre la paroi externe de la chemise d'Inconel. La zone entre la chemise d'Inconel et le creuset est comblée par un cadrage en acier inoxydable qui empêche les intrusions de matière en suspension ou de vapeurs qui pourraient attaquer la surface de la vitre de quartz.

La figure 6.2 présente une vue en coupe des différents éléments qui sont utilisés dans la zone de la fenêtre de quartz pour assurer une bonne étanchéité et pour empêcher les résidus de s'accumuler sur la surface de la vitre de quartz.



1	Creuset de graphite		
2	Bloc d'anode en graphite		
3	Chemise d'inconel		
4	Récipient en Ceramite BKR		
5	Paroi isolante du four	9	Anneaux du système de protection de la vitre
6	Plaque de TiB_2	10	Cadre en acier inoxydable (entre le creuset et la chemise)
7	Briques réfractaires	11	Tunnel en Duraboard
8	Plaque de protection de la vitre interne	12	Vitres de quartz

Figure 6.2 : Vue en coupe du four expérimental en conditions de visualisation

6.2.1.1 Caméras utilisées pour la visualisation par la vue latérale

Afin d'obtenir des images de bonne qualité, il est important d'utiliser des caméras performantes et paramétrées de façon adéquate. Dans la plupart des expériences, deux caméras ont été utilisées pour obtenir des images par la vue latérale. La première caméra utilisée est une caméra haute définition Sony Vixia de 14,0 MP. La deuxième caméra utilisée pour par la vue latérale est un modèle MS70K S2 C2 90 de la marque MegaSpeed. Comme son nom l'indique, il s'agit d'une caméra à haute vitesse qui permet de capturer des vidéos jusqu'à une vitesse maximale de 300 000 images par seconde. En règle générale, une vitesse de 250 images par secondes a été utilisée lors des expériences. Cette vitesse est suffisante pour observer une bonne fluidité du mécanisme de dissolution de l'alumine et de permettre une analyse image par image précise. La caméra haute-vitesse est notamment idéale pour mesurer les vitesses de chutes des agglomérats d'alumine dans le bain de cryolithe fondu avec précision. Le positionnement des caméras utilisées pour la vue latérale est présenté à l'annexe 2-D.

6.2.2 Description de la visualisation en plongée de la surface

La visualisation en plongée de la surface a nécessité beaucoup moins d'ingénierie dans le concept et n'a engendré pratiquement aucune complication lors de son utilisation. Le système est constitué d'un bras multiaxial fixé sur un tuyau vertical installé sur la paroi extérieure du four. La caméra utilisée est installée sur le bras multiaxial et son objectif est dirigé vers la surface du bain électrolytique. En général, les ajustements de caméras sont effectués dans la phase de préparation d'une expérience afin de pouvoir les faire dans un

Rapport-Gratuit.com

environnement froid. Lorsque la phase de visualisation de l'expérience commence, la caméra est installée à sa position et est activée.

En plus de fournir des informations cruciales sur la vitesse de formation de la croûte à la surface du bain, les images obtenues par ce point de vue permet d'obtenir des informations qualitatives sur les conditions d'opérations dans le creuset. Elle permet notamment d'estimer l'intensité du brassage en surface et d'inspecter l'état du creuset.

6.2.2.1 Caméras utilisées pour la visualisation par la vue en plongée de la surface

La caméra utilisée pour le visionnement de la surface est une caméra haute-définition de marque Panasonic et le modèle est AG-HMC40P. Avec des réglages en mode manuel précis, cette caméra professionnelle permet d'ajuster tous les paramètres de la prise d'image afin d'obtenir des images de bonne qualité.

6.3 Résultats obtenus avec les techniques de visualisation

6.3.1 Résultats obtenus par la vue latérale

Trois expériences principales ont permis d'obtenir des images de la dissolution de l'alumine dans le bain de cryolithe par la vue latérale. Il s'agit des expériences #5, #7 et #16, réalisées respectivement en décembre 2012, mai 2013 et en février 2015. Ces trois séquences d'images ont été analysées avec le logiciel *MegaSpeed AVI Player*, un logiciel spécialisé pour l'analyse image par image. Les résultats de ces trois analyses sont présentés sous forme image par image dans la section suivante.

La première séquence présentée a été obtenue lors de l'expérience #5. Dans les images A1 à A4, la ligne blanche représente la délimitation de la poudre d'alumine qui chute à

l'intérieur du bain électrolytique. Ces quatre premières photos représentent la première phase de la dissolution de la poudre d'alumine dans le bain : la dispersion de la poudre. Les photos A5 à A12 représentent la phase de formation des amas en surface du bain et plus tard, la chute de ces amas vers le fond du bain de cryolithe et dans ces images la ligne blanche représente le niveau du bain électrolytique.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

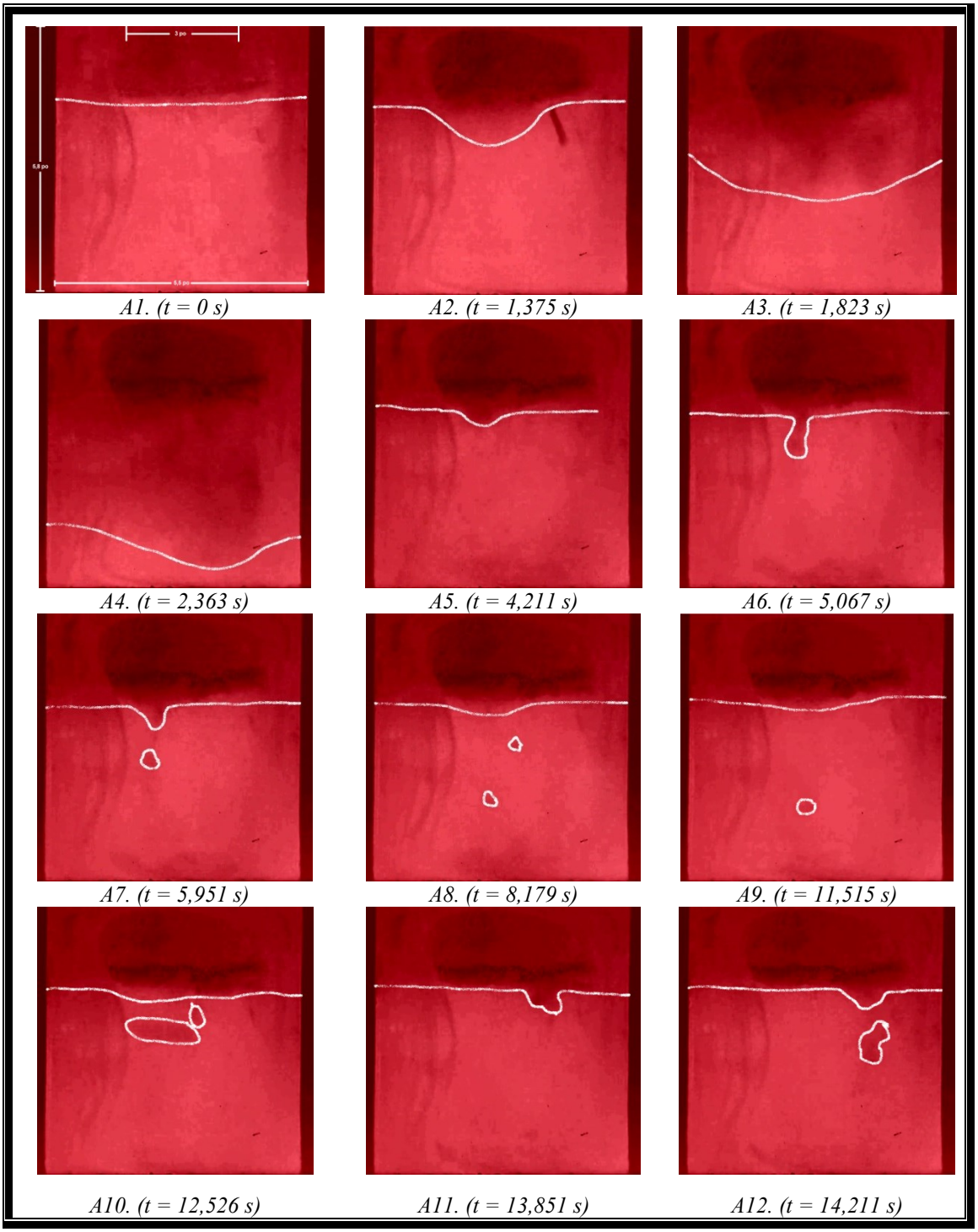


Figure 6.3 : Séquence d'injection A - Vue latérale (expérience #5)

Les images obtenues lors de l'observation de l'injection de l'expérience #5 ont permis d'analyser le mécanisme de dissolution de l'alumine. Les principales étapes observées lors de la dissolution de l'alumine présentées dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1: Étapes de la dissolution - Séquence d'injection A

Étapes de la dissolution	Images	Temps
Entrée rapide et dispersion de l'alumine injectée	A1 à A4	0 – 2,5 s
Période d'accalmie à la surface du bain	-	2,5 – 4,2 s
Formation d'agglomérats à partir de la surface du bain	A5 à A12	4,2 – 14 s
Fin des évènements visibles	-	20 s

La deuxième expérience où il a été possible d'observer la dissolution de l'alumine par la vue latérale est l'expérience #7. La différence principale entre l'expérience #5 et l'expérience #7 est que le visionnement a été possible lors de deux injections aux paramètres différents. La première injection (B) a été menée en présence d'agitation par les bulles et la deuxième injection (C) a été effectuée dans un bain non agité. Les résultats des analyses image par image sont présentés pour les deux injections aux figures 6.4 et 6.5. Une autre différence avec les résultats provenant de l'expérience #7 est la présence de halos circulaires sur la surface de la vitre de quartz. Ces taches n'influencent pas l'analyse de la dispersion et la dissolution de l'alumine dans le bain.

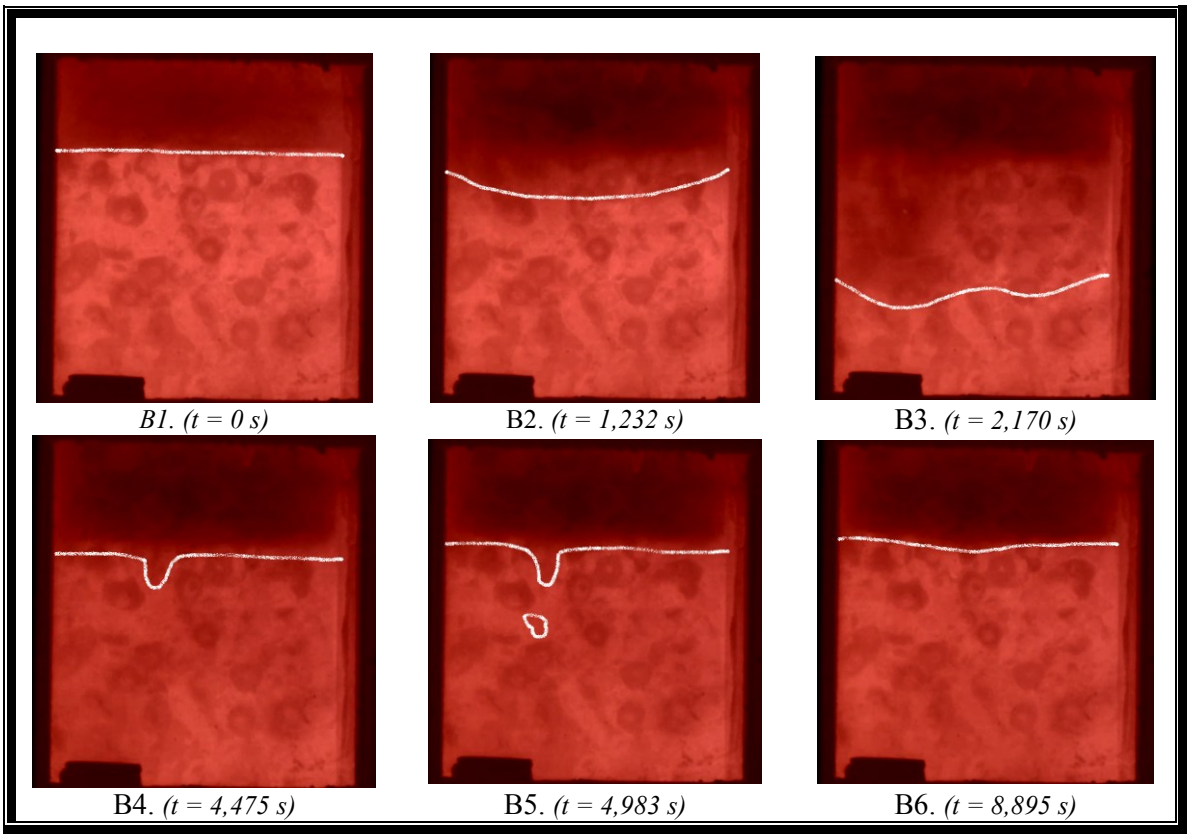


Figure 6.4 : Séquence d'injection B sans agitation - Vue latérale (expérience #7)

À cause de la diminution de la transparence de la vitre de quartz, la qualité des images produites durant cette expérience est inférieure à celle obtenues lors l'expérience #5. Cependant, il a tout de même été possible de distinguer les mêmes étapes du mécanisme de dissolution de l'alumine que pour l'injection de l'expérience #5. Le tableau 6.2 présente les étapes principales du mécanisme de dissolution observée lors de la première injection de l'expérience #7.

Tableau 6.2 : Étapes de la dissolution - Séquence d'injection B

Étapes de la dissolution	Images	Temps
Entrée rapide et dispersion de l'alumine injectée	B1 à B3	0 – 2,2 s
Période d'accalmie à la surface du bain	-	2,2 – 4,4 s
Formation d'agglomérats à partir de la surface du bain	B5	4,2 – 8,7 s
Fin des évènements visibles	B6	8,9 s

L'analyse image par image de la deuxième injection observée lors de l'expérience #7 est présentée à la figure 6.5. Lors de cette injection, le bain était agité par les bulles d'argon.

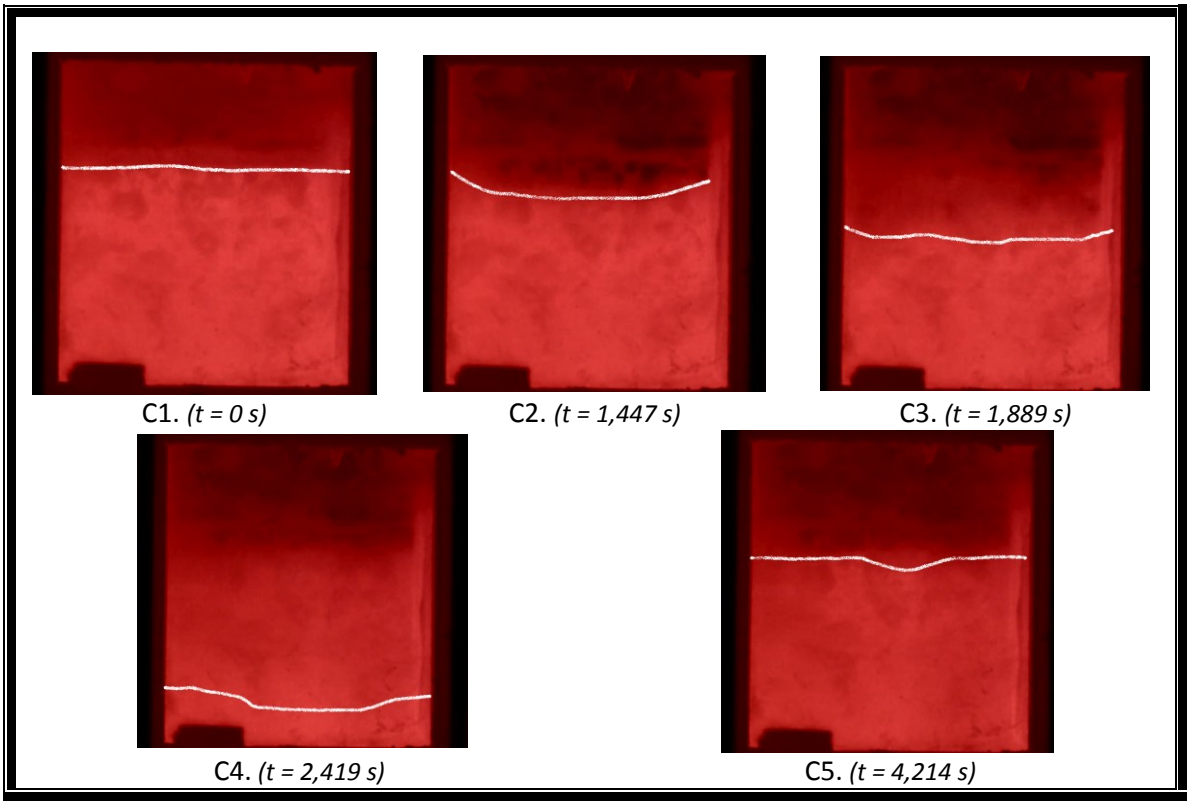


Figure 6.5 : Séquence d'injection C avec agitation - Vue latérale (expérience #7)

Lors de cette injection, seule la première vague d'alumine a été observée. À ce moment, la vitre de quartz commençait déjà à être endommagée et à avoir perdu beaucoup sa transparence. Il est possible de constater cette perte de transparence en comparant l'image B1 de la figure 6.4 et l'image C5 de la figure 6.5. Les halos circulaires présents en surface de la vitre de quartz sont beaucoup mieux définis au début de la visualisation de la première injection. Ceci est normal puisque la qualité de la vitre de quartz diminue plus le temps de contact direct avec la cryolithe augmente. Néanmoins, le temps de la dispersion

de l'injection de l'alumine est semblable aux autres injections analysées. Cependant, aucune formation d'agglomérats n'a pu être filmée suite à cette injection. Le tableau 6.3 présente les étapes principales du mécanisme de dissolution observée lors de la deuxième injection de l'expérience #7.

Tableau 6.3 : Étapes de la dissolution - Séquence d'injection C

Étapes de la dissolution	Images	Temps
Entrée rapide et dispersion de l'alumine injectée	C1 à C4	0 – 2,4 s
Fin des évènements visibles	C5	2,5

La troisième expérience où il a été possible d'observer la dissolution de l'alumine par la vue latérale est l'expérience #16, qui a eu lieu en février 2015. Lors de cette expérience, quatre injections ont été effectuées. Cependant, à cause de la diminution de la qualité des images causées par la perte de transparence de la vitre de quartz interne, seules les deux premières injections ont été analysées en détail. La figure 6.6 présente l'analyse image par image de la première injection observée dans de l'expérience #16. Lors de cette injection, le bain était agité par les bulles d'argon. Dans l'analyse image par image des injections de l'expérience #16, la barre horizontale orange représente le niveau du bain électrolytique. Il n'était pas nécessaire de surligner les agglomérats présents étant donné que la transparence de la vitre de quartz permet une bonne visualisation des éléments.

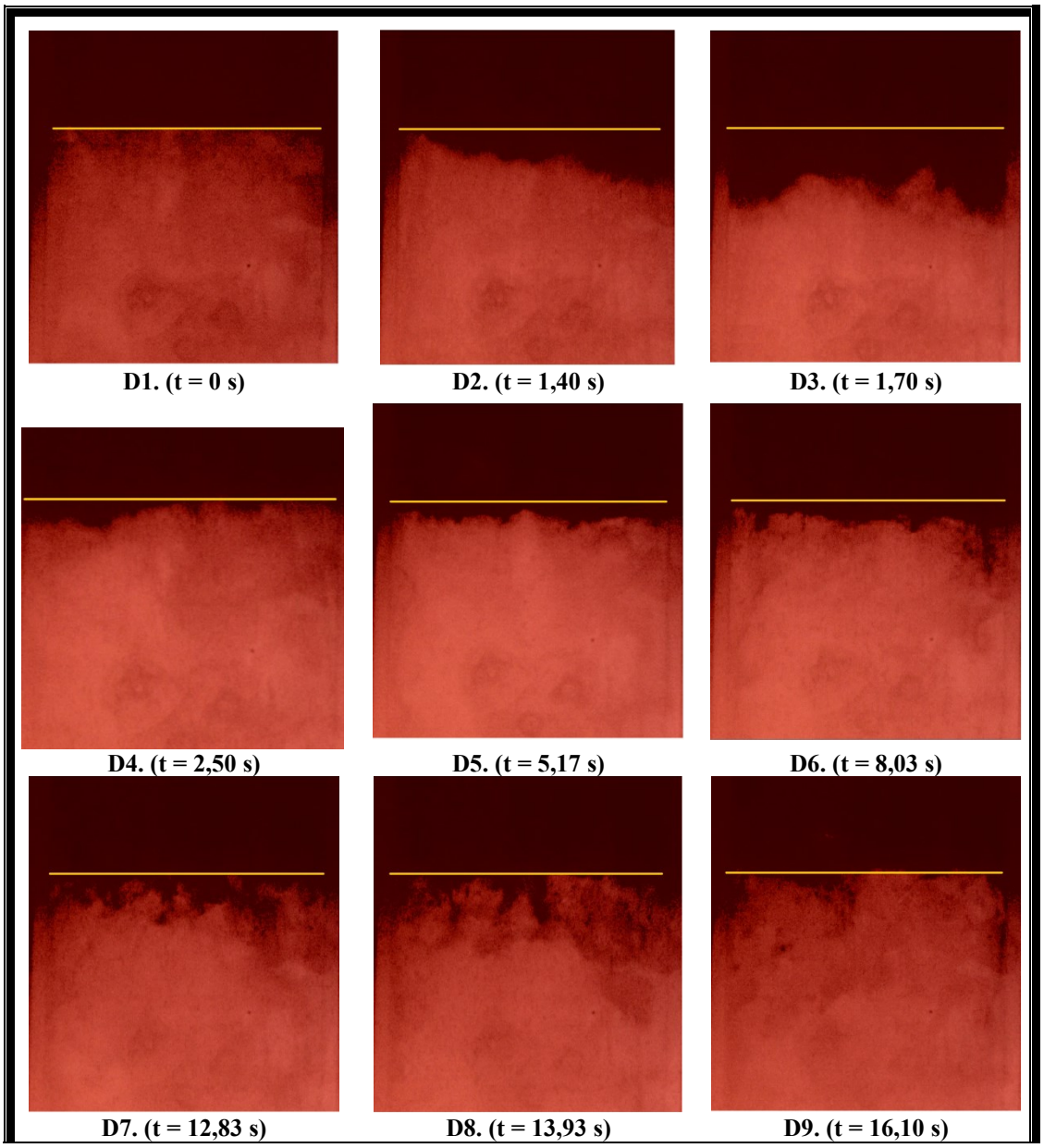


Figure 6.6 : Séquence d'injection D avec agitation - Vue latérale (expérience #16)

Une fois de plus, les images obtenues ont permis de visualiser le mécanisme de dissolution de l'alumine. Le mécanisme de dissolution respecte les observations qui avaient été effectuées lors des expériences #5 et #7. Les images obtenues lors de l'expérience #16

sont les meilleures images obtenues depuis le début du projet. La transparence de la vitre a permis d'observer avec beaucoup de précision le mécanisme de dissolution, notamment la formation d'agglomérats à partir de la croûte de gelée à la surface du bain. L'analyse détaillée du mécanisme de dissolution de l'alumine est présentée à la section 6.4. Le tableau 6.4 présente les étapes principales du mécanisme de dissolution observée lors de la première injection de l'expérience #16.

Tableau 6.4: Étapes de la dissolution - Séquence d'injection D

Étapes de la dissolution	**Images**	**Temps**
Entrée rapide et dispersion de l'alumine injectée	D1 à D3	0 – 1,9 s
Période d'accalmie à la surface du bain	D4	1,9 – 5,1 s
Formation d'agglomérats à partir de la surface du bain	D5 à D9	5,1 – 16,1 s
Fin des évènements visibles	D10	20 s

La deuxième injection de l'expérience #16 a aussi permis de réaliser une étude image par image. Les résultats de cette analyse sont présentés à la figure 6.7.

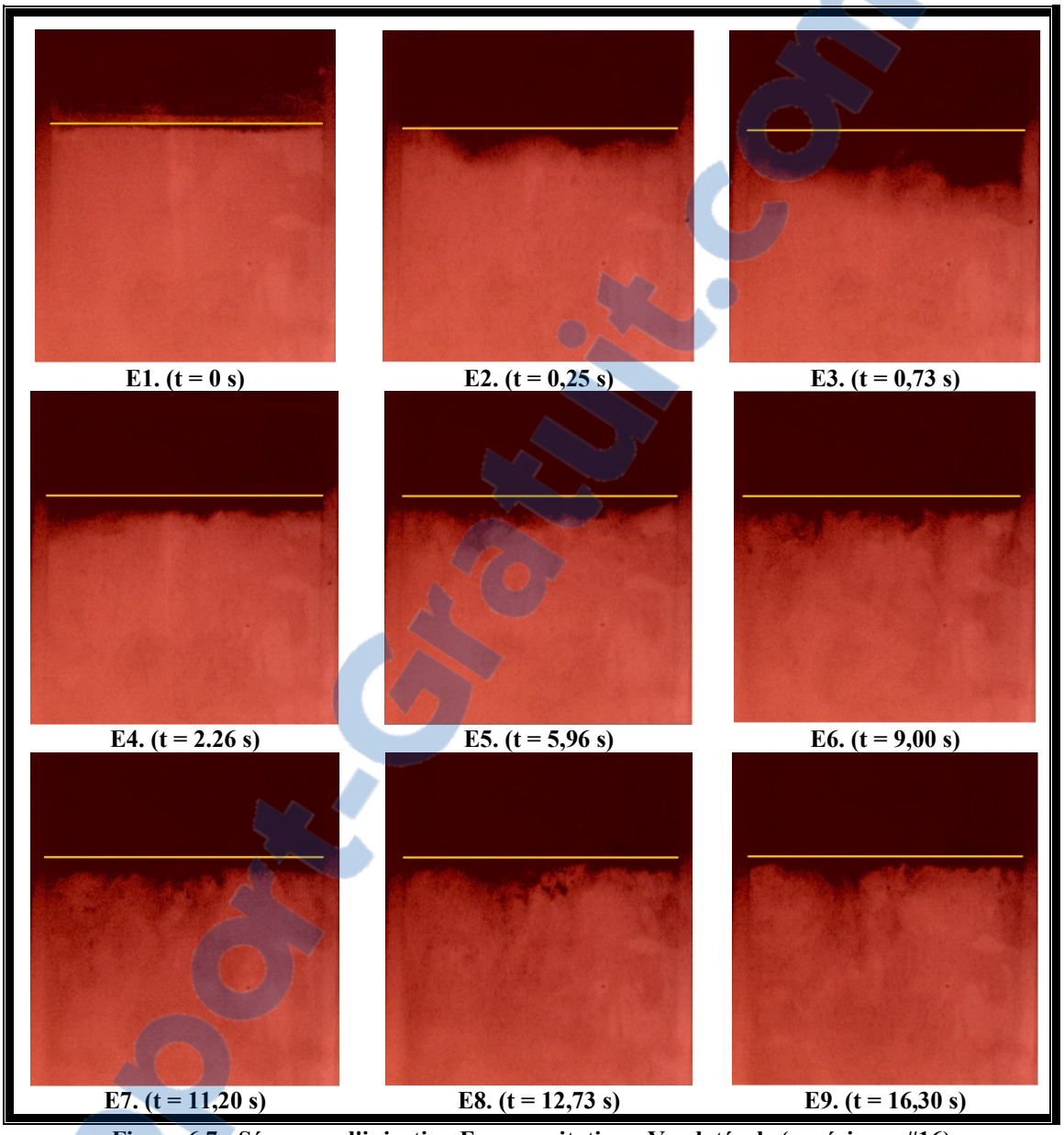


Figure 6.7 : Séquence d'injection E avec agitation - Vue latérale (expérience #16)

Cette dernière séquence d'images confirme les observations concernant le mécanisme de dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique.

Rapport-Gratuit.com

L'observation du phénomène par la vue latérale contient aussi certaines incertitudes étant donné que la transparence de la vitre de quartz et du bain électrolytique n'est pas parfaite. La poudre et les amas qui sont visibles par cet angle de vue sont ceux qui s'approchent très près de la vitre interne de quartz. Les analyses sont donc effectuées en deux dimensions et ne permettent pas d'avoir d'information sur l'intégralité de la dose d'alumine injectée.

6.3.2 Résultats obtenus par la vue en plongée de la surface

Le deuxième point de vue qui est utilisé lors de la visualisation d'une injection d'alumine est la vue en plongée de la surface. Pour la plupart des expériences effectuées, il a été possible d'obtenir des images par cet angle de vue étant donné qu'il est relativement facile à mettre en place.

Quelques exemples d'images obtenues par la vue en plongée de la surface sont présentés aux figures 6.8 à 6.10. Ces images permettent d'obtenir des informations qualitatives quant à la formation de croûte de gelée en surface du bain électrolytique. Il est difficile d'extraire des valeurs quantitatives précises à partir de ces images. Cependant, il est tout de même possible d'observer différents phénomènes. Par exemple, la première séquence d'images (figure 6.8) illustre le comportement de la poudre lorsqu'elle entre en contact avec le bain lors de l'expérience #6. L'image 1 présente l'état de la surface juste avant une injection d'alumine. La deuxième image montre le nuage d'alumine qui est engendré par sa chute à travers le tube d'injection et son contact avec la surface du bain

liquide. Dans la troisième image, il est possible d'observer le nuage de poussière qui disparait rapidement et aussi la disparition d'amas qui s'étaient formés en surface. Les conditions d'opérations lors de cette injection étaient propices à une dissolution rapide de l'alumine à cause de l'agitation du bain et de sa température élevée.

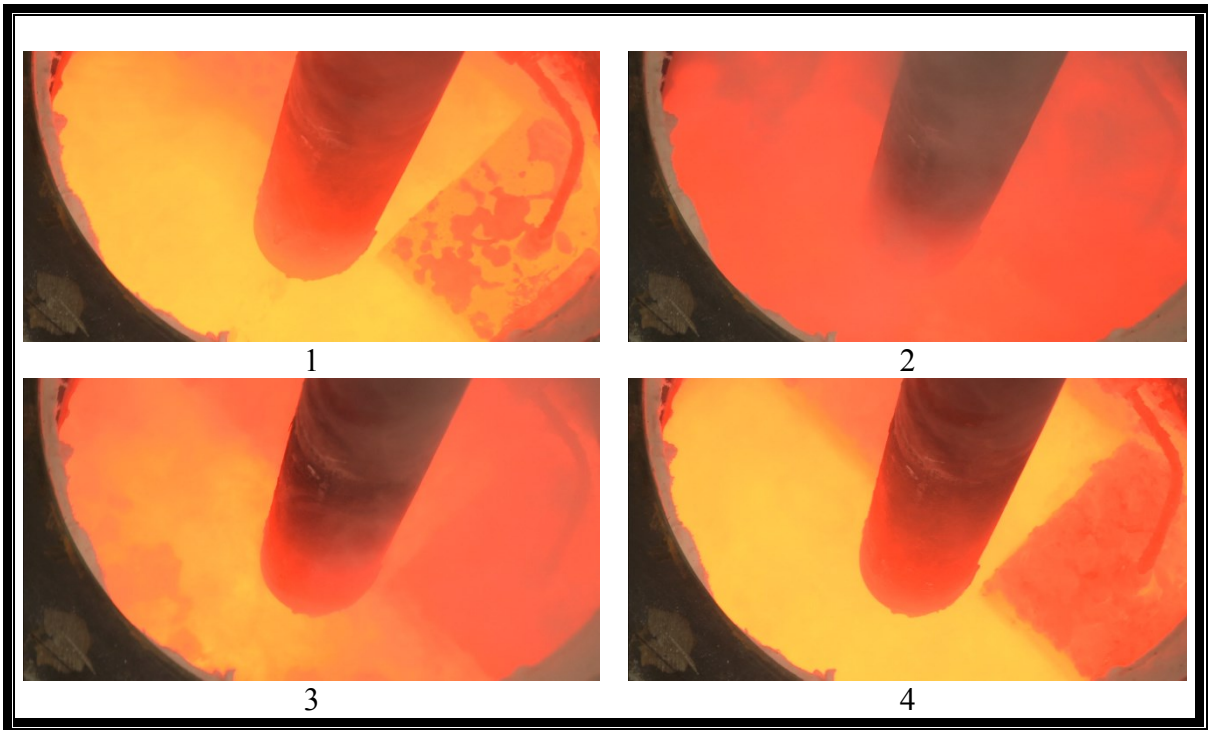


Figure 6.8 : Séquence injection - Vue supérieure (expérience #6)

La deuxième séquence d'image sélectionnée pour l'analyse d'image par la vue supérieure a été captée lors de l'expérience #7. Pendant ces deux injections (figures 6.9 et 6.10), il est possible d'observer la formation d'une croûte en surface du bain. À ce moment, la température du bain et la température de surchauffe étaient plus basses que lors de l'expérience #6. Cette différence de température entre les deux expériences permet d'observer que la formation de la croûte est plus importante. De plus, les images recueillies

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

lors de l'expérience #7 permettent de comparer la formation de croûte dans des conditions avec et sans agitation de bain.

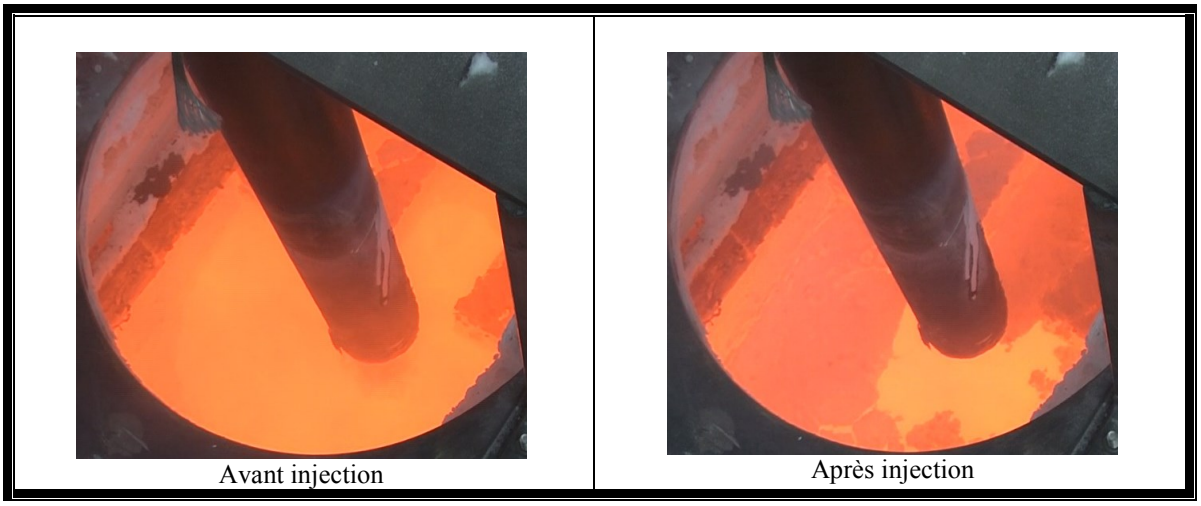


Figure 6.9 : Séquence injection A avec agitation - Vue supérieure (expérience #7)

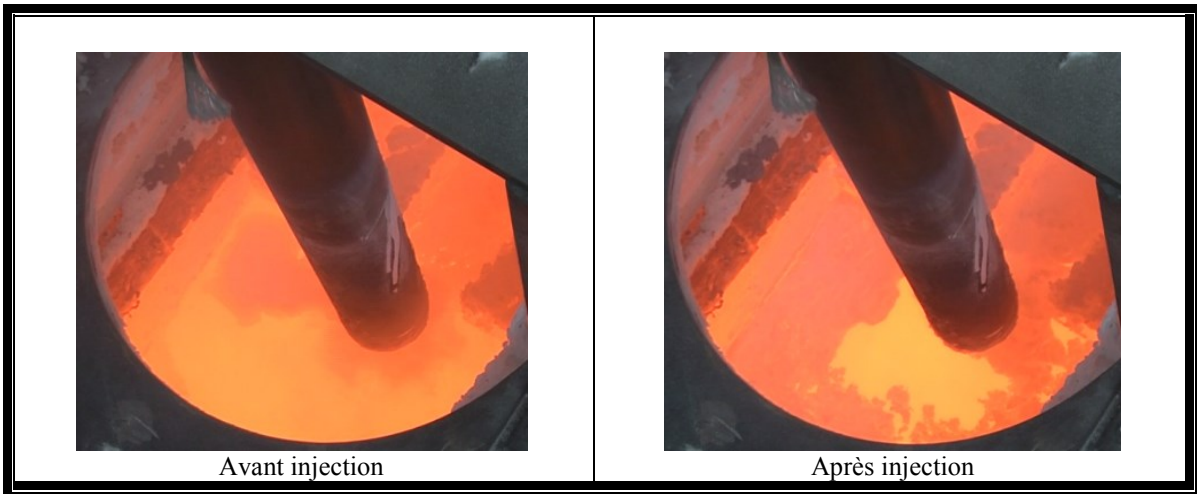


Figure 6.10 : Séquence injection B sans agitation - Vue supérieure (expérience #7)

Les images obtenues avec la vue en plongée de la surface sont principalement utilisées pour une analyse qualitative et permettent d'obtenir des informations complémentaires aux autres méthodes de mesures et de visionnement.

6.4 Analyse des résultats obtenus avec la visualisation

6.4.1 Comportement de l'alumine suite à son injection

Les nombreuses expériences réalisées pour analyser l'interaction entre une injection d'alumine et le bain électrolytique ont permis de clarifier le mécanisme de dissolution de l'alumine. Les expérimentations menées dans le montage expérimental RDCell ont permis de définir trois étapes principales du comportement de l'alumine suite à son injection dans un bain électrolytique. Les trois étapes sont les suivantes :

1. Dispersion et dissolution rapide de l'alumine
2. Formation de radeaux/croûte de gelée en surface
3. Formation de *fingers* et détachement d'agglomérats de la surface

La première phase de la dissolution d'alumine est observée dès l'entrée de l'alumine dans le bain électrolytique. Immédiatement après le déclenchement du système d'injection, l'alumine en poudre est entrainée vers le bas à cause de la force gravitationnelle. Lors de son contact avec la surface du bain électrolytique, la poudre atteint une certaine vitesse car son mouvement s'est accéléré lors de sa chute libre. Une partie de l'alumine injectée perce la surface du bain électrolytique, se disperse et se dissout rapidement. Ce phénomène a été observé dans chacune des expériences de visualisation lors du projet. Les grains d'alumine ont pénétré dans le bain électrolytique sans s'agglomérer, ce qui leur permet d'être dissous rapidement. Ce comportement favorise donc une dissolution rapide et une confère une bonne efficacité à la dissolution. La vitesse terminale des grains d'alumine à l'intérieur du

bain électrolytique est d'environ 10 cm/s lors cette phase. Nécessairement, la vitesse des grains d'alumine dans le bain électrolytique est influencée par la distance entre l'injecteur et la surface du bain et du type d'injecteur qui est utilisé. En règle générale, cette phase de la dissolution est observée pendant une ou deux secondes après le moment où l'injecteur est enclenché.

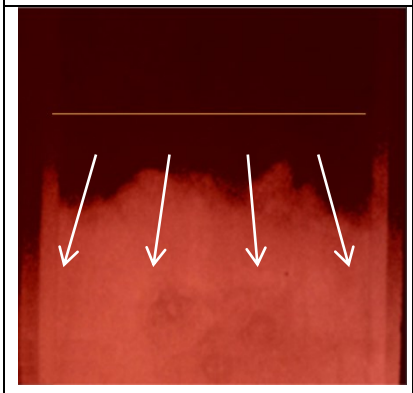
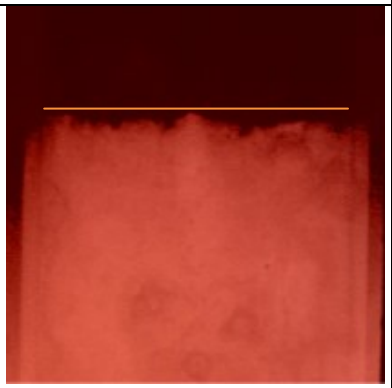
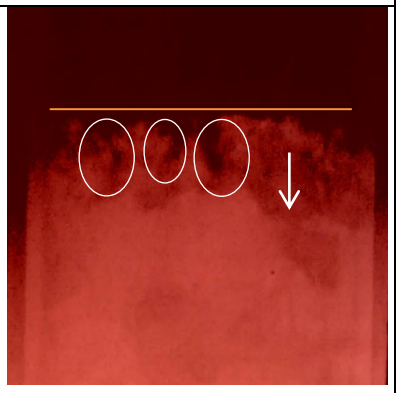
La deuxième phase de la dissolution se produit de façon quasi simultanée avec la première phase. Une fraction des grains d'alumine qui n'ont pas pénétré dans le bain électrolytique forme des radeaux ou une croûte de gelée à la surface du bain. Ce phénomène est dû notamment à la tension superficielle de la surface du bain électrolytique et à la solidification localisée instantanée du bain lors du contact avec l'alumine, dont la température est inférieure au bain d'environ 800 °C. Les radeaux (ou croûte de gelée) ainsi formés à la surface sont constitués d'un mélange hétérogène de grains d'alumine, de bain solidifié et de bain en phase semi-liquide. De plus, en fonction de la quantité de l'injection d'alumine par rapport à l'aire de la surface du bain, une quantité d'alumine en poudre se dépose sur cette couche hétérogène. Cette étape de transition est observée pendant environ 3-4 secondes. Il s'agit d'une étape où la dissolution d'alumine est interrompue momentanément à l'intérieur de bain électrolytique. Durant cette courte période, aucune particule en suspension ou agglomérat n'est observée dans le bain électrolytique.

La troisième étape du comportement de l'alumine suite à son injection dans le bain électrolytique est la formation d'agglomérats à partir la couche hétérogène qui s'est formée

à la surface du bain électrolytique. Cette étape est la plus longue du mécanisme de dissolution et peut durer jusqu'à plusieurs minutes. En effet, cette étape peut durer aussi longtemps que la croûte de gelée est présente à la surface du bain électrolytique. Les agglomérats se détachent de la couche hétérogène en surface du bain électrolytique de façon successive. La couche se dissout et s'amincit graduellement et les agglomérats qui se détachent sont dissouts dans le bain ou coulent jusque dans le fond de la cuve ou sont complètement dissouts avant d'arriver au fond de la cuve. Il a aussi été observé que la taille des agglomérats qui se détachent de la couche en surface augmente avec le temps. Lorsque la croûte de gelée en surface est complètement dissoute, la dissolution de l'injection d'alumine est complètement terminée. La durée globale de la dissolution dépend fortement des paramètres d'opérations. Une température de bain élevée, une grande température de surchauffe, une agitation importante et un faible rapport quantité d'injection/aire de la surface de bain ont tendance à diminuer le temps de dissolution global de l'alumine suite à une injection.

Le tableau 6.5 est un tableau récapitulatif des trois étapes principales du comportement de l'alumine suite à son injection dans le bain électrolytique.

Tableau 6.5 : Étapes principales de la dissolution de l'alumine dans le bain électrolytique

1re Phase :	**2e Phase**	**3e Phase** :
Dispersion et dissolution du rapide de l'alumine	Formation de radeaux/boue en surface	Formation de *fingers* et détachement d'agglomérats de la couche de *boue*
		
- Vitesse verticale apparente de l'alumine rapide (≈10 cm/s) - Dure environ 1-2 secondes - Dissolution optimale de l'alumine	- Phase de transition (accalmie) - Dure environ 2-4 secondes - Formation d'une couche de boue hétérogène à la surface du bain électrolytique	- Formation de *fingers* à partir de la surface (effet d'entrainement) - Vitesse terminale des agglomérats inférieure à la phase #1 - Taille des *fingers* et agglomérats augmentent avec le temps - Peut durer plusieurs minutes

6.4.2 Estimation de la vitesse de chute des agglomérats dans le bain

Les images des injections obtenues par la vue latérale aussi ont permis de mesurer la dimension approximative des agglomérats formés ainsi que la vitesse terminale des grains

d'alumine (phase 1) et des agglomérats (phase 3) dans le bain électrolytique. Les résultats sont présentés au tableau 3.

Tableau 6.6 : Vitesse terminale des agglomérats dans le bain électrolytique

Expérience	Injection	Diamètre de l'amas	Vitesse de chute	Moyenne
no.	-	cm²	cm/s	cm/s
5	A	1,0	6,12	6,82
		0,7	5,95	
		1,0	7,33	
		2,9	7,27	
		1,0	7,46	
7	B	1,5	6,45	6,99
		3,4	7,34	
		1	5,87	
	C	2,6	8,2	
		0,9	7,1	
16	D	1,2	4,5	3,2
		2,7	2,27	
		3,5	3,25	
	E	1,7	4,02	
		1,6	2,99	
		2	3,93	
		2,3	1,44	

Les vitesses terminales sont pratiquement semblables pour les expériences #5 et #7 et les vitesses terminales ont une moyenne de 6,9 cm/s. Lors de l'expérience #16, la vitesse terminale des agglomérats dans le bain électrolytique était plus faible que lors des deux expériences précédentes. Selon l'équation de Stokes [Bird 1960], la vitesse terminale d'une sphère dans un liquide dépend principalement de la différence de densité entre la particule solide et le fluide. Le graphique 6.11 présente une comparaison des résultats expérimentaux

recueillis lors des trois campagnes de prise de mesure avec l'équation de Stokes, notamment utilisée par Kobbelvedt en 1999.

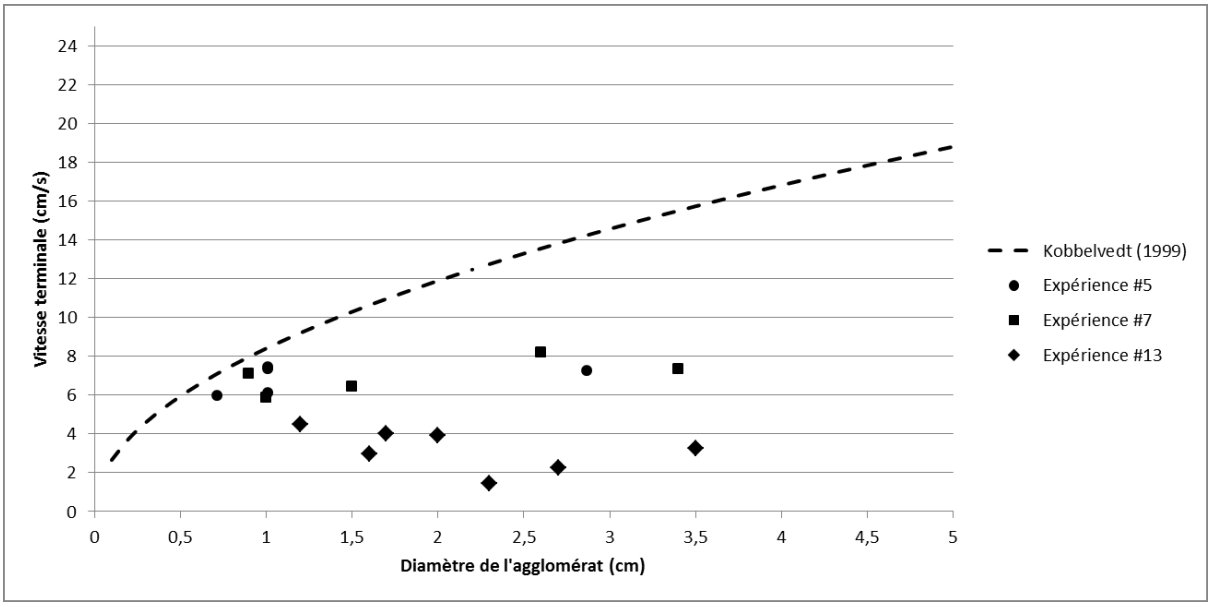


Figure 6.11 : Comparaison des résultats expérimentaux avec l'équation de Stokes

L'équation de Stokes, notamment utilisée par Kobbelvedt est la suivante :

$$v_{term} = 1{,}74 \cdot \sqrt{\frac{D_p \cdot (\rho_p - \rho_{liq} \cdot g)}{\rho_{liq}}} \qquad (12)$$

Avec les paramètres suivants :

Masse volumique de l'alumine :	$(\rho_p) =$	2150 kg/m^3
Masse volumique du bain électrolytique :	$(\rho_{liq}) =$	2100 kg/m^3
Accélération gravitationnelle :	$(g) =$	9,81 m/s²

Les vitesses de chute des agglomérats mesurées lors des expériences sont inférieures à la vitesse calculée avec l'équation théorique. Les deux paramètres qui influencent la vitesse de chute des agglomérats sont la densité de l'agglomérat et la densité du bain

électrolytique. La raison qui peut expliquer cette différence est la suivante. Lors de la formation d'un agglomérat, la cryolithe liquide s'infiltre graduellement dans la croûte de gelée hétérogène d'alumine et de cryolithe solidifiée à la surface du bain. Au fur et à mesure que le bain s'infiltre dans un radeau et remplit les cavités, sa densité augmente localement. Lorsque la densité locale du radeau devient supérieure au bain électrolytique, le radeau se détache du reste de la croûte et devient un agglomérat qui coule au fond du bain. La densité de l'agglomérat à ce moment est donc très légèrement supérieure à celle du bain. Plus la différence entre la densité de l'agglomérat et du bain est faible, plus la vitesse de chute de l'agglomérat est faible. La densité des agglomérats choisie par Kobbelvedt est donc supérieure à la densité des agglomérats formés lors de la prise de mesure expérimentale.

De plus, l'équation utilisée par Kobbelvedt suppose que la forme de l'agglomérat est sphérique. En réalité, les agglomérats ont des formes variées et non uniformes qui peuvent augmenter le coefficient de friction lors de leur chute dans le bain et ainsi diminuer leur vitesse.

6.4.3 Estimation de la vitesse de chute des grains d'alumine dans le bain

Il a été observé que lors de la première phase de la dissolution, une portion des grains d'alumine injectée perce la surface du bain électrolytique sans former d'agglomérats. Ces grains d'alumine rentrent en contact avec la surface du bain avec une vitesse verticale non nulle étant donné que l'injecteur est placé environ vingt-cinq centimètres au-dessus de la surface du bain. Les grains d'alumine ont aussi une densité plus élevée que les agglomérats. La densité d'un grain d'alumine se situe entre 3000 et 3500 g/cm³ [Roach 1988,

Rapport-Gratuit.com

Davies 1993]. Pour ces raisons, il est logique que la vitesse de chute terminale des grains d'alumine soit supérieure à la vitesse terminale des agglomérats ayant le même diamètre. Les mesures moyennes de la vitesse de chute des grains d'alumine lors de la première phase de la dissolution sont présentées au tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Vitesse de chute des grains d'alumine (mesurée)

Expérience	Injection	Vitesse de chute
#	-	cm/s
5	A	9,42
7	B	8,67
	C	9,34
16	D	10,25
	E	10,65

Selon les résultats obtenus lors des trois expériences, la vitesse de chute de la poudre d'alumine injectée dans le bain électrolytique est d'environ 9,66 cm/s. Les agglomérats, quant à eux, coulent au fond du bain avec une vitesse d'environ 6,67 cm/s. Lors des expériences réalisées, la dimension apparente des agglomérats ne semblait pas influencer leur vitesse de chute. Le tableau 6.8 présente les résultats moyens ainsi que l'écart type des résultats expérimentaux mesurés.

Tableau 6.8 : Vitesse de chute moyenne des grains d'alumine et des agglomérats

	Grains d'alumine	Agglomérats
Vitesse de chute moyenne	9,66	5,38
Écart type de la vitesse	0,63	1,8

CHAPITRE 7

CONCLUSION

7.1 Bilan du projet

Depuis le début du projet, plus d'une quinzaine d'expériences ont été réalisées dans le montage expérimental RDCell. Dans les trois dernières années, le projet a beaucoup progressé et un grand nombre de résultats expérimentaux ont été obtenus. En plus d'avoir été utilisés dans le cadre de plus d'une quinzaine d'expériences, le design de tous les éléments du montage expérimental ont été améliorés. Les conditions d'opérations lors des expériences réalisées sont imprévisibles et difficiles à gérer. Les nombreuses difficultés expérimentales rencontrées et résolues depuis le début du projet ont permis au groupe de recherche d'acquérir une expérience qui accélère les processus de résolution de problème et qui permet d'améliorer les systèmes davantage. L'utilisation d'un montage expérimental de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

dissolution d'alumine aussi volumineux représente est un défi technique important. Il était donc prévisible que la maitrise du montage expérimental et la production de résultats expérimentaux fiables se fassent en suivant un long processus.

Plusieurs réalisations concernant le développement du montage expérimental et des techniques de mesure ont été réalisés pendant la durée du projet et méritent d'être mentionnées afin de dresser le bilan de projet. Ces réalisations techniques sont énumérées dans la section suivante.

7.1.1 Réalisations

Montage expérimental

Le développement du four expérimental et des éléments qui le composent représente, en elle-même, une réalisation technique important. Le four est le cœur du montage expérimental et beaucoup d'efforts ont été investi afin qu'il soit performant et qu'il reflète le plus fidèlement possible la zone d'injection d'une cuve de production d'aluminium industrielle. L'intégration d'une couche d'aluminium liquide, l'agitation par les bulles d'argon, la présence de blocs de graphite représentant les anodes, le respect des dimensions de la zone d'injection, la quantité de bain utilisé et la quantité d'alumine injectée sont les éléments principaux qui font en sorte que le montage expérimental est bien représentatif de la zone d'injection d'une cuve industrielle.

La protection et l'utilisation des creusets de graphite sont aussi des réalisations techniques importantes du montage expérimental. L'achat des creusets de graphite est une

des dépenses importantes du projet et de nombreux creusets de graphite ont été achetés pendant la durée du projet. Les techniques développées et utilisées lors de la conception du système de protection des creusets permettent à présent d'utiliser les creusets de graphite lors d'expérience aux conditions extrêmes se déroulant sur quatre ou cinq jours.

La conception du système d'électrolyse représente une autre réalisation importante du montage expérimental. Malgré le fait qu'il ait été utilisé seulement dans le cadre de deux expériences majeures, le système d'électrolyse demeure un élément important du montage expérimental qui a été intégralement conçu par les membres du groupe de recherche.

Échantillonnage et analyse des échantillons

La conception du système d'échantillonnage est aussi une réalisation qui a nécessité un grand nombre d'heures de développement et de tests expérimentaux. Le système d'échantillonnage actuel permet de récupérer des échantillons de bain avec une bonne fiabilité. Le système a permis de récupérer un grand nombre d'échantillons de séquence d'injection qui ont pu être analysés au CRDA. Le développement de son concept original a notamment fait l'objet d'une publication au TMS Light Metals en 2015.

Technique électroanalytique

Le développement des techniques électroanalytiques est un aspect qui a demandé énormément de travail depuis le début du projet. Étant donné que les techniques sont très sensibles aux perturbations externes, le moindre détail peut faire en sorte que les résultats d'une expérimentation sont exploitable ou non. L'expérience acquise au fil des tests

expérimentaux a permis d'acquérir une expertise et d'améliorer considérablement les techniques utilisées. Les résultats obtenus dans les expériences récentes sont prometteurs et laissent croire que les techniques électroanalytiques, notamment la mesure de l'impédance, permettront d'obtenir des résultats expérimentaux dans le futur.

Les techniques de visualisation

La visualisation du phénomène est un aspect qui a toujours suscité de l'intérêt de la part des partenaires industriels et de la communauté scientifique. Un très grand effort a été investi pour le développement de cette méthode d'analyse. Le perfectionnement des techniques a permis d'obtenir un système fiable qui fournit des images de la dissolution de l'alumine dans un montage expérimental de grande dimension.

7.2 Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature

Outre les réalisations techniques concernant la conception du montage expérimental et des techniques d'analyse du mécanisme de dissolution de l'alumine, le projet a permis de recueillir un bon nombre de résultats expérimentaux. Afin de valider les résultats du travail de recherche, il est important de les comparer avec les publications disponibles dans la littérature. Différents articles scientifiques ont été choisis afin de comparer les résultats sur les différents aspects du projet. Étant donné qu'il est impossible de comparer les résultats obtenus avec tous les résultats disponibles dans la littérature, les articles avec les caractéristiques et les conditions d'opération les plus semblables seront comparés, en

priorisant les publications récentes. La comparaison des résultats est divisée en deux catégories : les mécanismes de dissolution de l'alumine et la vitesse de dissolution de l'alumine.

7.2.1 Mécanisme de dissolution de l'alumine

Depuis plusieurs années, les scientifiques tentent de comprendre le mécanisme de dissolution de l'alumine suite à son injection dans le bain électrolytique. Le Professeur Jomar Thonstad a commencé à étudier le mécanisme de dissolution dès les années 1970. En 1988, avec ses collègues Solheim et Rolseth, Thonstad a publié un article qui propose quatre étapes principales du mécanisme de dissolution de l'alumine. Les quatre étapes proposées sont les suivantes :

1. L'alumine entre en contact avec la surface : l'alumine s'étend sur la surface et de la gelée de cryolithe se forme sur les grains d'alumine qui sont en contact avec le bain
2. Les grains d'alumine gamma se transforment en alumine alpha et du frittage est observé
3. Lorsque le bain fond graduellement, des agglomérats ou agrégats sont formés au niveau de la surface et ont tendance à couler dans le fond du bain
4. La dissolution commence lorsque l'alumine est exposée au bain

Ils concluent aussi que la vitesse de dissolution après une injection d'alumine dépend de la surface de la croûte de gelée formée en surface et de la taille des agglomérats qui sont formés. Les conclusions présentées par Thonstad et ses collègues sont cohérentes avec les

observations effectuées dans le cadre du projet RDCell. La différence principale étant que les observations effectuées dans le montage expérimental ont permis d'observer qu'une portion de l'alumine granulaire de l'injection pénètre directement dans le bain de cryolithe et se disperse sans former d'agglomérats.

En 2015, le Professeur Youjian Yang a publié une étude au Light Metals et il propose les trois mêmes étapes principales du mécanisme de dissolution de l'alumine que celles énoncées suite aux observations faites dans le cadre du projet RDCell. Les trois étapes proposées par Yang et son groupe sont les suivantes :

1. Dissolution rapide de l'alumine directement après l'injection
2. Formation de la croûte de gelée en surface du bain
3. Dissolution graduelle des agglomérats

Les expériences de Yang ont aussi été menées dans un montage expérimental qui permet la visualisation par le côté latéral de bain électrolytique. Les étapes principales sont les mêmes que celles qui ont été observées dans le cadre du projet RDCell.

7.2.2 Vitesse de dissolution de l'alumine

Les scientifiques qui ont étudié le mécanisme et la vitesse de dissolution de l'alumine sont nombreux depuis les cinquante dernières années. Le travail du Professeur Sverre Rolseth, en 1994, est une référence dans le domaine et son projet décrit le phénomène et les mécanismes de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue. L'expérience était relativement semblable avec le projet RDCell et consistait à injecter une dose d'alumine dans un bain de cryolithe d'environ neuf kilogrammes. Outre le projet RDCell, il s'agit de l'expérience qui utilise le plus de cryolithe répertoriée dans la littérature. Un schéma du montage expérimental et des résultats des courbes de dissolution obtenues sont présentés à la figure 7.1.

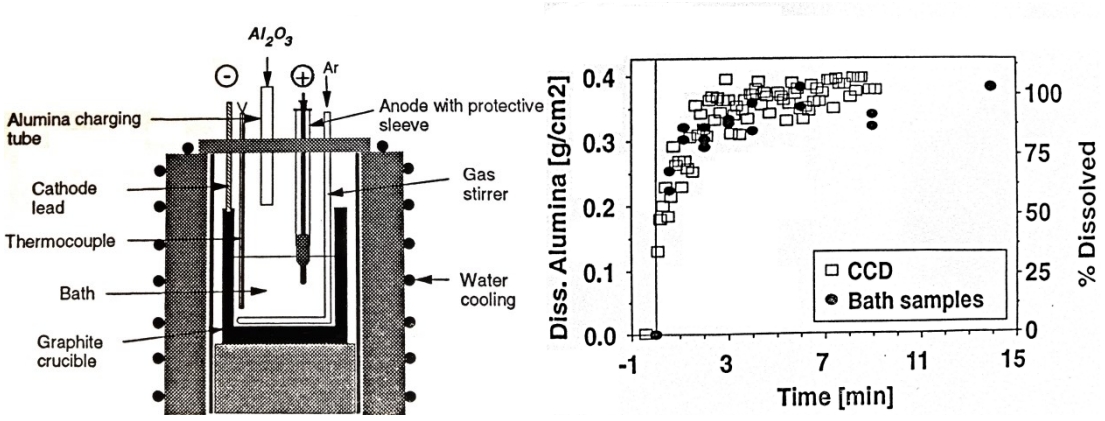


Figure 7.1 : Montage expérimental et courbes de dissolution de Rolseth (1994)

Le montage expérimental de Rolseth et ses collègues est semblable sur de nombreux points à celui du projet RDCell, notamment parce qu'ils utilisent les techniques électroanalytiques et d'échantillonnage de bain pour mesurer la quantité d'alumine

dissoute. En analysant les courbes de dissolution présentées dans cet article, il est possible d'observer que le temps requis pour atteindre un pourcentage de dissolution de 90 % est d'environ deux à trois minutes. Ces résultats sont un peu plus élevés que ce qui a été observé dans le présent projet, mais se situent dans le même ordre de grandeur. La différence entre les résultats observés peut être due à la dimension du montage et aux différences dans les conditions d'opérations.

Les travaux de Welch et Kuschel [2007] sont fréquemment cités dans les articles dans le domaine de la dissolution de l'alumine. Au milieu des années 2000, ils ont effectué une série d'expériences dans un creuset de 10 cm de diamètre avec environ un kilogramme de bain électrolytique afin de déterminer l'impact de certaines caractéristiques de l'alumine sur son mécanisme de dissolution dans la cryolithe. Ils ont aussi mesuré la vitesse dissolution de l'alumine avec différentes méthodes, notamment avec la voltammétrie. Ils ont réussi à établir des courbes de dissolution d'alumine en injectant des doses qui représentent entre 0,7 % et 1,5 % massique d'alumine dans leur montage expérimental. Un schéma du montage expérimental et les résultats principaux de leur recherche sont présentés et à la figure 7.2.

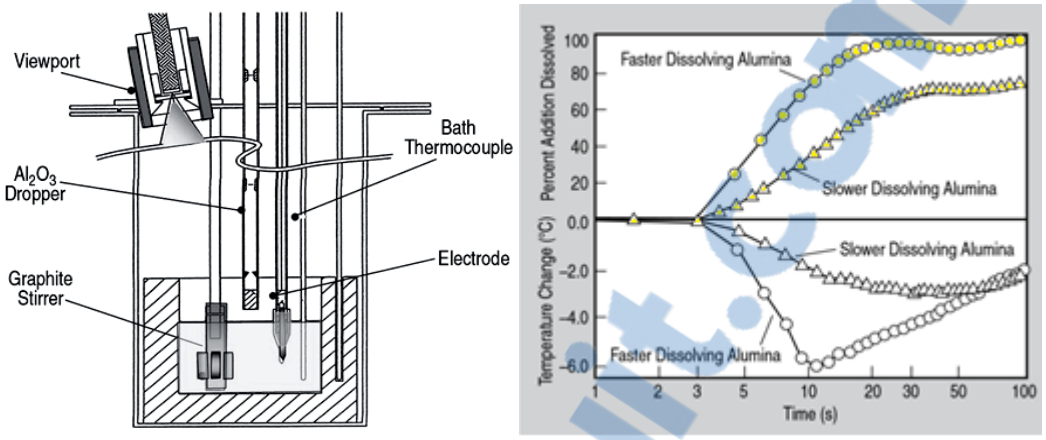


Figure 7.2 : Montage expérimental et courbes de dissolution de Welch et Kuschel (2007)

Les résultats présentés sont très pertinents et plutôt similaires avec les mesures électriques mesurées dans le montage à petite échelle (figure 7.2). Il est possible d'observer l'injection d'une dose d'alumine « à dissolution rapide » d'environ 1 % massique nécessite à peu près 20 secondes avant d'atteindre un plateau à environ 90 % de dissolution. De son côté, l'alumine « à dissolution lente » atteint environ 70 % de dissolution en 100 secondes. Bien que certains éléments des montages expérimentaux soient différents (type de brassage, dimensions), les résultats de Welch et Kushel sont comparables avec les résultats obtenus avec la mesure de résistance utilisée dans le projet RDCell. La vitesse de dissolution obtenue dans le présent projet se situe entre les deux courbes présentées par Welch et Kuschel. Ces similitudes dans les résultats permettent d'affirmer que les résultats obtenus avec la méthode de la mesure de résistivité sont conséquents avec ce qui a déjà été mesuré et publié dans le domaine.

Rapport-Gratuit.com

Une autre expérience, effectuée en 2009 par le chercheur Xianwen Wang, permet de comparer les vitesses de dissolution obtenues dans le cadre du projet RDCell. De son côté, il a utilisé une technique de voltammétrie avec disques rotatifs pour mesurer la concentration d'alumine dans le temps à la suite de l'injection de doses d'alumine de 1 %. Un schéma du montage expérimental et les résultats principaux de sa recherche sont présentés et à la figure 7.3.

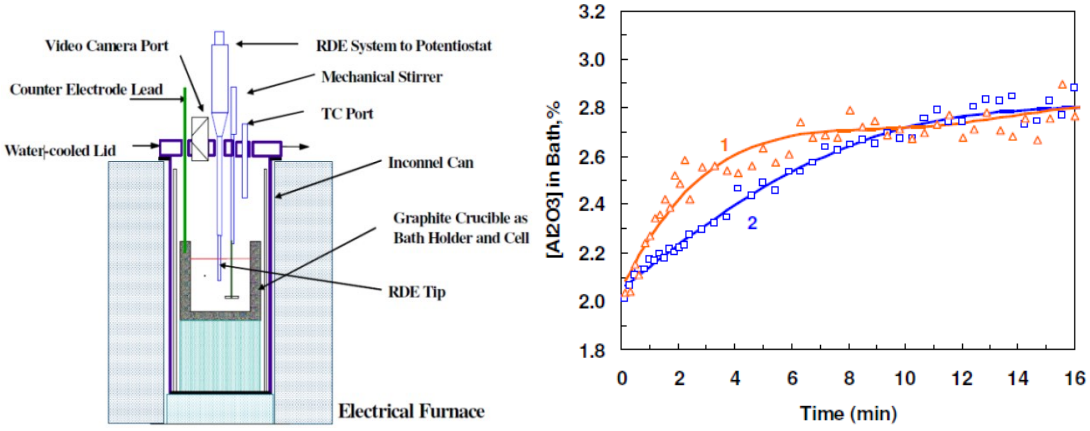


Figure 7.3 : Montage expérimental et courbes de dissolution de Wang [2009]

Les mesures de vitesse de dissolution effectuées par Wang sont différentes de celles précédemment publiées par les deux groupes de chercheurs. Les conclusions de Wang énoncent que la vitesse de dissolution d'alumine dans le bain électrolytique est plus lente que ce que Welch et Rolseth avaient conclu. Les résultats de Wang sont donc différents des résultats obtenus dans le cadre du projet RDCell. La quantité de bain utilisé dans le montage de Wang n'est pas mentionnée dans l'article et pourrait être la cause principale qui expliquerait la différence dans la mesure de la vitesse de dissolution.

La comparaison des temps de dissolution pour les trois expériences comparées avec le montage RDCell est présentée au tableau 7.1.

Tableau 7.1 : Comparaison des temps de dissolution

	Rolseth (1994)	Welch (2007)	Wang (2009)	RDCell
Temps pour atteindre 75 % de dissolution	**90 s**	**10-30 s**	**120-420 s**	**30-50 s**
Temps pour atteindre 90 % de dissolution	**180 s**	**+ de 20 s**	**+ de 600 s**	**+ de 60 s**

Le tableau permet de constater une grande disparité dans les résultats expérimentaux obtenus en ce qui concerne le temps de dissolution de l'alumine. La raison qui explique cet écart est la différence des montages expérimentaux. En effet, le mécanisme de dissolution et la vitesse de dissolution de l'alumine dépendent énormément des dimensions du montage expérimental utilisé. Par exemple, la quantité de l'injection d'alumine et l'aire de la surface du bain électrolytique ont un grand impact sur la vitesse de dissolution. Un rapport *masse de l'injection/surface du bain* faible favorise une vitesse de dissolution rapide étant donné que l'épaisseur de la croûte de gelée et la quantité d'alumine sur celle-ci est plus faible que lorsqu'un rapport élevé est observé. Il est donc difficile de comparer avec exactitude les vitesses de dissolution mesurées dans des montages expérimentaux différents. Cependant, la disparité entre les résultats expérimentaux souligne l'importance d'avoir un montage expérimental qui représente le plus fidèlement possible les dimensions et les conditions d'opérations d'une cuve industrielle.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

7.3 Recommandations pour la suite du projet

Il est pertinent de mentionner que le projet RDCell est un projet à long terme et que le groupe de recherche poursuivra les travaux sur l'étude du mécanisme de dissolution de l'alumine dans les prochaines années. À la lumière des résultats obtenus durant la durée de ce projet et de l'interprétation de ceux-ci, il est possible d'évoquer quelques recommandations pour la suite du projet. Les principaux résultats recueillis jusqu'à présent dans le cadre du projet proviennent principalement de deux techniques : les techniques de visualisation et les techniques électroanalytiques.

7.3.1 Recommandations concernant les techniques de visualisation

Les images obtenues par la visualisation latérale à travers les vitres de quartz sont très riches en informations. Dans cette optique, il serait très pertinent de continuer dans cette avenue et d'essayer d'améliorer et de répéter les expériences réalisées, principalement avec la vue latérale dans un creuset à grande échelle. Cet aspect du projet permet de voir et de comprendre le phénomène de dissolution à partir d'un nouveau point de vue. Il serait donc très intéressant de développer davantage cette méthode. Par exemple, l'utilisation d'une source de lumière supplémentaire placée au-dessus de la surface du bain permettrait de discerner la croûte d'alumine formée à la surface du bain et d'en mesurer l'épaisseur. L'évaluation de l'épaisseur de la croûte pourrait notamment permettre d'estimer la quantité d'alumine qui reste en surface du bain et la quantité qui pénètre directement dans le bain

après une injection, une information cruciale pour l'étude du mécanisme de dissolution de l'alumine.

7.3.1 Recommandations concernant les techniques de mesure de concentration

En ce qui concerne les méthodes de mesures de la concentration d'alumine dans le bain, les méthodes sont constamment en train de s'améliorer et vont permettre de fournir de bons résultats dans le futur. De récentes améliorations au montage expérimental permettent maintenant d'augmenter considérablement la quantité de résultats lors d'une même expérience. Les techniques électroanalytiques, notamment la mesure de l'impédance, semble être la technique de mesure qui permettrait d'obtenir les meilleurs résultats. L'amélioration des sondes utilisées pourrait être une solution pour améliorer la fiabilité du système. Aussi, à la lumière des comparaisons effectuées, il serait pertinent de prolonger la durée d'acquisition et d'échantillonnage afin d'avoir la possibilité d'observer le mécanisme de dissolution sur une plus longue période de temps.

Avec toute l'expérience acquise pendant la réalisation de ce projet, il serait aussi très pertinent d'essayer de développer une technique de mesure qui pourrait éventuellement être utilisée directement dans une cuve industrielle. Un tel instrument conçu et adapté pour une cuve d'électrolyse industrielle permettrait de se débarrasser complètement des doutes sur les conditions d'opérations de la cellule expérimentale. Le développement d'une technique de mesure de concentration d'alumine en temps réel dans une cuve industrielle pourrait être utilisé dans les cuves dédiées à la recherche afin de déterminer l'impact de certains

paramètres sur le mécanisme de dissolution de l'alumine. Cependant, la conception d'un tel système nécessiterait un design adapté à l'industrie et assez robuste pour résister aux conditions rigoureuses d'une cuve industrielle.

LISTE DE RÉFÉRENCES

ADVANCED MATERIAL TECHNOLOGIES (Date de consultation : juillet 2014). *Advanced Material Technologies*, [en ligne] http://www.advancedmaterial technologies.com/pdf/elkemcement/cementpresentation.pdf

ASSOCIATION DE L'ALUMINIUM DU CANADA (Date de consultation : Décembre 2014). Association de l'aluminium du Canada – Le dialogue sur l'aluminium, [en ligne] http://ledialoguesurlaluminium.com/

AUTOMATION MATERIALS (Date de consultation : Janvier 2015). Automation Materials, [en ligne] http://fawos.misumiec.com/automationmaterials/rp/data

BAGSHAW, A.N. et B.J. Welch. « The influence of alumina properties on its dissolution in smelting electrolyte», *Light Metals 1986*, 1986, p. 35-39.

BAGSHAW, A.N., G. Kuschel, M.P. Taylor, S.B. Tricklebank, et B.J. Welch, « Effect of operating conditions on the dissolution of primary and secondary (reacted) alumina powders in electrolytes», *Light Metals 1985*, 1985, p. 649-659.

BARD, A. J.et autres. *Électrochimie : principes, méthodes et applications*, Paris, Masson, 1983, 791 p.

BIRD, R.B., W.E. Steward, et E.N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, New York, NY, John Wiley & Sons Inc., 1960, 905 p.

BP, (Date de consultation : février 2014). *BP Statistical Review of World Energy 2014*, [en ligne] http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/Energy-economics/statistical-review-2014/BP-statistical-review-of-world-energy-2014-full-report.pdf

CAYOUETTE, R. et autres, « Shut-down and start-up procedures of an electrolytic cell », U.S. Patent 812 392 28 B2, 28 février 2012.

DAVIES, T.J. et A. E. Mercer, « Bulk density ». *Third International Alumina Quality Workshop, Hunter Valley, NSW, Australia*, 1993, p.186-199.

DE VARENNES, E., « *Cinétique de dissolution de l'alumine : Étude expérimentale de l'injection* ». Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 2012, 130 p.

ENCYCLOPEDIE BRITANNICA ONLINE, (Date de consultation : novembre 2014). *Britannica Online,* [en ligne] www.britannica.com/

EXAIR (Date de consultation : Janvier 2015). *Exair*, [en ligne] http://www.exair.com/en-US/Primary%20Navigation/Products/Vortex%20Tubes%20and%20Spot%20Cooling/Vortex%20Tubes/Pages/Vortex%20Tubes%20Home.aspx

FERET, F.R., « Breakthrough in analysis of electrolytic bath using Rietveld-XRD method », *Light Metals 2005*, 2005 p. 343-346.

FIGUEROLA-FERRETTI, Isabel, « Prices and production cost in aluminium smelting in the short and the long run », *Applied Economics,* Vol 09, 2005, p. 917-925.

GERLACH, J., U. Hennig, et K. Kern, « The dissolution of aluminum Oxide in Cryolite Melts », *Metallurgical Transactions B* Vol.6B, 1974.

GRJOTHEIM, K., et H. Kvande, *Introduction to aluminium electrolysis 2nd edition*, Düsseldorf, Aluminium-Verlag, 1993, 260 p.

GULBRANSEN, E.A. et autres, « The Oxidation of Graphite at Temperatures of 600° to 1500°C and at Pressures of 2 to 76 Torr of Oxygen », *Journal of Electrochemistry. Soc*., volume 110, n.6, 1963 p. 476-483.

HAUPIN, W.E., « See-through Hall-Héroult cell», *Jahrg*. Vol. 51, No.4, 1975, p.273-275.

HAVERKAMP et autres, « Voltammetry and Electrode Reactions in AlF3-Rich Electrolyte », *Light Metals 2001* ,2001, p. 481-486.

HAVERKAMP, R. G. et B.J. Welch, « Modelling the dissolution of alumina powder in cryolite », *Chemical Engineering and Processing 37*, 1998, 177–187.

HAVERKAMP, R. G., B. J. Welch, et J.B. Metson, « An electrochemical method for measuring the dissolution rate of alumina in molten cryolite », *Bulletin of Electrochemistry*, 1992, p. 334-340.

HUDSON, L.K., « Alumina production. *In Series "Production of Aluminium and Alumina" », ed. A.R. Burkin, John Wiley & Sons, Chichester*, 1987, p. 11-46,

HYDRO QUÉBEC, (Date de consultation : Janvier 2015). *Hydro Québec – Tarifs pour les clients d'affaires – Grande puissance* [en ligne] http://www.hydroquebec.com/grandesentreprises/tarification/tarifs-grande-puissance/tarif-l/

JAEGER, H. M., S. R. Nagel, et R.P. Behringer. « *The Physics of Granular Materials», Physics Today, Avril 1996, p. 32.*

JOHNSTON, T.J. et N.E. Richards, « Correlation between alumina and properties of crust », *Light Metals 1983*, 1983, p. 623-639.

KAN, H., N. Zhang, et X. Wang, « Dissolution rate determination of alumina in molten cryolite-based aluminum electrolyte », *J. Cent. South Univ.,* 2012, p. 897−902.

KANTHAL (Date de consultation : juillet 2014). *Kanthal A1*, [en ligne] http://kanthal.com/en/products/material-datasheets/wire/resistance-heating-wire-and-resistance-wire/kanthal-a-1/

KELLER, R., « Alumina dissolution and sludge formation revised », *Light Metals 2005*, 2005, p. 147- 150.

KOBBELVEDT, O., « *Dissolution kinetics for alumina in cryolite melts. Distribution of alumina in the electrolyte of industrial aluminium cells ».* PhD thesis, NTNU, Institutt for teknisk elektrokjemi, 1997.

KOBBELVEDT, O., R. Rolseth, et J. Thonstad, « On the Mechanism of Alumina Dissolution with Relevance to Point Feeding Aluminium Cells », *Light Metals 1996*, 1996, p. 421-427.

KUSCHEL, G.I., B.J. Welch, « Further Studies of Alumina Dissolution under Conditions Similar to Cell Operations », Light Metals 1991, 1991, p. 113-118.

KVANDE, H., B. Moxnes, J. Skaar, et P.A. Solli, « Pseudo resistance curves for aluminium cell control - alumina dissolution and cell dynamics ». *Light Metals 1997*, 1997 p. 403-409.

KVANDE, H., « The structure of alumina dissolved in cryolitic melts », *Light Metals 1986*, 1986, p. 451-459.

LILLEBUEN, B., M. Bugge et H. Høie, « Alumina dissolution and current efficiency in Hall-Heroult cells », *Light Metals 2009*, 2009, p. 389-394.

LIU, X., F. Simon, G. Willis, et V. Willis, « Visualisation of alumina dissolution in cryolitic melts », *Light Metals 1994*, 1994, p. 359-364.

LONDON METAL EXCHANGE (Date de consultation : janvier 2015). *London Metal Exchange,* [en ligne] https://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/aluminium/

LUBYOVA, Z., B.P. Fellner, et B.J. Gabcova, « Solubility and Rate of Dissolution of Alumina in Cryolite-Based AIF3-Rich Melts with Additions of LiF, CaF2, and MgF2 », *Chem. Papers* 47 (4), 1993, p. 218-220.

MIOMANDRE, F., S. Sadki, P. Audebert et R. Méallet-Renault. *Électrochimie :Des concepts aux applications*, *Dunod,* Paris, 2005, 418 p.

MOLIN, A., L, Kiss, S. Poncsák, J. Bilodeau, S. Guérard, « Development of a mechanized bath sampling method », *Light Metals 2015*, 2015, p. 643-647.

MOREL, P., et I. GRINBERG. *Histoire technique de la production d'aluminium : les apports français au développement international d'une industrie*, Grenoble, Presses universitaires de Grenoble, 1991, 351 p.

NAC CARBON PRODUCTS (Date de consultation : juillet 2014). *NAC Carbon Products*, [En ligne] http://www.naccarbon.com/nac673-graphite-block.html

OSTBO, N.P., « *Evolution of Alpha Phase Alumina in Agglomerates upon Addition to Cryolitic Melts »*, PhD Thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2002.

OXLEY, J.E. et R.J. Smialek, R.J., « An Electroanalytical Sensor for Monitoring Alumina Concentration in Cryolite-Alumina Baths », *JOM*, 1997, p. 22-24.

OYE, H., « Materials used in aluminium smelting ». *Light Metals 2000*, 2000, p. 3-15.

PETER ENTNER (Date de consultation : juillet 2014). *Peter Entner – Software for aluminium smelting*, [en ligne] *http://peter-entner.com/E/Visualisation/ Visualisation.aspx*

PYROTEK, (Date de consultation : juillet 2014). *Pyrotek,* http://www.pyrotek.info/documents/datasheets/1226_-_Crust_Breakers_-_E4.pdf

RICHARDS N.E. et autres, « Electrochemical Analysis of Alumina Dissolved in Cryolite Melts », *Light Metals 1995*, 1995, pp. 391-404.

RIO TINTO ALCAN, (Date de consultation : novembre 2014). *Rio Tinto Alcan - Rapport de développement durable pour le Québec 2011,* [en ligne] http://www.riotintoalcan.com/ documents/RioTintoAlcan_rapport_DD_Quebec.pdf

ROACH, G.I.D. et G. Reid. « Flowability of smelting grade alumina. *Smelter Grade Alumina for the 1990's and Beyond ». An International Alumina Quality Workshop,* Gladstone, QLD, Australia, 1988, p. 186-196.

ROLSETH, S., R. Hovland et O. Kobbeltvedt, « Alumina agglomeration and dissolution in cryolitic melts », *Light metals 1994*, 1994 p. 351-357.

SPECIAL METALS (Date de consultation : juillet 2014). *Special Metals*, [en ligne] http://www.specialmetals.com/documents/inconel_alloy_600.pdf

SUZDAL'TSEVZ, A., P. Khramov et P. Zaikov, « Aluminum Electrode for Electrochemical Studies in Cryolite–Alumina Melts at 700–960°C », *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 48, No. 12, 2012, p. 1153–1159.

SYLTEVIK, D., B. Lillebuen, et J.A. Larsen, « Alumina quality-user perspective ». *Fourth International Alumina Quality Workshop, Darwin,* Australi*a,* 1996, p. 21-31.

TABEREAUX, A., « Anode Effects, PFCs, Global Warming, and the Aluminum Industry », *JOM*, 42,1994, p. 30-34.

THONSTAD, J, A. Solheim, S. Rolseth, et O. Skar, « The dissolution of alumina in cryolite melts », *Light Metals 1988*, 1988, p. 665-661.

THONSTAD, J., « Critical current densities in cryolite-alumina melts », *Electrochimica Acta* Volume 12, Issue 9, September 1967, p. 1219–1226.

THONSTAD, J. et Y-X. Liu, « The Effect of an Alumina Layer at the Electrolyte/Aluminium Interface », *Light Metals 1980*, 1980, p.303-311.

THONSTAD, J., F. Nordmo, et J.B. Paulsen, « Dissolution of alumina in molten cryolite » *Metallurgical Transactions*, volume 3, numéro 2, 1972, p. 407-412.

THONSTAD, J. et autres. *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroult Process, 3rd Edition*. Düsseldorf, Aluminium-Verlag, 2001, 359 p.

TOWNSEND, D. W. et L.G. Boxall, « Crusting behaviour of smelter aluminas », *Light Metals 1984*, 1984, p. 649-665.

VASYUNINA, N., I. Vasyunina, et Y. Mikhalev, « The solubility and dissolution rate of alumina in acidic cryolite aluminous melts », *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, vol. 50, no. 4, 2009, p. 338-342.

VOGT, H, « Contribution to the interpretation of the anode effect », *Electrochimica Acta*, Vol. 42, No. 17, 1997, p. 2691-2705.

WALKER, D.I., « Alumina in Aluminium Smelting and its Behaviour after Addition to Cryolite-Based Electrolyte s», *PhD thesis, University of Toronto*, 1993.

Report-Gratuit.com

WALKER, D.I., T.A. Utigard, et W.P. Taylor, « Alumina agglomerates in aluminum smelters », *Light Metals 1995*, 1995, p.425-434.

WANG, X., « Alumina dissolution in aluminum smelting electrolyte », *Light Metals 2009,* 2009, p. 383-388.

WANG, X., B. Hosler et G. Tarcy, « Alcoa STARprobe TM », *Light Metals 2011*, 2011 p. 483 – 489.

WANG, X., R. Peterson, et A. Tabereaux, « Electrical conductivity of cryolitic melts », *Light Metals 1992*, 1992 p. 57 – 64.

WELCH, B.J., et G. I. Kuschel, « Crust and alumina powder dissolution in aluminum smelting electrolytes», *JOM*, volume 59, numéro 5, 2007, p. 50-54.

WORLD ALUMINIUM (Date de consultation : Janvier 2015). *World Aluminium,* [en ligne] http://www.world-aluminium.org/statistics/

YANG, Y., B. Gao. « Study on the Dissolution of Alumina in Cryolite Electrolyte Using the See-Through Cell », *Light Metals 2015*, 2015, p. 583–588.

ZHANG, Y., Wu, X. et Rapp, R.A. « Solubility of Alumina in Cryolite Melts: Measurements and Modeling at 1300 K », *Metallurgical And Materials Transactions B*, Volume 34B, April 2002, p 203-235.

ZHUXIAN, Q., F. Liman. et K. Grjotheim. « Dissolution of aluminium in cryolite/alumina melts », Northeast institute of technology, Shenyang China, 1984, p. 525-533.

ANNEXE 1 : CALCULS THÉORIQUES DU SYSTÈME D'ÉLECTROLYSE

1-A Calcul du temps d'électrolyse requis pour passer d'un mélange électrolytique contenant 3,5 % d'alumine à 1,5 % d'alumine.

Dans cette section, il est question de déterminer le temps d'électrolyse nécessaire pour appauvrir le bain électrolytique d'une concentration d'alumine de 3,5 % à 1,5 %. La quantité initiale du bain (m_{bain}) est d'environ 50 kg pour un test standard et l'intensité de courant utilisé est de 280A. La variation de concentration est donc de 2 %. Il est possible de déterminer la quantité d'alumine que représente cette variation de 2 % avec l'équation suivante :

$$m_{Al2O3} = 50\ kg \cdot 2{,}0\ \% = 1\ kg$$

En sachant que la masse molaire de l'alumine est de 101,96 g/mol, il est possible de déterminer le nombre de moles dans un kilogramme d'alumine avec l'équation suivante :

$$n_{Al2O3} = \frac{m_{Al2O3}}{M_{Al2O3}} = \frac{1\ kg}{101{,}96\ g\ /mol} = 9{,}81\ mol$$

À partir de cette valeur et de l'équation chimique globale de la réaction suivante :

$$2\ Al_2O_3\ (\text{dissout}) + 3\ C\ (\text{solide}) = 4\ Al\ (\text{liquide}) + 3\ CO_2\ (\text{gaz})$$

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

il est possible de calculer le nombre de moles d'aluminium qui sont produites :

$$n_{Al} = 9{,}81\ mol \cdot \left(\frac{4}{2}\right) = 19{,}62\ mol$$

La 1re loi de Faraday énonce que la quantité de substance libérée lors de l'électrolyse à une électrode est proportionnelle au temps et au courant électrique et peut être exprimé par l'équation suivante :

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right)\left(\frac{M}{Z}\right)$$

Où :
m= masse de la substance libérée à l'électrode (g)
Q = charge électrique totale passée à travers la substance (C)
F = 96 485 C mol^{-1}, la constante de Faraday
M = masse molaire de la substance
Z = la valence de la substance

En sachant que $n = \frac{m}{M}$ et que $Q = It$ et en remaniant l'équation de la loi de Faraday, il est possible de déterminer le temps requis pour procéder à l'électrolyse de notre substance :

$$t = \left(\frac{nFZ}{I}\right) = \left(\frac{19{,}62\ mol \cdot 96485C \cdot mol^{-1} \cdot 3}{280\ A}\right) = 22711\ s = 6{,}31\ h$$

Donc, en théorie, 6,31 h d'électrolyse sont nécessaire afin de faire diminuer la concentration d'alumine de 2 % dans un mélange électrolytique de 50 kg. Ce calcul a été effectué en supposant que le rendement Faraday du système est de 100 %.

1-B Calcul de la quantité d'aluminium produit lors de l'électrolyse

À partir des valeurs obtenues dans la sous-section précédente, il est possible de déterminer la quantité d'aluminium produit par électrolyse lorsque la concentration d'alumine baisse de 2 % et que la quantité initiale du mélange électrolytique est de 50 kg. L'équation de la masse molaire est utilisée :

$$m_{Al} = n_{Al} \cdot M_{Al} = 19{,}62\ mol \cdot 27\ g \cdot mol^{-1} = 529{,}74\ g$$

Pour un creuset de dimension standard, l'aluminium se retrouve sous la forme d'un bloc liquide ayant une surface d'environ 1612,9 cm². Étant donné que la masse volumique de l'aluminium liquide est de 2,3 g/cm³, il est possible de calculer l'augmentation de hauteur du bloc d'aluminium dans un creuset standard avec la formule suivante :

$$h_{Al} = \frac{m_{Al}}{\rho_{Al} \cdot A_{Al}} = \frac{529{,}74\ g}{2{,}3\ \frac{g}{cm^3} \cdot 1612{,}9\ cm^2} = 0{,}14\ cm$$

Cela veut dire que lorsque la concentration d'alumine baisse de 2 % lors d'une électrolyse et que la quantité initiale du mélange électrolytique est de 50 kg, le niveau d'aluminium va augmenter d'environ 0,14 cm.

1-C Calcul de consommation de carbone à l'anode

Il est aussi possible de déterminer la quantité de carbone qui est consommée à l'anode par électrolyse lorsque la concentration d'alumine baisse de 2 % et que la quantité initiale du mélange électrolytique est de 50kg.

En se référant à l'équation chimique globale :

$$n_C = 9{,}81\ mol \cdot \left(\frac{3}{2}\right) = 14{,}72\ mol$$

L'équation de la masse molaire est utilisée :

$$m_C = n_C \cdot M_C = 14{,}72\ mol \cdot 12\ g \cdot\ mol^{-1} = 176{,}54\ g$$

En supposant que la totalité de la consommation du carbone à l'anode se fait sur sa paroi verticale, il est possible de calculer ce que cette perte de carbone représente théoriquement. La densité du carbone utilisé pour les anodes est d'environ 1,55 g/cm³ et la surface submergée de la face verticale de l'anode est d'environ 322,6 cm².

$$h_C = \frac{m_C}{\rho_C \cdot A_C} = \frac{176{,}54\ g}{1{,}55\frac{g}{cm^3} \cdot 322{,}6\ cm^2} = 0{,}35\ cm$$

Cela veut dire que lorsque la concentration d'alumine baisse de 2 % lors d'une électrolyse et que la quantité initiale du mélange électrolytique est de 50kg, l'épaisseur de l'anode va diminuer d'environ 0,35 cm. Cette mesure suppose que la consommation de l'anode est égale sur toute la surface du bloc.

ANNEXE 2 : PHOTOS

2-A Photo de l'intérieur d'une cuve industrielle à l'arrêt

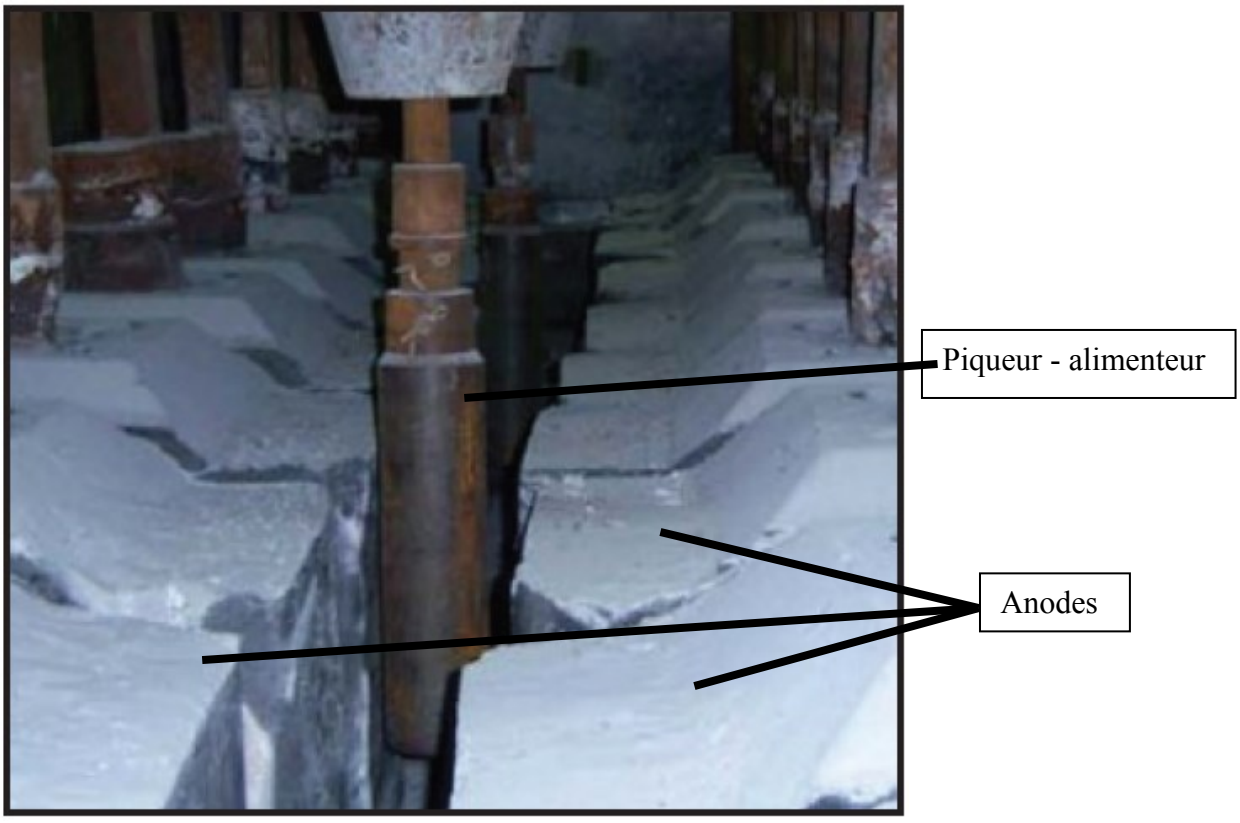


Figure A2. 1 - Intérieur d'une cuve industrielle à l'arrêt

2-B Dépôt blanc sur une vitre de quartz



Figure A2. 2 - Dépôt blanc sur la surface de la vitre de quartz

2-C Système d'électrolyse

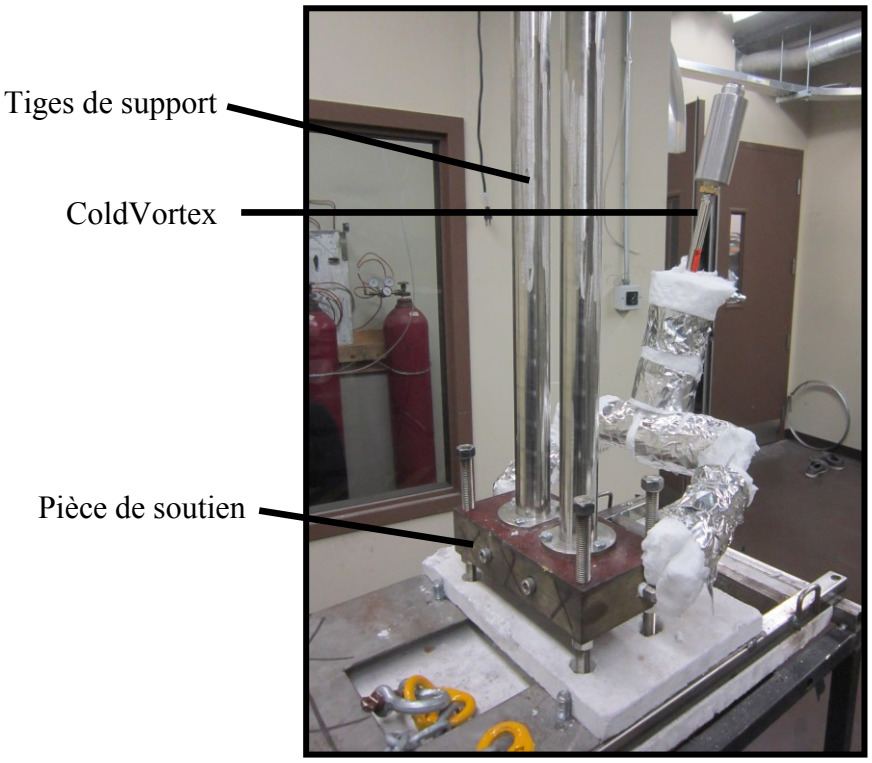


Figure A2. 3 – Système d'électrolyse (système de soutien)

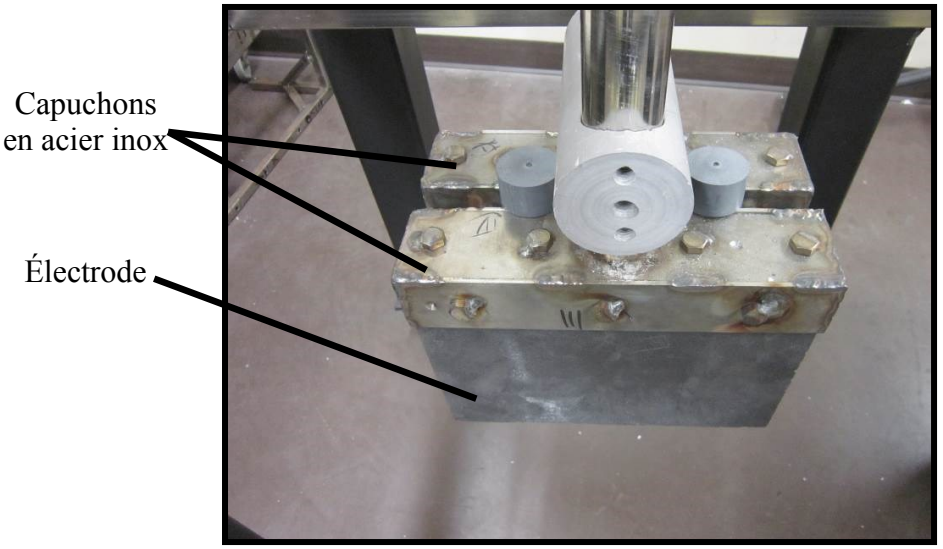


Figure A2. 4 – Système d'électrolyse (électrodes)

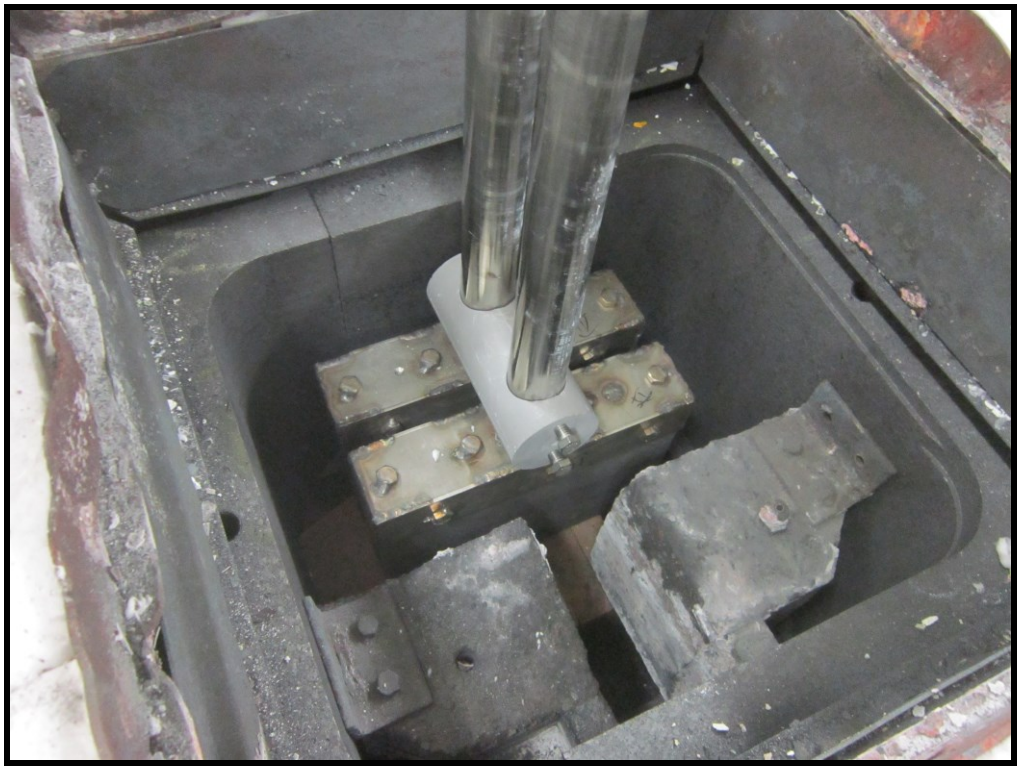


Figure A2. 5 – Système d'électrolyse (en position dans le creuset)

2-D Positionnement des caméras pour la vue latérale

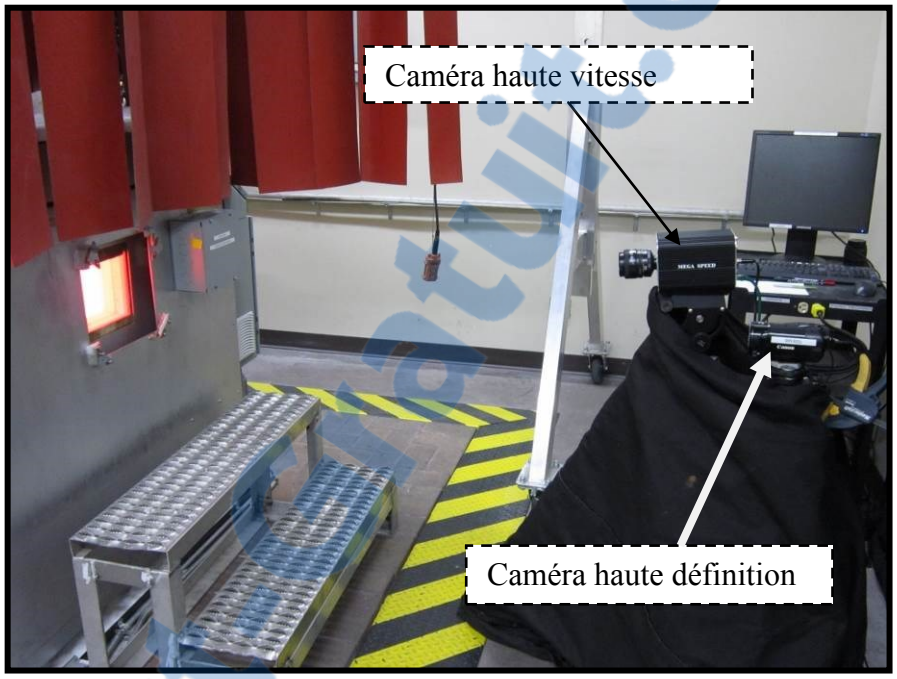


Figure A2. 6 – Positionnement des caméras pour le visionnement latéral

Rapport-gratuit.com

2-E Intérieur du creuset de graphite

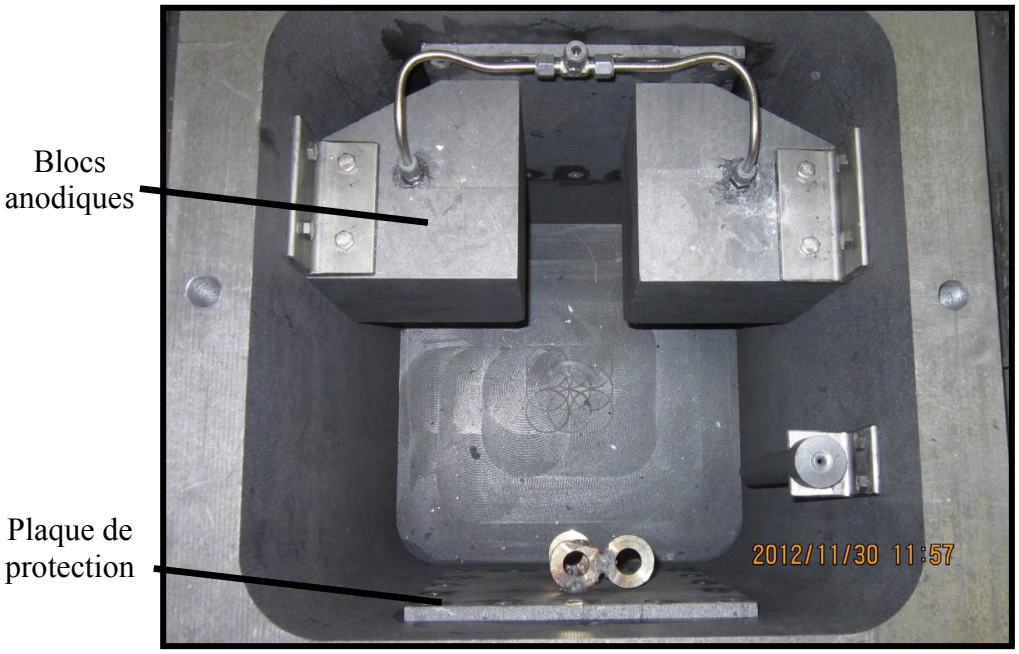


Figure A2. 7 – Intérieur du creuset de graphite