TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ ii

ABSTRACT iii

REMERCIEMENTS iv

TABLE DES MATIÈRES v

LISTE DES FIGURES xii

LISTE DES TABLEAUX xv

LISTE DES SYMBOLES xvi

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Généralités 1

1.2 Problématique 5

1.2.1 Système de contrôle 6

1.2.2 Recherche de paramètres opérationnels optimaux 7

1.3 Objectifs du projet de recherche 7

1.4 Organisation du document 9

CHAPITRE 2 NOTIONS DE BASE D'ÉLECTROCHIMIE 11

2.1 Notion d'oxydant et de réducteur *12*

2.2 Propriétés des solutions électrolytiques *15*

2.2.1 Constitution des électrolytes 15

2.2.2 Interactions entre les particules ioniques 15

2.2.3 Électrolyte faible, électrolyte fort et notion d'activité 17

2.3 Notion de potentiel d'électrode et de potentiel électrochimique *19*

2.3.1 Notion de potentiel standard d'électrode 19

2.3.2 Notion de potentiel électrochimique 21

2.3.3 Loi de Nernst et potentiel d'équilibre 22

2.3.3 Influence du pH et de la température de l'électrolyte 23

2.4 Loi de Faraday *24*

2.5 Transport de matière en solution ionique *25*

2.5.1 La convection 25

2.5.2 La migration 26

2.5.3 La diffusion 27

2.5.4 Équation générale de transport 28

CHAPITRE 3 PROCÉDÉ HALL-HÉROULT 30

3.1 Présentation du procédé *30*

3.1.1 Les anodes 31

3.1.2 Le bloc cathodique 33

3.1.3 Bain électrolytique 33

3.1.4 Le procédé Hall-Héroult d'hier à aujourd'hui 34

3.2 Composition du bain et effets des différents additifs 36

3.2.1 Composition du bain 36

3.2.2 Présence de différentes impuretés 38

3.2.3 Effets des différents additifs 40

3.3 La chimie du bain 41

3.3.1 Ions présents dans l'électrolyte 41

3.3.2 Réactions anodiques et cathodiques 43

3.3.3 Réoxydation du métal 44

3.3.4 Émissions gazeuses 45

3.3.4.1 Émissions gazeuses lors du fonctionnement normal de la cuve 45

3.3.4.2 Émissions gazeuses lors d'un effet anodique 46

3.4 Bilan énergétique 49

3.4.1 Énergie reliée à la réaction 49

3.4.2 Pertes énergétiques 51

3.5 Bilan de voltage 54

3.5.1 Tensions aux bornes de la cuve 54

3.5.2 La force contre-électromotrice 56

3.5.3 Les surtensions 59

3.5.4 La pseudo résistance 63

3.5.5 Valeurs numériques 65

3.6 Formation et caractéristiques de l'alumine *66*

3.6.1 La bauxite 67

3.6.2 Le procédé Bayer 67

3.6.3 Dissolution de l'alumine 70

3.6.3.1 Variétés d'alumines 70

3.6.3.2 Dissolution de l'alumine 71

3.6.4 Présence de la croûte et formation des dépôts durs 73

3.6.4.1 La croûte 73

3.6.4.2 Les dépôts durs 74

3.7 Les effets magnétohydrodynamiques et le rôle des bulles *75*

3.7.1 Les effets magnétohydrodynamiques 75

3.7.2 Le rôle des bulles 78

3.8 Effets anodiques *80*

CHAPITRE 4 EFFICACITÉ DE COURANT 83

4.1 Définition de l'efficacité de courant du procédé Hall-Héroult *83*

4.2 Causes de perte d'efficacité de courant *84*

4.2.1 Les réactions d'oxydoréduction 84

4.2.1.1 Réoxydation du métal 84

4.2.1.2 Oxydation de fines gouttelettes d'aluminium dispersées dans le bain . 87

4.2.1.3 Formation et oxydation du carbide d'aluminium 88

4.2.1.4 Impuretés dans l'électrolyte 89

4.2.2 Les chemins parasites du courant 91

4.2.2.1 Conductivité électronique 91

4.2.2.2 Courts-circuits entre la couche métallique et les anodes 94

4.2.3 Pertes physiques de métal 96

CHAPITRE 5 MODÈLE MATHÉMATIQUE DE PRÉDICTION D'EFFICACITÉ DE COURANT 97

5.1 Revue des modèles existants *98*

5.2 Modèle Lillebuen : fondement théorique *99*

5.3 Variables d'entrée et de sortie du modèle *106*

5.4 Module chimique *108*

5.5 Module électrique *110*

5.5.1 Densité de courant critique 110

5.5.2 Force contre-électromotrice 111

5.5.3 Résistance électrique de la couche de bulles 112

5.5.4 Chute de voltage du bain 115

5.5.5 Calcul de la distance anode-cathode 115

5.6 Module thermique *116*

5.6.1 Calcul des pertes de chaleur 116

5.6.2 Calcul de l'épaisseur de la gelée 119

5.7 Module hydrodynamique *120*

5.8 Autres mécanismes de perte d'efficacité de courant 121

5.8.1 Effets des impuretés 121

5.8.2 Effets anodiques 122

5.9 Résumé du modèle 123

CHAPITRE 6 ÉTUDE DE LA GELÉE 124

6.1 Formation et rôle de la gelée 124

6.1.1 Formation de la gelée 124

6.1.2 Rôle de la gelée 128

6.2 Modèles globaux à résistances thermiques 129

6.2.1 Modèle à un canal de chaleur 129

6.2.1.1 Modèle de Haupin en 1D 131

6.2.1.2 Modèle de Kiss en 1D 133

6.2.2 Modèle à deux canaux de chaleur de Kiss 135

6.2.3 Comparaison des modèles 137

6.3 Modélisations numériques 138

6.3.1 Modèle et propriétés utilisés 139

6.3.2 Caractéristiques de la modélisation 140

6.3.2.1 Type d'étude 140

6.3.2.2 Changement de phase 140

6.3.2.3 Variable indépendante des modélisations 141

6.3.3 Résultats 142

6.3.4 Analyse des résultats 144

6.3.5 Équation généralisée 148

CHAPITRE 7 CONCLUSION 151

7.1 Principales contributions 151

7.2 Recommandations 152

RÉFERENCES 155

ANNEXE A PROPRIÉTÉS DE L'ÉLECTROLYTE 161

A.1. Solubilité de l'alumine 162

A.2. Solubilité du métal 164

A.3. Densité de l'électrolyte 165

A.4. Viscosité de l'électrolyte 169

A.5. Conductivité électrique de l'électrolyte 173

A.6. Température du liquidus 176

Rapport-Gratuit.com

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Décomposition d'une réaction de réduction par les cycles thermodynamiques [2].....13

Figure 2.2 : Concentration de l'espèce électroactive, en régime permanent.....28

Figure 3.1 : Schéma d'une cuve Hall-Héroult à anodes précuites 31

Figure 3.2 : Évolution des différents paramètres du procédé Hall-Héroult [3].....35

Figure 3.3 : Distribution approximative des pertes de chaleur.....52

Figure 3.4 : Mesure de la tension d'une cuve.....54

Figure 3.5 : Déviation du courant.....60

Figure 3.6 : Dimensions utilisées pour le calcul des facteurs de correction 61

Figure 3.7 : Dimensions utilisées pour le calcul des facteurs de correction 62

Figure 3.8 : Corrélation entre la pseudo résistance et la teneur en alumine du bain.....65

Figure 3.9 : Valeurs numériques typiques des différentes chutes de voltage.....66

Figure 3.10 : Schéma du procédé Bayer.....69

Figure 3.11 : Schéma des interactions magnétohydrodynamiques 76

Figure 4.1 : Schéma du profil de concentration de l'aluminium dissous et du dioxyde de carbone dissous [4] (C* représente la concentration à saturation).....85

Figure 5.1 : Schéma des différentes zones de concentration de métal et de CO_2 dissous.....100

Figure 5.2 : Schéma typique d'un modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant.....106

Figure 5.3 : Résumé du modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant.....123

Figure 6.1 : Distribution approximative des pertes de chaleur.....125

Figure 6.2 : Isotherme de la température du liquidus 126

Figure 6.3 : Schéma du canal du flux de chaleur en 1D.....130

Figure 6.4 : Schéma du canal 1D exprimé en résistances thermiques 130

Figure 6.5 : Schéma thermique simplifié de la cuve.....135

Figure 6.6 : Schéma des canaux 2D exprimés en résistances thermiques.....136

Figure 6.7 : Schéma de la cuve utilisée pour les modélisations.....139

Figure 6.8 : Relation entre la chaleur spécifique et la température.....141

Figure 6.9 : Profil de température, vue générale.....142

Figure 6.10 : Isotherme de la température du liquidus.....143

Figure 6.11 : Profil de la gelée pour différentes puissances d'entrée, avec 5 cm d'alumine sur la croûte.....144

Figure 6.12 : Longueur du profil de gelée en contact avec la bain en fonction de la puissance d'entrée.....144

Figure 6.13 : Pourcentage des pertes de chaleur passant à travers la gelée en fonction de puissance d'entrée.....145

Figure 6.14 : Résistances thermiques en fonction de la puissance d'entrée.....146

Figure 6.15 : Variation de la température maximale du bain électrolytique

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

en fonction de la puissance d'entrée.....147

Figure 6.16 : Épaisseur de la gelée en fonction de la variation de la puissance d'entrée, pour différentes épaisseurs d'alumine.....149

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Exemples d'électrolytes forts et faibles en considérant l'eau pour solvant...18

Tableau 2.2 : Exemples de potentiel standard d'électrode.....20

Tableau 2.3 : Résumé des modes de transport.....29

Tableau 3.1 : Résumé de la composition chimique du bain.....37

Tableau 3.2: Concentration des impuretés dans les composantes chimiques du bain, en % massique 39

Tableau 3.3 : Influences des additifs sur les propriétés du bain.....40

Tableau 3.4 : Concentration gazeuse typique lors d'un effet anodique.....47

Tableau 3.5 : Résumé des aspects engendrés par la présence des bulles.....80

Tableau 4.1 : Influence des impuretés sur le CE selon Sterten.....92

Tableau 5.1 : Paramètres d'entrée 108

Tableau 5.2 : Paramètres de sortie 108

Tableau 5.3 : Exemples de relation – Partie 1.....110

Tableau 5.4 : Exemples de relation – Partie 2.....111

Tableau 5.5: Équations de la résistance électrique de la couche gazeuse.....115

LISTE DES SYMBOLES

Symboles latins

a_i = activité de l'espèce chimique de l'espèce i

ACD = distance anode-cathode, [m]

A_{eff} = aire effective des anodes, [m^2]

A_i = aire de la composante i, [m^2]

AlF_3 = concentration de fluorure d'aluminium en excès, [% massique]

Al_2O_3 = concentration d'alumine, [% massique]

$Al_2O_{3\,AE}$ = concentration d'alumine lors d'un effet anodique, [% massique]

$Al_2O_{3\,saturation}$ = concentration d'alumine à saturation, [% massique]

$AnodeE$ = espace entre les anodes, [m]

$AnodeN$ = nombre d'anodes

$Bemf$ = force contre-électromotrice, [V]

BR = ratio du bain

$\vec{B}$ = induction magnétique, [T]

CaF_2 =concentration de fluorure de calcium, [% massique]

c_i = concentration de l'espèce i, [kmol/m^3]

C_i = concentration de l'espèce i, [% massique]

C_i^* = concentration de l'espèce i à saturation, [% massique]

CE = efficacité de courant exprimée en fraction

CR = ratio de cryolithe

d_b = épaisseur de la couche de bulle, [m]

d_{bulle} = diamètre moyen des bulles, [m]

d_e = épaisseur des bulles adhérant à l'électrode, [m]

d_i = distance de l'anode à la paroi de la cuve, [cm]

D = coefficient de diffusion, [m^2/s]

e^- = charge électrique d'un électron, [C]

E_i = composante i de la chute de voltage, [V]

E_{rev} = potentiel d'électrode, [V]

E_0 = potentiel standard d'électrode, [V]

$\vec{E}$ = champ électrique, [V/m]

f = fraction de métal dissous

F = constante de Faraday, 96 484 [C/(mol)] ou 96 484 $\cdot 10^3$ [C/(kmol)]

FEA = fréquence des effets anodiques, [$jour^{-1}$]

F_i = facteur de correction, [cm]

$\vec{F}$ = force de Laplace, [N]

h_i = coefficient de transfert de chaleur par convection, [$W/(m^2 °C)$]

$\vec{H}$ = champs magnétique, [A/m]

i_a = densité de courant à l'anode, [A/cm^2]

i_c = densité de courant à la cathode, [A/ cm^2]

i_{cc} = densité de courant critique, [A/ cm^2]

i_o = densité de courant limite, [A/ cm^2]

$\vec{i}_m$ = densité de courant de migration, [A/ m^2]

I = courant électrique, [A]

$\vec{J}_c$ = densité de flux de convection forcée, [kmol/m^2 s]

$\vec{J}_d$ = densité de flux de diffusion, [kmol/m^2 s]

$\vec{J}_m$ = densité de flux de migration, [kmol/m^2 s]

k_i = conductivité thermique, [W/(m°C)]

KF = concentration de fluorure de potassium, [% massique]

K_i = coefficient de transfert de masse de i, [m/s]

l_a = longueur de l'anode, [cm]

L_i = longueur de la composante, [m]

LiF = concentration de fluorure de lithium, [% massique]

M = masse molaire, [kg/kmol]

$masse_{Al}$ = masse d'aluminium produit en 24 heures, [kg]

MgF_2 = concentration de fluorure de magnésium, [% massique]

M_P = masse produite à l'électrode, [kg]

n = nombre de moles, [mol]

N_a = nombre d'Avogadro, [$6.022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}]

Na_3AlF_6 = concentration de cryolithe, [% massique]

Ov = surtension lors de l'effet anodique, [mV/jour]

p = taux de production réel, [kg/s]

p_0 = taux de production théorique, [kg/s]

P = puissance thermique, [W]

$P_{carbone}$ = quantité de poussière de carbone dans le bain, [kg/tonne d'Al]

$P_{électrique}$ = puissance électrique, [W]

$Pertes_{chaleur}$ = pertes de chaleur, [kW]

$Pnom$ = pertes de chaleur nominales, [kW]

q = flux de chaleur, [W/m^2]

Q = pertes thermiques, [W]

r_i = taux de production volumique de la composante i, [m^3/s]

r_0 = le taux de production de métal théorique i, [mol/s]

R = constante des gaz parfaits, 8.314472 [J / (K mol)] ou [kJ / (K kmol)]

Re = nombre de Reynolds

$R_i^{élec}$ = résistance électrique de la composante i, [Ω]

$R_{pseudo}^{élec}$ = pseudo résistance, [Ω]

R_i = résistance thermique de la composante i, [°C /W]

Sh = nombre de Sherwood

T = température du bain électrolytique, [K] ou [°C]

T_i = température du milieu ou de la composante, [K] ou [°C]

T_L = température du liquidus, [K] ou [°C]

t = temps, [s]

u_i = potentiel chimique de l'espèce i, [J/mol]

$\tilde{u}$ = potentiel électrochimique de l'espèce i, [J/mol]

V = volume de gaz accumulé sous les anodes, [m^3/m^2]

$V_{externe}$ = chute de tension externe, [V]

v = vitesse moyenne de l'interface bain-métal, [m/s]

$\vec{v}_e$ = vitesse de l'écoulement, [m/s]

$\vec{v}_f$ = vitesse créée par une force extérieure, [m/s]

W_i = largeur de la composante, [cm]

x_i = coefficient stoechimétrique de l'espèce i

X_i = épaisseur de la composante i, [m]

z = nombre d'électrons échangés

Z = variable de simplification

$\%P_{relative}$ = variation de la puissance thermique d'entrée, [%]

$\%Pertes_{chaleur}$ = pourcentage des pertes de chaleur, [%]

$\%CE$ = efficacité de courant, [%]

ΔG = enthalpie libre de Gibbs, [J/mol]

ΔG_0 = enthalpie libre standard de Gibbs de réaction, [J/mol]

ΔH_i = enthalpie de la réaction i, [kJ/mol]

$\Delta R_{bulle}^{élec}$ = résistance électrique causée par les bulles, [Ω]

ΔS = variation d'entropie, [J/(mol·K)]

ΔT_L = différence de température entre T_L et $T_{ambiante}$, [K] ou [°C]

ΔT_{max} = différence entre la température du bain et la température ambiante, [K] ou [°C]

$\Delta T_s = T_{bain} - T_L$ = surchauffe du bain, [K] ou [°C]

Symboles grecs

δ = profondeur d'immersion de l'anode, [cm]

η_{aa} = surtension de réaction à l'anode, [V]

η_{ac} = surtension de concentration à l'anode, [V]

η_{cc} = surtension de concentration à la cathode, [V]

θ = fraction volumique du gaz

λ_{bain} = épaisseur de bain électrolytique, [cm]

$\lambda_{métal}$ = épaisseur de la couche de métal, [cm]

μ_{bain} = viscosité du bain, [kg/(m·s)]

μ_0 = perméabilité du vide, [H/m]

ρ_{bain} = densité du bain électrolytique, [kg/m^3]

Rapport-Gratuit.com

σ = conductivité électrique, [S/m]

φ = potentiel de Galvani, [V]

Φ = fraction surfacique de l'anode couverte de bulles

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Généralités

L'aluminium est l'élément métallique le plus abondant de l'écorce terrestre, soit de 8% en masse. En raison de sa forte affinité avec l'oxygène, on retrouve l'aluminium sous la forme de différents minerais tels que les bauxites, les minerais riches en néphéline et riches en alunite, plutôt qu'à l'état pur. Les nombreuses qualités de ce métal, comme par exemple, sa malléabilité ainsi que sa faible densité volumique, en font un matériel grandement utilisé dans maints domaines. En effet, l'aluminium est employé dans le domaine de l'aéronautique, de l'aérospatiale, dans les transports terrestres tels que dans les trains, les métros, les automobiles, mais aussi dans le domaine de l'emballage alimentaire et pharmaceutique. On doit aussi sa forte utilisation à sa résistance à l'oxydation, causée par la présence d'une mince couche d'alumine à la surface, ainsi qu'en raison de ses méthodes simples de recyclage.

Avant d'obtenir un lingot d'aluminium employable, trois procédés doivent être accomplis. La première étape consiste à extraire l'oxyde d'alumine du minerai brut,

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

généralement de la bauxite, par le procédé Bayer. Le procédé Bayer, qui fut développé par Karl Josef Bayer en 1888, permet d'obtenir une fine poudre blanche, nommée alumine. On introduit par la suite l'alumine dans la cuve d'électrolyse, plus précisément dans le bain de cryolithe fondu maintenu à haute température. Le passage d'un courant électrique continu dans la cellule électrolytique permet de produire la réaction de dissociation de l'alumine. La production de l'aluminium liquide dans une cuve d'électrolyse a été baptisée procédé Hall-Héroult en l'honneur de ses inventeurs. Il existe d'autres méthodes de production, comme par exemple la carbothermie. Toutefois, le procédé Hall-Héroult demeure à ce jour la seule méthode utilisée à l'échelle industrielle en raison de sa rentabilité et de son efficacité. Suite à l'obtention de l'aluminium liquide une dernière étape, l'étape du refroidissement nommée coulée, doit être effectuée avant d'obtenir le lingot dans sa forme finale. Plusieurs procédés de refroidissement de lingots sont utilisés en industrie telle que la coulée semi-continue. Ce sujet ne sera par contre pas abordé dans ce document qui porte essentiellement sur le procédé Hall-Héroult.

L'électrolyse est une procédé électrochimique permettant le déclenchement d'une réaction chimique grâce au passage d'un courant électrique. La réaction d'électrolyse se produit à l'intérieur d'une cuve formée principalement d'anodes de carbone, d'une cathode traversée de barres collectrices, d'un bain électrolytique ainsi que d'une couche de métal liquide. La production d'aluminium par électrolyse peut être résumée par la réaction suivante :

$$\frac{1}{2}Al_2O_{3(s)} + \frac{3}{4}C_{(s)} \rightarrow Al_{(l)} + \frac{3}{4}CO_{2(g)} \tag{1.1}$$

Le bain électrolytique, dans lequel l'alumine se dissout, est chauffé par effet Joule à une température d'environ 960°C. Le bain, nommé électrolyte, est constitué essentiellement de cryolithe. Divers additifs fluorés, tels que le fluorure d'aluminium, de magnésium, de calcium et de lithium sont ajoutés dans le but premier de réduire la température de fusion du bain. L'électrolyse de l'aluminium se produit lors du passage d'un courant électrique continu qui se chiffre habituellement entre 100 et 300 kiloampères dans les usines modernes. La chute de voltage, causée par la réaction, les surtensions de concentration et de réaction, ainsi que les différents résistances ohmiques, correspond approximativement à 4.3 volts.

Le procédé Hall-Héroult, comme la totalité des procédés industriels, n'est pas efficace à 100 %. Il se produit lors du fonctionnement de la cuve une réaction nommé réoxydation du métal dissous, qui nuit grandement au taux de production. Une quantité d'aluminium, initialement dans la couche de métal liquide, peut, sous l'influence du mouvement de l'interface bain-métal et par diffusion, se dissoudre dans le bain. Une fois dans le bain, l'aluminium dissous se déplace jusqu'à la couche gazeuse sous l'anode, sous l'effet de la forte convection engendrée par les effets magnétohydrodynamiques, par les bulles ainsi que par l'effet Marangoni. En contact avec le dioxyde de carbone, l'aluminium est réoxydé selon la réaction présentée ci-dessous.

$$2Al_{(dis)} + 3CO_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(dis)} + 3CO_{(g)} \tag{1.2}$$

Afin de quantifier cette réduction de production, on doit définir un rendement de production, nommé efficacité de courant. Ce rendement correspond à la quantité réelle de métal produit dans la cuve sur la quantité théorique possible de produire selon la loi de Faraday.

$$\% CE = \frac{p}{p_0} = \frac{p}{\left(\frac{MI}{zF}\right)} \cdot 100 \tag{1.3}$$

où p est le taux de production réel en kg/s, p_0 est le taux de production théorique selon la loi de Faraday en kg/s, M est la masse molaire du métal en $kg/kmole$, I est le courant électrique en ampère, z est le nombre d'électrons échangés durant l'électrolyse, qui est de 3 dans le cas de l'électrolyse de l'aluminium et où F est la constante de Faraday soit 96 484*10^3 C/kmol. L'efficacité de courant peut être calculée pour une période de 24 heures par la relation suivante :

$$\% CE = \frac{masse_{Al}}{8.052 \cdot (I * 10^{-3})} \cdot 100 \tag{1.4}$$

où $masse_{Al}$ est la quantité d'aluminium obtenue en 24 heures exprimée en kilogramme. Il existe plusieurs autres mécanismes de perte d'efficacité de courant dans le procédé Hall-

Héroult, tels que les cycles redox des impuretés, la conductivité électronique ainsi que les pertes physiques de métal. Ces mécanismes, beaucoup moins dommageables que la réoxydation du métal, seront présentés en détail dans le chapitre 4.

Le procédé Hall-Héroult possède deux types de rendement, l'un de production, c'est-à-dire l'efficacité de courant, et l'autre énergétique. Le rendement énergétique de la cuve correspond à la quantité d'énergie consommée nécessaire à la production de métal sur la quantité réelle consommée par la cuve. Ce rendement est d'environ 50 %, ce qui implique qu'une grande quantité d'énergie est libérée sous forme de chaleur aux frontières de la cuve.

1.2 Problématique

La production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult est une application très énergivore et polluante. Les équipes de recherche et de développement de l'industrie de l'aluminium visent essentiellement l'amélioration de ces deux aspects négatifs. L'objectif de toutes les tentatives d'innovation vise fondamentalement à augmenter le rendement et la rentabilité du procédé. En ce qui concerne le rendement, il est relié à l'efficacité du courant et se chiffre en moyenne à 95% dans les cuves les plus performantes.

Il existe trois catégories de causes de perte d'efficacité de courant, les pertes par

réactions d'oxydoréduction, les pertes par chemins parasites du courant ainsi que les pertes physiques de métal. Dans les deux premiers cas, la perte d'efficacité de courant est définie comme étant une perte énergétique car une partie de l'énergie fournie à la cuve ne participe pas à la production d'aluminium.

On retrouve, à ce jour, plusieurs stratégies visant l'accroissement de l'efficacité de courant des cuves Hall-Héroult, soit essentiellement par l'amélioration du contrôle du procédé ainsi que par la recherche des paramètres d'opérations optimaux tels que la composition chimique du bain et l'ampérage.

1.2.1 Système de contrôle

La principale difficulté rencontrée lors de la mise au point d'un système de contrôle efficace est reliée au manque d'informations disponibles en temps réel. En raison de l'environnement hostile de la cuve, on retrouve peu de variables mesurables qui peuvent être exploitées pour le contrôle de ce procédé. Le seul signal en temps réel, utilisé à ce jour, est le voltage de la cuve. Plusieurs autres paramètres tels que la composition chimique et la température du bain, sont pris manuellement et ne sont pas nécessairement introduits dans le système de contrôle.

À l'aide du signal du voltage et de l'ampérage de la cuve, on calcule la pseudo résistance. Cette dernière nous informe de façon qualitative de la teneur en alumine du

bain, de la distance anode-cathode ainsi que de la stabilité de la cuve. Le système de contrôle observe la variation de ce paramètre et effectue les actions appropriées afin d'optimiser la production et de réduire la consommation énergétique. Ces actions peuvent être, par exemple, le déplacement vertical du bloc anodique ainsi que l'alimentation de la cuve en alumine. La pseudo résistance à elle seule ne permet pas la compréhension totale des phénomènes physiques se produisant dans la cuve lors de son opération.

1.2.2 Recherche de paramètres opérationnels optimaux

Le procédé Hall-Héroult fait intervenir plusieurs disciplines scientifiques telles que l'électrochimie, la chimie, la thermodynamique, le transfert de chaleur, les phénomènes magnétohydrodynamiques, la dynamique des fluides ainsi que la physique électrique. L'optimisation des paramètres d'opération de la cuve implique une bonne compréhension de tous les domaines mentionnés précédemment. De plus, il existe un très fort couplage entre ces paramètres, ce qui augmente grandement le niveau de complexité du procédé. Il est aussi important de mentionner que la compréhension de plusieurs phénomènes reste toujours à être complétée.

1.3 Objectifs du projet de recherche

La compagnie montréalaise Process Performance Technologies, en relation avec

plusieurs partenaires dans l'industrie de l'aluminium, a développé un projet visant l'amélioration du procédé Hall-Héroult. Ce projet est divisé en deux volets distincts, soit la mise au point d'un système de contrôle ainsi que le développement d'un système d'analyse statistique incluant un modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant.

L'objectif du système de contrôle est d'opérer la cuve dans les meilleures conditions possibles. En ce qui concerne le système d'analyse statistique, il a pour but premier d'améliorer la compréhension des forts couplages entre les variables et ainsi pouvoir déterminer la combinaison optimale des paramètres opérationnels. De plus, il permet aussi de faire ressortir les dépendances non explicites entre les variables, à l'aide d'outils statistiques et graphiques.

Ce projet de recherche, mené en collaboration avec la compagnie P.P.T., a pour objectif fondamental d'améliorer de la compréhension du procédé Hall-Héroult. Ce projet de maîtrise concerne le volet système d'analyse statistique et a comme objectifs concrets les points suivants :

- Validation et amélioration du modèle développé par la compagnie P.P.T.

- Recherche de corrélations supplémentaires pouvant compléter le modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant

- Étude par modélisation numérique de la gelée de la cuve et obtention d'une équation généralisée reliant les pertes de chaleur et l'épaisseur de la gelée.

Afin de respecter la confidentialité du modèle mathématique de prédiction de l'efficacité de courant de la compagnie P.P.T., la validation du modèle ne pourra être présentée. Pour comprendre le fonctionnement et les fondements théoriques de ce genre de modèle, un exemple, tiré de la littérature, sera présenté dans le chapitre 5.

1.4 Organisation du document

Ce mémoire comporte 7 chapitres. À la suite de cette introduction, les notions de base d'électrochimie seront présentées, au chapitre 2, dans le but de faciliter la compréhension du procédé Hall-Héroult. Le chapitre 3 sera entièrement consacré au procédé d'électrolyse de l'aluminium. Les réactions chimiques, la composition du bain, l'effet des différents additifs, le bilan énergétique, le bilan de voltage ainsi que l'écoulement du bain seront présentés en détail dans ce chapitre. Dans le chapitre suivant, les différentes causes de pertes d'efficacité de courant seront énumérées et expliquées. Comme il a été mentionné précédemment, un exemple de modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant, comportant plusieurs modules, sera décrit dans le chapitre 5. Le chapitre 6 traitera uniquement de la gelée se formant sur les pourtours de la

Rapport-Gratuit.com

cuve. Une analyse détaillée de modèles globaux à résistances thermiques ainsi que les résultats des modélisations numériques seront présentés. Ce document ce terminera par une conclusion relatant les points importants de ce travail de recherche.

CHAPITRE 2

NOTIONS DE BASE D'ÉLECTROCHIMIE

Par définition l'électrochimie est l'étude des relations entre les réactions chimiques et le passage d'un courant électrique, en d'autres mots, la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique et vice versa. Cette science est la base de plusieurs applications couramment utilisées dans la vie de tous les jours, telles que la pile électrochimique. Il est possible de classer les applications de l'électrochimie en trois grandes catégories : l'électrolyse, le traitement de surface et la corrosion ainsi que le stockage d'énergie. Dans ce chapitre, les notions de base présentées auront pour but de clarifier certains aspects de la première catégorie, soit l'électrolyse.

L'électrolyse est un procédé permettant l'obtention d'un produit par une réaction forcée par un apport d'énergie sous forme de courant électrique. En imposant un courant électrique dans une cellule électrolytique, on utilise l'énergie électrique afin de provoquer une réaction chimique ayant un potentiel standard négatif. Le fait qu'une réaction chimique ait un potentiel standard négatif implique que cette réaction n'est pas spontanée, en d'autres mots, cette réaction ne se produit pas naturellement, c'est-à-dire sans apport d'énergie.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2.1 Notion d'oxydant et de réducteur

Lors d'une réaction électrochimique on observe un transfert d'électrons à l'interface de deux milieux conducteurs, soit un solide (conducteur électronique) et une solution aqueuse (conducteur ionique). Le conducteur accepteur d'électrons est nommé oxydant et le donneur d'électrons est appelé réducteur. On exprime la réaction de réduction comme étant un gain d'électrons et l'oxydation comme étant une perte d'électrons.

Réduction $\mathbf{Oxydant + n.électrons \rightarrow Réducteur}$ (2.1)

Exemple de réduction $8H^{+} + MnO_4^{-} + 5e^{-} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ (2.2)

Oxydation $\mathbf{Réducteur \rightarrow Oxydant + n.électrons}$ (2.3)

Exemple d'oxydation $5Fe^{2+} \rightarrow 5Fe^{3+} + 5e^{-}$ (2.4)

Il est possible de prédire le caractère d'oxydation ou de réduction d'une substance par trois différentes méthodes, soit par l'utilisation de l'électronégativité, par l'utilisation des cycles thermodynamiques ainsi que par l'utilisation des niveaux des orbitales.

Dans le cas de la première technique, on utilise la variation d'enthalpie reliée au retrait ou à l'ajout d'un électron de valence afin de déterminer son caractère

d'oxydoréduction. L'énergie associée au retrait d'un électron est appelée énergie d'ionisation, tandis que l'énergie associée à l'ajout d'un électron est appelée affinité électronique. Comme la notion d'énergie d'ionisation et d'affinité électronique s'applique dans le cas d'un seul électron de valence, il est préférable d'utiliser la notion d'électronégativité. Cette propriété caractérise la capacité d'un élément à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément. L'électronégativité est proportionnelle à la moyenne de l'énergie d'ionisation et de l'affinité électronique. On peut donc attribuer un caractère réducteur à un élément possédant une faible électronégativité et inversement un caractère oxydant à une forte électronégativité.

L'utilisation des cycles thermodynamiques consiste principalement à décomposer la réaction en plusieurs étapes successives. Par exemple, dans le cas d'une réaction de réduction d'un solide dans une solution aqueuse, il est possible d'utiliser les différentes enthalpies de réaction dans le but de déterminer le caractère électronégatif de l'élément.

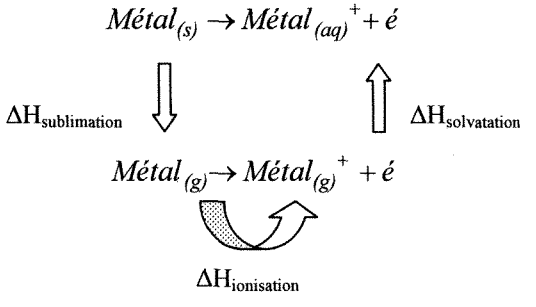

Figure 2.1 : Décomposition d'une réaction de réduction par les cycles thermodynamiques [2]

L'enthalpie de sublimation et l'énergie d'ionisation sont des valeurs positives car elles nécessitent une certaine quantité d'énergie, tandis que l'enthalpie de solvatation est négative. On qualifie le caractère réducteur par une faible enthalpie positive, soit de sublimation et d'ionisation, et une forte enthalpie de solvatation. On peut donc affirmer que plus la somme de ces trois termes sera faible plus il sera "facile", pour le métal, de se séparer d'un électron. Dans le cas de la prédiction du caractère oxydant, le même stratagème peut aussi être appliqué. Par contre dans cette situation les trois types d'énergie obtenus par la décomposition des cycles thermodynamiques sont alors l'enthalpie de dissociation, l'affinité électronique ainsi que l'enthalpie de solvatation. On peut donc dire qu'un élément possédant une forte affinité électronique ainsi qu'une forte enthalpie de solvatation et une faible enthalpie de dissociation, a un bon caractère oxydant, soit une forte tendance à accepter des électrons.

L'utilisation de la méthode des orbitales, quant à elle, est beaucoup plus qualitative quant à l'état oxydoréduction d'un élément. En observant le niveau d'énergie relié aux orbitales possédant des électrons de valence, il est en fait possible de comparer l'affinité de deux éléments, formant la réaction d'oxydoréduction, en classant le niveau d'énergie des orbitales en deux catégories, soit à haute et à faible énergie. Les orbitales de haute énergie, situées près du noyau atomique, sont moins sujettes à perdre des électrons, tandis que dans celles à basse énergie, donc plus loin de l'attraction du noyau, les électrons sont plus aisément extirpables. On peut donc relier les éléments possédant des orbitales de

haut niveau d'énergie à des éléments oxydants et les éléments possédant des orbitales de bas niveau d'énergie à des éléments réducteurs.

2.2 Propriétés des solutions électrolytiques

2.2.1 Constitution des électrolytes

L'électrolyte, constitué d'un solvant et d'un soluté, est généralement obtenu par la dissolution ou la fusion de sel, d'un acide ou d'une base. Le solvant est défini comme la substance majoritaire de l'électrolyte. Il a habituellement la propriété de dissoudre ou de diluer le soluté, qui lui est minoritaire dans la solution. Lors du mélange de ces deux composantes, les molécules se dissocient en deux parts distinctes, nommées ions. Les ions possédant ou manquant un ou plusieurs électrons sont respectivement appelés anions et cations. Par exemple, pour l'électrolyse de l'eau, l'ion OH^- est l'anion et l'ion H^+ est le cation.

2.2.2 Interactions entre les particules ioniques

L'équilibre entre les particules ioniques est, sans la présence d'un courant électrique, naturellement influencé par les différentes liaisons intermoléculaires ainsi que par le mouvement brownien. Il existe trois types de liaisons intermoléculaires dans un

électrolyte, soit les forces de Van der Waals, les liaisons d'hydrogène ainsi que les liaisons de covalente.

Les forces de Van der Waals, aussi appelées interactions dipolaires, sont des liaisons de type électrostatique. Ces forces sont dues à la présence de dipôles, définis comme étant des molécules, conducteur ou atomes possédant deux pôles, un positif et l'autre négatif. Ces forces d'attraction sont considérées comme étant de faible intensité. Par contre, dans un électrolyte, elles ne peuvent être négligées en raison du grand nombre de dipôles présents dans la solution.

Les liaisons par pont hydrogène sont en fait un type bien particulier de force d'attraction entre deux dipôles. Elles ne sont pas considérées comme des forces Van der Waals, car elles sont de très forte intensité. Ces liaisons sont présentes entre les combinaisons d'atomes d'hydrogène et d'atomes fortement électronégatifs, notamment les atomes d'azote, d'oxygène et de fluor (N-H, O-H, F-H).

Le dernier type de liaisons, les liaisons de coordinance, apparaissent lors de la présence de complexes dans la solution. Par définition, les complexes sont des assemblages polyatomiques formés d'un atome central, habituellement un métal, entouré d'ions. Les liens qui unissent cet atome central aux autres sont nommés liaisons de coordinance. Elles sont de forte énergie et sont classées dans la catégorie des liaisons

covalentes. En d'autres mots, il existe une attraction mutuelle entre les atomes, un partage d'une paire d'électrons.

Contrairement aux interactions de nature chimique ou électrostatique, le mouvement brownien est créé par le déplacement des particules. Ce type de mouvement est aléatoire et permet la description de la trajectoire d'une particule dans un fluide. Ces interactions sont provoquées par les collisions des particules se trouvant dans un fluide, même dans le cas ou celui-ci n'est soumis à aucune force extérieure.

Les diverses interactions atomiques et moléculaires, définies précédemment, obligent à différencier deux groupes d'électrolytes, les électrolytes forts et les électrolytes faibles. En effet, ces liaisons, particulièrement les forces de Van der Waals, peuvent être plus ou moins importantes dépendamment de l'espace disponible entre les ions. Plus la concentration du soluté est élevée, plus cet espace diminue et par conséquent les forces d'attraction et de répulsion augmentent en intensité. Cette dernière constatation conduit à introduire la notion d'activité, qui sera discutée dans le thème suivant.

2.2.3 Électrolyte faible, électrolyte fort et notion d'activité

Les solutions électrolytiques peuvent être qualifiées de fortes ou de faibles. Les électrolytes faibles sont principalement constitués des acides et bases faibles, tandis que les électrolytes forts sont constitués d'acides et des bases fortes ainsi que la grande

majorité des sels, voir tableau 2.1 pour divers exemples. Il est important de mentionner qu'un soluté peut former un électrolyte fort avec certains solvants et un électrolyte faible avec d'autres. Pour cette raison, il faut spécifier que la classification du tableau 2.1 est établie en considérant l'eau comme solvant.

L'adjectif faible indique que le soluté n'est que partiellement dissocié dans le solvant. Dans ce type de solution, les ions coexistent avec les molécules non ionisées. Un équilibre entre les anions, les cations et les molécules stables est établi dans le milieu et varie en fonction de la température de la solution et de la concentration du soluté. À l'opposé, lorsqu'un soluté est parfaitement dissocié, on le désigne comme étant un électrolyte fort. Dans ce type d'électrolyte, les interactions de répulsion et d'attraction jouent un rôle important, en raison du grand nombre d'anions et de cations qui sont à la source même de ces effets.

Tableau 2.1 : Exemples d'électrolytes forts et faibles en considérant l'eau pour solvant

Électrolytes faibles	Électrolytes forts
Acides faibles	Acides forts
- acide acétique, CH_3COOH	- acide sulfurique, H_2SO_4
- acide citrique, $C_6H_8O_7$	- acide chlorhydrique, HCl
	Bases fortes
	- hydroxyde de sodium, NaOH
Bases faibles	- hydroxyde de potassium, KOH
- ammoniaque, NH_4OH	Sels
- éthylamine, $CH_3CH_2NH_2$	- chlorure de sodium, NaCl
	- sulfate de sodium, Na_2SO_4

Dans le cas des électrolytes forts, il est essentiel d'utiliser la notion d'activité. En effet, lorsque les molécules sont totalement dissociées, les ions produisent, les uns sur les autres, des fortes d'interaction. Ces dernières sont définies comme étant les forces d'attraction ou de répulsion électrostatique entre deux charges ponctuelles. L'amplitude de ces forces est proportionnelle au produit de leur charge et inversement proportionnelle au carré de la distance entre les charges. L'activité chimique d'une espèce chimique i, représentée par a_i [sans unité], peut être interprétée comme la concentration active qui inclut l'influence de ces interactions.

Dans le cas d'une solution électrolytique infiniment diluée, les effets électrostatiques sont négligeables, par conséquent l'activité est égale à 1. En d'autres mots, la concentration active correspond à la concentration de l'espèce chimique. Cette hypothèse est aussi valable pour les électrolytes faibles.

2.3 Notion de potentiel d'électrode et de potentiel électrochimique

2.3.1 Notion de potentiel standard d'électrode

La différence de potentiel présente dans une cellule électrochimique est appelée force électromotrice et est mesurable à l'aide d'un voltmètre, entre les deux électrodes en

Rapport-Gratuit.com

circuit ouvert. Lorsque la réaction d'oxydoréduction de la cellule est spontanée, cette force engendre le passage d'un courant électrique. Le potentiel de chaque demi-réaction, soit de réduction ou d'oxydation, ne peut, contrairement à la force électromotrice, être physiquement mesuré. À fin de plus de commodité, on introduit le concept de potentiel standard d'électrode, qui est en fait une mesure comparative. On utilise la demi-réaction de l'hydrogène comme étant le potentiel standard d'électrode de référence, $E_{0\,H^+ \to H_2} = 0\,V$. Le tableau ci-dessous montre quelques exemples de demi-réaction et de leur potentiel standard. Par convention, on exprime toujours les demi-réactions sous la forme de réduction. Dans le cas où la demi-réaction est une réaction d'oxydation, le potentiel standard est négatif.

Tableau 2.2 : Exemples de potentiel standard d'électrode

Demi-réaction	**Potentiel standard d'électrode E_0 [V]**
$F_2+2e^- \rightarrow 2F^-$	2.870
$H_2O_2+2H^++2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.780
$ClO_2+e^- \rightarrow ClO_2^-$	0.954
$2H^++2e^- \rightarrow H_2$	0.000
$Mn^{2+}+2e^- \rightarrow Mn$	-1.180
$Al^{3+}+3e^- \rightarrow Al$	-1.660
$Li^++e^- \rightarrow Li$	-3.050

2.3.2 Notion de potentiel électrochimique

Le potentiel électrochimique est défini comme étant la somme du potentiel chimique d'une espèce et du potentiel créé par la présence de la charge électrique des ions. Le potentiel chimique est une quantité thermodynamique qui peut être exprimé de la façon suivante :

$$u = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{\text{température et pression constantes}} \tag{2.5}$$

où u est le potentiel chimique de l'espèce, G est l'enthalpie libre de Gibbs et n est le nombre de moles de cette espèce. Ce potentiel correspond au travail, une énergie molaire, nécessaire, à pression et à température constantes, afin de transférer une mole d'espèce chimique du vide à une phase.

Comme la notion de potentiel chimique ne tient pas compte des espèces chargées, un second terme doit être ajouté. Le potentiel électrochimique est donc défini ainsi :

$$\tilde{u} = u + zF\varphi \tag{2.6}$$

où $\tilde{u}$ est le potentiel électrochimique de l'espèce, u est le potentiel chimique, z est le nombre d'électrons de valence, F est la constante de Faraday et φ est le potentiel de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Galvani. Le potentiel de Galvani est défini comme étant la différence de potentiel entre une phase et le vide.

2.3.3 Loi de Nernst et potentiel d'équilibre

La loi de Nernst permet l'obtention du potentiel d'électrode dans un état d'équilibre électrochimique, à partir de l'activité des espèces oxydées $a_{réducteur}$ et réduites $a_{oxydant}$.

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT[K]}{zF} ln \frac{\left(a_{oxydant}\right)^{x_{oxydant}}}{\left(a_{réducteur}\right)^{x_{réducteur}}} \tag{2.7}$$

où E_{rev} est le potentiel d'équilibre, E_0 est le potentiel standard de demi-réaction, R est la constante des gaz parfaits, T est la température en Kelvin, z est le nombre d'électrons qui intervient dans la réaction et x est le coefficient stoechiométrique des espèces chimiques. Le potentiel d'électrode peut être converti en variation d'enthalpie libre de Gibbs par la relation suivante:

$$E = \frac{-\Delta G}{zF} \tag{2.8}$$

Avec cette relation, il est possible d'écrire la loi de Nernst sous la forme de variation d'enthalpie libre de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT[K] ln \frac{\left(a_{réducteur}\right)^{x_{réducteur}}}{\left(a_{oxydant}\right)^{x_{oydant}}} \tag{2.9}$$

2.3.3 Influence du pH et de la température de l'électrolyte

La température influence directement, par la loi de Nernst, et indirectement le potentiel d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction. En effet, l'enthalpie de Gibbs est calculée par la sommation de l'enthalpie ΔH et du produit de la variation d'entropie et de la température exprimée en Kelvin, $T\Delta S$.

$$\Delta G = \Delta H + T[K]\Delta S \tag{2.10}$$

Le pH peut jouer un rôle très important dans certains types de réaction d'oxydoréduction, comme par exemple dans la corrosion. Il existe pour diverses espèces chimiques des diagrammes, nommés diagrammes de Pourbaix, permettant de représenter le potentiel en fonction du pH de l'électrolyte. Il est aussi possible d'évaluer l'effet de la teneur en H^+ d'une solution électrolytique à partir de l'équation de Nernst, qui démontre habituellement que le potentiel diminue en fonction du pH.

2.4 Loi de Faraday

La relation entre la quantité de mole d'espèce chimique produite et la courant électrique fut émise par le physicien britannique Micheal Faraday en 1834. Cette relation fait intervenir la constante de Faraday, F, qui est définie comme étant la charge électrique nécessaire afin d'obtenir une mole de produit. Cette constante correspond en fait à la charge d'un électron multipliée par le nombre d'Avogadro N_a.

$$F = e^- \cdot N_a = 1.6022 \cdot 10^{-19} C \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \frac{1}{mol} = 96\,484 \frac{C}{mol} \tag{2.11}$$

La loi de Faraday stipule que la quantité de produit obtenue par électrolyse est proportionnelle au courant passant dans la cellule électrolytique.

$$M_P = \frac{M}{zF} I\ t \tag{2.12}$$

où M_P est la quantité de masse produite à l'électrode en kilogramme, M est la masse molaire de l'espèce produite en kilogramme par kmol, I est le courant électrique en ampère, z est le nombre d'électrons échangés, F est la constante de Faraday correspondant à 96 484*10^3 C/(kmol) et où t est le temps en seconde. Dans le cas de la

production d'aluminium par électrolyse, il est possible de produire 0.335 g d'aluminium avec un courant d'un ampère pendant une période d'une heure.

2.5 Transport de matière en solution ionique

Les ions en solution se déplacent dans le but d'être en contact avec l'interface de la réaction électrochimique et ainsi participer aux échanges d'électrons. Il existe trois différents modes de transport pouvant expliquer ces déplacements, soit la convection, la migration et la diffusion. L'écoulement des ions est mesurable et représente une densité de flux, une quantité de moles véhiculées par unité de temps perpendiculairement à une surface. Cette section porte essentiellement sur la description physique de ces divers modes de transport et sur les densités de flux qu'ils engendrent.

2.5.1 La convection

La convection peut être naturelle ou forcée. La première est due à une différence d'un ou de plusieurs propriétés thermodynamiques et physiques au sein de la solution électrolytique, tandis que la seconde est due à une action extérieure. La convection naturelle est un phénomène qui implique un mouvement en présence d'un gradient. Ce gradient peut être de diverses natures, par exemple, gradient de température ainsi que gradient de densité. On qualifie de convection forcée, un mouvement créé par une force

extérieure, par exemple un mouvement d'agitation. En termes de quantité de flux de matière, la convection forcée s'exprime comme étant la multiplication de la vitesse $\vec{v}_f$, créée par la force extérieure, par la concentration du soluté, c.

$$\vec{J}_c = \vec{v}_f c \tag{2.13}$$

Il faut spécifier que dans cette équation, la vitesse est la vitesse moyenne du fluide. Ce type de transport est de beaucoup plus forte amplitude que ceux engendrés par tous les autres modes de transport, dépendamment de la vitesse de l'écoulement.

2.5.2 La migration

La migration est le mode de transport relié au champ électrique et n'influence que les espèces chargées de l'électrolyte. Ce mode de transport peut être perçu comme une densité de courant $\vec{i}_m$ s'exprimant en fonction du champ électrique.

$$\vec{i}_m = \frac{F^2|z|\, z\, Dc}{RT[K]} grad\varphi = \sigma \vec{E} \tag{2.14}$$

où φ est le potentiel de Galvani en volt, c est en kmol/m^3, T est la température en Kelvin, D est le coefficient de diffusion en m^2/s, R est la constante des gaz parfaits en kJ/(K kmole), F est la constante de Faraday en C/kmole, σ est la conductivité de l'électrolyte en

S/m et $\vec{E}$ est le champ électrique en V/m. Le fait que le nombre d'électrons de valence soit exprimé une fois en valeur absolue plutôt que d'être au carré permet de prendre en considération le signe de la charge de l'espèce, car les anions et cations migrent en sens opposé. Le flux relié à la migration est obtenu en divisant la densité de courant par $F\,z$.

$$\vec{J}_m = \frac{FzDc}{RT[K]}\vec{E} \tag{2.15}$$

2.5.3 La diffusion

La densité du flux de diffusion a pour force motrice le gradient de concentration et est obtenue par la loi de Fick.

$$\vec{J}_d = D\,\mathrm{grad}\,c \tag{2.16}$$

Habituellement, ce mode de transport est uniquement présent à la surface de l'interface électrode-électrolyte pour deux raisons précises. En premier lieu, la convection forcée implique une homogénéisation de la concentration des espèces, dans la majeure partie de la solution, faisant, par conséquent, tendre le gradient de concentration vers zéro. Deuxièmement, la présence d'une mince couche stagnante, $\vec{v}_f = 0$, sur la paroi de l'électrode, diminue le renouvellement, à l'interface, de l'espèce impliqué dans la réaction.

Ce ralentissement produit ainsi une variation de concentration dans cette zone. L'épaisseur de cette couche est nommée couche de diffusion ou couche de Nernst et est de l'ordre du micromètre [μm]. Elle dépend principalement de trois paramètres : la viscosité du fluide, le coefficient de diffusion et la vitesse du fluide.

En régime transitoire, la zone de diffusion croît avec le temps pour atteindre sa valeur d'équilibre, constante dans le régime permanent.

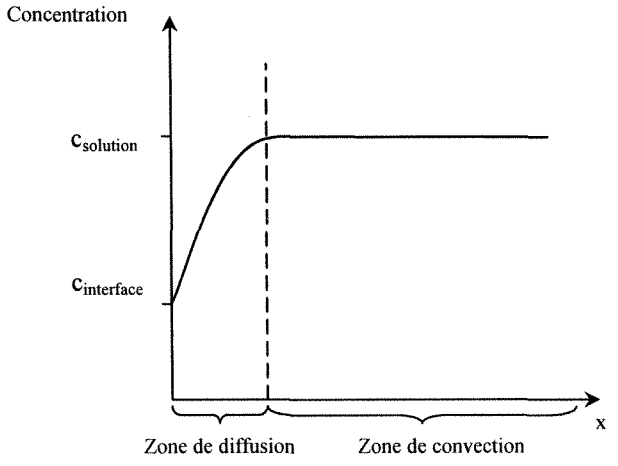

Figure 2.2 : Concentration de l'espèce électroactive à l'électrode, en régime permanent

2.5.4 Équation générale de transport

L'équation générale de transport correspond à la somme des densités de flux de chaque mode de transport des ions en solution décrits précédemment.

$$\vec{J}_{total} = \frac{F\ zDc}{RT[K]}\vec{E} + D\,\mathrm{grad}\,c + \vec{v}_f c \tag{2.17}$$

Sous cette tournure, elle correspond à une forme explicite de l'équation générale de transport de Nernst-Planck. Les équations présentées précédemment sont valides que pour une espèce électroactive. Afin de généraliser cette équation pour l'ensemble d'une solution électrolytique, qui comporte généralement plus de deux espèces dans le cas des procédés électrochimiques industriels, on effectue la sommation des densités de flux de chaque espèce i.

$$\vec{J}_{total} = \frac{F\ \vec{E}}{RT[K]}\sum_i z_i\ D_i\ c_i + \sum_i D_i\ \mathrm{grad}\,c_i + \vec{v}_f \sum_i c_i \tag{2.18}$$

En résumé, la densité de flux est influencée par les gradients de concentration, le potentiel électrique, la vitesse du fluide ainsi que par l'ensemble des propriétés des espèces électroactives.

Tableau 2.3 : Résumé des modes de transport

Mode	Force motrice	Densité de flux
Convection	Force externe, $\vec{v}_f$	$\vec{J}_c = \vec{v}_f \sum_i c_i$
Migration	Champ électrique, $\vec{E}$	$\vec{J}_m = \frac{F\ \vec{E}}{RT[K]}\sum_i z_i\ D_i\ c_i$
Diffusion	Gradient de concentration, *grad* c_i	$\vec{J}_d = \sum_i D_i\ \mathrm{grad}\,c_i$

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE 3

PROCÉDÉ HALL-HÉROULT

3.1 Présentation du procédé

En 1886, Charles Martin Hall et Paul Héroult, deux inventeurs, l'un américain et l'autre français, ont mis au point, simultanément, un procédé permettant la production d'aluminium liquide. Ce procédé consiste à dissoudre régulièrement l'alumine provenant des différents minerais, dans un bain de cryolithe fondue Na_3AlF_6 contenu dans une cuve d'électrolyse maintenue à une température comprise entre 950 à 980 °C. L'alumine est électrolysée par le passage d'un courant continu entre l'anode et la cathode. La réaction principale du procédé d'électrolyse s'écrit comme suit :

$$\frac{1}{2}Al_2O_{3(s)} + \frac{3}{4}C_{(s)} \rightarrow Al_{(l)} + \frac{3}{4}CO_{2(g)} \tag{3.1}$$

La cuve est principalement constituée d'anodes précuites, dans le cas de cuves modernes, d'un bain électrolytique, de murs isolateurs multicouches, d'une couche de métal, d'un système d'alimentation en alumine ainsi que du bloc cathodique qui inclut le

bloc de carbone, les barres collectrices et un bloc d'isolation, voir figure 3.1.

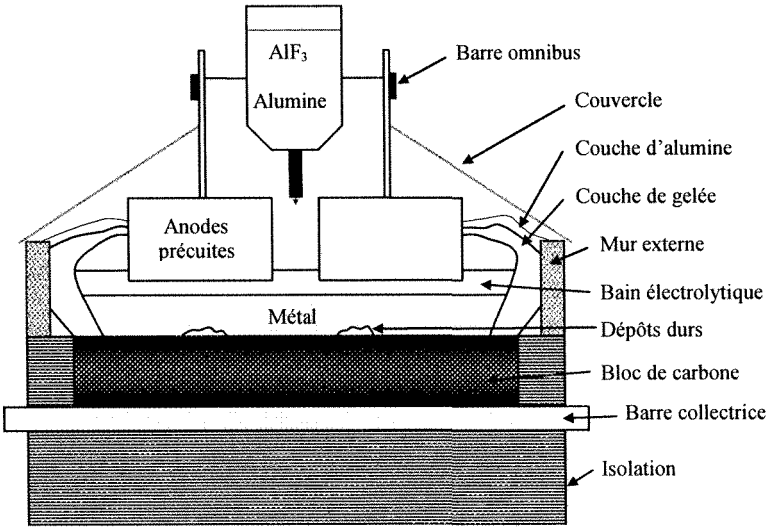

Figure 3.1: Schéma d'une cuve Hall-Héroult à anodes précuites

3.1.1 Les anodes

Le procédé Hall-Héroult actuel utilise des anodes de carbone qui se consument au fur et à mesure de l'opération de la cuve. La masse théorique de carbone nécessaire afin de produire un kilogramme d'aluminium est 0.333 kg. Par contre, la valeur réelle est d'une fois et demi de la valeur théorique, 0.5 kg, en raison de plusieurs facteurs tels que la qualité et la combustion des anodes. Il est donc essentiel de remplacer les anodes à une fréquence régulière, soit entre 22 et 30 jours. Lorsque les anodes sont retirées de la cuve elles ne sont pas entièrement consumées, ce qui participe aussi aux pertes de carbone. En contrepartie, ces dernières peuvent être nettoyées et recyclées dans le but d'en produire de nouvelles anodes.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Les anodes sont fabriquées à partir d'un mélange de coke de pétrole broyé et de brai de houille. Elles peuvent être obtenues par deux techniques soit par une technique de cuisson dans le cas des anodes utilisées dans les cuves modernes ou par une technique d'auto-cuisson pour celles utilisées dans les cuves Söderberg.

La méthode d'auto-cuisson consiste à malaxer le mélange, sous forme de pâte, pour le refroidir par la suite sous la forme de briquettes. Ces dernières sont par la suite rassemblées dans une enveloppe métallique et introduites dans la cuve. Le chauffage de ce type d'anodes est effectué par effet Joule lors du procédé. La seconde technique, le précuisson, consiste à mouler le mélange en bloc, de la taille finale des anodes pour en ensuite cuire les anodes dans un four à une température de 1100°C. Malgré que la demande énergétique de cette méthode de fabrication soit supérieure, elle est tout de même à privilégier car la qualité des anodes précuites permet de réduire de façon considérable la consommation de carbone. Il est important de mentionner que les cuves Söderberg ne sont moins utilisées à ce jour pour des raisons environnementales. En effet, ce type de cuve produit des émanations de gaz cancérogènes qui proviennent du brai lors de la cuisson des anodes.

Plusieurs recherches concernant les anodes sont présentement en cours et ont comme objectif l'utilisation d'anodes inertes dans le procédé Hall-Héroult. Comme ce type d'anode ne participe pas à la réaction, cela impliquerait des grands impacts environnementaux bénéfiques. En effet, la production de dioxyde de carbone serait

remplacée par la production d'oxygène et la plupart des émissions gazeuses seraient éliminées. Il faut par contre mentionner que ce type de cuve consommerait plus d'énergie électrique que les cuves à anodes consommables car il n'y aurait pas l'apport énergétique créé par la combustion du carbone.

3.1.2 Le bloc cathodique

Du point de vue théorique, la couche d'aluminium liquide est considérée comme étant la cathode de la cellule électrolytique, tandis que techniquement la cathode est en fait l'ensemble du bloc de carbone, des barres collectrices ainsi que de la couche d'isolant. Le bloc de carbone est constitué d'un assemblage de plusieurs blocs de carbone précuits fabriqués de semi-graphite ou d'anthracite. Les barres collectrices sont situées sous le bloc de carbone et ont pour fonction de permettre le passage du courant. La couche d'isolant est constituée de briques et de matériel réfractaire qui par définition ont une forte inertie thermique. Cette dernière couche a pour but de réduire au minimum les pertes de chaleur par le fond de la cuve. Le bloc cathodique a une durée de vie moyenne d'environ 5 à 6 ans.

3.1.3 Bain électrolytique

Dans le but premier de réduire la température du liquidus du bain, constitué principalement de cryolithe, différents additifs sont ajoutés au bain. L'ajout de ces

différents additifs permet de réduire la température du liquidus à une valeur d'environ 940 °C, comparativement à 1020°C pour un bain constitué uniquement de cryolithe. Les principales composantes ajoutées au bain sont des composées de fluorure, soit :

- le fluorure d'aluminium, AlF_3
- le fluorure de calcium, CaF_2
- le fluorure de magnésium, MgF_2
- le fluorure de lithium, LiF
- le fluorure de potassium, KF

L'alumine représente entre 2 à 4% en masse du bain. Elle est ajoutée de façon régulière par une méthode d'ajout par point, qui consiste à introduire l'alumine à différents endroits de la cuve, soit entre deux à cinq positions.

3.1.4 Le procédé Hall-Héroult d'hier à aujourd'hui

Le procédé Hall-Héroult est un procédé relativement coûteux principalement dû à sa grande demande énergétique et aux dépenses reliées aux matériaux. Depuis le début les années 80, l'électrolyse de l'aluminium a grandement progressée du point de vue environnemental et au niveau de la consommation énergétique. Différentes améliorations, telles que l'augmentation de la grandeur et de l'ampérage des cuves ainsi que la mise au point de techniques d'ajout d'alumine ont permis de réduire les coûts de production. La

figure 3.2 trace et prédit l'évolution de différents paramètres permettant l'évaluation de la performance du procédé.

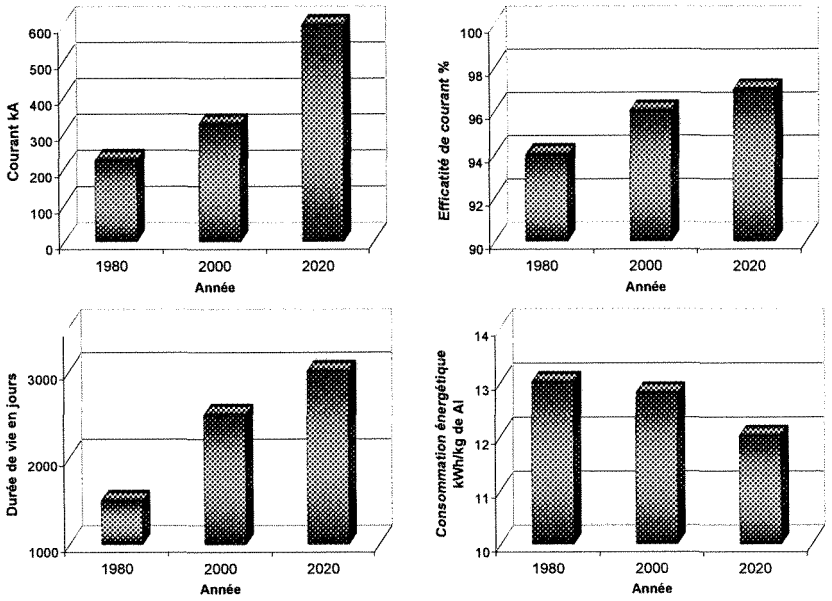

Figure 3.2 : Évolution des différents paramètres du procédé Hall-Héroult [3]

L'augmentation de l'ampérage permet de réduire les coûts d'investissements reliés à l'automatisation de la cuve et aux systèmes de récupération des gaz et d'ajout d'alumine. En ce qui concerne l'amélioration de l'efficacité de courant, elle est essentiellement due à la meilleure compréhension de l'ensemble des phénomènes physiques se produisant dans la cuve. Comme l'efficacité de courant représente la quantité de métal réellement produit sur la quantité théorique possible, la consommation énergétique par kilogramme d'aluminium diminue lorsque ce paramètre progresse. La durée de vie de la cuve a pratiquement doublée depuis les années 80 et ce en raison de meilleures conditions d'opération et ainsi qu'en raison de l'utilisation de matériaux de meilleure qualité. Il faut

aussi souligner que l'amélioration des conditions de démarrage de la cuve a aussi un impact positif sur ce paramètre. De bonnes conditions de démarrage permettent de réduire les risques de fracture de la cathode qui influence directement la durée de vie de la cuve.

3.2 Composition du bain et effets des différents additifs

3.2.1 Composition du bain

Le bain électrolytique utilisé dans le procédé Hall-Héroult est constitué en majeur partie de sels fondus, soit de la cryolithe Na_3AlF_6. Sa composition se caractérise essentiellement par deux ratios, soit le ratio de cryolithe CR et le ratio du bain BR. Ces deux rapports se définissent comme suit :

$$CR = \frac{nombre\ de\ moles\ de\ NaF}{nombre\ de\ moles\ de\ AlF_3} \tag{3.2}$$

$$BR = \frac{masse\ de\ NaF}{masse\ de\ AlF_3} \tag{3.3}$$

Le ratio de cryolithe est le double de celui du bain en raison des masses molaires des molécules qui sont de $42\,kg/kmole$ pour le NaF et de $84\,kg/kmole$ pour le AlF_3. Diverses réactions, qui seront présentées dans la section suivante, consomment une partie

du fluorure d'aluminium. Par conséquent, il importe de combler ce manque par l'ajout périodique d'une quantité de fluorure d'aluminium.

Le ratio du bain varie constamment durant l'opération de cuve. En contrepartie, la teneur en alumine, elle, doit être maintenue autour de 2 à 4 % de la masse du bain afin d'éviter les effets anodiques ou la formation de dépôts durs. Divers additifs tels que le fluorure de calcium CaF_2, le fluorure de magnésium MgF_2 ainsi que le fluorure de lithium LiF, sont ajoutés à la cryolithe afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques du bain.

Le premier additif, le CaF_2 correspond en général à 4 à 6 % de la masse totale du bain. Une certaine partie, sous la forme de CaO, une impureté de l'alumine, se retrouve déjà dans le bain avant son ajout. Sa concentration est relativement stable car un équilibre se crée entre l'apparition de cet additif par l'entremise de l'alumine et par sa perte dans la couche d'aluminium liquide. L'ajout du MgF_2 vient habituellement de paire avec l'addition de LiF et est comprise entre 2 et 4 % en masse. Il entre dans le bain sous la forme MgO ou de $MgCO_3$. En ce qui concerne le LiF, il est ajouté sous la forme de Li_2CO_3 et correspond à environ 1.5 à 3 % de masse. Ce dernier est considéré comme étant l'additif qui offre les plus grands impacts positifs sur les propriétés du bain. Son ajout est, par contre, limité en raison de son coût élevé. Il faut aussi mentionner que dans certains centres d'électrolyse, une quantité de KF peut aussi être ajoutée.

Tableau 3.1: Résumé de la composition chimique du bain

Composante	Na_3AlF_6	Al_2O_3	AlF_3	CaF_2	MgF_2	LiF
% massique	100% - $\sum$ % massique des additifs	2-4%	3-15%	3-7%	2-4%	1.5-3%

3.2.2 Présence de différentes impuretés

Durant l'opération de la cuve, diverses impuretés sont introduites dans le bain. Ces dernières proviennent principalement des matériaux bruts, soit des anodes, de l'alumine ainsi que des composantes chimiques ajoutées au bain, généralement du fluorure d'aluminium. Le revêtement réfractaire ainsi que les parois latérales, fabriqués de carbure de silicium, sont en majeure partie à l'origine des particules indésirables de silicium dans le bain. Certaines impuretés, principalement le fer, sont originaires des composantes de la cuve et des différents outils que l'on introduit dans le bain. La majorité de ces impuretés entrent dans le bain électrolytique sous la forme d'oxyde et sont ensuite dissoutes dans ce dernier.

Le tableau ci-dessous présente les concentrations typiques des impuretés retrouvées dans les trois principales composantes chimiques du bain. D'autres impuretés aussi présentes dans le bain, telles que le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le gallium (Ga), le bore (B) et le soufre (S), proviennent du coke de pétrole, la principale composante des anodes. Il est aussi important de mentionner que le gallium est présent dans la bauxite, dont on extrait l'alumine.

Tableau 3.2: Concentration typique des impuretés dans les composantes chimiques du bain, en % massique

Impuretés	Alumine	Cryolithe	Fluorure d'aluminium
Phosphore, P	0.0004-0.0011	-	0.015-0.02
Silicium, Si	0.007-0.02	0.12-0.13	0.10-0.15
Fer, Fe,	0.008-0.022	0.04-0.11	0.01-0.02
Titan, Ti	0.002-0.008	0-0.001	0.0008-0.0012
Zinc, Zn	0.001-0.011	-	-
Vanadium, V	0.0012-0.004	0.001-0.005	0.0002-0.0003
Chrome, Cr	0.002	-	-
Gallium, Ga	0.007-0.008	-	-

Les impuretés peuvent être retirées de la cuve lors du siphonage du métal, par les émissions gazeuses ou par divers matériels que l'on enlève de la cuve tels que l'écume, les revêtements usés ainsi que par les anodes usées. Elles peuvent par contre être réintroduites dans le bain par l'entremise de l'épurateur à sec ainsi que par le recyclage des anodes usées.

La présence des impuretés dans la cuve nuit à la production d'aluminium de deux différentes manières. Le premier aspect négatif engendré par les impuretés est relié à la pureté du métal produit. La concentration du métal produit est autour de 99.7% en raison de la contamination par certaines impuretés. De plus, les impuretés causent aussi une perte d'efficacité de courant, car elles participent à des cycles d'oxydoréduction. Ces

Rapport-Gratuit.com

cycles sont nuisibles au procédé car ils utilisent une quantité d'énergie, qui ne peut dans ce cas être utilisée pour la production du métal.

3.2.3 Effets des différents additifs

Divers additifs, tels que le fluorure d'aluminium AlF_3, le fluorure de calcium CaF_2, le fluorure de magnésium MgF_2, le fluorure de lithium LiF et le fluorure de potassium KF, sont ajoutés au bain dans le but principalement de réduire la température de fusion, c'est-à-dire la température du liquidus, du bain électrolytique. L'ajout de ces additifs n'influence pas uniquement la température du liquidus, mais bien l'ensemble des propriétés physiques et chimiques de l'électrolyte. Le tableau 3.3 présente l'influence qualitative des additifs sur les diverses propriétés du bain.

Tableau 3.3 : Influences des additifs sur les propriétés du bain

Propriétés	Influences des additifs				
	AlF_3	CaF_2	MgF_2	LiF	KF
Température du liquidus	↓	↓	↓	↓	↓
Densité	↓	↑	↑	↓	↓
Tension de surface	↓	↓	↑	↑	↓
Conductivité électrique	↓	↓	↓	↑	↓
Viscosité	↑	↑	↓	↓	__[1]
Solubilité de l'alumine	↓	↓	↓	↓	__[2]
Pression de vapeur	↑	↓	↓	↓	__[1]

[1] L'influence du KF sur cette propriété n'est pas répertoriée dans la littérature.

[2] Le KF n'affecte pas la solubilité de l'alumine.

À la lecture de ce tableau, on constate que l'ajout de chacun de ces additifs diminue la solubilité de l'alumine, ce qui peut engendrer la formation de dépôts durs dans la cuve. Pour cette raison, on doit limiter la quantité d'additifs ajoutée au bain. L'additif idéal devrait permettre de réduire la température du liquidus, la densité, la pression de vapeur ainsi que la solubilité de l'aluminium, d'augmenter la conductivité électrique sans toutefois diminuer la solubilité de l'alumine.

3.3 La chimie du bain

Les diverses réactions chimiques se produisant dans le procédé Hall-Héroult font l'objet d'un très grand nombre d'études depuis le début des années 30. Malgré ces nombreuses années de recherche, la chimie du bain demeure encore à ce jour un sujet assez controversé car sa compréhension n'est encore que partielle. Cette section traitera des interactions entre les différentes composantes chimiques, tels que les ions complexes, des réactions anodiques et cathodiques, de la réaction de réoxydation de l'aluminium ainsi que des émissions gazeuses.

3.3.1 Ions présents dans l'électrolyte

La cryolithe fondue se dissocie en ions Na^+ et AlF_6^{3-} selon la réaction ci-dessous. Il est important de mentionner que le sodium est le seul cation présent dans la cuve. Suite

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

à cette réaction, une portion des anions AlF_6^{3-} se dissocie de nouveau pour former les ions suivants : AlF_4^-, AlF_5^{2-}. La capacité de cet ion à libérer un ou deux atomes de fluore varie en fonction du ratio du bain. On considère que, pour un ratio de 1.5, il y a 25 % de ce type d'ions, qui prendrait la forme des ions précédemment mentionnés.

$$Na_3AlF_6 \rightarrow 3Na^+ + AlF_6^{3-} \tag{3.4}$$

On retrouve dans la littérature, par exemple dans Thonstad et al [3], les différents diagrammes de phases, binaires ou ternaires, des systèmes suivants : $NaF - AlF_3$, $NaF - AlF_3 - CaF_2$, $NaF - AlF_3 - LiF$ et $Na_3AlF_6 - Al_2O_3 - AlF_3$. Ces derniers permettent de connaître les différents ions complexes présents dans le bain électrolytique en fonction de la température et de la concentration des différentes espèces chimiques. Comme l'objectif de ce document consiste à effectuer une introduction sur le procédé Hall-Héroult et que la chimie du bain est un sujet fort complexe, ces diagrammes de phase ne seront que référés.

En ce qui concerne la dissolution de l'alumine, on distingue principalement deux types d'ions complexes. La quantité de ces ions est principalement fonction de la teneur en alumine du bain. À faibles teneures en alumine, cette dernière se dissous principalement en ions ayant la structure suivante : $Al_2OF_x^{(4-x)}$. Le composé que l'on retrouve en plus grande nombre est le $Al_2OF_6^{2-}$ obtenu par la réaction suivante :

$$Al_2O_3 + 4AlF_6^{3-} \rightarrow 3Al_2OF_6^{2-} + 6F^- \tag{3.5}$$

Dans le cas d'une haute teneur en alumine, qui est caractérisé par une concentration d'alumine comprise entre 8-10% en masse, la concentration en oxygène favorise les liens $Al-O-Al-O$. La réaction dominante devient alors :

$$2Al_2O_3 + 2AlF_6^{3-} \rightarrow Al_2O_2F_4^{2-} \tag{3.6}$$

Selon Holm [6], la dissolution de l'alumine engendre, à haute concentration, une demande énergétique de $84\,kJ/mole$ d'alumine, comparativement à $280\,kJ/mole$ pour une faible teneur d'alumine.

3.3.2 Réactions anodiques et cathodiques

L'alumine dissoute, sous ses différentes formes, réagit avec le carbone afin de libérer des électrons et génère, par le fait même, une production de dioxyde de carbone sous forme gazeuse. Les réactions à l'anode se classent, comme dans le cas de la dissolution de l'alumine, en deux catégories.

Faible concentration en alumine $\left\{ \; Al_2OF_6^{2-} + 4F^- + C \rightarrow CO_2 + 4e^- + 4AlF_4^- \right.$ (3.7)

Forte concentration en alumine

$$Al_2O_2F_4^{2-} + 4F^- + C \rightarrow CO_2 + 4e^- + 2AlF_4^- \quad (3.8)$$

$$2Al_2O_2F_6^{4-} + 2F^- + C \rightarrow CO_2 + 4e^- + 2AlF_4^- \quad (3.9)$$

Les réactions à la cathode permettent le transport d'électrons de la couche d'aluminium liquide au bain électrolytique et se définissent comme suit :

$$AlF_4^- + 3e^- \rightarrow Al + 4F^- \quad (3.10)$$

$$AlF_6^{3-} + 3e^- \rightarrow Al + 6F^- \quad (3.11)$$

3.3.3 Réoxydation du métal

Il existe dans l'électrolyte une certaine quantité de métal dissous qui une fois en contact avec la couche gazeuse est réoxydée. Ce phénomène est appelé "back réaction" et est la principale cause de la perte d'efficacité de courant. La réoxydation du métal dissous correspond à l'équation ci-dessous.

$$Al + 6CO_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 6CO \quad (3.12)$$

En sommant les deux principales réactions de la cuve, on obtient la réaction d'électrolyse de l'aluminium en fonction de l'efficacité de courant.

$$\begin{array}{l} Al_2O_3 + \frac{3}{2}C \rightarrow 2Al + \frac{3}{2}CO_2 \\ (1-CE)(2Al + 3CO_2) \rightarrow (1-CE)(Al_2O_3 + 3CO) \\ \hline CE\,Al_2O_3 + \frac{3}{2}C \rightarrow 2CE\,Al + 3\left(CE - \frac{1}{2}\right)CO_2 + 3(1-CE)CO \end{array} \tag{3.13}$$

↓ en divisant par CE on obtient :

$$Al_2O_3 + \frac{3}{2CE}C \rightarrow 2Al + 3\left(1 - \frac{1}{2CE}\right)CO_2 + 3\left(\frac{1}{CE} - 1\right)CO \tag{3.14}$$

3.3.4 Émissions gazeuses

3.3.4.1 Émissions gazeuses lors du fonctionnement normal de la cuve

Le procédé Hall-Héroult produit essentiellement, lors de son fonctionnement en état normal, deux émissions gazeuse, le CO_2 et le CO. La première émission provient de la réaction principale de la cuve tandis que la seconde est émise lors de la réaction de réoxydation du métal dissous dans le bain. La concentration de CO_2 et de CO , lors de l'opération standard de la cuve, est approximativement de 90 % et 10 % massique, dépendamment de l'efficacité du courant.

On note aussi la présence d'autres gaz tels que le fluorure d'aluminium AlF ainsi que le fluorure d'hydrogène HF. La production de ces gaz oblige l'ajout périodique de

AlF_3 dans la cuve. Les réactions permettant l'obtention de ces émissions sont présentées ci-dessous.

$$\text{Formation du } AlF \quad \left\{ \quad AlF_{3(s)} + 2Al_{(l)} \rightarrow AlF_{(g)} \right. \tag{3.15}$$

$$\text{Formation du } HF \quad \left\{ \begin{array}{ll} 2AlF_{3(dis)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 6HF_{(g)} + Al_2O_{3(s)} & (3.16) \\ 3Na_3AlF_{4(g)} + 3H_2O_{(g)} \rightarrow 6HF_{(g)} + Al_2O_{3(s)} + Na_3AlF_{6(s)} & (3.17) \end{array} \right.$$

L'hydrogène nécessaire à la formation du HF provient essentiellement des anodes, de l'alumine et de l'humidité de l'air.

3.3.4.2 Émissions gazeuses lors d'un effet anodique

Lors d'un effet anodique, deux émissions gazeuses supplémentaires sont générées à l'anode, le CF_4 et le C_2F_6. Ces deux gaz, classés dans la catégorie des gaz perfluorocarbonés (PFC), sont de gaz à effet de serre ayant un impact très néfaste pour le réchauffement planétaire. Les PFCs sont beaucoup plus nuisibles pour l'effet de serre que le CO_2, soit 6500 fois plus pour le CF_4 et de 9200 fois plus pour le C_2F_6. Les pourcentages massiques des différents gaz produits lors des effets anodiques sont présentés dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4: Concentration gazeuse typique lors d'une effet anodique

Gaz	Pourcentage massique
CO	60-70%
CO_2	15-20%
CF_4	15-20%
C_2F_6	1-3%

Le taux d'émissions des gaz PFC dépend du type de technologie des cuves utilisées ainsi que de l'algorithme du contrôleur de la cuve permettant l'élimination des effets anodiques. Les émissions de C_2F_6 débutent en même temps que l'effet anodique et arrêtent après une à deux minutes, tandis que les gaz CF_4 sont produits durant toute la durée du phénomène. Le rapport entre ces deux gaz dépend donc de la durée de l'effet anodique. Les réactions permettant la génération de ces gaz sont les suivantes :

$$\tfrac{4}{3}Na_3AlF_6 + C \rightarrow \tfrac{4}{3}Al + 4NaF + CF_{4(g)} \tag{3.18}$$

$$2Na_3AlF_6 + 2C \rightarrow 2Al + 6NaF + C_2F_{6(g)} \tag{3.19}$$

La quantité de gaz PFC produit par tonne d'aluminium généré à la cathode peut se calculer par les équations suivantes :

$$CF_4(kg / tonne\ d'Al) = 1.9 \frac{Ov}{\%CE} \tag{3.20}$$

$$C_2F_6(kg / tonne\ d'Al) = 26\ \%\ de\ CF_4(kg / tonne\ d'Al) \tag{3.21}$$

où Ov est la surtension lors d'un effet anodique en millivolt par jour et $\%CE$ est l'efficacité de courant en pourcentage. Les gaz émanant de la cuve sont récupérés pour être traités dans un procédé nommé épuration à sec, créé à la fin des années 60. Ce procédé en plus d'avoir des grands bénéfices du point de vue environnemental, permet de récupérer les fluorures qui sont fort dispendieux. L'installation et le fonctionnement de ce procédé deviennent après peu de temps rentable principalement pour cette raison. Le fonctionnement de l'épurateur à sec est basé sur la sorption, qui consiste à la rétention du gaz par un solide, appelés respectivement sorbat et sorbant. Dans le cas des gaz anodiques, le sorbant utilisé est de l'alumine et les réactions du procédé s'écrivent comme suit :

$$HF_{(g)} + Al_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 \cdot HF_{(ads)} \tag{3.22}$$

$$6\ Al_2O_3 \cdot HF_{(ads)} \xrightarrow{chaleur} 2\ AlF_3 + 3\ H_2O + 5\ Al_2O_3 \tag{3.23}$$

Un des désavantages de ce procédé est le fait qu'il recycle aussi les impuretés, qui peuvent alors être réintroduites avec la seconde alumine. Pour minimiser cet effet, on utilise une méthode de séparation magnétique, qui permet l'élimination de 90 % des impuretés.

3.4 Bilan énergétique

L'obtention de l'aluminium par le procédé Hall-Héroult nécessite un apport énergétique, sous la forme d'énergie électrique, en raison de la réaction électrochimique non spontanée. Comme la consommation d'énergie est étroitement reliée aux différents aspects économiques, le bilan énergétique devient une étape indispensable lors de l'étude de ce procédé. L'énergie électrique fournie au procédé est transformée en deux quantités distinctes, soit l'énergie nécessaire à la réaction et les pertes énergétiques Q.

$$\acute{E}nergie_{\acute{e}lectrique} = \acute{E}nergie_{r\acute{e}action} + Q \tag{3.24}$$

3.4.1 Énergie reliée à la réaction

La réaction théorique de la cuve d'électrolyse, soit la dissociation de l'alumine, peut s'écrire comme suit :

$$\frac{1}{2} Al_2O_{3(s)} \rightarrow Al_{(l)} + \frac{3}{4} O_{2(g)} \tag{3.25}$$

Cette équation correspond en fait à la réaction présente dans une cellule électrochimique ayant des anodes qui ne participent pas à la réaction, définies comme étant des anodes inertes. L'enthalpie et l'énergie libre de Gibbs reliées à cette réaction sont respectivement

Rapport-Gratuit.com

845 kJ et 640 kJ par mole d'aluminium, à 977 $°C$. Dans le cas des anodes consumables, le carbone interagit dans la réaction et engendre une réduction de la quantité d'énergie nécessaire à la réaction

$$\frac{1}{2}Al_2O_{3(s)} + \frac{3}{4}C_{(s)} \rightarrow Al_{(l)} + \frac{3}{4}CO_{2(g)} \tag{3.26}$$

En effet, la combustion du carbone permet de réduire l'enthalpie et l'énergie libre d'approximativement 35% soit respectivement 548 kJ et 342 kJ par mole d'aluminium, à 977 $°C$. Il faut noter que les valeurs présentées ci-dessus ne prennent pas en considération la quantité d'énergie nécessaire au préchauffage des différentes espèces chimiques à la température de la réaction. En tenant compte de cette étape, l'enthalpie totale de la réaction correspond à la sommation de l'enthalpie nécessaire au chauffage de l'alumine $\Delta H_{Al_2o_3}$ et du carbone ΔH_C et à l'enthalpie de la réaction $\Delta H_{réaction}$.

$$\Delta H_{totale} = \Delta H_{réaction} + \frac{1}{2}\Delta H_{Al_2o_3} + \frac{3}{4}\Delta H_C \tag{3.27}$$

En considérant l'équation 3.14, correspondant à l'équation générale d'électrolyse incluant la réaction de réoxydation de l'aluminium, il est possible de calculer l'enthalpie totale de la réaction en fonction de l'efficacité du courant.

$$\Delta H_{totale} = \Delta H_{réaction} + \frac{1}{2}\Delta H_{Al_2O_3} + \frac{3}{4CE}\Delta H_C \tag{3.28}$$

où $\Delta H_{réaction} = \frac{100}{CE}\left(126.00 + 422.28\frac{CE}{100}\right) kJ \cdot mole^{-1}$ (3.29)

$$\Delta H_{Al_2O_3} = (H_{T=977°C} - H_{T=20°C})_{Al_2O_3} = 109.73 kJ \cdot mole^{-1} \tag{3.30}$$

$$\Delta H_C = (H_{T=977°C} - H_{T=20°C}) = 17.410 kJ \cdot mole^{-1} \tag{3.31}$$

On peut donc réécrire l'enthalpie totale de la réaction en fonction de l'efficacité du courant.

$$\Delta H_{totale} = \frac{1}{CE} 139.180 + 477.240\ kJ \cdot mole^{-1} \tag{3.32}$$

On constate que dans le cas où l'efficacité de courant serait de 100%, l'énergie nécessaire pour préchauffer l'alumine et le carbone nécessaire à la production d'une mole d'aluminium correspond à *67.115* kJ/mole, ce qui permet de valider l'enthalpie de la réaction présentée au tout début de cette sous-section, soit de 548 kJ par mole d'aluminium produit.

3.4.2 Pertes énergétiques

La moitié de l'énergie électrique entrant dans la cuve se transforme en perte de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

chaleur. En effet, la réaction principale, sans l'étape de préchauffage des réactants, nécessite seulement 45% de l'énergie totale consommée. Les pertes de chaleur sont en partie utilisées pour accomplir plusieurs fonctions fortes utiles à l'opération de la cuve, telles que :

- maintenir la température du bain et du métal à la température d'opération
- chauffer l'alumine et le carbone
- permettre la dissolution de l'alumine dans le bain

Les pertes de chaleur sont distribuées sur tout le volume de la cuve, telles que présentées à la figure 3.3.

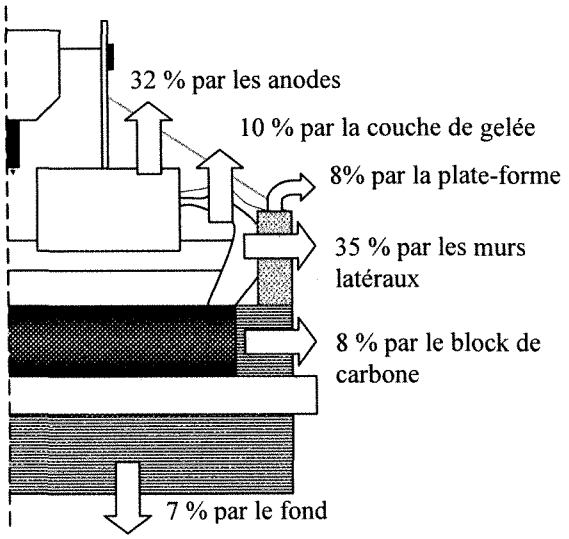

Figure 3.3 : Distribution approximative des pertes de chaleur

On constante que 50% des pertes de chaleur sont distribuées sur le dessus de la cuve, soit par les anodes, par la plate-forme et par la couche supérieure formée de la

croûte et d'alumine. Il faut aussi mentionner qu'une partie de ce 50% est aussi évacuée avec les gaz anodiques.

Les pertes de chaleur par les parois latérales de la cuve arrivent en second rang avec 35% des pertes totales. La cuve doit être conçue en fonction de la valeur de cette perte énergétique. Afin de protéger les murs de carbone de l'érosion, causée par le contact avec le bain, une couche de gelée doit être constamment présente sur le pourtour de la cuve. Lors de la conception de la cuve, plus précisément lors du dimensionnement de l'épaisseur de la couche d'isolant, on doit prendre en considération le fait que l'épaisseur de la gelée est, en partie, fonction de l'épaisseur des autres couches. En effet, le flux de chaleur par conduction dans une paroi multicouche peut s'exprimer en fonction des résistances thermiques des différentes couches de la façon suivante :

$$q = \frac{T_{ext} - T}{\sum R_{thermique}} \tag{3.33}$$

où T_{ext} est la température de la surface externe de la cuve, T est la température du bain et $\sum R_{thermique}$ est la somme des résistances thermiques des différentes couches et de la convection présente dans le bain. Comme la résistance thermique est proportionnelle à l'épaisseur de la couche et que les températures internes et externes demeurent pratiquement constantes, en régime établi, l'épaisseur de la couche de gelée s'adapte de façon à la libérer le surplus de chaleur. De la sorte, la résistance thermique de la couche

d'isolant ne doit pas être trop grande car elle ne permettrait pas la formation de la gelée, et inversement, elle ne doit pas, non plus, être trop petite car l'épaisseur de la gelée deviendrait alors trop importante.

3.5 Bilan de voltage

3.5.1 Tensions aux bornes de la cuve

Le bilan de voltage est un point primordial du procédé Hall-Héroult, car il est à la base du système de contrôle. En général, la tension aux bornes d'une cuve d'électrolyse est comprise entre 4 et 4.5 volts. Elle est mesurée entre la barre omnibus d'une anode où le courant entre dans la cuve et la barre omnibus de la cuve suivante. Par convention, on pose les différentes tensions positives, malgré qu'elles représentent physiquement des pertes énergétiques.

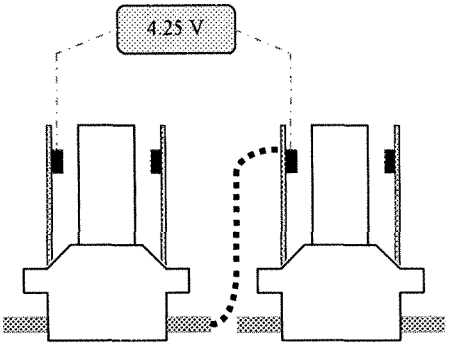

Figure 3.4 : Mesure de la tension d'une cuve

Les différentes composantes du voltage de la cuve peuvent être classées en deux catégories soit celles d'origine ohmique et celles d'origine chimique. Les voltages de type ohmique résultent de la loi d'Ohm qui stipule que le voltage est égal au courant multiplié par la résistance électrique de la matière dans laquelle traverse le courant. Dans une cuve d'électrolyse, ces chutes de tension proviennent des anodes, de la cathode, de la couche gazeuse dans le bain, de l'électrolyte ainsi que d'autres matériels tels que les barres omnibus. Le second type inclut le potentiel à l'équilibre ainsi que les surtensions de concentration et de surface.

Le bilan de voltage présenté ci-dessous fait principalement référence à l'article publié par Haupin [7]. La tension aux bornes de la cuve correspond à la sommation de l'ensemble des deux catégories mentionnées ci-dessous et peut-être définie comme suit :

$$E_{total} = \underbrace{E_{rev} + \eta_{cc} + \eta_{aa} + \eta_{ac}}_{\text{Origine chimique}} + \underbrace{E_{bain} + E_{bulles} + E_{anode} + E_{cathode} + E_{externe}}_{\text{Origine ohmique}} \qquad (3.34)$$

où E_{total} est la tension totale de la cuve, E_{rev} est le potentiel à l'équilibre, η_{cc} est la surtension de concentration à la cathode, η_{aa} est la surtension de surface à l'anode, η_{ac} est la surtension de concentration à l'anode et où $E_{composantes}$ représentent les chutes de tension ohmiques de chacune des composantes. Il faut mentionner que certains auteurs incluent la chute de voltage ohmique causée par la présence des bulles dans la tension du bain, ce qui n'est pas le cas pour Haupin [7].

Les différentes chutes de voltage ohmiques peuvent être calculées à partir de la conductivité électrique des composantes, de la façon suivante :

$$E_i = \left(\frac{L_i}{\sigma_i A_i} \right) I \tag{3.35}$$

où I est le courant en ampère, L_i est la longueur de la composante en m, σ_i est la conductivité électrique en S/m et A_i est l'aire de la composante perpendiculaire au courant en m^2.

3.5.2 La force contre-électromotrice

La force contre-électromotrice, $Bemf$, est par définition la somme de tout les termes reliés à la réaction de la cuve. Elle correspond à la sommation du potentiel à l'équilibre ainsi que des diverses surtensions.

$$Bemf = E_{rev} + \eta_{cc} + \eta_{aa} + \eta_{ac} \tag{3.36}$$

où E_{rev} est le potentiel à l'équilibre, η_{cc} est la surtension de concentration à la cathode, η_{aa} est la surtension de surface à l'anode et le η_{ac} est la surtension de concentration à l'anode. Le potentiel à l'équilibre, aussi appelé potentiel réversible, correspond au voltage

nécessaire afin de maintenir la cuve en équilibre. En effet, si on coupait l'alimentation en courant de la cuve, cette dernière pourrait être utilisée comme une pile ayant pour tension, le potentiel à l'équilibre. On obtient la valeur de ce potentiel à partir de l'équation de Nernst, présentée dans le chapitre 2.

$$E_{rev} = E_0 + \frac{RT[K]}{zF} \ln \frac{a_{Al}^4 a_{CO_2}^3}{a_{Al_2O_3}^2 a_C^3} \tag{3.37}$$

Il faut mentionner que l'équation ci-dessous a été établie à partir de l'équation principale de la cuve multipliée par un facteur deux afin d'obtenir des coefficients stoechiométriques entiers.

Le potentiel standard de la réaction d'électrolyse de l'aluminium par le carbone est définit selon Haupin [7] de la façon suivante :

$$E_0 = 1.896 - 0.000572\, T[K] \tag{3.38}$$

Le bilan de voltage de Haupin [7] ne permet pas de tenir compte de l'efficacité de courant sur cette chute de potentiel. Il est par contre possible d'introduire cette variable en appliquant la même procédure utilisée pour l'enthalpie totale de la réaction, présentée dans le bilan énergétique. Cette approche est préférée par certains auteurs, tels que Grjotheim

et Kvande [4] qui exprime le potentiel standard, à une température de 1250 K, comme suit :

$$E_0 = 1.31 - \frac{12.5}{\%CE} \tag{3.39}$$

En ce qui concerne le second membre de l'équation du potentiel réversible il est fonction que de l'activité de l'alumine, car l'activité de toutes les autres composantes chimiques est unitaire. Il existe dans la littérature plusieurs corrélations permettant d'obtenir l'activité de l'alumine en fonction du pourcentage massique d'alumine dans le bain et de sa valeur à saturation. La formule la plus fréquemment utilisée était anciennement celle de Rolin [8].

$$a_{Al_2O_3} = \left(\frac{Al_2O_3}{Al_2O_{3\,saturation}} \right)^{2.77} \tag{3.40}$$

Des expérimentations effectuées par Dewing et Thonstad [9], publiées en 1999, ont permis de démontrer que l'exposant de l'équation de Rolin devrait être de 1.5 plutôt que de 2.77. Les diverses surtensions, incluent dans la force contre-électromotrice, ne seront pas traitées dans cette section, mais seront l'objet des pages qui suivent.

3.5.3 Les surtensions

Les différentes surtensions existant dans une cellule électrolytique engendrent un retard dans les réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. L'amplitude des surtensions est essentiellement influencée par la densité de courant, la concentration des ions, la température ainsi que par la nature des métaux impliqués dans la réaction. Il existe principalement deux sortes de surtension, soit de surface, aussi nommée de réaction ou de transfert, ainsi que de concentration. Dans les deux cas, elles sont d'origine chimique et impliquent une demande énergétique supplémentaire.

Physiquement, les surtensions de concentration représentent l'énergie nécessaire afin d'amener les ions aux sites réactionnels, à la couche de diffusion des électrodes. La surtension de concentration est présente autant à l'anode qu'à la cathode dans une cuve d'électrolyse d'aluminium, bien qu'elle soit de plus grande importance à l'anode. Selon Rolin [10] et Thonstad [11], les surtensions de concentration à la cathode η_{cc} et à l'anode η_{ac} peuvent être exprimées de la façon suivante :

$$\eta_{cc} = \frac{RT[K]}{1.5F}(1.375 - 0.125CR)\ln\left(\frac{i_c}{0.257}\right) \tag{3.41}$$

$$\eta_{ac} = \frac{RT[K]}{2F}\ln\left(\frac{i_{cc}}{i_{cc} - i_a}\right) \tag{3.42}$$

Rapport-Gratuit.com

où i_c est la densité de courant à la cathode, i_a est la densité de courant à l'anode et i_{cc} est la densité de courant critique, tous exprimées en A/cm^2. La densité de courant critique, représentant la densité de courant pouvant générer un effet anodique, peut être calculée par l'équation de Thonstad [11] présentée ci-dessous.

$$i_{cc} = [5.5 + 0.018(T[K] - 1323)]\left(Al_2O_3{}^{0.5} - 0.4\right)(A_{anode} * 10^{-4})^{-0.1} \tag{3.43}$$

où i_{cc} est exprimée en A/cm^2, Al_2O_3 est la concentration en pourcentage massique d'alumine, A_{anode} est l'aire des anodes en m^2.

La densité de courant à la cathode et à l'anode peut être déterminée par la simple division du courant par leur aire effective respective. Il faut par contre mentionner que lors du calcul de l'aire effective de l'anode, on doit considérer le fait que le courant à la possibilité de passer par les côtés de l'anode, voir figure 3.5. Pour ce faire, on doit ajouter plusieurs facteurs de correction.

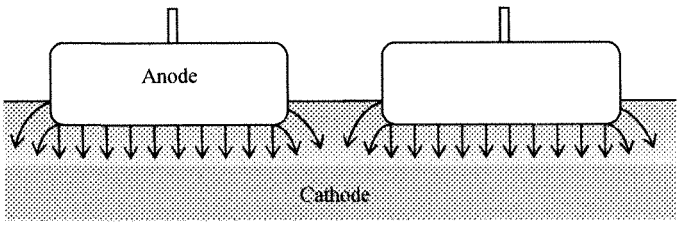

Figure 3.5: Déviation du courant

Les facteurs de correction sont fonction de la hauteur de l'anode ainsi que de la position qu'occupe l'anode dans la cuve. L'aire effective des anodes peut être obtenue par l'équation développé par Haupin [7]. Pour chaque anode, il y a quatre facteurs de correction représentant l'influence de chaque composante de ses quatre côtés. L'aire effective se calcule de la façon suivante:

$$A_{eff} = 10^{-4} \sum_{n.anodes} (l_A + F_1 + F_2)(W_A + F_3 + F_4) \tag{3.44}$$

Chaque facteur de correction peut être obtenu par l'équation ci-dessous.

$$\begin{aligned} F_i = & \left(16.56ACD - 0.0043(100ACD)^3 + 0.127d_i - 0.0034d_i^{\,2} + 3.94ACD \cdot d_i\right) \\ & * \left(0.3844 + 0.06166\delta + 0.001822(l_A + W_A) - 0.000178 \cdot \delta \cdot (l_A + W_A)\right) \end{aligned} \tag{3.45}$$

Les figures 3.6 et 3.7 représentent les différentes dimensions nécessaires aux calculs.

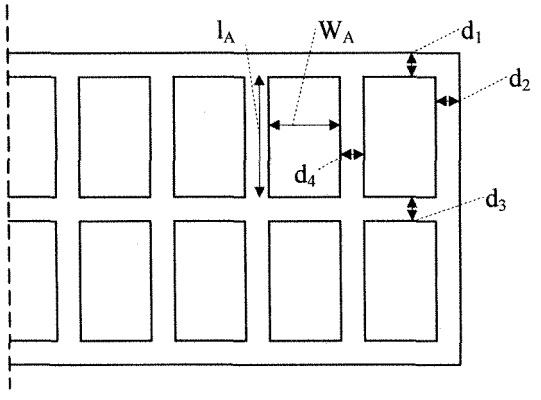

Figure 3.6 : Dimensions utilisées pour le calcul des facteurs de correction

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

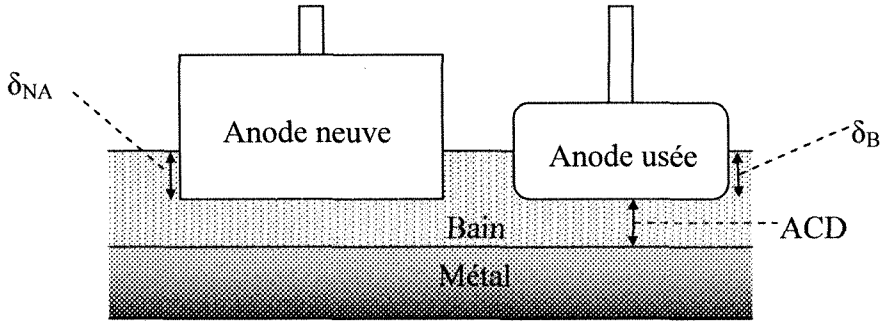

Figure 3.7 : Dimensions utilisées pour le calcul des facteurs de correction

Les surtensions de surface, quant à elles, sont causées par le transfert des électrons à la surface des électrodes. En effet, le taux de transfert à la surface de l'anode limite la vitesse de la réaction, ce qui génère une chute de tension additionnelle. Ce type de surtension est régi par la loi de Tafel et est fonction de la densité de courant anodique. Dans, le cas du procédé Hall-Héroult, cette catégorie de surtension est présente uniquement à l'anode et est décrite par l'équation de Thonstad [11].

$$\eta_{aa} = \frac{RT[K]}{1.08F} \ln\left(\frac{i_a}{i_o}\right) \tag{3.46}$$

où T est la température en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits, i_a est la densité de courant à l'anode en A/cm^2 et où i_o est la densité de courant limite en A/cm^2 qui se calcule par l'équation 3.47 développée par Thonstad [12].

$$i_o = 0.0029(Al_2O_3)^{0.56} \tag{3.47}$$

Malgré que la chute de tension, provoquée par la présence des bulles dans le bain, soit d'origine ohmique, certains auteurs, tels que Haupin [7], considère ce type de voltage comme étant une surtension. En effet, ce type de voltage ne varie pas de façon linéaire avec le courant. Selon Hyde et al [13], l'épaisseur de la couche de bulles d_b, exprimée en mètre, ainsi que la fraction surfacique de l'anode couverte par ces dernières Φ sont fonction de la densité du courant. La chute de voltage causée par les bulles peut être obtenue de la façon suivante :

$$E_{bulles} = \frac{I}{\sigma A_{anode}}\left[d_b /(1-\Phi) - d_b\right] \tag{3.48}$$

où σ est la conductivité électrique S/m, A_{anode} est l'aire des anodes en m^2, I est le courant en A. Quoique la couche de gazeuse sous l'anode se comporte comme une surtension, elle ne doit pas être incluse dans la force contre-électromotrice.

3.5.4 La pseudo résistance

La pseudo résistance d'une cuve d'électrolyse est la principale donnée mesurable utilisée dans le système de contrôle du procédé. La variation de ce paramètre permet

d'ajuster l'alimentation en alumine ainsi que la distance interpolaire afin de maintenir la cuve dans des conditions d'opération optimales.

La pseudo résistance ne peut directement se calculer par la loi de Ohm. Pour cette raison, elle est en fait plutôt considérée comme étant une impédance. La relation permettant le calcul de cette impédance s'écrit comme suit :

$$R_{pseudo}^{élec} = \frac{E_{total} - V_{externe}}{I} \tag{3.49}$$

où $V_{externe}$ est le chute de tension externe. La tension externe est estimée à 1.65 volts et est parfois confondue avec la force contre-électromotrice en raison de leur valeur très voisine. La tension externe est obtenue par la pseudo résistance qui inclut en plus des résistances ohmiques, l'ensemble des variations d'impédance reliées aux diverses surtensions.

$$R_{pseudo}^{élec} = R_{bain}^{élec} + R_{anode}^{élec} + R_{cathode}^{élec} + R_{externe}^{élec} + \frac{\Delta\eta_{cc}}{\Delta I} + \frac{\Delta\eta_{aa}}{\Delta I} + \frac{\Delta\eta_{ac}}{\Delta I} + \frac{\Delta E_{bulles}}{\Delta I} \tag{3.50}$$

La corrélation existant entre cette pseudo résistance et la teneur en alumine provient principalement des surtensions, mais découle aussi de la résistance du bain.

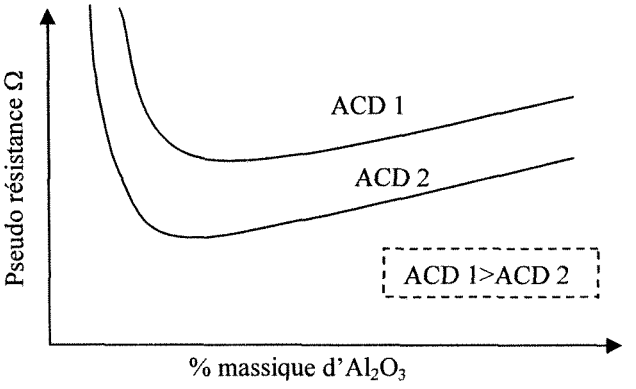

Figure 3.8 : Corrélation entre la pseudo résistance et la teneur en alumine du bain

Lors de l'opération de la cuve, l'alimentation en alumine est contrôlée par la pseudo résistance. Le graphique ci-dessus donne une idée qualitative de la relation existant entre la concentration d'alumine et la résistance de la cuve pour différentes distances interpolaires.

3.5.5 Valeurs numériques

La figure ci-dessous présente les valeurs numériques généralement rencontrées pour le bilan de voltage ainsi que pour le bilan énergétique. Ces valeurs sont celles publiées par Haupin [7] en 1999.

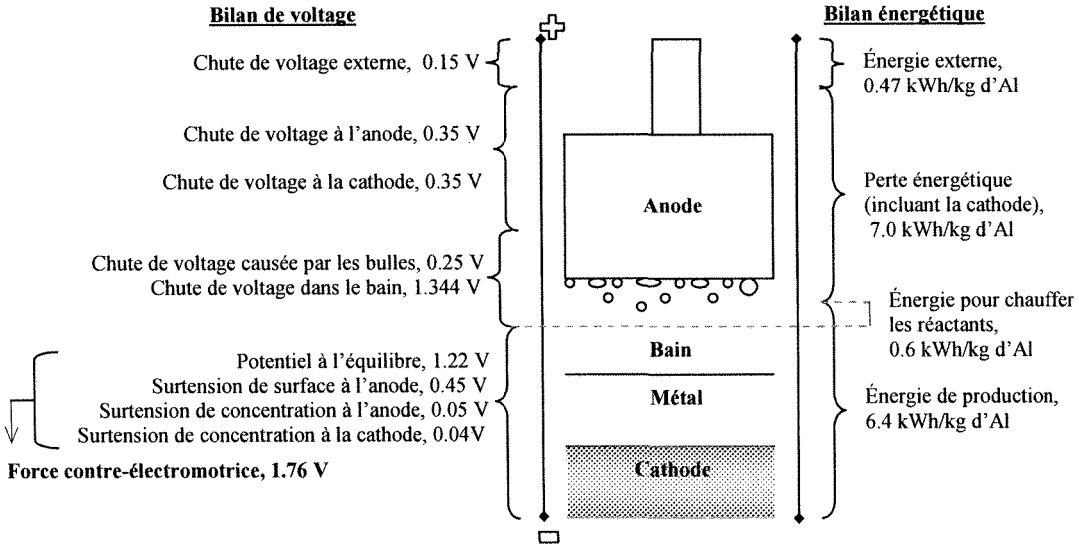

Figure 3.9 : Valeurs numériques typiques des différentes chutes de voltage

La différence entre la force contre-électromotrice et l'énergie nécessaire à la production représente la quantité d'énergie nécessaire pour chauffer les réactants. Le voltage total de la cuve est d'environ 4.2 volts et le bilan énergétique est, pour une efficacité de courant autour de 90 %, de 13.9 kWh/kg d'aluminium.

3.6 Formation et caractéristiques de l'alumine

Lors de l'opération du procédé Hall-Héroult, l'alumine est ajoutée dans la cuve au rythme de 1 à 2 kilogrammes à chaque 1 à 2 minutes, dépendamment de l'ampérage de la cuve. La qualité de l'alumine joue un rôle très important dans le procédé. Une mauvaise

qualité d'alumine peut provoquer des problèmes d'opération, réduire la production ainsi que diminuer la pureté du métal.

3.6.1 La bauxite

La bauxite est le minerai contenant le plus grand pourcentage d'alumine, soit entre 40 et 60 % en masse. Il contient aussi une faible teneur en silice, en titane ainsi qu'en oxyde de fer. La couleur rougeâtre de ce minerai est due à la présence du dernier type de constituants, les oxydes de fer, plus précisément à la présence de l'hématite Fe_2O_3. On retrouve dans la bauxite deux types d'hydrates d'alumine soit du trihydrate à une concentration approximative de 50% en masse et du monohydrate à une concentration d'environ 4%. Les plus grandes mines de bauxite exploitées au monde se retrouvent en ordre décroissant d'extraction en Australie, en Afrique ainsi qu'en Amérique du sud.

3.6.2 Le procédé Bayer

Le procédé Bayer, inventé en 1888, permet d'extraire l'alumine de la bauxite. Le principe de base du procédé Bayer consiste à dissoudre l'alumine dans le caustique (hydroxyde de sodium, $NaOH$), selon les équations ci-dessous, dépendamment du type d'hydrate d'alumine.

Trihydrate d'alumine $$Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + 4H_2O \qquad (3.51)$$

Monohydrate $$Al_2O_3 \cdot H_2O + 2\,NaOH \rightarrow 2\,NaAlO_2 + 2\,H_2O \qquad (3.52)$$

On précipite ensuite les produits de ces réactions, selon la réaction 3.53, pour par la suite procéder à l'étape finale, la calcination, réaction 3.54.

Précipitation $$2\,NaAlO_2 + 4\,H_2O \rightarrow Al_2O_3 \cdot 3H_2O + 2NaOH \qquad (3.53)$$

Calcination $$Al_2O_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \qquad (3.54)$$

Le procédé Bayer peut être décrit en 7 étapes distinctes, représentées dans le schéma de la figure 3.10. La première étape consiste à broyer la bauxite afin de faciliter sa mise en solution. Il ne faut pas que les particules soient trop grosses car il ne sera pas possible d'extraire toute l'alumine. D'un autre côté, des particules trop fines ne sont pas rentables car on doit fournir trop d'énergie.

On mélange par la suite les particules de bauxite broyées avec de la chaux (CaO) et 90 % de la liqueur usée, ayant une température de 85°C, provenant de l'étape de précipitation. On ajoute de la chaux pour deux différentes raisons. Elle favorise la précipitation des phosphates et des carbonates, et diminue la précipitation de l'hydrate durant l'étape de la filtration.

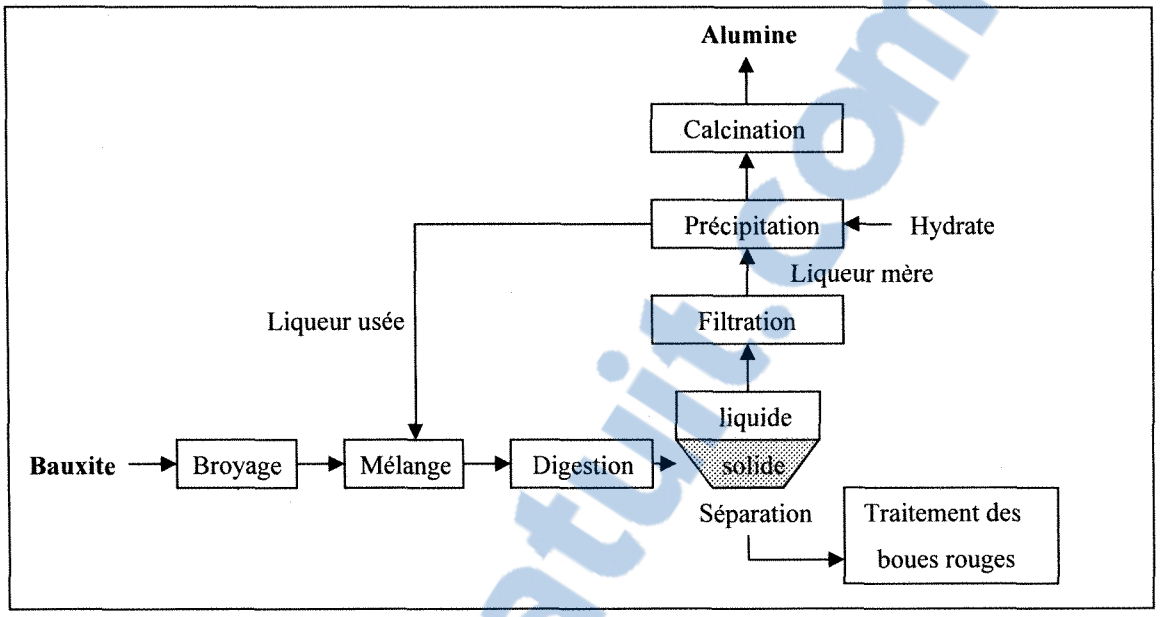

Figure 3.10 : Schéma du procédé Bayer

On introduit par la suite le mélange dans des autoclaves, maintenus à une température de 154°C. Cette étape critique du procédé, nommée digestion, a pour but de solubiliser l'alumine selon les réactions 3.51 et 3.52. La durée de la digestion est d'environ 1 heure et le produit de cette réaction se nomme pulpe d'extraction.

Avant d'introduire la pulpe d'extraction dans les décanteurs, on lui fait subir plusieurs détentes. Après ces dernières, on extrait les impuretés dans un décanteur par gravité. La partie solide obtenue lors de la séparation est nommée boue rouge et sera traitée ultérieurement. Le liquide passe par la suite dans un filtre qui récupère les impuretés qui seront aussi envoyées au traitement des boues rouges. Le liquide produit par cette étape de filtration est nommé liqueur mère.

Rapport-Gratuit.com

On refroidit progressivement la liqueur mère pour ensuite débuter la précipitation dans un réservoir dans lequel on y ajoute de l'hydrate. La réaction de précipitation correspond à l'équation 3.53, présentée précédemment. Cette étape est la plus longue du procédé Bayer. Elle dure entre 20 et 80 heures. On récupère la liqueur usée que l'on chauffe à partir de la chaleur retirée de l'étape du refroidissement et on la retourne dans les autoclaves. Avant d'effectuer la dernière étape, la calcination, on lave et sèche le produit afin de réduire sa concentration en caustique. On chauffe par la suite la matière dans un four rotatif pour provoquer la réaction chimique 3.54. Pour finir, on refroidit le produit dans un lit fluidisé.

Le produit solide de l'étape de la séparation, nommées boues rouges, contient une teneur non négligeable en bauxite. Le traitement des boues rouges a pour objectif de récupérer cette quantité de bauxite ainsi que d'épaissir les boues rouges. Ce procédé consiste en premier lieu à laver la boue pour, par la suite, procéder à l'épaississement du produit à l'aide de floculants. On effectue la dernière étape dans le but d'accélérer l'assèchement du produit, qui sera entreposé dans un site d'enfouissement.

3.6.3 Dissolution de l'alumine

3.6.3.1 Variétés d'alumines

Il existe deux variétés d'alumine, soit une variété dite sableuse et l'autre dite

pâteuse. On retrouve le premier type en Amérique et le second en Europe. Ces deux variétés sont caractérisées par leur teneur en alumine alpha.

La concentration en alumine alpha dépend principalement de la température de calcination, la dernière étape du procédé Bayer. Dans le cas de l'alumine sableuse, ayant une faible teneur en alumine alpha et une haute teneur en alumine gamma, la température de calcination est relativement faible. Pour une haute température de calcination, comme dans le cas de l'alumine pâteuse, la teneur en alumine alpha est relativement élevée. Généralement, la concentration d'alumine alpha est comprise entre 10 et 30 % en masse. La teneur en alumine alpha est reliée à la formation de la croûte. La concentration doit être en dessous de 30 % d'alumine alpha pour produire une couche de croûte stable et résistante sur le dessus du bain et des anodes.

On retrouve plusieurs impuretés dans l'alumine, principalement des oxydes, dont la plus importante en masse est l'oxyde de sodium avec 0.5 %. On retrouve aussi de l'oxyde de calcium, du silicium, du titane, de l'oxyde de fer, du phosphore ainsi que du vanadium. Les trois dernières impuretés ont un aspect négatif sur l'efficacité de courant car elles produisent des cycles redox.

3.6.3.2 Dissolution de l'alumine

La solubilité de l'alumine dépend principalement de la composition chimique et de

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

la température du bain. On retrouve dans la littérature un grand nombre de relations empiriques qui permettent d'obtenir la solubilité maximale de l'alumine, quelques-unes sont présentées ci-dessous.

Relation de Dewing [14]

$$Al_2O_{3saturation} = 10.5 + 0.065\,(T[°C] - 960) - (0.18 AlF_3 + 0.4\,CaF_2 + 0.34\,MgF_2 + 0.3\,LiF) \quad (3.55)$$

Relation de Skybakmoen [15]

$$Al_2O_{3saturation} = A\left(\frac{T[°C]}{1000}\right)^B \quad (3.56)$$

$$A = 11.9 - 0.062\,AlF_3 - 0.0031\,AlF_3^{\,2} - 0.20CaF_2 - 0.50LiF - 0.30MgF_2 + \frac{42\,AlF_3 * LiF}{2000 + AlF_3 * LiF} \quad (3.57)$$

$$B = 4.8 - 0.048\,AlF_3 + \frac{2.2LiF^{1.5}}{10 + LiF + 0.001\,AlF_3^{\,3}} \quad (3.58)$$

La dissolution de l'alumine a lieu en plusieurs étapes distinctes, énumérées ci-dessous :

1. Chauffage de l'alumine jusqu'à la température du bain ;
2. Transformation de l'alumine gamma en alumine alpha ;
3. Dissolution de l'alumine alpha dans le bain ;

4. Réactions chimiques de l'alumine dissoute avec les ions du bain pour former les ions complexes ;

5. Dispersions des ions complexes dans le bain.

Le taux de dissolution dépend de plusieurs facteurs tels que la façon dont l'alumine est introduite dans le bain, la qualité de l'alumine ainsi que des conditions d'opérations. Il existe deux méthodes d'alimentation en alumine, soit par le canal central ou en différents points de la cuve. La deuxième méthode est à privilégier car elle permet plus facilement la dispersion de l'alumine dans le bain. Pour ce qui est des conditions d'opération, on doit, afin d'optimiser le taux de dissolution, s'assurer d'avoir une faible acidité, une faible concentration en alumine, une relativement grande surchauffe du bain ainsi qu'un bon brassage du bain. En absence de ces conditions, on peut s'attendre à la formation de dépôts durs qui peuvent se déposer sur la surface du métal ou sur la cathode.

3.6.4 Présence de la croûte et formation des dépôts durs

3.6.4.1 La croûte

L'alimentation en alumine ainsi que les pertes de chaleur engendrent la formation d'une croûte sur le dessus du bain et sur le pourtour des anodes. Cette croûte, principalement constituée d'alumine, contient un peu moins de 30 % en masse de bain et

est d'une composition homogène. Elle recouvre l'ensemble du bain ainsi que les anodes et est soutenue par la gelée que l'on retrouve sur le pourtour de la cuve.

La croûte doit être suffisamment résistante pour supporter son propre poids ainsi que la couche d'alumine qu'on étale sur cette dernière. D'un autre côté, on doit être capable de la briser lors de différentes procédures opérationnelles de la cuve telles que lors de l'alimentation en alumine, lors du changement d'anodes et lors du siphonage du métal. Durant ces opérations, des morceaux de celle-ci se retrouve immergés dans le bain. La dissolution de ces morceaux de croûte est beaucoup plus lent que celle de l'alumine et peut causer un mauvais fonctionnement de la cuve.

Lors de l'opération de la cuve, on ajoute habituellement une couche d'alumine de 5 à 10 centimètres sur le dessus de la croûte. Cette couche d'alumine ainsi que la croûte offrent une isolation thermique qui permet de réduire les pertes énergétiques par le dessus de la cuve. De plus, la croûte permet la protection des anodes de la combustion causée par l'air.

3.6.4.2 Les dépôts durs

Les dépôts durs, baptisés ''sludge'' en anglais, sont constitués entre 40 et 50 % en masse de bain. Ils sont formés lors du bris de la croûte et/ou lors d'un trop grand ajout d'alumine. Les dépôts sont formés des plus grosses particules d'alumine alpha et ont une

acidité beaucoup plus faible que celle du bain, soit entre 2 et 5 % en excès de fluorure d'aluminium. Ces dépôts se déposent dans le fond de la cathode en raison de leur densité qui est plus grande que celle de l'aluminium liquide et que celle du bain.

La formation d'amas de boue n'est pas souhaitable en raison de son influence néfaste sur l'écoulement du bain et de l'aluminium liquide mais aussi car elle produit une déviation du courant. Afin de dissoudre ces dépôts, on doit augmenter la surface de contact de ces derniers avec celle du bain non saturée en alumine. On peut aussi, pour atteindre le même but, réduire l'acidité du bain et/ou augmenter la température d'opération de la cuve.

3.7 Les effets magnétohydrodynamiques et le rôle des bulles

3.7.1 Les effets magnétohydrodynamiques

La magnétohydrodynamique est une discipline scientifique traitant du comportement d'un fluide conducteur, liquide ou gazeux, sous l'effet de forces électromagnétiques. Dans le cas des cuves Hall-Héroult, les effets magnétohydrodynamiques influencent les deux couches de liquide, soit le bain électrolytique et la couche de métal liquide.

Lorsqu'un courant électrique circule dans un milieu conducteur une induction magnétique $\vec{B}$, ayant comme unité le Tesla, est créée selon la loi d'Ampère. L'induction

magnétique produit un champs magnétique $\vec{H}$ selon la relation suivante : $\vec{H} = \vec{B} / \mu_0$, où μ_0 est la perméabilité du vide. Dans une cuve d'électrolyse l'ordre de grandeur des inductions magnétiques horizontales et verticales sont respectivement de 10 mT et de 2-3 mT. À titre de comparaison, l'induction magnétique terrestre est comprise entre 0.03 et 0.06 mT.

Une force $\vec{F}$, nommé force de Laplace, apparaît alors dans le fluide et correspond au produit vectoriel de l'induction magnétique et du courant électrique. Le sens de la force électromagnétique est obtenu par le biais de la règle de la main droite qui stipule qu'en rabattant les doigts, initialement dans le sens du vecteur du courant, vers le vecteur de l'induction, le pouce indique le sens de la force. Cette règle implique que la force est toujours perpendiculaire aux deux autres vecteurs. Cette force électromagnétique provoque un écoulement dans le fluide, caractérisé par une vitesse, $\vec{v}_e$.

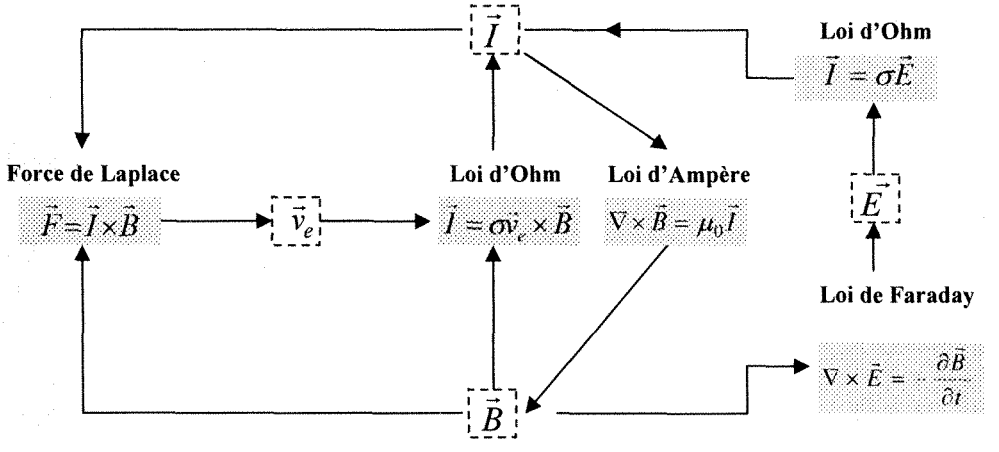

Figure 3.11 : Schéma des interactions magnétohydrodynamiques

À son tour, l'écoulement du fluide dans le champ magnétique induit des champs électriques selon la loi d'Ohm, ce qui modifie par le fait même l'induction magnétique. Ce couplage est présenté dans la partie centrale de la figure 3.11. De plus, toute variation du champ magnétique, ou d'induction, provoque une chute de potentiel $\vec{E}$, selon la loi de Faraday, qui influence par la suite le courant électrique.

Le phénomène magnétohydrodynamique, en plus d'engendrer un écoulement dans la cuve, crée aussi un roulis de la nappe de métal. Ce mécanisme doit son origine à la déviation horizontale du courant. Lorsque l'interface bain-métal devient inclinée, soit en raison d'un changement d'anodes ou en raison des mouvements engendrés par les bulles, la couche de bain devient plus mince sous une des anodes. La résistance électrique sous cette anode devient donc plus faible, ce qui favorise le passage du courant par ce chemin. Ce courant vertical pénètre dans la couche d'aluminium liquide dans lequel il est ensuite réuniformisé par l'entremise d'un courant horizontal vers la partie de la cuve ayant une plus petite résistance électrique. L'uniformisation du champ électrique a lieu dans la couche de métal car sa conductivité électrique est plus élevée que la cathode de carbone. Ce courant dévié génère à son tour, en présence du champ magnétique, une force magnétique faisant pivoter l'inclinaison de l'interface. Cette inclinaison produit un nouvel amincissement de la distance anode-cathode sous une anode et répète le phénomène expliqué dans ce paragraphe.

Les effets magnétohydrodynamiques engendrent un écoulement dans le bain et le

métal, une déformation de l'interface bain-métal ainsi que des vagues sur l'interface créant une instabilité de la pseudo résistance de la cuve. D'un autre côté, l'écoulement créé par les effets magnétohydrodynamiques joue un rôle positif car il permet le brassage du bain, ce qui favorise l'homogénéisation de l'alumine. Il collabore aussi à la dissolution de l'aluminium liquide dans le bain, ce qui nuit à l'efficacité de courant. De plus, le roulis de la nappe de métal peut provoquer des contacts directs entre la couche de métal et les anodes, créant de la sorte des courts-circuits.

Pour les raisons mentionnées ci-dessus, il est important de choisir soigneusement la disposition des conducteurs électriques métalliques afin de réduire les effets magnétohydrodynamiques. Lors du design de la cuve, une attention particulière est accordée aux barres omnibus, car ces dernières peuvent contribuer à contrebalancer les différents champs électromagnétiques.

3.7.2 Le rôle des bulles

Le second produit de la réaction du procédé Hall-Héroult est le dioxyde de carbone. Pour chaque kilogramme d'aluminium produit, 0.75 kilogramme de gaz doit être évacué de la cuve. Les bulles, générées aux anodes, sont constituées, lors de l'opération normale de la cuve, de 90% massique de dioxyde de carbone (CO_2) et de 10 % de monoxyde de carbone (CO). Il existe entre ces deux gaz une réaction d'équilibre nommée réaction chimique de Boudouard, qui s'écrit comme suit :

$$C + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)} \tag{3.59}$$

La formation des bulles a lieu sur la surface des anodes dans de petits pores, nommés sites de germination. Durant la réaction, la production de gaz fait accroître le volume de la bulle. Lorsque cette dernière devient assez volumineuse, elle se détache de l'anode et est évacuée sous l'influence des autres bulles et de la poussée d'Archimède.

La présence des bulles dans le bain produit plusieurs phénomènes, résumés dans le tableau 3.5, certains positifs et d'autres néfastes à l'opération de la cuve. Le principal aspect bénéfique de la présence des bulles dans la cuve est l'écoulement qu'elles engendrent. Cet écoulement provoque un brassage du bain qui favorise la dispersion et la dissolution de l'alumine. De plus, il permet l'uniformisation de la température, ce qui permet de diminuer la température sous l'anode.

Tableau 3.5: Résumé des aspects engendrés par la présence des bulles

Avantages	Désavantages
- favorise la dispersion de l'alumine - uniformise la température	- crée des fluctuations de voltage - augmente la consommation énergétique de la cuve - crée des courts-circuits - favorise la dissolution de l'aluminium - limite la distance anode-cathode

Rapport-Gratuit.com

Quoi que les avantages de la présence des bulles ne soient pas négligeables, ces aspects négatifs sont en plus grand nombre. La présence d'une couche de gaz sous l'anode crée une augmentation du voltage d'environ 0.2 volts, donc une augmentation de la consommation énergétique. D'autre part, la fréquence de production et d'évacuation des bulles produit une fluctuation du voltage qui nuit au contrôle de la cuve. De plus, l'écoulement généré par les bulles crée une déformation de l'interface bain-métal, ce qui réduit de deux façons distinctes l'efficacité de courant. Elle peut créer localement des courts-circuits et favoriser la dissolution de l'aluminium dans le bain. On doit aussi à ce phénomène, la limitation de la distance anode-cathode. Afin de faciliter l'évacuation des bulles, on produit des anodes ayant au centre une rainure. Cette dernière permet aussi de diminuer la valeur moyenne de la chute de voltage causée par les bulles et de réduire la fréquence des effets anodiques.

3.8 Effets anodiques

L'effet anodique peut être décrit comme étant une subite augmentation du voltage due à la présence de grandes bulles sous la surface de l'anode. En raison de la résistance électrique pratiquement infinie des bulles, la résistance de la cuve augmente énormément lors des effets anodiques pouvant provoquer des tensions de 10 à 50 volts. En plus de cet accroissement du voltage, il est aussi possible d'observer des étincelles sous les anodes et des bruits de crépissement peuvent se faire entendre. Les effets anodiques sont

habituellement de courte durée, soit de moins de 5 minutes, mais dans les pires cas cette durée peut atteindre de 20 à 30 minutes.

On doit l'origine des effets anodiques à une carence en alumine dans le bain. Ce phénomène se produit généralement pour des concentrations en alumine comprises en 1 et 1.5 % en masse. En absence d'alumine aux sites réactionnels, les bulles se forment plus lentement, grossissent et s'accroche à la surface de l'anode. La présence des bulles augmente la densité de courant aux endroits où il est encore libre de circuler. La densité de courant maximale qu'on observe avant l'effet anodique est nommée densité de courant critique i_{cc}. Cette caractéristique est le principal critère de ce phénomène et est fonction de la teneur en alumine du bain. Plusieurs corrélations empiriques, telles que celle de Qui et Zang [16] et de Piontelli et al [17], ont été publiées afin de quantifier la valeur de la densité de courant critique.

Qui et Zang $$i_{cc} = 0.25 + 2.75\ Al_2O_3 \tag{3.60}$$

Piontelli $$i_{cc} = (5.5 + 0.018 * (T[K] - 1323)(Al_2O_3{}^{0.5} - 0.4)(A_{anode} * 10^{-4})^{-0.1} \tag{3. 61}$$

où i_{cc} est en A/cm^2, Al_2O_3 est la concentration massique de l'alumine dans le bain et A_{anode} est l'aire des anodes en m^2. L'augmentation de la résistance électrique du bain engendre une génération supplémentaire de chaleur, en raison de l'effet Joule, qui doit être

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

évacuée de la cuve. Ce surplus de chaleur s'évacue principalement par les parois de la cuve, risquant par le fait même de réduire ou de faire disparaître la couche de gelée. La perte de cette couche protectrice a des effets très néfastes sur la durée de vie de la cuve ainsi que sur l'efficacité de courant.

Les effets anodiques ont une influence désastreuse du point de vue environnemental. En effet, lors de ce phénomène, la cuve produit un mélange de CO et de fluorures de carbones, soit du CF_4 et du C_2F_6. Ces gaz, comme il a été mentionné auparavant, sont des gaz à effet de serre. Quoi que les effets anodiques aient de nombreux effets négatifs, il est préférable que ce phénomène se produise au moins une fois par mois. La turbulence engendrée par les effets anodiques produit le nettoyage du bain des poussières de carbone. De plus, les effets anodiques permettent aussi de dissoudre les dépôts durs se retrouvant dans la cuve.

Afin d'éliminer les effets anodiques, deux actions doivent être effectuées. Premièrement, on doit ajouter une relativement grande quantité d'alumine dans le bain afin d'augmenter la concentration en alumine dissoute. En surcroît, on doit retirer la couche gazeuse de la surface de l'anode. La technique la plus fréquemment utilisée consiste à monter et descendre les anodes afin que les bulles puissent être éliminées grâce à la poussée d'Archimède. Dans la majorité des cas, soit dans 90% des cas, cette action suffit à stopper l'effet anodique. Dans le 10% des cas restants, les bulles doivent être retirées, à l'aide d'un outil, par un technicien.

CHAPITRE 4

EFFICACITÉ DE COURANT

4.1 Définition de l'efficacité de courant du procédé Hall-Héroult

L'efficacité de courant correspond au rapport entre la quantité réelle de métal produit sur la quantité théorique maximale possible. Cette quantité théorique peut être déterminée par la loi de Faraday présentée dans le chapitre 2.

$$\%CE = \frac{\textit{Métal produit réellement}}{\textit{Production théorique selon la loi de Faraday}} \cdot 100 = \frac{p}{\left(\frac{MI}{zF}\right)} \cdot 100 \qquad (4.1)$$

où p est le taux de production réel en kg/s, M est la masse molaire du métal en $kg/kmole$, I est le courant électrique en ampère, z est le nombre d'électrons échangés durant l'électrolyse et où F est la constante de Faraday 96 484*10^3 C/kmol. Par exemple, pour une cuve de 300 kA fonctionnant durant une heure, on produirait théoriquement environ 100 kg d'aluminium. En réalité, avec une efficacité de courant de 90 %, la cuve ne produit que 90 kg.

4.2 Causes de perte d'efficacité de courant

Il existe trois principales catégories de causes de perte d'efficacité de courant, les pertes par réactions d'oxydoréduction, les pertes par chemins parasites du courant ainsi que les pertes physiques de métal. Dans les deux premiers cas, la perte d'efficacité de courant est définie comme étant une perte énergétique car une quantité d'énergie fournie à la cuve ne participe pas à la production d'aluminium. Chacun de ces mécanismes de perte d'efficacité de courant seront expliqués en détail dans les quelques pages qui suivent.

4.2.1 Les réactions d'oxydoréduction

4.2.1.1 Réoxydation du métal

Connue depuis longtemps, la première cause de perte d'efficacité de courant est la réoxydation du métal dissous dans le bain. La première approche afin d'expliquer le phénomène de la réoxydation de l'aluminium fut tout d'abord assez simple. La réaction de réoxydation de l'aluminium sous sa forme traditionnelle est définie comme suit :

$$2Al_{(dis)} + 3\,CO_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(dis)} + 3CO_{(g)} \tag{4.2}$$

Le processus de réoxydation de l'aluminium se produit selon les quatre étapes énumérées ci-dessous :

1. Dissolution du métal dans le bain ;
2. Transport du métal dissous dans le bain par diffusion et convection ;
3. Diffusion du métal dans la couche de diffusion à l'interface de la couche gazeuse ;
4. Oxydation du métal dissous en présence de dioxyde de carbone.

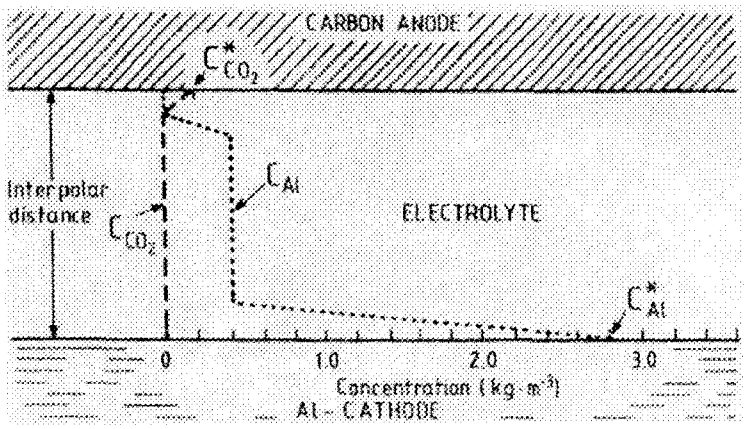

Figure 4.1: Schéma du profil de concentration de l'aluminium dissous et du dioxyde de carbone dissous [4] (C* représente la concentration à saturation)

La réoxydation du métal, aussi appelée "back reaction", fut longtemps expliquée de cette manière car la nature de l'aluminium dissous n'était pas encore connue. Plusieurs études, telles que celles de Odegard et al [18], ont permis de déterminer les différents ions provenant de la dissolution de l'aluminium liquide dans le bain électrolytique.

En premier lieu, il est important de clarifier que la "back reaction" est reliée à la réoxydation du métal et non seulement à la réoxydation de l'aluminium. En effet, on note

dans le bain la présence de deux métaux dissous soit l'aluminium ainsi que le sodium. À l'interface bain-métal, une partie de l'aluminium est oxydée par le NaF selon la réaction suivante :

$$Al + 3NaF \leftrightarrow 3Na_{(dis)} + AlF_3 \tag{4.3}$$

Les recherches d'Odegard ont démontré que le métal (aluminium et sodium) était dissous dans le bain sous les formes suivantes : $Na_{(dis)}$, AlF_2^-, $Al_2F_3^-$, $Al_3F_4^-$, $Al_4F_5^-$. La concentration de ces ions dépend principalement de l'acidité du bain soit du ratio de cryolithe, c'est-à-dire le rapport molaire de NaF / AlF_3. Pour des bains électrolytiques dites basiques, soit à forte concentration de NaF, l'aluminium est dissous en grande partie sous forme de sodium, tel que présenté dans l'équation 4.3. Dans le cas des cuves utilisées en industrie, dans lequel le cryolithe ratio est compris entre 2.25 et 2.7 (de 4 % massique à 12 % massique de AlF_3 en excès), l'aluminium dissous dans le bain est essentiellement sous la forme d'ions AlF_2^-. En ce qui concerne les autres ions, il semble que leur présence ne soit significative que dans des électrolytes de très forte acidité, soit avec plus de 15 % massique de AlF_3 en excès.

Selon les travaux d'Odegard, l'aluminium liquide serait dissous sous la forme de sodium selon l'équation 4.3 et sous la forme AlF_2^- selon l'équation ci-dessous :

$$2Al + AlF_3 + 3NaF \leftrightarrow 3\ AlF_2^- + 3Na^+ \tag{4.4}$$

Il est important de mentionner que, dans la majeure partie de la littérature, lorsqu'il est question de solubilité du métal, les auteurs ne font pas simplement allusion à la concentration d'aluminium dissous dans le bain mais bien à la somme des espèces provenant de la dissolution de l'aluminium liquide. Dans le cas du modèle d'Odegard, la concentration d'aluminium dissous est calculée comme suit :

$$C_{Al(dis)} = C_{AlF_2^-} + C_{Na(dis)} + C_{Al_2F_3^-} + C_{Al_3F_4^-} + C_{Al_4F_5^-} \tag{4.5}$$

Suite à la détermination des deux principales espèces pouvant être réoxydées, la "back reaction" peut être reformulée de la façon suivante :

$$2Na_{(dis)} + 3CO_2 + 2AlF_2^- \leftrightarrow 2Na^+ + Al_2O_3 + 3CO + 4F^- \tag{4.6}$$

Cette réaction représente la définition moderne de la "back reaction" et peut aussi être réécrite avec chacun des ions mentionnés précédemment.

4.2.1.2 Oxydation de fines gouttelettes d'aluminium dispersées dans le bain

La visualisation du procédé Hall-Héroult fut réalisée en 1974 par Haupin et McGrey

[19] par l'entremise d'une cuve miniature dont les murs étaient fabriqués de quartz. L'observation du procédé avait pour but premier de comprendre le phénomène de la dissolution de l'aluminium dans le bain électrolytique.

Cette méthode fut ensuite reprise par Zhuxian et al [20] en 1986. Les recherches de Zhuxian permirent de visualiser la formation d'un bandeau de métal dispersé à la cathode. Ce métal dispersé serait selon l'auteur soit des particules d'aluminium ou des ions de faible valence qui seraient en état stable dans le bain. La première explication est par contre plus plausible car dans d'autres types d'électrolyses telles que pour le zinc et le plomb, ces particules de métal ont pu être clairement identifiées.

Ce métal dispersé appelé "brume de métal" tend à descendre dans le fond de la cuve. Une partie de ce métal est par contre transportée dans le bain en raison de la convection et de la diffusion présente dans ce dernier. Une fois en contact avec la couche de dioxyde de carbone, ces particules peuvent être réoxydées selon l'équation 4.2, causant ainsi une perte d'efficacité de courant.

4.2.1.3 Formation et oxydation du carbide d'aluminium

La présence de carbide d'aluminium dissous dans le bain engendre une perte d'efficacité de courant ainsi que l'apparition de poussières de carbone. Cette composante

est formée lorsque le carbone des murs latéraux et du bloc cathodique est en contact avec l'aluminium liquide.

$$4Al_{(l)} + 3C_{(s)} \rightarrow Al_4C_{3(s)} \tag{4.7}$$

Initialement, le carbide d'aluminium se retrouve dans la couche de métal, mais peut aussi être soluble dans le bain. Une fois dissous dans le bain, le carbide d'aluminium est transporté jusqu'à l'anode pour ensuite être oxydé selon la réaction suivante :

$$Al_4C_{3(dis)} + 6CO_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(dis)} + 3C_{(s)} + 6CO_{(g)} \tag{4.8}$$

Durant le fonctionnement normal de la cuve, la réaction 4.8 cause une perte d'efficacité de courant comprise entre 0.1-0.4%. Il est donc primordiale, afin d'éliminer cette perte, que les murs latéraux soient toujours recouverts de gelée. En plus, le taux de corrosion des parois est estimé à de 1.3 mm/jour selon Taylor et al [21], ce qui peut nuire grandement à la durée de vie de la cuve.

4.2.1.4 Impuretés dans l'électrolyte

Diverses impuretés, émanant principalement des matériaux bruts, sont introduites dans la cuve, par exemple : le phosphore (P), le silicium (Si), le fer (Fe), le titan (Ti), le zinc (Zn), le vanadium (V), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le

Rapport-Gratuit.com

baryum (Ba), le bore (B) et le gallium (Ga). Les impuretés sont nuisibles au procédé Hall-Héroult pour deux différentes raisons. Ils diminuent l'efficacité de courant et réduisent aussi la pureté du métal produit. La pureté de l'aluminium est un aspect secondaire comparativement à la diminution de l'efficacité de courant car en général l'aluminium est pur à au moins 99.7 %. Généralement, les impuretés que l'on retrouve dans le métal sont plus nobles que ce dernier, ce qui signifie plus résistantes à l'oxydation.

Le phénomène d'oxydoréduction cyclique de certaines impuretés engendre une perte d'efficacité de courant non négligeable. Les expériences de Keller et al [22] permirent de décrire ce phénomène par les étapes suivantes. Les impuretés sont dans un premier temps introduites dans la cuve et sont ensuite réduites à la cathode. Les espèces réduites peuvent par la suite être transportées dans le bain jusqu'à la couche gazeuse de dioxyde de carbone ou jusqu'à ce qu'elles soient en contact avec l'air ambiant. Une fois en contact avec un de ces gaz, elles peuvent être oxydées et ce cycle peut se répéter plusieurs fois avant que les impuretés ne soient retirées de la cuve. Ce cycle engendre une perte d'efficacité de courant car l'énergie électrique utilisée lors de ces réactions ne sert pas à la production d'aluminium.

Tableau 4.1 : Influence des impuretés sur le CE selon Sterten et al [23]

$\frac{\Delta CE[\%]}{\Delta Phos_{ppm}}$	$= -6.78 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta CE[\%]}{\Delta Ti_{ppm}}$	$= -2.42 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\Delta CE[\%]}{\Delta Zn_{ppm}}$	$= -1.34 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta CE[\%]}{\Delta V_{ppm}}$	$= -2.63 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\Delta CE[\%]}{\Delta Si_{ppm}}$	$= -3.13 \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta CE[\%]}{\Delta Ga_{ppm}}$	$= -1.38 \cdot 10^{-3}$
$\frac{\Delta CE[\%]}{\Delta Fer_{ppm}}$	$= -2.32 \cdot 10^{-3}$		

Une large étude sur des cuves expérimentales a été effectuée par Sterten et al [23]. Les résultats de ces travaux de recherche concernant l'influence des impuretés sur l'efficacité de courant sont résumés dans le tableau 4.1.

4.2.2 Les chemins parasites du courant

4.2.2.1 Conductivité électronique

La présence de conduction électronique dans la cryolithe fut démontrée pour la première fois en 1978 par Borisoglebskii et al [24]. Depuis, un certain nombre de chercheurs se sont penchés sur l'influence de ce phénomène sur la production d'aluminium par le procédé Hall-Héroult.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

La conduction électronique est reliée à la présence de particules métalliques dans le bain. Dans une solution ionique, le courant est transporté par les ions tandis que dans les métaux se sont les électrons qui sont directement en mouvement. Ce dernier type de conduction de charge est appelé conduction électronique et est créé par la formation d'électrons libres. La conduction électrique totale du bain doit tenir compte de ces deux types de conduction.

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_{ion} \tag{4.9}$$

Selon les mesures expérimentales de Haarberg et al [25], la conductivité électronique représenterait environ 30 % de la conductivité totale du bain. Pour de la cryolithe saturée en alumine, les valeurs de la conductivité ionique et électronique sont respectivement de 2.22 et de 0.89 $ohm^{-1}cm^{-1}$. Dans le cas du procédé Hall-Héroult, uniquement les particules de sodium participent à ce phénomène. Il a été en effet démontré que l'aluminium dissous dans le bain principalement sous la forme de AlF_2^- ne contribue pas à la conduction électronique. Comme il existe un lien direct entre la teneur en sodium dissous et la formation d'électrons libres, le profil de concentration de ces électrons est similaire à celle du métal dissous, voir figure 4.1.

L'impact de ce phénomène sur l'efficacité de courant ne fait pas encore, aujourd'hui, l'unanimité dans l'ensemble de la communauté scientifique. Certains chercheurs croient que la limite maximale possible d'efficacité de courant pourrait être

limitée par la composante électronique de la conductivité électrique du bain. Un de ces chercheurs, Morris [26] développa un modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant ayant comme principale hypothèse que la perte d'efficacité de courant provient uniquement du phénomène de conduction électronique. D'autres recherches telles que celles menées par Dewing et Yoshida [27] démontrèrent par la suite que la conductivité électronique était trop faible pour justifier la totalité des pertes d'efficacité de courant dans les cuves industrielles. Toutefois, il est certain que ce phénomène engendre une perte d'efficacité de courant, l'ordre de grandeur reste toujours à être déterminé.

La conduction électronique agit dans le bain comme un type de court-circuit. Une certaine quantité du courant électrique passant dans la cuve est transportée par les électrons. Ce courant ne participe pas à la réaction de réduction de l'aluminium car il n'engendre aucun mouvement d'ions. De cette façon, on peut définir que la densité de courant totale comme étant la somme de deux courants.

$$i_{total} = i_{ion} + i_e \tag{4.10}$$

où i_{ion} est la densité de courant due à la conduction ionique et i_e est la densité de courant due à la conduction électronique, les deux exprimées en A/m^2. Selon cette définition de la conduction électronique, on peut écrire l'équation de l'efficacité de courant, en tenant uniquement compte de ce phénomène.

$$\%CE = \frac{i_{ion}}{i_{total}} * 100 \tag{4.11}$$

Ces deux dernières équations ont été utilisées dans quelques modèles mathématiques soit celui de Morris [26] et de Haarberg et al [25]. Contrairement à Morris, les travaux de Haarberg supposent que la perte d'efficacité de courant est principalement due à la réoxydation du métal. Les auteurs affirment tout de même que l'effet de la conduction électronique ne peut être négligée. De 1991 à 2002, l'équipe de Haarberg publia un grand nombre d'articles concernant la conduction électronique. Le but principal des recherches de Haarberg étaient de mesurer la conductivité électronique du bain et d'observer l'influence de différents paramètres de la cuve sur cette dernière, par exemple : la température, l'activité du sodium, la composition chimique du bain. Ces mesures expérimentales ont permis de conclure que la composante électronique de la conductivité est une source importante de perte d'efficacité de courant.

4.2.2.2 Courts-circuits entre la couche métallique et les anodes

La présence de courts-circuits sur une ou plusieurs anodes dans la cuve est, selon certains auteurs, la seconde plus grande cause de perte d'efficacité de courant. Ce phénomène apparaît lorsqu'une anode entre directement en contact avec la couche de métal liquide. Durant toute la durée de son existence, le court-circuit produit une perte d'efficacité de courant locale, c'est-à-dire uniquement sur les anodes mise à la terre, court-circuitées.

Les courts-circuits sont présents autant dans les cuves dites en opération normale que dans celles instables. Ils peuvent être causés par une instabilité de l'interface bain-métal, ceux-ci provoquées par soit un changement d'anode, lors du siphonage du métal ou par de la présence de "doigts" sur l'anode, définit comme un amas de carbone non consumé. Ils peuvent aussi être produits par la combinaison des mouvements de l'interface, créés par le champ magnétique, et par le mouvement de descente des anodes, causé par le système de contrôle qui tend à réduire la chute de potentiel de la cuve.

Lors d'un court-circuit, le courant traverse directement de l'anode à la couche de métal, car la résistance électrique est moins élevée que celle du bain électrolytique. De ce fait, il ne participe pas à la production de métal mais consomme tout de même, pendant sa durée, une quantité d'énergie.

Il est très difficile de quantifier la grandeur de la perte d'efficacité de courant engendrée par ce phénomène. Les courts-circuits représentent, selon les experts, une perte de plusieurs pourcentages dans les cas des cuves instables. L'ordre de grandeur moyenne hebdomadaire de cette perte n'est par contre pas spécifié dans la littérature. En effet, il existe très peu de travaux de recherche publiés concernant l'impact de ce phénomène sur l'efficacité des cuves industrielles. Certains chercheurs, tels que Hyland [28], ont tenté de comprendre l'importance de la perte d'efficacité de courant lors de ce phénomène par le biais de modélisations numériques. Les travaux de Hyland ont permis de démontrer que,

lors d'un contact direct entre une anode et la couche de métal, la perte d'efficacité de courant pour cette anode, durant toute la période du court-circuit, est comprise entre 10 et 80% dépendamment de la grandeur de la surface de contact. Il semble de plus que la plupart des courts-circuits ne soit pas assez grand pour empêcher une partie du courant de passer à travers le bain électrolytique, ce qui explique que la perte ne soit généralement pas de 100%.

4.2.3 Pertes physiques de métal

La perte physique de métal a une influence mineure sur l'efficacité de courant, soit de moins de 1%. Les principales pertes physiques de métal durant le procédé sont dues à l'infiltration de l'aluminium et du sodium dans le revêtement de la cuve ainsi qu'au rejet de sodium et d'aluminium par émissions gazeuses. D'autres pertes sont aussi causées par certaines opérations spécifiques du procédé telles que lors du siphonage du métal.

CHAPITRE 5

MODÈLE MATHÉMATIQUE DE PRÉDICTION D'EFFICACITÉ DE COURANT

Le procédé Hall-Héroult est l'un des plus complexes de l'industrie métallurgique car il fait intervenir un très grand nombre de disciplines scientifiques. De plus, les divers paramètres de ce procédé sont soumis à un fort couplage. L'objectif principal d'un modèle de prédiction d'efficacité de courant consiste à déterminer les paramètres opérationnels optimaux, comme par exemple, la composition chimique du bain ainsi que la distance anode-cathode. Par l'entremise d'un système d'analyse, qui inclut le calcul de l'efficacité de courant, il est possible de faire ressortir certaines relations non explicites entre les variables et ainsi améliorer la compréhension du procédé.

Les membres de la compagnie Process Performance Technologies ont développé un système d'analyse ayant comme calcul central l'efficacité de courant. Le but principal de ce projet était de valider ce modèle mathématique. Afin de respecter la confidentialité du système d'analyse de la compagnie P.P.T., la validation de ce modèle ne pourra être présentée dans cette section. Il existe par contre, dans la littérature, plusieurs modèles de

calcul d'efficacité de courant. Un de ces modèles sera alors présenté afin de montrer l'idée générale de ce type de modèle.

5.1 Revue des modèles existants

On retrouve dans la littérature quelques modèles mathématiques de prédiction d'efficacité de courant. Le plus ancien est celui développé par le groupe de recherche de Robl et al [28]. Ce modèle considère la réoxydation du métal comme étant la seule perte d'efficacité de courant significative. Il calcul pour chaque couche de la distance anode-anode, présentée dans le chapitre 4, les concentrations de métal et de dioxyde de carbone dissous. Le modèle Robl inclut un terme de convection turbulent, par l'entremise d'une viscosité turbulente, dans le coefficient de diffusion du métal. Peu après la publication de ce modèle, l'équipe de Lillebuen [30] présentèrent un modèle similaire mais légèrement simplifié. En effet, le coefficient de convection dans le bain fut éliminé en raison de la trop forte turbulence de l'écoulement. Ce modèle, développé dans les années 80, est encore beaucoup utilisé à ce jour et est celui sélectionné pour ce document. Un autre modèle, celui publié par Evans et al [31], présenta une équation pour l'efficacité de courant incluant une méthode de résolution de l'écoulement dans le bain, généré uniquement dans ce modèle par les effets magnétohydrodynamiques. Entre les années 1988 et 1997, de nombreux articles rédigés par des chercheurs norvégiens, soit Sterten et al [32], Sterten [33] et Solli et al [34], furent publiés dans le *Journal of Applied*

Electrochemistry. On retrouve dans ces articles un modèle mathématique relativement complexe qui fut validé à l'aide de cuves expérimentales.

5.2 Modèle Lillebuen : fondement théorique

Le modèle Lillebuen [30] considère la réoxydation du métal, résumée par la réaction ci-dessous, comme étant la seule perte d'efficacité de courant. Il est important de mentionner que cette équation est sous une forme simplifiée, car on note la présence de deux différentes espèces métalliques qui peuvent être réoxydées, l'aluminium et le sodium.

$$2Al_{(dis)} + 3\,CO_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(dis)} + 3CO_{(g)} \tag{5.1}$$

La réoxydation du métal dans le bain électrolytique se produit en plusieurs étapes telles que présentées dans le chapitre 4. Chacune de ces étapes a lieu dans différentes zones caractérisées par la concentration des réactants.

Rapport-Gratuit.com

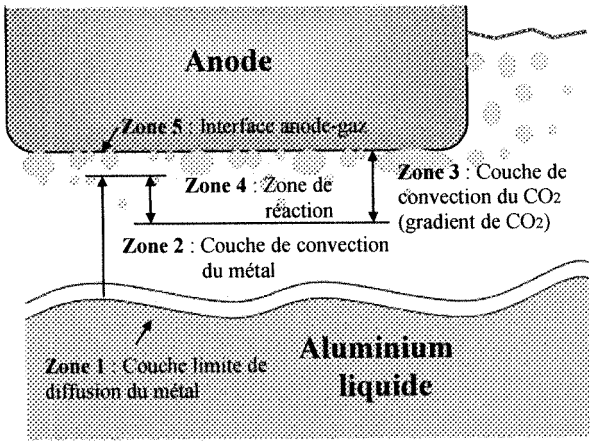

Figure 5.1 : Schéma des différentes zones de concentration de métal et de CO_2 dissous

Avant de présenter les fondements du modèle Lillebuen, les deux hypothèses suivantes doivent être mentionnées :

- le modèle assume que la réaction entre le métal dissous et le CO_2 est très rapide et qu'elle se produit instantanément lors de la rencontre de ces réactifs ;

- le gradient de concentration de métal dissous dans le bain électrolytique est nul en raison de la forte convection présente dans cette zone. Ce dernier fait impose que les seuls gradients de concentration se retrouvent dans la mince couche, nommée film, de chacun des interfaces, soit celui entre le métal et le bain (Zone 1) ainsi qu'entre les anodes et la couche gazeuse (Zone 5). L'étape limitant la réoxydation du métal est donc la diffusion du métal dans le bain, en raison de la grande

production de gaz à l'interface anode-gaz. Les auteurs considèrent que la théorie des films est adéquate pour décrire le transfert de masse.

La dernière hypothèse implique donc que le taux de métal réoxydé correspond en fait au taux de métal diffusé à l'interface bain-métal à l'électrolyte. Ce taux peut être défini comme suit :

$$r_m = A_m K_m (C_m^* - C_m) \tag{5.2}$$

où r_m est le taux de transfert de métal à l'interface, A_m est l'aire de l'interface bain-métal, K_m est le coefficient de transfert de masse, C_m^* est la concentration de métal dans le bain à saturation et où C_m est la concentration de métal dans le bain, les deux exprimées en pourcentage massique. Le taux de CO_2 consommé durant la "back reaction" peut être exprimé de la façon suivante :

$$r_{CO_2} = A_{CO_2} K_{CO_2} \left(1 + \frac{K_m C_m}{K_{CO_2} C_{CO_2}^*} \right) (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}) \tag{5.3}$$

où r_{CO_2} est le taux de CO_2 consommé, A_{CO_2} est l'aire de l'interface anodes-gaz, K_{CO_2} est le coefficient de transfert de masse, $C_{CO_2}^*$ est la concentration de CO_2 dans le bain à saturation et où C_{CO_2} est la concentration de CO_2 dans le bain. Cette équation est

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

légèrement plus complexe que celle du métal dissous car elle inclut la réaction chimique de réoxydation ayant lieu près de la couche gazeuse (Zone 4).

La principale difficulté de ce modèle réside dans la détermination du coefficient de transfert de masse. Les études de Skelland et al [35], portant sur l'écoulement entre des électrodes, permirent de relier le nombre adimensionnel de Sherwood au coefficient de transfert de masse du métal.

$$Sh = \frac{K_m 2ACD}{D_m} = 0.023\, Re^{0.83}\, Sc^{0.33} \tag{5.4}$$

où ACD est la distance anode-cathode, K_m est le coefficient de transfert de masse , D_m est le coefficient de diffusion du métal, Re est le nombre de Reynolds et où Sc est le nombre de Schmidt. Ces deux derniers paramètres adimensionnels sont définis comme suit:

Nombre de Reynolds $$Re = \frac{\rho_{bain}\, v\, 2ACD}{\mu_{bain}} \tag{5.5}$$

Nombre de Schmidt $$Sc = \frac{\mu_{bain}}{\rho_{bain}\, D_m} \tag{5.6}$$

où v est la vitesse de l'interface bain-métal, ρ_{bain} est la densité de l'électrolyte et où μ_{bain} est la viscosité dynamique du bain. Le coefficient de transfert de masse de CO_2 peut être obtenu de la même manière que celui du métal, soit par l'entremise du nombre de Sherwood, qui fût dans ce cas développé par Chen et Tobias [36].

$$Sh = \frac{2K_{CO_2}ACD}{D_{CO_2}} = \left(\frac{1.703 - 0.7630\,ln(Re_B)}{1 - 0.6272\,ln(Re_B)}\right) Re_B^{\;0.5}\, Sc^{0.5} \tag{5.7}$$

où D_{CO_2} est le coefficient de diffusion du CO_2, et où Re_B est le nombre de Reynolds des bulles, se calculant, à l'aide du diamètre moyen des bulles (d_{bulle}), comme suit :

Nombre de Reynolds des bulles $$Re_B = \frac{\rho_{bain}\, v\, d_{bulle}}{\mu_{bain}} \tag{5.8}$$

Nombre de Schmidt $$Sc = \frac{\mu_{bain}}{\rho_{bain}\, D_{CO_2}} \tag{5.9}$$

Selon la stœchiométrie, il est possible de relier ces taux de transfert de la façon suivante :

$$\frac{r_m}{r_{CO_2}} = \frac{A_m K_m (C_m^* - C_m)}{A_{CO_2} K_{CO_2} \left(1 + K_m C_m / K_{CO_2} C_{CO_2}^*\right)(C_{CO_2}^* - C_{CO_2})} = \frac{2}{3} \tag{5.10}$$

Dans le but d'éliminer la concentration du métal dissous des équations, qui doit être obtenue expérimentalement, on introduit un nouveau paramètre, la fraction de saturation du métal dissous. Ce dernier correspond au rapport entre la concentration de métal dans le bain et la concentration à saturation.

$$f = \frac{C_m}{C_m^*} \cong 0.113 \tag{5.11}$$

On chiffre ce paramètre, à l'aide des concentrations typiques mesurées, à environ 0.113. On réécrit par la suite le taux de réoxydation du métal, sans la concentration de métal dissous dans le bain.

$$r_m = A_m K_m C_m^* (1 - f) \tag{5.12}$$

La perte d'efficacité de courant peut être définie comme le rapport entre le taux de métal réoxydé et le taux théorique de métal produit aux électrodes. L'efficacité de courant peut alors être écrite comme suit :

$$\%CE = 100 * \left(1 - \frac{r_m}{p_0 / \rho_{bain}}\right) = 100 * \left(1 - \frac{A_m K_m C_m^* \rho_{bain} (1 - f)}{p_0}\right) \tag{5.13}$$

où p_0 est le taux de production de métal théorique, obtenu par la loi de Faraday. On isole, par la suite, le coefficient de transfert de masse du nombre de Sherwood.

$$K_m = \frac{0.023\, Re^{0.83}\, Sc^{0.33} D_m}{2ACD} = \frac{0.023\left(\dfrac{\rho_{bain}\, v\, 2ACD}{\mu_{bain}}\right)^{0.83}\left(\dfrac{\mu_{bain}}{\rho_{bain}\, D_m}\right)^{0.33} D_m}{2ACD} \tag{5.14}$$

On obtient la forme finale de l'équation de l'efficacité de courant en remplaçant l'équation 5.14 dans l'équation 5.13.

$$\%CE = 100 - 219\frac{A_m D_m^{\;0.67} v^{0.83} (\rho_{bain})^{1.5} C_m^* (1-f)}{(I\cdot)\cdot ACD^{0.17}\, \mu_{bain}^{\;0.5}} \tag{5.15}$$

où A_m est l'aire de l'interface bain-métal en m^2, D_m est le coefficient de diffusion en m^2/s, v est la vitesse de l'interface en m/s, ρ_{bain} est la densité du bain en kg/m^3, C_m^* est la solubilité du métal en pourcentage massique, f est la fraction de saturation du métal, I est le courant exprimé en kiloampère, ACD est la distance anode-cathode en mètre et où μ_{bain} est la viscosité du bain en Pa·s. L'équation de l'efficacité de courant nécessite le calcul au préalable de plusieurs paramètres tels que la distance anode-cathode ainsi que la vitesse de l'interface. De plus, les propriétés du bain électrolytique doivent être déterminées par des relations empiriques dont certaines seront présentées dans la section 5.4..

5.3 Variables d'entrée et de sortie du modèle

Le modèle mathématique de calcul d'efficacité de courant est constitué de quatre principaux modules soit, le module chimique, le module électrique, le module thermique ainsi que le module hydrodynamique. Dans chacun de ces modules, divers paramètres sont calculés et utilisés pour le calcul de l'efficacité de courant.

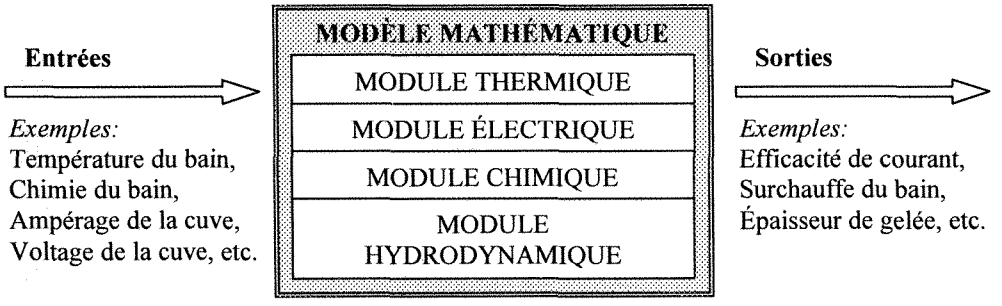

Figure 5.2: Schéma typique d'un modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant

Les tableaux ci-dessous présentent la liste des paramètres d'entrée et de sortie du modèle de calcul d'efficacité de courant présenté dans ce chapitre. Il est important de répéter que tout les modules de ce modèle sont entièrement présentés dans la littérature et que ce modèle ne correspond pas à celui utilisé dans le système d'analyse de P.P.T..

Tableau 5.1 : Paramètres d'entrée

Symbole	Signification	Symbole	Signification
1. AlF_3	Excès de fluorure d'aluminium	9. I	Courant électrique
2. Al_2O_3	Alumine	10. E_{total}	Chute de voltage de la cuve
3. MgF_2	Fluorure de magnésium	11. $AnodeN$	Nombre d'anodes
4. CaF_2	Fluorure de calcium	12. W_A	Largeur de l'anode
5. KF	Fluorure de potassium	13. L_A	Longueur de l'anode
6. LiF	Fluorure de lithium	14. $AnodeE$	Espace entre les anodes
7. T	Température du bain	15. W_c	Largeur de la cuve
8. $R_{pseudo}^{élec}$	Pseudo-résistance de la cuve	16. L_c	Longueur de la cuve

Tableau 5.2 : Paramètres de sortie

Symbole	Signification	Symbole	Signification
1. $Al_2O_{3_{saturation}}$	Concentration d'alumine à saturation	13. BR	Ratio du bain
2. ACD	Distance anode-cathode	14. σ	Conductivité électrique
3. $Bemf$	Force contre-électromotrice	15. C_m^*	Solubilité du métal
4. ΔT_L	Surchauffe du bain	16. v	Vitesse de l'interface métal-bain
5. $Pertes_{Chaleur}$	Perte de chaleur	17. E_{bain}	Chute de voltage du bain
6. T_L	Température du liquidus	18. E_{bulles}	Chute de voltage des bulles
7. $X_{gelée}$	Épaisseur de la gelée	19. d_b	Épaisseur de la couche de bulles
8. μ_{bain}	Viscosité du bain	20. η_{cc}	Surtension de concentration à la cathode
9. i_a	Densité de courant à l'anode	21. η_{aa}	Surtension de réaction à l'anode
10. i_{cc}	Densité de courant critique	22. η_{ac}	Surtension de concentration à l'anode
11. i_c	Densité de courant à la cathode	23. $\%CE$	Efficacité de courant
12. ρ_{bain}	Densité du bain		

5.4 Module chimique

Dans le but de calculer l'efficacité de courant selon le modèle Lillebuen, diverses propriétés thermophysiques, physiques et chimiques, telles que la densité, la viscosité ainsi que la conductivité électrique de l'électrolyte, doivent être auparavant déterminées. Les paramètres d'entrée nécessaires aux calculs de ces propriétés sont la concentration des différentes composantes chimiques ainsi que la température du bain. Certains font aussi intervenir le ratio du bain ou le ratio de cryolithe, ce qui requière un calcul supplémentaire.

Pour déterminer le ratio du bain, on doit connaître le nombre de moles de chaque composante. En effectuant la sommation de ces derniers, on obtient le nombre de moles de cryolithe et le ratio du bain peut être obtenu de la façon suivante :

$$BR = 2CR = \frac{3}{2\left(1 + \frac{Mole\,(AlF_3)}{Mole\,(Na_3AlF_6)}\right)} \tag{5.16}$$

On retrouve dans la littérature un grand nombre de relations, obtenues expérimentalement, liant les propriétés de l'électrolyte, la composition chimique ainsi que la température du bain. Une recherche bibliographique a été effectuée et a permis de répertorier plusieurs équations pour chaque propriété. Le résultat de cette recherche est présenté en totalité dans l'annexe A et partiellement dans les deux tableaux qui suivent.

Tableau 5.3 : Exemples de relation – Partie 1

Propriété	Équation empirique
Température du liquidus	$T_L = 1008.1 - 0.1399(AlF_3)^2 - 2.27*10^{-4}(AlF_3)^4 - 5.471Al_2O_3 - 2.962CaF_2 - 4.6MgF_2$ **Référence :** Bullard et al [37] **Signification et unité :** - T_L est en $°C$ - les composantes sont en pourcentage massique
Viscosité du bain électrolytique	$\mu = 2.954 + 1.087AlF_3 + 9.8747*10^{-2}LiF - 1.162*10^{-2}(LiF)^2 + 2.549*10^{-2}AlF_3*LiF$ $1.204*10^{-3}AlF_3*T - 4.586*10^{-5}(AlF_3)^2*T + 4.83*10^{-8}(AlF_3)^2T^2$ $- 2.553*10^{-5}AlF_3*LiF*T$ **Référence :** Chrenkova et al [38] **Signification et unité :** - μ est exprimée en mPa·s - T est en $°C$ - les composantes sont en pourcentage massique
Densité du bain électrolytique	$\rho = 2.938 - 8.466*10^{-4}T - 3.373*10^{-4}(AlF_3)^2 - 3.201*10^{-3}LiF - 4.762*10^{-3}Al_2O_3$ $+ 2.781*10^{-4}AlF_3LiF$ **Référence :** Danek et al [39] **Signification et unité :** - ρ est exprimée en g/cm^3 - T est en $°C$ - les composantes sont en pourcentage massique
Conductivité électrique du bain électrolytique	$ln(\sigma) = 1.7738 + 0.3351BR - 21.3*10^{-3}Al_2O_3 - 17.5*10^{-3}CaF - 32.1*10^{-3}MgF_2 + 27.3*10^{-3}LiF$ $- 121.1*10^{-3}Al_4C_3 - 1.5337*10^{-3}/T$ **Référence :** Wang et al [40] **Signification et unité :** - σ est exprimée en S/cm - BR est le ratio massique - T est en K - les composantes sont en pourcentage massique

Rapport-Gratuit.com

Tableau 5.4 : Exemples de relation – Partie 2

Propriété	Équation empirique
Solubilité du métal	$C_m^* = -0.2877 + 2.992 * 10^4 T + 0.0268BR - 0.00192CaF_2 - 0.00174Li_3AlF_6 - 0.00288NaCl$ **Référence :** Yoshida et al [41] **Signification et unité :** - T est en $°C$ - les composantes et la solubilité du métal sont en pourcentage massique
Solubilité de l'alumine	$Al_2O_{3saturation} = \left(11.9 - 0.062AlF_3 - 0.0031AlF_3^2 - 0.20CaF_2 - 0.50LiF - 0.30MgF_2 + \frac{42AlF_3LiF}{2000 + AlF_3LiF}\right) * \left(\frac{T}{1000}\right)^{4.8 - 0.048AlF_3 + \frac{2.2LiF^{1.5}}{10 + LiF + 0.001AlF_3^3}}$ **Référence :** Skybakmoen et al [15] **Signification et unité** - T est en $°C$ - les composantes et la solubilité de l'alumine sont en pourcentage massique

5.5 Module électrique

Dans cette section, les différentes variables reliées au bilan de voltage de la cuve seront présentées. Plusieurs variables de ce module sont réutilisées dans le module thermique ainsi que dans le calcul de l'efficacité de courant, telles que la distance anode-cathode.

5.5.1 Densité de courant critique

La densité de courant critique est définie comme étant la valeur limite à laquelle un

effet anodique peut se produire. Ce paramètre peut être calculé par l'équation développée par Piontelli et al [17]. On doit obtenir ce paramètre en premier lieu car il est ensuite employé dans le calcul de la force contre-électromotrice.

$$i_{cc} = [5.5 + 0.018 * (T_{bain}[K] - 1323)](Al_2O_3^{0.5} - 0.4)(A_{anode} * 10^{-4})^{-0.1} \tag{5.17}$$

où la densité de courant est en A/cm^2, la température du bain est en Kelvin, l'alumine est en % massique et l'aire des anodes est en m^2.

5.5.2 Force contre-électromotrice

La force contre-électromotrice ($Bemf$) correspond à la somme de tous les termes reliés à la réaction de la cuve, soit le potentiel à l'équilibre ainsi que les surtensions de concentration et de réaction. Ce paramètre peut être obtenu par les équations semi-empiriques développées par Haupin, Thonstad, Rolin, présentées dans Grjotheim et al [4]. Selon ces auteurs, la force contre-électromotrice est définie de la façon suivante:

$$Bemf = E_{rev} + \eta_{cc} + \eta_{aa} + \eta_{ac} \tag{5.18}$$

En remplaçant le potentiel à l'équilibre et les différentes surtensions par les équations présenté dans la section 3.5.2 et 3.5.3, on obtient l'équation suivante :

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

$$
\begin{aligned}
Bemf &= 1.896 - 0.000572\ T + 1.4359 * 10^5 T \ln\left(\left(\frac{Al_2O_3\ _{saturation}}{Al_2O_3}\right)^{2.77}\right) \\
&+ 5.7437 * 10^5 T(1.375 - 0.125 * CR)\ln\left(\frac{i_c}{0.257}\right) + 4.3078 * 10^5 T_{bain} \ln\left(\frac{i_{cc}}{i_{cc} - i_a}\right) \\
&+ 7.9774 * 10^5 T \ln\left(\frac{i_a}{0.0029\ (Al_2O_3)^{0.56}}\right)
\end{aligned}
\tag{5.19}
$$

où la force contre-électromotrice est en volt, i_a est la densité de courant anodique, i_c est la densité de courant à la cathode et i_{cc} est la densité de courant critique, les trois exprimés en A/cm^2, où les concentrations des composantes chimiques sont en pourcentage massique, la température du bain est en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits soit de 8.314472 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ et F est la constante de Faraday soit de 96 484 C/mol.

5.5.3 Résistance électrique de la couche de bulles

La présence de la couche de bulles sous les anodes engendre une augmentation de la résistance électrique du bain donc par le fait même une chute de voltage supplémentaire. Plusieurs modèles permettant d'obtenir l'amplitude de ce paramètre sont présentés dans la littérature. Le modèle sélectionné pour cette étude est celui de Hyde et Welch [13]. La chute de voltage créée par les bulles peut être calculée par la relation suivante :

$$
E_{bulles} = \frac{I}{\sigma\ A_{anode}}\left(\frac{d_b}{1-\varphi} - d_b\right) \tag{5.20}
$$

où σ est la conductivité électrique du bain en S/m, où l'épaisseur de la couche gazeuse, exprimée en mètre, est $d_b = \left(\frac{0.5517 + i_a}{1 + 2.167 i_a}\right) / 100$ (5.21)

et où le pourcentage de la surface des anodes recouverte de bulles est :

$$\varphi = 0.5090 + 0.1823 i_a - 0.1723 i_a^{\ 2} + 0.05504 i_a^{\ 3} + \frac{0.4322 - 0.3781 BR}{1 + 1.637 BR} + \frac{0.431 - 0.1437\left(Al_2O_3 - Al_2O_{3_{AE}}\right)}{1 + 7.353\left(Al_2O_3 - Al_2O_{3_{AE}}\right)} \quad (5.22)$$

dans lequel i_a est la densité de courant à l'anode A/cm^2, est BR le ratio du bain et $Al_2O_{3_{AE}}$ est la concentration d'alumine en % massique durant un effet anodique.

D'autres modèles auraient aussi pu être utilisés. Le tableau 5.5 résume les différentes relations que l'on retrouve dans la littérature. Ces équations permettent d'obtenir la résistance engendrée par la présence des bulles, qui une fois multipliée par le courant électrique donne la chute de voltage correspondante.

Tableau 5.5: Équations de la résistance électrique de la couche gazeuse

Maxwell

$$\Delta R_{bulle}^{élec} = R_0^{élec} \frac{ACD}{A_{anode}} \left(\frac{(1+2/\theta)}{(1+\theta)} - 1 \right)$$

Sides

$$\Delta R_{bulle}^{élec} = R_0^{élec} \frac{ACD}{A_{anode}} \left[(1+1.3524\theta) - 1 \right]$$

Solheim

$$\Delta R_{bulle}^{élec} = R_0^{élec} \frac{V}{ACD} \left[(1-\theta)^{-1.5} - 1 \right]$$

Haupin

$$\Delta R_{bulle}^{élec} = \frac{R_0^{élec}}{A_{anode}} \left[(d_b - d_e)(1-\theta)^{-1.5} + d_e(1-1.26\Phi) - 1 - \right.$$

Thonstad

$$\Delta R_{bulle}^{élec} = R_0^{élec} \frac{ACD}{A_{anode}} \left[\left(\frac{d_b}{ACD} \right) (1-\theta)^{-1.5} - \frac{1}{\theta} \right]$$

Dorwood

$$\Delta R_{bulle}^{élec} = R_0^{élec} \frac{ACD}{A_{anode}} \left[\left(\frac{d_b}{ACD} \right) \left(1 - \frac{V}{d_b} \right)^{-1.5} - 1 \right]$$

Vogt

$$\Delta R_{bulle}^{élec} = R_0^{élec} \frac{d_b}{A_{anode}} \left[(1-\theta)^{-1.5} - 2 \right]$$

où $\Delta R_{bulle}^{élec}$ est la résistances des bulles en Ω, A_{anode} est l'aire des anodes en m^2, ACD est la distance anode-cathode en m, d_b est l'épaisseur de la couche gazeuse en m, d_e est l'épaisseur des bulles adhérant sur les anodes en m, Φ est le pourcentage de la surface des anodes recouverte de bulles, $R_0^{élec}$ est la résistance du bain sans la présence des bulles en Ω, V est le gaz accumulé en m^3/m^2 et où θ la fraction volumique du gaz. Tous ces équations de résistance causée par la couche gazeuse ont été publiées dans Hyde et Welch [13].

5.5.4 Chute de voltage du bain

Il est possible d'obtenir la chute de voltage du bain en soustrayant les différentes chutes de voltage au voltage total de la cuve.

$$E_{bain} = \underbrace{\left(R_{pseudo}^{élec} I + V_{externe}\right)}_{E_{total}} - E_{bulles} - E_{cathode} - E_{anode} - E_{externe} - Bemf \tag{5.23}$$

La valeur typique de ce paramètre se situe autour de 1.2 à 1.4 volts. La somme des chutes de voltage de la cathode, de l'anode et des composantes externes est d'environ 0.85 volt.

5.5.5 Calcul de la distance anode-cathode

En connaissance de la chute de voltage du bain, il est possible d'obtenir la distance anode-cathode à l'aide la relation suivante :

$$ACD = \frac{\sigma\, E_{bain} A_{anode}}{I} + d_b \tag{5.24}$$

où la distance anode-cathode est exprimée en mètre, l'épaisseur de la couche de bulles est exprimée en mètre, σ est la conductivité électrique du bain en S/m, E_{bain} est le voltage du bain en volts, A_{anode} est l'aire des anodes exprimé en m^2 et où I est le courant en ampère.

L'épaisseur de la couche de bulles, obtenue par le modèle de Hyde-Welch, doit être ajoutée car la chute de voltage des bulles n'est pas incluse dans le voltage du bain.

5.6 Module thermique

5.6.1 Calcul des pertes de chaleur

La méthode de calcul des pertes de chaleur du procédé Hall-Héroult est basée sur les enthalpies de formation et de préchauffage des composantes chimiques des deux principales réactions de la cuve, soit l'équation de formation d'aluminium et celle de réoxydation du métal. On calcule tout d'abord chacune des enthalpies qui sont par la suite sommées selon l'équation combinant les deux réactions chimiques du procédé Hall-Héroult.

$$\Delta H_{Al_2O_3} = 90.535 + 0.12823\ (T[°C] - 827) \tag{5.25}$$

$$\Delta H_{f(Al_2O_3)} = 1692437 + 0.011235(T[°C] - 827) \tag{5.26}$$

$$\Delta H_C = 13.989 + 0.002275(T[°C] - 827) \tag{5.27}$$

$$\Delta H_{f(CO_2)} = 394.838 + 0.002095\ (T[°C] - 827) \tag{5.28}$$

$$\Delta H_{f(CO)} = 112.586 + 0.00642 (T[°C] - 827) \tag{5.29}$$

où les enthalpies avec les composantes chimiques en indice sont celles nécessaires au préchauffage et celles avec un f en indice correspondent aux enthalpies de formation. Les deux types sont exprimés en kJ/mole. Toutes ces équations ont été tirées des tables thermodynamiques de JANAF [42].

En réécrivant l'équation principale du procédé Hall-Héroult en incluant l'efficacité de courant qui tient compte de la réoxydation de l'aluminium dans le bain, il est possible d'obtenir l'enthalpie de la réaction en fonction des enthalpies de formation de chaque composante.

$$\frac{1}{2} Al_2O_3 + \frac{3}{4CE} C \rightarrow Al + \frac{3}{2}\left(1 - \frac{1}{2CE}\right) CO_2 + \frac{3}{2}\left(\frac{1}{CE} - 1\right) CO \tag{5.30}$$

$$\Delta H_{Réaction} = \frac{1}{2} \Delta H_{f(Al_2O_3)} - \frac{3}{2}\left(1 - \frac{1}{2CE}\right) \Delta H_{f(CO_2)} - \frac{3}{2}\left(\frac{1}{CE} - 1\right) \Delta H_{f(CO)} \tag{5.31}$$

où CE est l'efficacité de courant exprimée sous forme de fraction. Afin d'obtenir l'énergie totale nécessaire à la formation de l'aluminium, on doit inclure l'énergie reliée au préchauffage des réactifs.

$$\Delta H_{total} = \Delta H_{Réaction} + \frac{1}{2}\Delta H_{Al_2O_3} - \frac{3}{4CE}\Delta H_C \tag{5.32}$$

Afin de comparer l'enthalpie totale de la réaction à la consommation énergétique, le taux de production théorique doit être calculé, à l'entremise de loi de Faraday.

$$r_0\left[\frac{mole}{s}\right] = \frac{I}{zF} \tag{5.33}$$

où I est le courant en ampère, z est le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, qui est de 3 dans le cas de l'électrolyse de l'aluminium et où F est la constante de Faraday se chiffrant à 96 484 C/ mol.

Dans le but d'obtenir les pertes de chaleur, on effectue la différence entre la puissance électrique consommée et l'énergie nécessaire à la production d'aluminium.

$$Pertes_{chaleur} = E_{total}(I \cdot 10^{-3}) - \Delta H_{total}\, r_0 \tag{5.34}$$

Il est aussi possible d'obtenir le pourcentage des pertes chaleur par l'équation ci-dessous :

$$\%Pertes_{chaleur} = \left(\frac{E_{total}(I \cdot 10^{-3}) - \Delta H_{total}\, r_0}{E_{total}(I \cdot 10^{-3})}\right) \cdot 100 \tag{5.35}$$

5.6.2 Calcul de l'épaisseur de la gelée

L'épaisseur de la gelée est une variable importante du modèle car elle permet de prédire qualitativement la durée de vie de la cuve. Comme cette variable est le principal sujet du chapitre 6 de ce mémoire, seule la formule nécessaire à son obtention sera présentée dans cette section.

La principale variable de l'équation de l'épaisseur de la gelée est le pourcentage de variation de la puissance thermique d'entrée, représentant la variation des pertes de chaleur. On calcul cette valeur à l'aide de la relation suivante :

$$\%P_{relative} = \frac{Pertes_{chaleur} - Pnom}{Pnom} * 100 \tag{5.36}$$

où $Pertes_{chaleur}$ sont les pertes de chaleur et $Pnom$ sont les pertes de chaleur nominales, les deux exprimée en kJ/s.

Des modélisations numériques dans lequel la variable indépendante est la puissance thermique d'entrée ont permis d'obtenir la relation 5.37. Les caractéristiques ainsi que les différents résultats reliés à ces modélisations seront présentés dans le chapitre 6.

Rapport-Gratuit.com

$$X_{gelée} = -0.0011(\%P_{relative}) + 0.152(\%P_{relative}) - 9.847(\%P_{relative}) + (-25.141 * 10^2 X_{alumine} + 261.57) \quad (5.37)$$

où $X_{gelée}$ est l'épaisseur de moyenne de la couche de gelée exprimée en mètre, $\%P_{relative}$ est la variation de la puissance thermique d'entée % et $X_{alumine}$ est l'épaisseur de l'alumine sur la croûte recouvrant les anodes, exprimée en mètre.

5.7 Module hydrodynamique

Comme il a été mentionné dans la section traitant du modèle Lillebuen, la seule variable hydrodynamique influençant le taux de dissolution de l'aluminium dans le bain est la vitesse du bain. L'écoulement dans la cuve est influencé par trois types de forces motrices telles que l'effet magnétohydrodynamique, le mouvement engendré par les bulles ainsi que l'effet Marangoni. Pour cette raison, le calcul de cette variable nécessite un temps considérable et est relativement complexe.

Afin d'obtenir cette variable, un système comprenant une série d'équations, correspondant aux phénomènes physiques rencontrés dans le procédé, doit être résolu. La méthode de calcul de cette variable ne sera pas présentée dans cette section afin de préserver la confidentialité du modèle de la compagnie P.P.T. et aussi en raison de sa

complexité. En effet, ce sujet à lui seul pourrait constituer l'objet intégral d'un projet de recherche.

5.8 Autres mécanismes de perte d'efficacité de courant

Le modèle qui vient d'être présenté considère uniquement la réoxydation du métal comme cause de perte d'efficacité de courant. Il existe par contre plusieurs autres mécanismes responsables des pertes d'efficacité de courant tels que présentés dans le chapitre 4. Afin d'avoir une modèle de prédiction d'efficacité de courant le plus complet possible, ces mécanismes doivent être considérés. Les mécanismes tels que l'oxydation du carbide d'aluminium ainsi que les courts-circuits ne seront pas abordés dans cette section, car il n'existe pas, à ce jour, de relations empiriques les reliant à l'efficacité de courant.

5.8.1 Effets des impuretés

Les cycles redox des différentes impuretés utilisent une quantité de courant qui ne peut être utilisée pour la production de l'aluminium. Il existe, dans la littérature, divers modèles qui tiennent compte de l'effet de ces impuretés. La formule ci-dessous est un exemple d'équations empiriques développée par Sterten et al [43].

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

$$\%CE = \%CE_{max} - \frac{100}{i_c}(0.197Fe + 0.576P + 0.266Si + 0.224V + 0.114Zn + 0.206Ti + 0.117Ga) \qquad (5.38)$$

où $\%CE_{max}$ est l'efficacité de courant maximal sans tenir compte de ce mécanisme de perte d'efficacité de courant en %, i_c est la densité de courant à la cathode en A/cm^2 et où les concentrations des impuretés sont en pourcentage massique.

5.8.2 Effets anodiques

Lors des effets anodiques la consommation énergétique s'accroît tandis que la production de métal est localement arrêtée. Certains chercheurs ont publié des relations liant les effets anodiques et l'efficacité de courant, comme par exemple l'équation développée empiriquement par Buzunov et al [44], présentée ci-dessous.

$$\%CE = 86.53 + 0.262\lambda_{métal} - 0.956\lambda_{bain} - 0.0636P_{carbone} + 0.414E_{total} - 0.167FEA \qquad (5.39)$$

où $\lambda_{métal}$ est la hauteur de la couche de métal en cm, λ_{bain} est la hauteur du bain en cm, E_{total} est le voltage de la cuve en volts, $P_{carbone}$ est la quantité de poussière de carbone dans le bain en kg par tonne d'aluminium et où FEA est la fréquence des effets anodiques exprimée en jour^{-1}.

5.9 Résumé du modèle

Le modèle mathématique de prédiction de l'efficacité de courant présenté dans ce document peut être résumé à l'aide du graphique présenté à la figure ci-dessous. Les différents couplages entre les modules sont représentés par les flèches en pointillé.

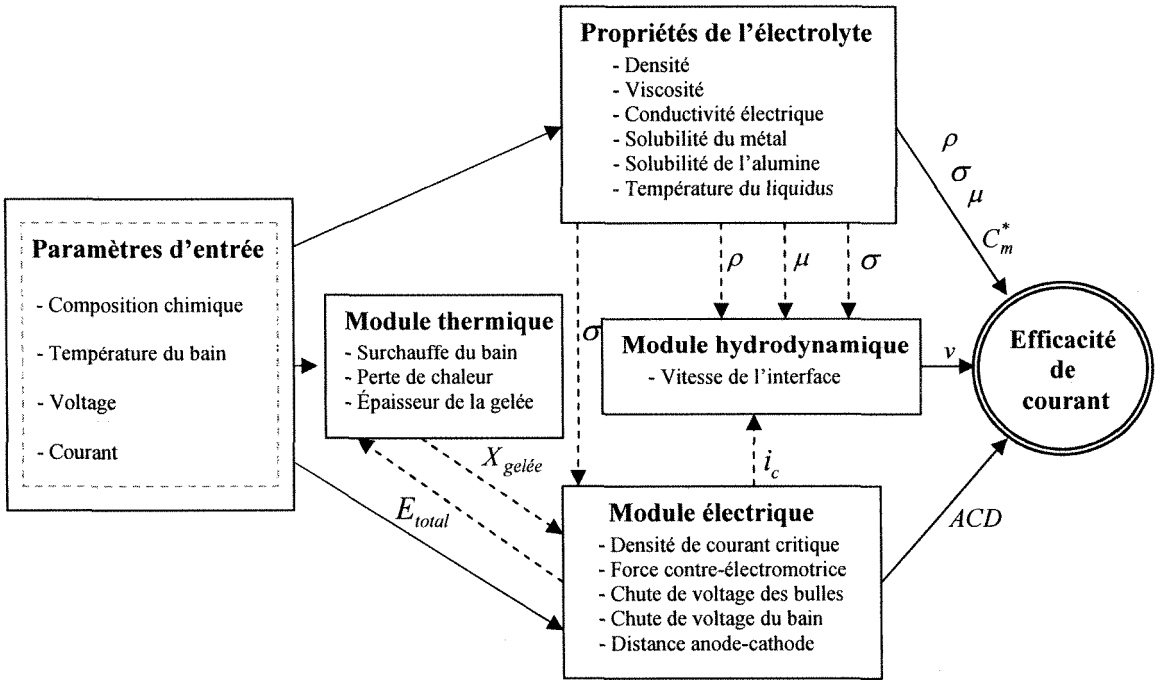

Figure 5.3 : Résumé du modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant

CHAPITRE 6

ÉTUDE DE LA GELÉE

Ce chapitre traite d'une variable importante du modèle mathématique, l'épaisseur de la couche de gelée. Cette variable est utilisée dans le calcul de la densité de courant à la cathode et est aussi reliée à l'efficacité de courant bien qu'elle ne fasse pas directement partie du calcul de ce paramètre. En effet, l'absence de gelée sur les parois de la cuve entraîne la formation de particules de carbide d'aluminium qui une fois dans le bain sont réoxydées et nuisent à l'efficacité de courant.

6.1 Formation et rôle de la gelée

6.1.1 Formation de la gelée

La formation de la couche de gelée est le résultat de l'interaction complexe entre le bilan énergétique, l'ampérage, la chimie du bain, l'écoulement du bain ainsi que la résistance électrique du bain. La majeure partie de la chaleur libérée de la cuve passe à travers cette couche protectrice. Lors de l'opération normale de la cuve, on chiffre cette perte de chaleur à environ 30 % de la perte totale.

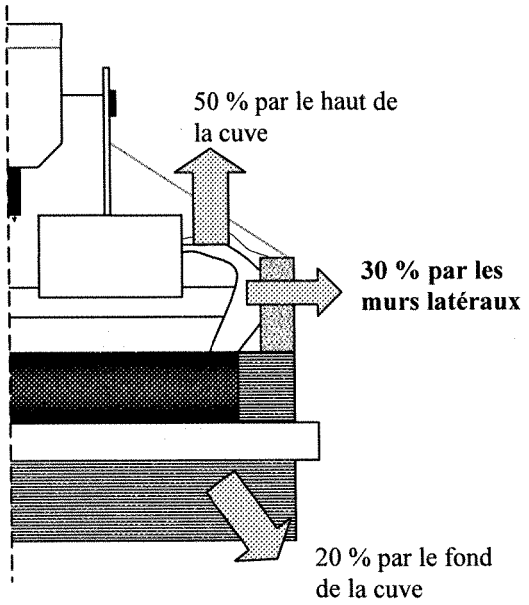

Figure 6.1 : Distribution approximative des pertes de chaleur

Les pertes de chaleur du procédé Hall-Héroult correspondent approximativement à la moitié de l'énergie totale consommée. Ces pertes sont par contre inévitables car la réaction d'électrolyse de l'aluminium demande un certain potentiel électrique qui ne peut être réduit. Il est certes possible de réduire le rendement énergétique de ce procédé en augmentant la conductivité électrique du bain, en réduisant la résistance de contact entre les tiges des anodes et les anodes, des cathodes ainsi qu'en diminuant la distance anode-cathode. Il y a par contre une certaine limite en ce qui concerne la distance anode-cathode. Dans le cas où cette distance serait de moins de 3 centimètres, les mouvements de l'interface produiraient un trop grand nombre de courts-circuits, ce qui nuirait directement au rendement de production.

La température à lequel le bain électrolytique change de la phase liquide à la phase solide s'appelle la température du liquidus. L'isotherme de cette température correspond au profil de la couche de gelée. Cette température est déterminée à partir de la concentration des composantes chimiques du bain.

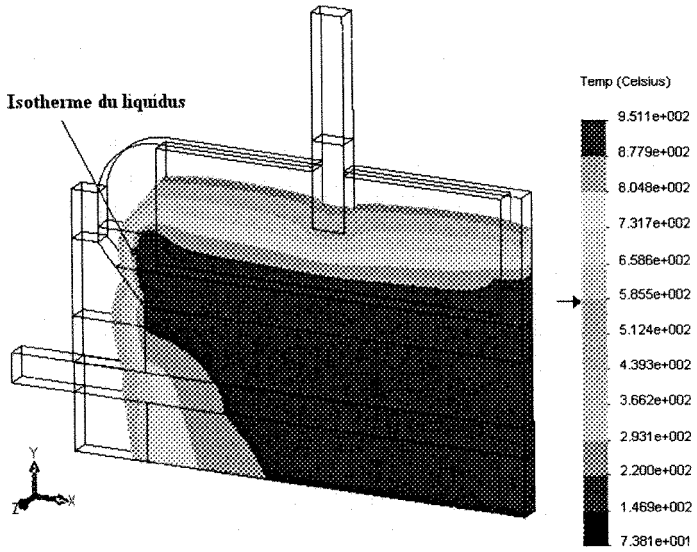

Figure 6.2 : Isotherme de la température du liquidus

Il existe dans la littérature un grand nombre de relations empiriques reliant la composition chimique du bain à la température du liquidus. Voici quelques exemples de calcul de la température du liquidus. Toutes les composantes chimiques sont en pourcentage massique et la température du liquidus est exprimée en degré Celsius.

Température du liquidus de Dewing et al [45]

$$T_L[°C] = 1010.6 - 0.117AlF_3^{\,2} - 0.000296AlF_3^{\,4} - 6.65Al_2O_3 + 0.168Al_2O_3^{\,2} - 2.853CaF_2 \tag{6.1}$$

Température du liquidus de Lee et al [46]

$$\begin{aligned} T_L[°C] = {} & 1009.4 - 4.059CaF_2 - 1.167CaF_2^{\,2} + 0.968(CaF_2 \cdot AlF_3) - 0.105(CaF_2 \cdot AlF_3^{\,2}) \\ & + 0.073(CaF_2^{\,2} \cdot AlF_3) + 0.002(CaF_2^{\,2} \cdot AlF_3^{\,2}) - 4.165AlF_3 - 0.054AlF_3^{\,2} - 5.33Al_2O_3 \end{aligned} \tag{6.2}$$

Température du liquidus de Bullard et al [37]

$$T_L[°C] = 1008.1 - 0.1399AlF_3^{\,2} - 2.27*10^{-4}AlF_3^{\,4} - 5.471Al_2O_3 - 2.962CaF_2 - 4.6MgF_2 \tag{6.3}$$

Température du liquidus de Peterson et al [47]

$$\begin{aligned} T_L[°C] = {} & 740 - 5.027Al_2O_3 - 2.7056CaF_2 - 0.3717Al_2O_3^{\,0.5}CaF_2 - 0.00646Al_2O_3^{\,0.5}AlF_3^{\,2} \\ & + 0.958CaF_2^{\,0.5}AlF_3 - 0.1199Al_2O_3^{\,0.5}CaF_2AlF_3 + 269\cos(3.262AlF_3)^{0.4871} \end{aligned} \tag{6.4}$$

Température du liquidus de Røstum et al [48]

$$\begin{aligned} T_L[°C] = {} & 1011 + 0.14AlF_3 - 0.072AlF_3^{\,2.5} + 0.0051AlF_3^{\,3} - 10LiF + 0.736LiF^{1.3} \\ & + 0.063(LiF \cdot AlF_3)^{1.1} - 3.19CaF_2 + 0.03CaF_2^{\,2} + 0.27(CaF_2 \cdot AlF_3)^{0.7} - 12.2Al_2O_3 \\ & + 4.75Al_2O_3^{\,1.2} \end{aligned} \tag{6.5}$$

Température du liquidus de Solheim et al [49]

$$T_L[°C] = 1011 + 0.5AlF_3 - 0.13(AlF_3)^{2.2} - 3.45\frac{CaF_2}{1+0.0173CaF_2} + 0.124CaF_2 \cdot AlF_3 - 0.00542(CaF_2 \cdot AlF_3)^{1.5}$$
$$-7.93\frac{Al_2O_3}{1+0.0936Al_2O_3 - 0.0017(Al_2O_3)^2 - 0.0023AlF_3 \cdot Al_2O_3} - 8.9\frac{LiF}{1+0.0047LiF + 0.001(AlF_3)^2} \tag{6.6}$$
$$-3.95MgF_2\text{-}3.95KF$$

Lors des modélisations numériques une composition chimique du bain sera sélectionnée et une moyenne sera effectuée à partir de ces équations dans le but d'obtenir la température du liquidus à utiliser.

6.1.2 Rôle de la gelée

Le principal rôle de la gelée est de protéger les parois de la cuve de l'effet corrosif du bain. En effet, en absence de gelée, les parois de la cuve sont grugées par le bain, ce qui réduit considérablement la durée de vie de la cuve. Les coûts reliés au remplacement du revêtement de la cuve sont fort importants et durant cette opération, la production doit être arrêtée. De plus, le manque de gelée engendre la formation de carbide d'aluminium, qui réduit l'efficacité de courant, tel qu'expliqué dans le chapitre 4.

La présence de gelée modifie le champ électrique en raison de sa faible conductivité électrique. Ces modifications entraînent l'augmentation de la densité de courant à la cathode, car elle produit une déviation verticale du courant. De plus, la couche de gelée permet aussi la stabilisation du niveau de température du bain.

6.2 Modèles globaux à résistances thermiques

Dans cette section, trois modèles globaux à une et à deux dimensions seront comparés. Cette étude a été effectuée dans le but de mieux comprendre et de quantifier l'influence du coefficient de transfert de chaleur bain-gelée.

Ces modèles utilisent la théorie des résistances thermiques. La résistance thermique se calcule différemment selon le mode de transport de chaleur.

Résistance thermique par convection $$R_{convection} = \frac{1}{h_i A_i} \tag{6.7}$$

Résistance thermique par conduction $$R_{conduction} = \frac{X_i}{k_i A_i} \tag{6.8}$$

où h est le coefficient de transfert de chaleur, A est l'aire perpendiculaire au flux de chaleur, X est l'épaisseur et k est la conductivité thermique de la composante i.

6.2.1 Modèle à un canal de chaleur

Deux modèles à résistances thermiques seront étudiés dans cette section, soit le plus vieux modèle, celui définis par Haupin [50], et celui développé récemment par Kiss

Rapport-Gratuit.com

et al [51]. On peut représenter physiquement le canal de chaleur en une dimension comme étant l'assemblage des différentes couches, soit le bain électrolytique, la couche de gelée et le mur latéral qui représente la sommation de chacune de ces couches.

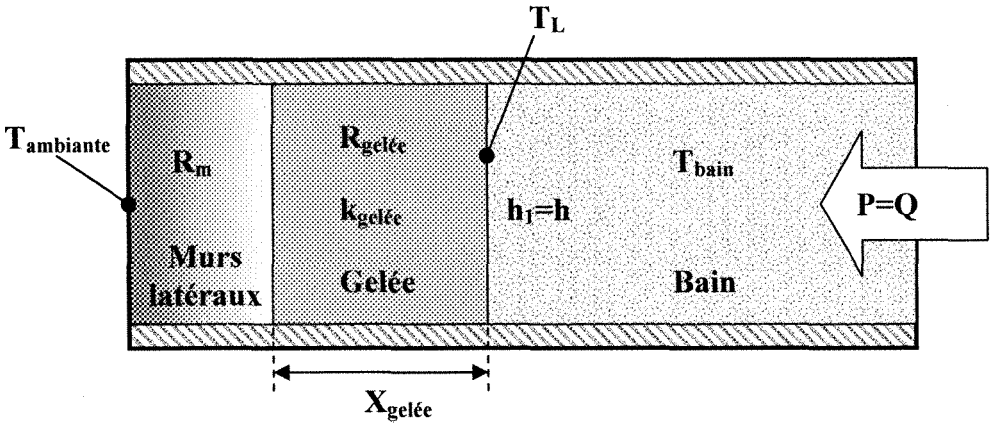

Figure 6.3 : Schéma du canal du flux de chaleur en 1D

À partir de ce schéma, on peut redessiner le canal à une dimension avec les différentes résistances thermiques. Ce schéma sera similaire pour les deux différents modèles à une dimension. La différence entre les deux modèles résidera dans la définition de la force motrice.

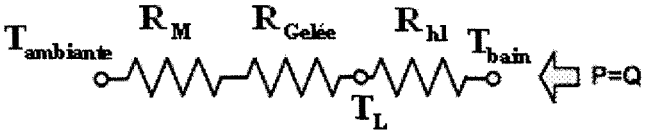

Figure 6.4 : Schéma du canal 1D exprimé en résistances thermiques

Avant de présenter les deux modèles, il est important de définir les trois principales forces motrices, soit les différences de température. La première est nommée surchauffe du bain et correspond à $\Delta T_s = T_{bain} - T_L$. La seconde est la différence de température maximal, soit $\Delta T_{max} = T_{bain} - T_{ambiante}$. La dernière est la différence de température entre le liquidus et la température ambiante , $\Delta T_L = T_L - T_{ambiante}$.

6.2.1.1 Modèle de Haupin en 1D

Le modèle développé par Haupin [50] est le plus vieux et le plus utilisé encore à ce jour. Il fut publié pour la première fois en 1971. Ce modèle définit la force motrice comme étant la surchauffe du bain. À partir de cette hypothèse, on peut obtenir l'épaisseur de la gelée en fonction des autres paramètres du modèle.

$$R_{Gelée} = \frac{X_{Gelée}}{k_{Gelée} A_{Gelée}} = R_{h1} \frac{\Delta T_L}{\Delta T_S} - R_M \tag{6.9}$$

Afin d'observer l'influence des paramètres sur l'épaisseur de la gelée, on effectue la dérivé première de l'épaisseur de la gelée en fonction de la résistance thermique du mur, de la résistance thermique de convection entre le bain et la gelée ainsi que par rapport à la surchauffe du bain.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_M} = -1 \tag{6.10}$$

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_{h1}} = \frac{\Delta T_L}{\Delta T_S} \approx 40 - 60 \tag{6.11}$$

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial \Delta T_S} = -R_{h1} \frac{\Delta T_L}{\Delta T_S{}^2} = -\frac{R_{h1}}{\Delta T_S} \frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_{h1}} = -\frac{1}{P} \frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_{h1}} \tag{6.12}$$

Cette étude de sensibilité permet de faire plusieurs constats. Premièrement, on note que l'épaisseur de la gelée est directement influencée par la sommation des résistances thermiques du mur latéral. En d'autres mots, plus le mur latéral est un bon isolateur thermique, plus la couche de gelée sera mince. On remarque aussi que le coefficient de transfert de chaleur entre le bain et la gelée influence fortement le paramètre étudié. La première dérivée par rapport à ce coefficient est égale au rapport entre la différence de température du liquidus et de l'environnement sur celle de la surchauffe. Cette valeur se situe habituellement entre 40 et 60, ce qui implique que toute variation de ce coefficient de transfert de chaleur provoque un effet de 40 à 60 fois plus grand sur l'épaisseur de la couche de gelée. Ce point est très important, car le choix de ce coefficient devient alors très critique lors de modélisations numériques. Le coefficient bain-gelée varie principalement en fonction de l'écoulement des deux liquides, qui lui est engendré par l'effet magnétohydrodynamique, par la génération des bulles aux anodes

ainsi que l'effet Marangoni. Il est donc très difficile de déterminer ce coefficient. Un grand nombre d'études chiffre le coefficient de transfert de chaleur bain-gelée entre 200 et 2000 W/(m^2 K). Pour finir, on observe que la surchauffe du bain influence aussi fortement l'épaisseur de la gelée, soit aussi par un coefficient compris entre 40 et 60, multiplié par l'inverse de la puissance thermique d'entrée.

6.2.1.2 Modèle de Kiss en 1D

Dans le cas du modèle de Kiss, la force motrice est la puissance thermique d'entrée. Du point de vue physique, cette hypothèse, où la puissance est le paramètre libre, est beaucoup plus valable que la précédente. La puissance d'entrée varie en fonction de l'ampérage, de la distance anode-cathode et de la conductivité électrique du bain. Lors d'une variation de cette puissance, c'est la température du bain qui s'ajuste afin de permettre au surplus de chaleur d'être évacué de la cuve. On peut faire une analogie entre ces deux modèles à une dimension avec les deux types de source électrique. Dans le cas du modèle Haupin, la source serait similaire à une source de tension, tandis que dans ce modèle-ci elle serait une source de courant.

À partir de l'hypothèse que la puissance thermique d'entrée est le paramètre libre, on peut obtenir la résistance thermique de la gelée, donc de l'épaisseur de gelée, en fonction des autres paramètres du modèle.

$$R_{Gelée} = \frac{X_{Gelée}}{k_{Gelée} A_{Gelée}} = \frac{\Delta T_L}{P} - R_M \tag{6.13}$$

De la même façon que le précédent modèle, on obtient la sensibilité de la gelée en fonction de quelques autres paramètres.

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_M} = -1 \tag{6.14}$$

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_{h1}} = 0 \tag{6.15}$$

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial P} = -\frac{\Delta T_L}{P^2} \tag{6.16}$$

En observant les dérivées premières, il est possible de faire le même constat que dans le précédent modèle en ce qui concerne la résistance thermique du mur latéral. Un fait par contre très surprenant peut être constaté lorsque l'on observe la sensibilité de la gelée par rapport au coefficient de transfert de chaleur bain-gelée. En effet, dans ce modèle, l'épaisseur de la gelée est totalement indépendante de ce coefficient. En ce qui concerne l'influence de la puissance d'entrée, l'épaisseur de la couche de gelée diminue plus rapidement que la puissance augmente.

6.2.2 Modèle à deux canaux de chaleur de Kiss

D'un point de vue purement thermique, la cuve peut être représentée comme un volume de liquide entouré d'une paroi solide, telle que présenté dans la figure 6.5. Le flux de chaleur est donc divisé en deux canaux, soit un passant à travers la gelée et l'autre passant par le reste de la paroi qui n'est pas recouverte de gelée.

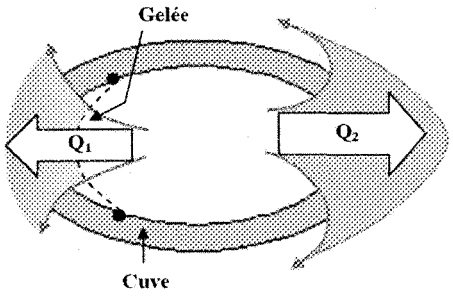

Figure 6.5 : Schéma thermique simplifié de la cuve

De la même manière que les modèles à une dimension, il est possible de représenter le modèle à deux canaux de chaleur sous forme de résistances thermiques. Dans ce cas, on doit considérer la résistance thermique du reste de la cuve ainsi que la résistance créée par la convection intérieure et extérieure de la paroi non couverte de gelée.

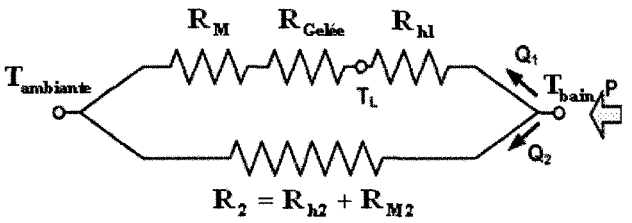

Figure 6.6 : Schéma des canaux 2D exprimés en résistances thermiques

Dans la figure 6.6, la résistance thermique R_2 correspond à la sommation en série des résistances de convection et de conduction de la partie de la cuve qui n'est pas recouverte de gelée. Il est aussi important de définir une autre résistance nommée R_1 qui représente la résistance totale du canal de chaleur passant à travers la gelée, $R_1 = R_{h1}+R_{Gelée}+R_M$.

En effectuant la sommation de chaque terme de chaque canal et en additionnant les deux canaux en parallèle, on obtient l'épaisseur de la couche de gelée en fonction des autres paramètres du modèle.

$$R_{Gelée} = \frac{X_{Gelée}}{k_{Gelée} A_{Gelée}} = \frac{R_2 + R_{h1}}{\frac{PR_2}{\Delta T_L} - 1} - R_M \tag{6.17}$$

Afin de plus de commodité, on définit un nouveau paramètre $Z = PR_2 / \Delta T$. Ce paramètre, permettra de représenter plus facilement les diverses dérivées, permettant l'étude de sensibilité, présentées ci-dessous.

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_M} = -1 \tag{6.18}$$

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_{h1}} = \frac{1}{Z-1} \approx 2.3 \tag{6.19}$$

$$\frac{\partial R_{Gelée}}{\partial R_2} = -\frac{1}{(Z-1)}\left[1 + Z\frac{R_{h1}}{R_2}\right] \approx -5.5 \tag{6.20}$$

À l'aide des modélisations numériques, qui seront présentées dans la section suivante, il a été possible de déterminer l'ordre de grandeur de la sensibilité de la gelée par rapport à chaque paramètre. Avec la variable Z se chiffrant à environ 1.44, on obtient que l'influence du coefficient de transfert de chaleur entre le bain et la gelée est d'environ 2.3. On remarque aussi que comme dans les deux précédents modèles, la gelée est directement influencée par la résistance thermique du mur latéral. Un fait intéressant peut aussi être constaté en observant l'influence de la résistance du deuxième canal de chaleur, R_2. En effet, plus cette résistance augmente plus la chaleur passe à travers la gelée, ce qui a pour effet de diminuer son épaisseur.

6.2.3 Comparaison des modèles

En comparant ces trois modèles, il est possible de constater que l'influence du coefficient de transfert de chaleur bain-gelée varie fortement dépendamment de la

définition de la force motrice ainsi que des dimensions considérées. Le modèle à une dimension de Haupin surestime grandement l'effet de ce coefficient sur l'épaisseur de la gelée, ce qui rend le choix de ce coefficient critique. D'un autre côté, le modèle ayant la puissance thermique comme force motrice néglige totalement l'influence de ce coefficient, ce qui n'est pas physiquement réaliste. Entre ces deux modèles, on retrouve, par contre le modèle à deux canaux de Kiss qui, avec l'aide des modélisations, chiffre l'effet de ce coefficient entre ces deux autres modèles. On remarque aussi que l'influence de l'épaisseur de la gelée par rapport au mur latéral isolateur est identique dans les trois modèles. En augmentant l'isolation thermique de ce mur, on diminue directement l'épaisseur de la couche protectrice de gelée. Pour finir, on observe que le reste de la cuve qui n'est pas recouvert de gelée, joue aussi un rôle important dans la formation de gelée. Ce point doit être considéré lors de la conception de la cuve afin de s'assurer de la présence d'une couche suffisante et stable de gelée.

6.3 Modélisations numériques

Dans cette section, les diverses caractéristiques et les principaux résultats des modélisations numériques seront présentés et analysés. Les objectifs de ces simulations sont d'obtenir des valeurs numériques, qui pourront être ensuite utilisées dans le modèle 2D à résistances thermiques, de déterminer les limites du comportement linéaire de la gelée ainsi que dans le but d'obtenir une relation reliant l'épaisseur de la gelée à la puissance thermique d'entrée.

6.3.1 Modèle et propriétés utilisés

La cuve utilisée pour les modélisations numériques est une cuve hypothétique. Elle est certes très similaire à celles utilisées industriellement car la plupart des dimensions ont été tirées de la littérature. Cette cuve fictive correspond à une cuve de l'ordre de 300 kiloampères. La géométrie a été simplifiée, à l'aide de résistances thermiques équivalentes. La figure ci-dessous présente le schéma de la cuve utilisée pour cette étude.

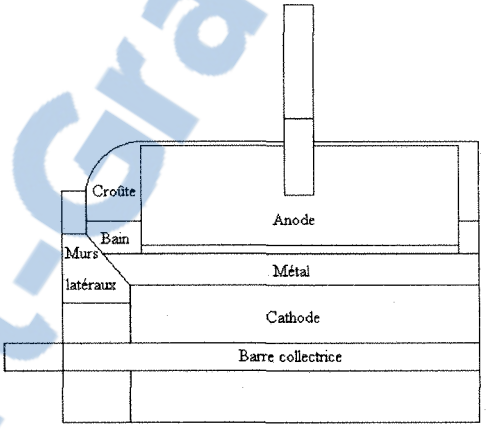

Figure 6.7 : Schéma de la cuve utilisée pour les modélisations

Les propriétés thermophysiques utilisées pour ces simulations ont été prises dans la littérature, plus précisément dans la thèse de Safa [52], dans lequel les propriétés d'une cuve de 300 kA de la compagnie Alcan sont présentées. Les propriétés utilisées pour une étude thermique sont la conductivité thermique, la chaleur spécifique ainsi que la densité. Il est aussi important de mentionner que ces propriétés varient en fonction de la température, en partie pour représenter le changement de phase du bain.

Rapport-Gratuit.com

6.3.2 Caractéristiques de la modélisation

6.3.2.1 Type d'étude

Cette étude est de type purement thermique. Il est certain que l'écoulement du bain et de la couche de métal, engendré par les effets magnétohydrodynamiques, le mouvement des bulles ainsi que l'effet Marangoni, influence le transfert de chaleur par l'entremise du coefficient bain-gelée. Afin de réduire la complexité du problème, les effets hydrodynamiques ont été représentés par une forte conductivité équivalente dans le bain.

Les conditions aux frontières sont principalement des coefficients de transfert de chaleur. Ces derniers sont calculés à partir de la théorie de convection naturelle sur des surfaces verticales et horizontales. Le modèle tient aussi compte de la radiation des surfaces, telles que la surface de la croûte ainsi que la surface du mur latéral. Le modèle numérique, en deux dimensions, sera résolu à l'aide d'un logiciel d'éléments finis commercial, soit COSMOS®.

6.3.2.2 Changement de phase

Dans le but de représenter le changement de phase de l'état solide à l'état liquide de la gelée, les propriétés thermophysiques du bain seront modifiées afin de considérer la quantité de chaleur nécessaire à cette transformation, nommée chaleur latente. Cette

méthode est nommée méthode de capacité thermique équivalente et est appliquée par la relation entre la température et la chaleur spécifique.

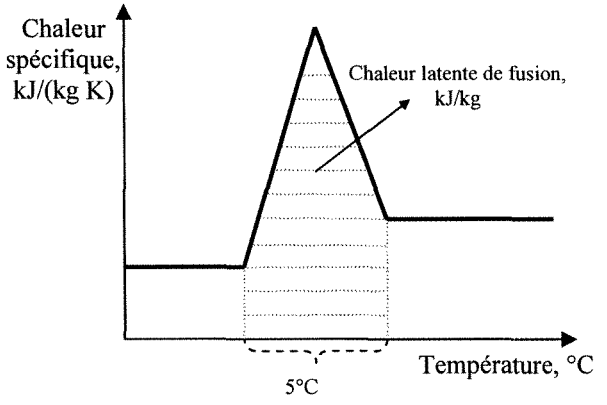

Figure 6.8 : Relation entre la chaleur spécifique et la température

6.3.2.3 Variable indépendante des modélisations

Comme il a été démontré dans la section précédente, la puissance d'entrée doit être la variable indépendante du modèle. Une puissance nominale est déterminée par le bilan énergétique et le bilan de voltage. Cette puissance nominale sera ensuite modifiée de -15 % à 35 % afin de représenter les différents phénomènes se produisant lors de l'opération de la cuve, soit les effets anodiques, la variation de la distance anode-cahode, etc. Cette puissance est appliquée sous forme de puissance thermique volumique dans la partie du bain sous l'anode. Les proportions des pertes de chaleur par le fond, par le dessus et par les parois de la cuve, sont similaires à celles retrouvées dans les cuves à anodes précuites industrielles.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Dans le but d'observer l'influence de la résistance du second canal, une variable qui sera modifiée entre chaque série de modélisations, a été sélectionnée. L'épaisseur de la couche d'alumine se retrouvant sur la croûte recouvrant les anodes, sera changée afin de faire varier cette résistance thermique. L'épaisseur de cette couche jouera entre 2 à 7 centimètres, qui correspondent aux valeurs rencontrées en industrie.

6.3.3 Résultats

Dans cette section, les différents résultats des modélisations seront présentés. Tout d'abord, la figure ci-dessous présente un exemple du profil de température obtenu par les simulations. On constate que la température est uniforme dans la couche de bain ainsi que dans la couche de métal, en raison de la très grande conductivité équivalente représentant l'écoulement dans le bain. On remarque aussi que la surchauffe du bain se situe autour de 7°C.

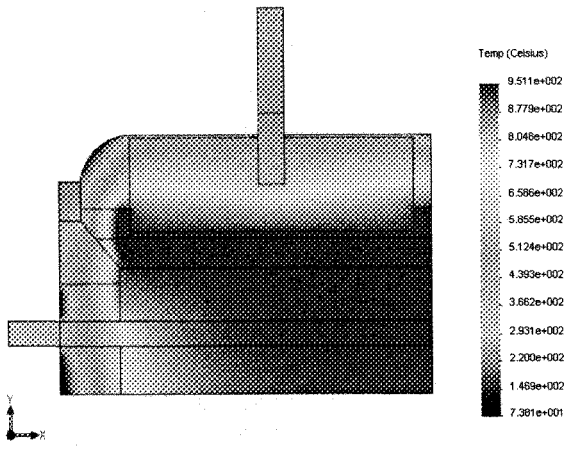

Figure 6.9 : Profil de température, vue générale

Afin de déterminer les limites de la couche de bain liquide, on utilise l'isotherme correspondant à la température du liquidus. La figure 6.10 montre un exemple de profil de gelée obtenu par les modélisations. La température du liquidus est d'environ 945°C et a été déterminée par les relations empiriques présentées auparavant.

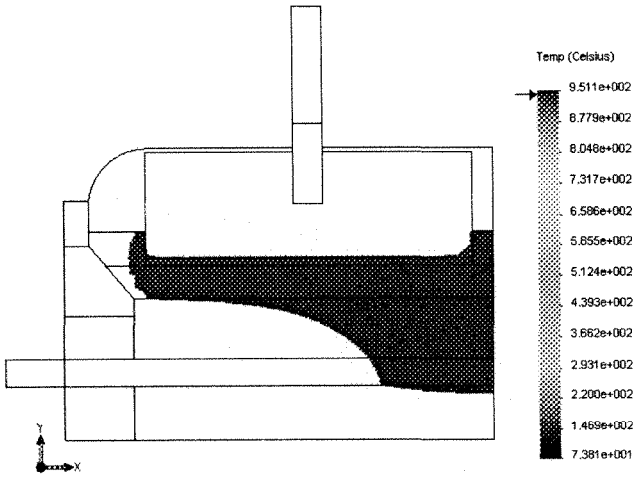

Figure 6.10 : Isotherme de la température du liquidus

En faisant varier la puissance d'entrée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus ou qu'il y ait trop de gelée, on obtient les différents profils qui permettront de déterminer une équation généralisée de l'épaisseur de la gelée. Les différents profils de gelée pour le modèle ayant 5 centimètres d'alumine sur la croûte sont présentés ci-dessous.

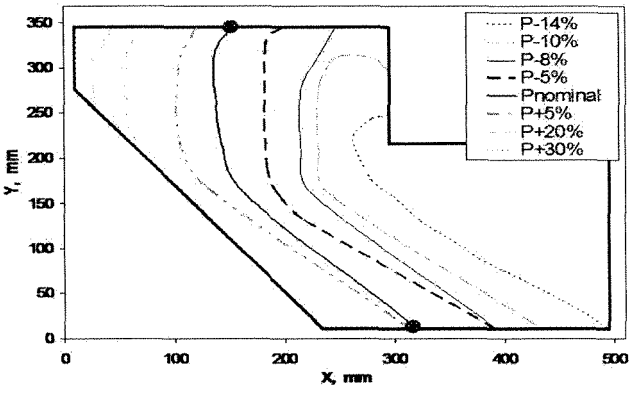

Figure 6.11 : Profil de la gelée pour différentes puissances d'entrée, avec 5 cm d'alumine sur la croûte

6.3.4 Analyse des résultats

Dans la figure ci-dessous, la longueur du profil de gelée est présentée en fonction de la variation de la puissance d'entrée. On remarque que pour une gamme de puissance de -8 % à 5 %, cette variable demeure relativement constante.

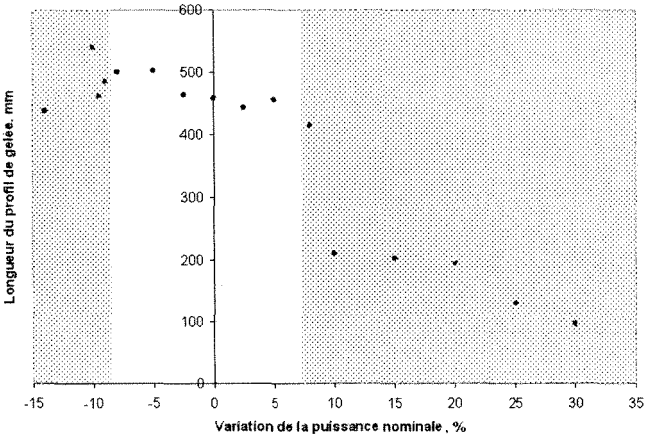

Figure 6.12: Longueur du profil de gelée en contact avec le bain en fonction de la variation de la puissance d'entrée

Le pourcentage de la puissance d'entrée totale passant par la couche de gelée est présenté en fonction de la variation de puissance d'entrée à la figure 6.13. On note une augmentation pratiquement linéaire entre l'intervalle –9% à +6%. Dans cet intervalle, le taux de chaleur libéré de la cuve à travers la gelée augmente fondamentalement en raison de la diminution de l'épaisseur de la gelée alors que la longueur du profil demeure approximativement constante.

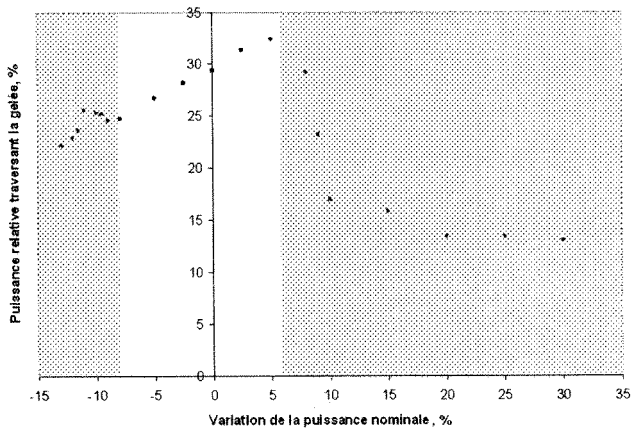

Figure 6.13: Pourcentage des pertes de chaleur passant à travers la gelée en fonction de la variation de la puissance d'entrée

Les résistances thermiques R_1 et R_2, présentées dans la figure 6.14, démontrent un comportement linéaire compris entre ±5% de la puissance relative. La première résistance décroît linéairement en raison de la diminution linéaire de l'épaisseur de la gelée, qui est présentée dans la figure 6.16 de la sous-section suivante. Il est important de mentionner que les résultats obtenus par les simulations numériques ne peuvent être utilisés directement pour une cuve industrielle, car ils ont été obtenus à partir d'un modèle à deux

dimensions. Toutefois, ces valeurs représentent très bien les tendances générales que l'on obtiendrait par la résolution de modélisations numériques en trois dimensions.

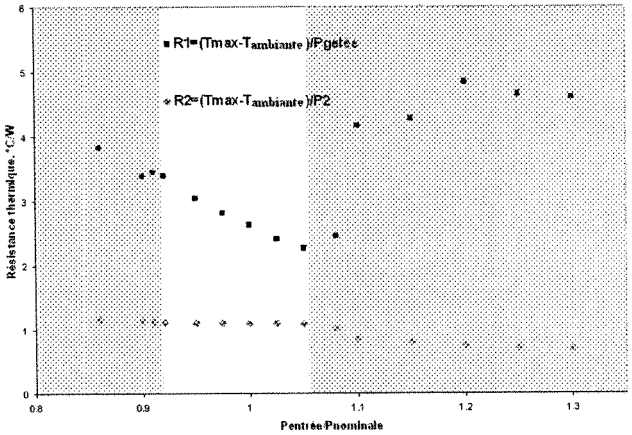

Figure 6.14: Résistances thermiques en fonction de la puissance d'entrée

Les modélisations ont aussi permis d'observer l'influence de la puissance thermique d'entrée sur la température du bain. La notion de température du bain est en soi assez mal définie. Instinctivement, on peut croire qu'il s'agit de la température moyenne du bain, tel que définie dans la théorie du transfert de chaleur. Dans ce document, afin d'éviter de longues discussions à ce sujet, la température du bain sera définie comme la température maximale.

En observant la figure 6.15, on constate qu'il existe une relation pratiquement linéaire entre la température maximale et la puissance thermique d'entrée. Par contre, il faut comprendre qu'une petite variation de cette température entraîne une très grande variation du flux de chaleur sortant de la cuve, en raison de la grande valeur de la

conductivité équivalente du bain. L'écart maximal de cette température n'atteint pas plus de 20°C pour une gamme de variation de puissance allant de -15 % à 30 %. Pour le modèle étudié, les résultats de la température maximale s'éloignant de la droite linéaire sont causés par le changement de géométrie de la couche de gelée.

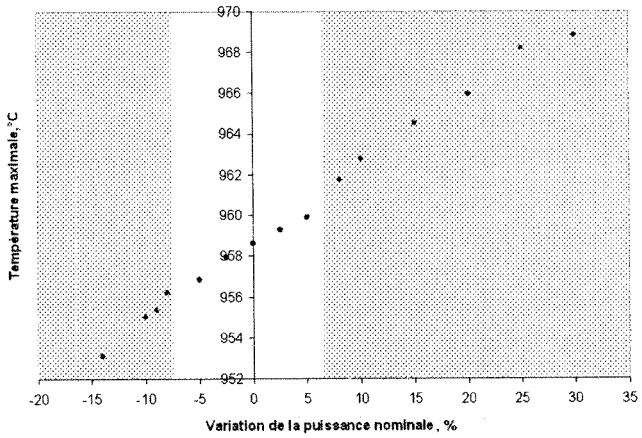

Figure 6.15: Variation de la température maximale du bain électrolytique en fonction de la variation de la puissance d'entrée

La variation des résistances thermiques globales en fonction de la puissance d'entrée dépend de la géométrie et des propriétés des matériaux de la cuve. La cuve hypothétique utilisée dans cette étude démontre un comportement linéaire dans une gamme de variation de puissance allant de ±5 %. En connaissance de la gamme de puissance où l'épaisseur de la gelée varie de façon linéaire, il est possible de prédire son comportement à l'aide d'un modèle simplifié.

6.3.5 Équation généralisée

Les modélisations numériques avaient aussi pour but d'obtenir une équation reliant les pertes de chaleur et l'épaisseur de la gelée. Afin d'avoir une équation généralisée, une variation d'ordre géométrique devait être appliquée afin de faire varier la résistance thermique 2, c'est-à-dire, la résistance thermique représentant la partie de la cuve qui n'est pas recouverte de gelée. Le paramètre choisi est l'épaisseur de la couche isolante d'alumine recourant la croûte sur le dessus des anodes et du bain. D'autres paramètres, tels que l'épaisseur de la croûte ou la conductivité thermique de la cathode, auraient effectués le même travail. De plus, deux cuves, ayant des propriétés thermophysiques et des géométries différentes, ont étés utilisées dans les simulations et leurs résultats étaient très ressemblants. Ce dernier constat démontre que le rapport R_1/R_2 est pratiquement identique indépendamment du type de cuves.

Une des deux variables d'entrée de l'équation de l'épaisseur de la gelée est la variation de la puissance d'entrée. Elle se calcule de la façon suivante :

$$\%P_{relative} = \frac{Pertes_{chaleur} - Pnom}{Pnom} * 100 \tag{6.21}$$

où $Pertes_{chaleur}$ est la perte de chaleur et $Pnom$ est la puissance nominal, les deux exprimées en kJ/s. La puissance nominale correspond aux pertes de chaleur auxquelles

l'épaisseur de la gelée est considérée comme optimale. Cette valeur peut être obtenue expérimentalement en mesurant le profil de gelée dans la cuve, l'efficacité de courant, le voltage total ainsi que la température du bain. Après avoir effectuées les différentes modélisations avec comme variable indépendante, la puissance d'entrée ainsi que l'épaisseur de la couche d'alumine, on obtient les courbes ci-dessous.

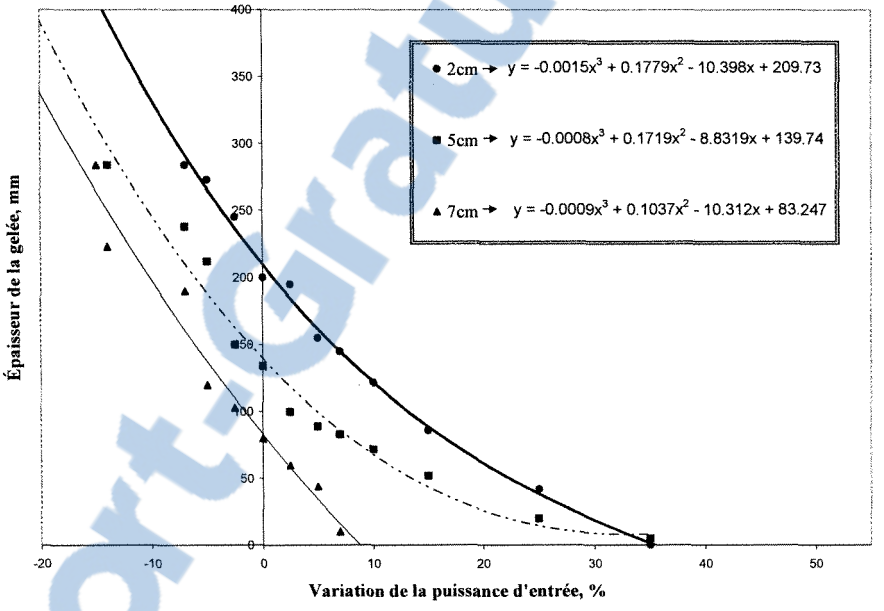

Figure 6.16: Épaisseur de la gelée en fonction de la variation de la puissance d'entrée, pour différentes épaisseurs d'alumine

On constate en observant le graphique ci-dessus, que l'épaisseur de l'alumine influence pratiquement que l'origine des différentes courbes. Il est alors possible d'obtenir une équation générale de l'épaisseur de la gelée en fonction de la variation de la puissance d'entrée ainsi qu'en fonction de l'épaisseur de la couche d'alumine.

Rapport-Gratuit.com

$$X_{gelée} = -0.0011(\%P_{relative}) + 0.152(\%P_{relative}) - 9.847(\%P_{relative}) + (-25.141 * 10^2 X_{alumine} + 261.57) \quad (6.22)$$

où $\%P_{relative}$ est la variation de la puissance d'entrée en % et X_{alumine} est l'épaisseur de l'alumine sur la croûte recourant les anodes, exprimée en mètre. Les coefficients de cette équation sont des moyennes des trois équations obtenues avec différentes épaisseurs d'alumine.

CHAPITRE 7

CONCLUSION

7.1 Principales contributions

Dans cette section, les différentes contributions à l'avancement du projet entrepris par la compagnie Process Performance Technologies seront résumées. Ce projet avait pour but premier d'améliorer la compréhension et le rendement de production du procédé Hall-Héroult par le développement d'un système d'analyse statistique ainsi que par la mise au point d'un système de contrôle.

Ce projet de maîtrise, en collaboration avec la compagnie montréalaise P.P.T., portait essentiellement sur le modèle mathématique de prédiction d'efficacité de courant, qui est le calcul central du système d'analyse statistique. La première étape consistait à valider le modèle utilisé par P.P.T.. Une longue période a été accordée à l'atteinte de ce but, principalement en raison de la recherche bibliographique. Cette recherche, très détaillée sur l'ensemble du procédé Hall-Héroult, était nécessaire afin d'être en mesure de comparer les différentes équations du modèle P.P.T. à celles présentées dans la littérature. Il est aussi important de mentionner que plusieurs améliorations ont été suggérées et

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

acceptées par la compagnie. De plus, une banque de relations empiriques, concernant les propriétés de l'électrolyte, tirées de la littérature a été fournie à la compagnie afin de permettre à l'utilisateur du système de choisir les équations les plus appropriées au type de bain qu'il utilise.

La seconde partie de ce projet concernait l'obtention d'un paramètre important du modèle, l'épaisseur de la gelée. L'étude de plusieurs modèles globaux à résistances thermiques a permis de mieux comprendre l'influence du coefficient de transfert de chaleur bain-gelée sur l'épaisseur de la couche de gelée. De plus, diverses modélisations numériques, réalisées à l'aide d'un logiciel commercial d'éléments finis, ont été effectuées afin d'observer le comportement de la gelée en fonction des autres paramètres de la cuve. Ces modélisations ont permis d'obtenir une équation généralisée reliant les pertes de chaleur et l'épaisseur de la gelée. De plus, un article nommé "*Freeze thickness in the aluminum electrolysis cells*", rédigé par László I. Kiss et Véronique Dassylva-Raymond, a été publié dans le Light Metals 2008. Les deux auteurs se sont rendus, au mois de mars 2008, en Nouvelle-Orléans, afin de présenter cet article à la rencontre annuelle du TMS (*The Minerals, Metals & Materials Society*) 2008.

7.2 Recommandations

Ce projet de maîtrise a certes contribué à améliorer le modèle mathématique de

P.P.T., par contre, certains aspects pourraient encore être perfectionnés. Une recommandation peut être émise concernant le modèle théorique du calcul d'efficacité de courant, qui ne peut présentement pas être changé dans le système d'analyse de P.P.T.. Il serait intéressant de pouvoir comparer l'efficacité de courant calculée selon la théorie de Robl et al [29], de Lillebuen et al [30], de Evans et al [31] ainsi que de Sterten et al [32]. De plus, le modèle mathématique de P.P.T. devrait tenir compte de tous les mécanismes de perte d'efficacité de courant. Comme certains de ces mécanismes n'ont pas encore été reliés quantitativement à l'efficacité de courant, par exemple pour l'oxydation du carbide d'aluminium ainsi que pour les courts-circuits, il est présentement impossible d'avoir un modèle qui considère tous les phénomènes. Des travaux de recherche pourraient portés sur ce sujet et avoir pour but de déterminer des relations entre ces mécanismes et l'efficacité de courant.

On retrouve dans l'industrie un type d'anodes précuites à rainures. La présence des rainures a pour but de faciliter l'échappement des gaz produits à l'anode et ainsi réduire la chute de voltage causée par les grandes bulles. Il n'existe pas présentement dans la littérature d'équations prenant compte de cet effet. Une équation de la résistance électrique des bulles incluant l'effet de la rainure pourrait être développée dans le futur et être introduite dans le modèle de P.P.T.. De futures études pourraient aussi être entreprises dans le but d'obtenir une équation simplifiée pour le calcul de la vitesse de l'interface.

En ce qui concerne les modélisations numériques permettant d'obtenir l'épaisseur de la gelée, on doit émettre deux recommandations. La première concerne la géométrie de la cuve, qui était pour ce projet de recherche, hypothétique. Il serait très intéressant de comparer les équations de gelée obtenues pour différents types de cuves utilisées industriellement. De plus, des expérimentations pourraient être effectuées afin de déterminer avec exactitude le pourcentage des pertes de chaleur passant à travers la gelée pour différentes cuves.

RÉFERENCES

[1] Miomandre, Fabien, Sadki, Said, Audebert, Pierre et Méallet-Renault, Rachel, *Électrochimie: des concepts aux applications*, Sciences SUP, DUNOD, 2005.

[2] Girault, Hubert H., *Électrochimie physique et analytique*, Presse polytechniques et universitaires romandes, 2001

[3] Thonstad, Jomar, Fellner, Pavel, Haarberg, Geir M., Hives, Jan, Kvande, H. et Sterten, Asmund, *Aluminium Electrolysis : Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, Aluminium Verlag, 2001.

[4] Grjotheim, K., Kvande, H., *Introduction to Aluminium Electrolysis*, Aluminium-Verlag, Düsseldorf, 1993, p 260.

[5] Burkin, A. R., *Production of Aluminium and Alumina*, Critical Reports on Applied Chemistry, Volume 20, 1987.

[6] Holm, J. L., Inorg, Chem., 12, 1973.

[7] Haupin, W., *Interpreting the Components of Cell Voltage*, Light Metals (1998), p 531-537.

[8] Rolin, M., Rev. Int. Hautes Temp. et Refract., v9, 1972, p. 333.

[9] Dewing, E. W. et Thonstad, J., *Activities in System Cryolithe-Alumina*, Met. Trans B. 1999.

[10] Rolin, M., *Les équilibres chimiques dans les bains d'électrolyse d'aluminium*, Édition de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1973, p. 479.

[11] Thonstad, J., *The 11th International Course on Process Metallurgy of Aluminium, Institute of Inorganic Chemistry*, NTH, Trondheim, Norway, 1992.

[12] Thonstad, J., Electrochim. Acta, 15, 1970, p. 1569-1595.

[13] Hyde, T. M. et Welch, B. J., *The Gas under Anodes in Aluminium Smelting Cells Part I: Measuring and Modelling Bubble Resistance under Horizontally Oriented Electrodes*, Light Metals (1997), p. 333-340.

[14] Dewing, E. W., J. Electrochem. Soc., 117(6), 1970, p. 780

[15] Skybakmoen, E., Solheim, A. et Sterten, A., *Alumina Solubility in Molten Salt Systems of Interest for Alumina Electrolysis and Related Phase Diagram Data*, Met.Trans.B, Vol. 28B, 1997, p. 81-86.

[16] Zhang, M. et Qui, Z., Aluminium 61, 1985, p. 911-914.

[17] Piontelli, R., Mazza, B. et Pedeferri, P., Metall. Ita., 57 (2), 1965, p1-51.

[18] Odegard, R., Sterten, A. et Thonstad, J., *On the Solubility of Aluminium in Cryolitic Melt*, Metallurgical Transactions B, Volume 19B, June 1988, p. 449.

[19] Haupin, W.E., et McGrew, W. C. Light Metals 1974, Proceedings 103rd AIME Annual Meeting, Vol. 1, 1974, p 37.

[20] Zhuxian, Qui, Fan, Liman, Grjotheim, K. et Kvande, H, *Formation of Metal Fog During Molten Salt Electrolysis Observed in a See-trough Cell*, Journal of Applied Electrochemistry 17, 1987, p. 707-714.

[21] Taylor, M. P., Welch, B. J. et Keniry, *Influence of Changing Process Conditions on the Heat Transfer During the Early Life of an Operating Cell*, Light Metals 1983, p. 437-441.

[22] Keller, R., *Laboratory Study on the Reaction of Impurities in Aluminium Electrolysis*, Light Metals 1982, p. 295-298.

[23] Sterten, A. et Solli, P. A., J. Applied Electrochemistry 25, 1995, p. 809-816.

[24] Borisoglebskii, Yu, Vetyukov, M. M., et Abi-Zeid, S., Tsvetn. Met., vol 51, 1978, p. 41-43.

[25] Haarberg, G. M., Thonstad, J., Pietrzyk, S., et Egan, J.J., *The Role of Dissolved Metal During Electrodeposition of Aluminium From Cryolithe-Alumina Melts*, Light Metals, 2002, p 1083.

[26] Morris, D.R., *A Mathematical Model of the Alumina Reduction Cell*, Canadian Metallurgical Quarterly, Volume 14 Number 2, 1975, p. 169.

[27] Dewing, E. W. et Yoshida, K., Canadian Metallurgical Quarterly, Volume 15, 1976, p. 229.

[28] Hyland, W. W., *The Current Efficiency of a Shorted Anode in a Prebake Cell*, Light Metals, 1984, p. 711-720.

[29] Robl, R. F., Haupin, W. E. et Sharma, D. Light Metals, The Metallurgical Society of AIME, New York, 1977, p. 185.

[30] Lillebuen, B., Ytterdahl, S.A., Huglen, R. et Paulsen, K. A., Electrochim. Acta, 25, 1980, p. 131.

[31] Evans, J. W., Zundelevich, Y. et Sharma, D. Metall. Trans., 12B, 1981, p. 353.

[32] Sterten, Å. et Solli, P. A., *An electrochemical current efficiency model for aluminium electrolysis cells,* Journal of Applied Electrochemistry, Volume 26, Number 2 , 1996

[33] Sterten, Å., *Current Efficiency in Aluminium reduction cells*, Journal of Applied Electrochemistry, Volume 18, 1988, p. 473.

[34] Solli, P. A., Eggen, T., Rolseth, S., Skybakmoen, E. et Sterten, Å., *Design and performance of a laboratory cell for determination of current efficiency in the electrowinning of aluminium*, Journal of Applied Electrochemistry, Volume 26, Number 10, 1996.

[35] Skelland, A. H. P., Diffusional Mass Transfer, Wiley, New York, 1974.

[36] Chen H. Y. et Tobias, C. W., I and CE fund., 7, 1968, p. 48.

[37] Bullard, G. L. et Przybycien, D. D., *Determination of Bath Liquidus Temperatures: Effect of LiF*, Light Metals, 1986, p. 437-443.

[38] Chrenkova, M., Danek, V., Silny, A. et Utigard, T. A., Light Metal, 1996, p. 227-232.

[39] Danek, V., Chrenkova M., et Silny, A., Proceedings of The International Harald Øye Symposium, Trondheim, Norway, 1995.

[40] Wang, X., Peterson, R. D. et Tabereaux A. T., *A Multiple Regression Equation for the Electrical Conductivity of Cryolithe Melts*, Light Metals (1993), p. 247-255.

[41] Yoshida, K. et Dewing, E., *The Apparent Solubility of Aluminium in Cryolithe Melts*, Metallurgical Transaction, Volume 3, July 1972, p. 1817.

[42] Chase, M. W. et al., *JANAF Thermochemical Tables Third Edition*, J. Phys. Chem. Reference Data Vol 14, 1985.

[43] Sterten, Å., Solli, P. A. et Skybakmoen, E., *Influence of electrolyte impurities on current efficiency in aluminium electrolysis cells*, Journal of Applied Electrochemistry, Volume 28, Number 8, 1998.

[44] Buzunov, V. Y., Shestakov, V., M., Polyakov, P. V., Tikhomirov, V. N. et Resmyatov, S. S., *Statistical Analysis of the Performance of Aluminium Reduction Cells*, Russ. J. Non-Ferrous Met., 35(6), 1994, p. 15.

[45] Dewing, E. W. *The Chemistry of the Alumina Reduction Cell*, Can. Metallurgical Quarterly (1974), 13 (No.4), p. 607-618.

[46] Lee, S. S. Lei, K.-S. Xu, P. Brown J. J. Jr., *Determination of Melting Temperatures and Al_2O_3 Solubilities for Hall Cell Electrolyte Compositions*, Light Metals, 1984, p 841-855.

Rapport-Gratuit.com

[47] Peterson, R. D. Tabereaux, A. T. *Liquidus Curves for the Cryolithe-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3 System in Aluminum Cell Electrolytes*, Light Metals 1987, p. 383-388.

[48] Røstum, A. Solheim, A. et Sterten, A. *Phase Diagram Data in the System Na_3AlF_6-Li_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3 Part I: Liquidus Temperatures for Primary Cryolithe Crystalisation*, Light Metals, 1990, p. 311-316.

[49] Solheim, A. Rolseth, S. Skybakmoen, E. Støen, L. Sterten, Å. et Støre, T. *Liquidus Temperature and Alumina Solubility in the System Na_3AlF_6-AlF_3-LiF-CaF_2-MgF_2*, Light Metals, 1995, p. 451-460.

[50] Haupin, W. E. *Calculating thickness of containing walls frozen from melt*, Journal of Metals, July 1971, p.41-44.

[51] Kiss, László I. et Dassylva-Raymond, Véronique, *Freeze Thickness in the Aluminum Electrolysis Cells,* Light Metals, 2008.

[52] Safa, Yasser *Simulation numérique des phénomènes thermiques et magnétohydrodynamiques dans une cellule de Hall-Héroult*, Thèse EPFL, no 3185, Dir.: Jacques Rappaz, 2005.

ANNEXE A

PROPRIÉTÉS DE L'ÉLECTROLYTE

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

A.1. Solubilité de l'alumine

A.1.1 Solubilité de l'alumine de Dewing

Réference: E. W. Dewing, J. Electrochem. Soc., 117(6) 780, 1970.

$$Al_2O_{3\,saturation} = 10.5 + 0.065 \cdot (T - 960) - 0.18(AlF_3) + 0.4CaF_2 + 0.34MgF_2 + 0.3LiF \tag{A.1}$$

où T est en °C et les concentrations sont en pourcentage massique. Il est aussi possible d'utiliser l'équation ci-dessous.

$$Al_2O_{3\,saturation} = \frac{T - 1099.6 + 3.063AlF_3 - 3.404CaF_2 + 0.9282Li_3AlF_6}{0.4814AlF_3 + 0.3301CaF_2 + 0.4116Li_3AlF_6 + 0.8143MgF_2 + 14.25} \tag{A.2}$$

où T est en Kelvin et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.1.2 Solubilité de l'alumine de Skybakmoen 1

Référence: E. Skybakmoen, A. Solheim, et A. Sterten, Light Metal 1990, pp 317-323.

$$Al_2O_{3_{saturation}} = \exp\left[A + B \cdot \left(\frac{1000}{T} - 1\right)\right]$$

$$\begin{aligned} A = {} & 2.464 - 0.007 AlF_3 - 1.13 \cdot 10^{-5} AlF_3^{\ 3} - 0.0385 Li_3AlF_6^{\ 0.74} \\ & - 0.032 CaF_2 - 0.040 MgF_2 + 0.0046 \left[AlF_3 \cdot Li_3AlF_6\right]^{0.5} \end{aligned} \qquad \text{(A.3)}$$

$$\begin{aligned} B = {} & -5.01 + 0.11 AlF_3 - 4.0 \cdot 10^{-5} \cdot AlF_3^{\ 3} - 0.732 Li_3AlF_6^{\ 0.4} \\ & + 0.085 \cdot \left[AlF_3 \cdot Li_3AlF_6\right]^{0.5} \end{aligned}$$

où T est en °C, et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.1.3 Solubilité de l'alumine de Skybakmoen 2

Référence: E. Skybakmoen, A. Solheim, et A. Sterten, Met. Mat. Trans. B., 28B, 81-86, 1997.

$$Al_2O_{3_{sat}} = A\left(\frac{T[°C]}{1000}\right)^B$$

$$A = 11.9 - 0.062 AlF_3 - 0.0031 AlF_3^{\ 2} - 0.20 CaF_2 - 0.50 LiF - 0.30 MgF_2 + \frac{42 AlF_3 * LiF}{2000 + AlF_3 * LiF} \qquad \text{(A.4)}$$

$$B = 4.8 - 0.048 AlF_3 + \frac{2.2 LiF^{1.5}}{10 + LiF + 0.001 AlF_3^{\ 3}}$$

où T est en °C, et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.2. Solubilité du métal

A.2.1 Solubilité du métal de Yoshida

Référence: K. Yoshida et E. Dewing, *The Apparent Solubility of Aluminium in Cryolithe Melts*, Metallurgical Transaction, Volume 3, July 1972, pp 1817.

$$C_{Al}^{*} = -0.2877 + 2.992 * 10^{4} T[°C] + 0.0268 Br - 0.00192 CaF_2 - 0.00174 Li_3AlF_6 - 0.00288 NaCl \qquad \text{(A.5)}$$

où la solubilité du métal et les concentrations sont en pourcentage massique et où T est la température en degré Celsius.

A.2.2 Solubilité du métal de Ödegård

Référence: R. Ödegård, Dr.techn. Dissertation, Univ. of Trondheim, Norway, 1986.

$$\begin{aligned} \log C_{Al}^{*} = 1.8251 - \frac{0.5919}{CR} - 3.429 \cdot \frac{10^3}{T} - 3.39 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{Al_2O_3}{Al_2O_{3\,saturation}} \\ - 2.49 \cdot 10^{-2} \cdot LiF - 2.41 \cdot 10^{-2} \cdot MgF_2 - 3.81 \cdot 10^{-2} \cdot CaF_2 \end{aligned} \qquad \text{(A.6)}$$

où la solubilité du métal et les concentrations sont en pourcentage massique, la température est en Kelvin et où CR est le ratio molaire.

A.3. Densité de l'électrolyte

A.3.1 Densité de l'électrolyte de Rabkin

Référence: D. M. Rabkin, G. A. Bukhaloya et G. N. Litinova, Avtomat. Svarka, 19(6), 75, 1966.

$$\rho = 100 / \left(\begin{array}{l} \dfrac{Na_3AlF_6}{3.305 - 0.000937T} + \dfrac{AlF_3}{1.987 - 0.000319T + 0.094AlF_3} \\ + \dfrac{CaF_2}{3.177 - 0.000391T + 0.0005CaF_2{}^2} + \dfrac{MgF_2}{3.392 - 0.000524T + 0.01407MgF_2} \\ + \dfrac{LiF}{2.358 - 0.00049T} + \dfrac{Al_2O_3}{1.449 + 0.0128Al_2O_3} \end{array} \right) \quad \text{(A.7)}$$

où la densité est exprimée en g/cm^3, T est la température en Kelvin et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.3.2 Densité de l'électrolyte de Kvande

Référence: H, Kvande et H. Rorvik, Light Metals 1985, 671-678

$$\rho = 2.64 - 0.0008 * T - 0.18BR - 0.008Al_2O_3 + 0.005CaF_2 + 0.008MgF_2 - 0.004LiF \quad \text{(A.8)}$$

où la densité est en g/cm^3, T est la température en Celsius et les concentrations sont en pourcentage massique.

A.3.3 Densité de l'électrolyte de Grjotheim

Référence: K. Grjotheim et B. J. Welch, *Aluminium Smelter Technology: A Pure and Applied Approach*, 2nd Edition Aluminium-Verlag Düsseldorf (1988).

$$\rho = 2.064 - 0.0008 * T - 0.16BR - 0.008Al_2O_3 + 0.005CaF_2 + 0.008MgF_2 - 0.004LiF \qquad (A.9)$$

où la densité est en g/cm^3, les concentrations sont en pourcentage massique, BR est le ratio du bain et T est la température en °C.

A.3.4 Densité de l'électrolyte de Utigard

Référence: T. A. Utigard, Light Metals 1993, 239-245.

$$\rho = 3 - 0.006AlF_3 - 0.009 \cdot T - 0.009Al_2O_3 + 0.004CaF_2 \qquad (A.10)$$

où la densité est en g/cm^3, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en °C.

A.3.5 Volume molaire de l'électrolyte de Fellner

Référence: P. Fellner, A. Silný et M. Chrenková, Proceedings of the VIIth Aluminium Symposium, Slovakia (1993), 25-30.

$$V = 1 + 4.3754 * 10^{-4}(T - 900)\begin{pmatrix} 95.693x(Na_3AlF_6) + 73x(Li_3AlF_6) + 74.303x(NaAlF_4) \\ -20x(Na_3AlF_6)x(NaAlF_4) + 25.4x(CaF_2) + 21.1x(MgF_2) \\ +130.8x(K_3AlF_6) + 57.5x(Al_2O_3) \end{pmatrix} \quad (A.11)$$

où le volume molaire est en cm^3/mole, x(i) est la composition des éléments en fraction molaire et où T est la température en Celsius.

A.3.6 Densité de l'électrolyte de Danek

Référence: V, Danek, M, Chrenkova et A. Silny, Proceedings of The International Harald Oye Symposium, Trondheim, Norway, 1995.

$$\begin{aligned} \rho = 2.938 - 3.373 * 10^{-4} AlF_3^{\ 2} - 3.201 * 10^{-4} LiF - 8.466 * 10^{-4} \cdot T \\ - 4.762 * 10^{-3} Al_2O_3 + 2.781 * 10^{-4} AlF_3 \cdot LiF \end{aligned} \quad (A.12)$$

où la densité est en g/cm^3, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en °C.

A.3.7 Densité de l'électrolyte de Silný 1

Référence: A. Silný, *Physico-Chemical Properties of Aluminum Electrolytes*, Prospectus of Institute of Inorganic Chemistry (1995), Slovak Academy of Science, 842 36 Bratislava, Slovak Republic.

$$\rho = 3.031 - 0.00467 * AlF_3 - 0.0001566(AlF_3)^2 - 0.00988 Al_2O_3 + 0.000313(Al_2O_3)^2 + 0.00636 CaF_2 - 0.00357 LiF - 9.125 * 10^{-4} T \quad \text{(A.13)}$$

où la densité est en g/cm^3, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en °C.

A.3.8 Densité de l'électrolyte de Solheim

Référence: A. Solheim, Aluminium Transaction, 2, 162-168, 2000

$$\rho = \rho_{1000} - b(T - 1000)$$

$$\rho_{1000} = \frac{x_{NaF}}{x_{NaF} + x_{LiF}} \left[(1946 + 1113 x_{AlF_3})^{-3.6} + \left(\frac{x_{AlF_3}}{859} \right)^{3.6} \right]^{-1/3.6} + x_{NaF} x_{LiF} (27 - 490 x_{AlF_3}) + \frac{780 x_{CaF_2}}{1 + 0.06 x_{CaF_2}} + \frac{x_{LiF}}{x_{NaF} + x_{LiF}} \left[(1730 + 1655 x_{AlF_3})^{-2.6} + \left(\frac{x_{AlF_3}}{940} \right)^{3.6} \right]^{-1/2.6} - \frac{x_{Al_2O_3} x_{AlF_3}}{1 + 12 x_{Al_2O_3}} + 1200 x_{CaF_2} x_{Al_2O_3} + 5000 x_{LiF} x_{CaF_2} \quad \text{(A.14)}$$

$$b = 0.64 x_{NaF} + 0.49 x_{LiF} + 0.39 x_{CaF_2} - 1.8 x_{Al_2O_3} + \frac{1.7 x_{AlF_3} + 1.5 x_{AlF_3}^{\ 2}}{1 + 140 x_{NaF} x_{AlF_3}^{\ 5} + 290 x_{LiF} x_{AlF_3}^{\ 7}}$$

où la densité est en kg/m^3, T est la température en °C et x_i sont les fraction molaire.

A.3.9 Densité de l'électrolyte de Silný 2

Référence: A. Silný, M, Chrenkova, V. Danek, R. Vasiljev, D.K. Nguyen et J. Thonstad, J. Chem. Eng. Data, 2004, 49, 1542-1545.

$$\rho = 2.6033 - 9.2738 * 10^{-4} T \tag{A.15}$$

où la densité est en g/cm^3 et T est la température en °C.

A.4. Viscosité de l'électrolyte

A.4.1 Viscosité de l'électrolyte de Votava

Référence: I. Votava et K. Matiasovsky, Chem. Zvesti 27, 582, 1973.

$$\mu = 28.88 - 42.09 * 10^{-3} T + 15.99 * 10^{-6} T^2 \tag{A.16}$$

où la viscosité est en mPa·s T est la température en °C.

Rapport-Gratuit.com

A.4.2 Viscosité de l'électrolyte de Hertzberg

Référence: T. Hertzberg, K. Torklep, K. et H. A. Oye, Light Metal 1980, 159-170.

$$\begin{aligned}\ln\mu = (1-x/100)\ln\mu_{NaF} + x(d_y - x)(e^{-b_y(d_y-x)^2}e^{-c_y/(x+1)}\ln\mu_x \\ + y(d_x - y)e^{-b_x(d_x-y)2}e^{-c_x X}\ln\mu_y + \frac{x}{x^2+100}e^{-e_1(25-x)^2}e^{-e_2 y^2}\ln\mu_z\end{aligned} \quad (A.17)$$

où

$$x = \frac{100x_{AlF_3}}{x_{NaF} + x_{AlF_3}},\ y = Al_2O_{3(\%massique)},\ t_c = \frac{1}{T} - \frac{1}{1273.15}$$

$$\ln\mu_{NaF} = 0.37758 + 3184t_c,$$

$\ln\mu_x = 0.001934 + 10.99t_c$	$d_x = 30.12e^{-508.9t_c}$	$c_y = 0.6611$
$\ln\mu_y = 0.01502 + 47.22t_c$	$c_x = 0.04051e^{1948t_c}$	$b_x = 0.002657$
$\ln\mu_z = 1.188 + 5300t_c$	$b_y = 8.514*10^{-4}$	$e_1 = 0.05$
		$e_2 = 0.02253$
		$d_y = 37.89e^{619t_c}$

où T est la température en Kelvin et x_i sont les fractions molaires.

A.4.3 Viscosité de l'électrolyte de Fellner

Référence: P., Fellner et A. Silny, Ber. Bunsenges. Phy. Chem., 98 935 (1994)

$$\begin{aligned}\mu V = 800.13 - 0.585T - 3.314AlF_3 + 25.027KF - 35.614Al_2O_3 \\ -1.726AlF_3KF + 2.577AlF_3Al_2O_3\end{aligned} \quad (A.18)$$

où V est le volume molaire (cm^3mol^{-1}), la viscosité est en mPa·s, les concentrations sont en pourcentage massique et t est la température en °C.

$$V = 1 + 4.3754 * 10^{-4}(T - 900)\begin{pmatrix} 95.693x(Na_3AlF_6) + 73x(Li_3AlF_6) + 74.303x(NaAlF_4) \\ -20x(Na_3AlF_6)x(NaAlF_4) + 25.4x(CaF_2) + 21.1x(MgF_2) \\ +130.8x(K_3AlF_6) + 57.5x(Al_2O_3) \end{pmatrix} \quad (A.19)$$

où x(i) est la composition des éléments en fraction molaire.

A.4.4 Viscosité de l'électrolyte de Oltneau 1

Référence: M. Oltneau, R. Borcan, M. Constantinescu et S. Zuca, Roumaine de Chimie, 39 (6), 673-680, 1994

$$\begin{aligned} \mu = {} & 74.2543 - 133.047 * 10^{-3}T + 61.45 * 10^{-6}T^2 - 4.12425\,LiF \\ & + 38.438 * 10^{-4}\,LiF \cdot T + 139.465 * 10^{-3}\,LiF^2 \end{aligned} \quad (A.20)$$

où la viscosité est en mPa·s, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en °C.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

A.4.5 Viscosité de l'électrolyte de Oltneau 2

Référence: M. Oltneau, R. Borcan, M. Constantinescu et S. Zuca, Roumaine de Chimie, 39 (7), 763-768, 1994

$$\begin{aligned}\mu = {} & 153.6226 - 293.501 * 10^{-3} T + 14.254 * 10^{-5} T^2 - 6.33901\, MgF_2 \\ & - 59.657 * 10^{-4}\, MgF_2 \cdot T - 188.239 * 10^{-3}\, MgF_2{}^2\end{aligned} \tag{A.21}$$

où la viscosité est en mPa·s, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en °C.

A.4.6 Viscosité de l'électrolyte de Chrenkova

Référence: M. Chrenkova, V. Danek, A. Silny, et T. A. Utigard, Light Metal 1996, p. 227-232.

$$\begin{aligned}\mu = {} & 2.954 + 1.087\, AlF_3 + 9.8747 * 10^{-2}\, LiF - 1.162 * 10^{-2} (LiF)^2 + 2.549 * 10^{-2}\, AlF_3 LiF \\ & 1.204 * 10^{-3}\, AlF_3\, T - 4.586 * 10^{-5} (AlF_3)^2\, T + 4.83 * 10^{-8} (AlF_3)^2\, T^2 \\ & -2.553 * 10^{-5}\, AlF_3\, LiF\, T\end{aligned} \tag{A.22}$$

où la viscosité est en mPa·s, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en °C.

A.4.7 Viscosité de l'électrolyte de Silný

Référence: A. Silný, M, Chrenkova, V. Danek, R. Vasiljev, D.K. Nguyen et J. Thonstad, J. Chem. Eng. Data, 2004, 49, 1542-1545.

$$\mu = 12.731 - 0.02639T + 1.4775 * 10^{-5} T^2 \tag{A.23}$$

où la viscosité est en mPa·s et T est la température en °C.

A.5. Conductivité électrique de l'électrolyte

A.5.1 Conductivité électrique de Matiasovsky

Référence: K. Matiasovsky et V. Danek, Unpublished result

$$\sigma = -1.895 + 6.698 * 10^{-3} T - 2.001 * 10^{-6} T^2 \tag{A.24}$$

où la conductivité électrique est en S/cm et T est la température en °C.

A.5.2 Conductivité électrique de Choudhary

Référence: G. Choudhary, *Electrical Conductivity for Aluminium Cell Electrolyte between 950 °C - 1025 °C by Regression Equation*, J. Electrochem. Soc. (1973), Vol.120, No.3, 381-383.

$$\begin{aligned}\ln\sigma = 2.0156 - 0.0207\,Al_2O_3 - 0.0049CaF_2 - 0.0166\,MgF_2 + 0.0178\,LiF \\ + 0.0063\,NaCl + 0.0077\,Li_3AlF_6 + 0.2157\,CR - 2068.4/T\end{aligned} \tag{A.25}$$

où CR est le ratio molaire, la conductivité électrique en S/cm et T est la température en Kelvin.

A.5.3 Conductivité électrique de Fellner

Référence: P. Fellner, K. Grotheim et H. Kvande, Light Metals 1984, pp. 805-824.

$$\sigma = (0.08325\,T - 12.47)\frac{x}{y} \tag{A.26}$$

$$x = 1.43x_{Na_3AlF_6} + 1.854x_{Li_3AlF_6} + 3.856x_{LiF} - 0.490x_{Al_2O_3} + 0.576x_{CaF_2} + 0.595x_{AlF_3}$$

$$y = 47.61x_{Na_3AlF_6} + 50.56x_{Li_3AlF_6} + 55.90x_{LiF} + 58.85x_{Al_2O_3} + 33.94x_{CaF_2} + 59.54x_{AlF_3} + 35.31x_{MgF_2}$$

où la conductivité électrique en S/cm, T est la température en Kelvin et x_i est la fraction massique des composantes.

A.5.4 Conductivité électrique de X. Wang

Référence: X. Wang, R. D. Peterson, A. T. Tabereaux, *A Multiple Regression Equation for the electrical conductivity de Cryolithe Melts*, Light Metals (1993), 247-255.

$$\begin{aligned}\ln\sigma = 1.9362 + 0.3092BR - 17.55*10^{-3}\ Al_2O_3 - 4.132*10^{-3}\ CaF_2 - 3.98*10^{-3}\ MgF_2 \\ + 8.132*10^{-3}\ LiF - 1.7511*10^3 / T\end{aligned} \quad \text{(A.27)}$$

où BWR est le ratio massique, les composantes sont en pourcentage massique, T est la température en Kelvin et la conductivité électrique en S/cm.

A.5.5 Conductivité électrique de L. Wang

Référence: L. Wang, A. T. Tabereaux, N. E. Richards, *The electrical conductivity of Cryolithe Melts Containing Aluminium Carbide*, Light Metals (1994), 177-194.

$$\begin{aligned}\ln\sigma = 1.7738 + 0.3351BR - 21.3*10^{-3}\ Al_2O_3 - 17.5*10^{-3}\ CaF_2 - 32.1*10^{-3}\ MgF_2 \\ + 27.3*10^{-3}\ LiF - 121.1*10^{-3}\ Al_4C_3 - 1.5337*10^3 / T\end{aligned} \quad \text{(A.28)}$$

où BWR est le ratio massique, les composantes sont en pourcentage massique, T est la température en Kelvin et la conductivité électrique en S/cm.

A.5.6 Conductivité électrique de Híves

Référence: J. Híves, J. Thonstad, Å. Sterten et P. Fellner, *Electrical Conductivity of Molten Cryolithe-Based Mixtures Obtained with a Tube-Type Cell Made of Pyrolytic Boron Nitride*, Metallurgical et Materials Transactions B, 27B, 1996, p. 255-261.

$$k = e^{(1.977 - 0.0200 Al_2O_3 - 0.0131 AlF_3 - 0.0060\, CaF_2 - 0.0106\, MgF_2 - 0.0019\, KF + 0.0121\, LiF - 1204.3/T)} \quad \text{(A.29)}$$

où la conductivité électrique est en S/cm, les concentrations sont en pourcentage massique et T est la température en Kelvin.

A.6. Température du liquidus

A.6.1 Température du liquidus de Dewing

Référence: E. W. Dewing, *The Chemistry of the Alumina Reduction Cell*, Can. Metallurgical Quarterly (1974), 13 (No.4), 607-618.

$$T_L[°C] = 1010.6 - 0.117AlF_3^{\,2} - 0.000296AlF_3^{\,4} - 6.65Al_2O_3 + 0.168Al_2O_3^{\,2} - 2.853CaF_2 \qquad \text{(A.30)}$$

où la température est en °C et les composantes sont en pourcentage massique.

A.6.2 Température du liquidus de Lee

Référence: S. S. Lee, K.-S. Lei, P. Xu et J. J. Brown Jr., *Determination of Melting Temperatures and Al_2O_3 Solubilities for Hall Cell Electrolyte Compositions*, Light Metals (1984), 841-855.

$$\begin{aligned} T_L[°C] = {} & 1009.4 - 4.059CaF_2 - 1.167CaF_2^{\,2} + 0.968(CaF_2 \cdot AlF_3) - 0.105(CaF_2 \cdot AlF_3^{\,2}) \\ & + 0.073(CaF_2^{\,2} \cdot AlF_3) + 0.002(CaF_2^{\,2} \cdot AlF_3^{\,2}) - 4.165AlF_3 - 0.054AlF_3^{\,2} - 5.33Al_2O_3 \end{aligned} \qquad \text{(A.31)}$$

où la température est en °C et les composantes sont en pourcentage massique.

A.6.3 Température du liquidus de Brown

Référence: J.J. Brown Jr, S. S. Lee, K. S. Lei et P. Xu, Light Metals, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Pa. 1984, p. 841.

$$T_L[°C] = 1009.4 + 4.059CaF_2 - 1.167CaF_2^{\ 2} + 0.968CaF_2AlF_3 - 0.105CaF_2AlF_3^{\ 2} + 0.073CaF_2^{\ 2}AlF_3 + 0.002CaF_2^{\ 2}AlF_3^{\ 2} - 4.165AlF_3 - 0.054AlF_3^{\ 27} - 5.33Al_2O_3 \quad (A.32)$$

où les composantes sont en pourcentage massique.

A.6.4 Température du liquidus de Bullard

Référence: G. L. Bullard et D. D. Przybycien, *DTA Determination of Bath Liquidus Temperature: Effect of LiF*, Light Metals (1986), 437-443.

$$T_L[°C] = 1008.1 - 0.1399AlF_3^2 - 2.27*10^{-4}AlF_3^4 - 5.471Al_2O_3 - 2.962CaF_2 - 4.6MgF_2 \quad (A.33)$$

où les composantes sont en pourcentage massique.

A.6.5 Température du liquidus de Peterson

Référence: R. D. Peterson, A. T. Tabereaux, *Liquidus Curves for the Cryolithe-AlF_3-CaF_2-Al_2O_3 System in Aluminium Cell Electrolytes*, Light Metals (1987), 383-388.

$$T_L[°C] = 740 - 5.0271Al_2O_3 - 2.7056CaF_2 - 0.3717Al_2O_3^{\ 0.5}CaF_2 - 0.00646Al_2O_3^{\ 0.5}AlF_3^{\ 2} + 0.958CaF_2^{\ 0.5}AlF_3 - 0.1199Al_2O_3^{\ 0.5}CaF_2AlF_3 + 269\cos(3.262AlF_3)^{0.4871} \quad (A.34)$$

où la température est en °C et les composantes sont en pourcentage massique.

A.6.6 Température du liquidus de Røstum

Référence: A. Røstum, A. Solheim et A. Sterten, *Phase Diagram Data of the System Na_3AlF_6-Li_3AlF_6-AlF_3-Al_2O_3 Part I: Liquidus Temperature for Primary Cryolithe Crystalisation*, Light Metals (1990), 311-316.

$$\begin{aligned} T_L[°C] = {} & 1011 + 0.14AlF_3 - 0.072AlF_3^{2.5} + 0.0051AlF_3^3 - 10LiF + 0.736LiF^{1.3} \\ & + 0.063(LiF \cdot AlF_3)^{1.1} - 3.19CaF_2 + 0.03CaF_2^2 + 0.27(CaF_2 \cdot AlF_3)^{0.7} - 12.2Al_2O_3 \\ & + 4.75Al_2O_3^{1.2} \end{aligned} \tag{A.35}$$

où la température est en °C et les composantes sont en pourcentage massique.

A.6.7 Température du liquidus de Solheim

Référence: A. Solheim, S. Rolseth, E. Skybakmoen, L. Støen, Å. Sterten et T. Støre, *Liquidus Temperature and Alumina Solubility of the System Na_3AlF_6-AlF_3-LiF-CaF_2-MgF_2* , Light Metals (1995), 451-460.

Rapport-Gratuit.com

$$T_L[°C] = 1011 + 0.5AlF_3 - 0.13(AlF_3)^{2.2} - 3.45\frac{CaF_2}{1+0.0173CaF_2} + 0.124CaF_2 \cdot AlF_3 - 0.00542(CaF_2 \cdot AlF_3)^{1.5}$$
$$- 7.93\frac{Al_2O_3}{1+0.0936Al_2O_3 - 0.0017(Al_2O_3)^2 - 0.0023AlF_3 \cdot Al_2O_3} - 8.9\frac{LiF}{1+0.0047LiF + 0.001(AlF_3)^2} \quad \text{(A.36)}$$
$$- 3.95MgF_2 - 3.95KF$$

où la température est en °C et les composantes sont en pourcentage massique.