

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vi
NOMENCLATURE.....	ix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1. Mise en contexte	1
1.2. Objectif	6
1.3. Méthodologie	7
CHAPITRE 2 DESCRIPTION DE LA PROBLÉMATIQUE	9
2.1. Propriétés de l'alumine injectée.....	10
2.1.1. Spécifications de l'alumine.....	10
2.1.2. Phases de l'alumine.....	14
2.1.3. Alumines primaire et secondaire	17
2.2. Comportement de l'alumine injectée.....	21
2.2.1. Formation de gelée.....	21
2.2.2. Radeau.....	22
2.2.3. Formation d'amas « sludging ».....	23
2.2.4. Frittage.....	24
2.2.5. Dépôt de boue	24
2.3. Montages réalisés antérieurement.....	28
CHAPITRE 3 MONTAGE EXPÉRIMENTAL	31
3.1. Étude de dégradation des matériaux.....	33
3.2. Creuset.....	37
3.3. Four.....	39
3.4. Mesures de sécurité.....	42
3.4.1. Chemise d'Inconel.....	42
3.4.2. Environnement inerte.....	43
3.4.3. Manipulation de matériaux en fusion	43
3.4.4. Équipement de protection individuelle	44
3.5. Dispositif de protection des fenêtres.....	45
3.6. Chauffage des fenêtres	45
3.7. Manutention	46

3.8. Système d'injection de l'alumine.....	46
3.9. Système d'échantillonnage.....	48
3.10. Contrôle et synchronisation des différents appareils.....	53
3.11. Expériences.....	56
3.11.1. Expérience 1 (17/11/2011).....	56
3.11.2. Expérience 2 (12/04/2012).....	63
CHAPITRE 4 CALCULS THERMIQUES.....	68
4.1. Calcul thermique du four.....	68
4.1.1. Régime établi.....	69
4.1.2. Régime transitoire.....	74
4.2. Étude du refroidissement de l'échantillon.....	78
4.3. Analyse de la dynamique du transfert de chaleur dans le récipient de cuivre.....	85
CHAPITRE 5 TECHNIQUES DE MESURE DE LA CONCENTRATION D'ALUMINE.....	89
5.1. Méthodes basées sur la chimie analytique.....	93
5.1.1. Les électrodes indicatrices.....	93
5.1.2. Les électrodes de références.....	95
5.1.3. Montage à trois électrodes.....	95
5.2. Mesure à potentiel contrôlé variable.....	97
5.2.1. Voltamétrie à balayage linéaire.....	98
5.2.2. Voltamétrie cyclique.....	98
5.2.3. Chronoampérométrie.....	99
5.3. Application à la cryolithe liquide.....	100
5.3.1. Utilisation de l'effet anodique.....	105
5.3.2. Électrodes.....	106
5.3.3. Procédures pour quantifier la concentration d'alumine.....	108
CHAPITRE 6 CONCLUSION.....	112
RÉFÉRENCES.....	118

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Schéma d'une cuve d'électrolyse de l'aluminium.....	3
Figure 1-2 : Montages expérimentaux	5
Figure 2-1 : Schéma du cycle de l'impact des propriétés de l'alumine engendré à l'intérieur de la cuve (Bagshaw 1986)	12
Figure 2-2 : Arbre de conséquences décrivant les principaux comportements que peut adopter l'alumine une fois injectée.....	27
Figure 3-1 : Schéma de la zone représentée par le montage expérimental	32
Figure 3-2 : Dispositif expérimental d'étude de la dégradation des matériaux.....	35
Figure 3-3 : Visibilité du quartz dans un bain de cryolithe liquide.....	36
Figure 3-4 : Fenêtre de quartz à la suite d'une exposition prolongée à la cryolithe liquide.....	37
Figure 3-5 : Vue isométrique du four	40
Figure 3-6 : Vue extérieure du four.....	41
Figure 3-7 : Dessin du mécanisme d'injection (première version - janvier 2011).....	48
Figure 3-8 : Dessin de l'échantillonneur et du four.....	49
Figure 3-9: Mécanisme d'ouverture des tubes d'échantillonnage	50
Figure 3-10: Pince du robot échantillonneur vue du dessous	51
Figure 3-11: Tube d'échantillonnage et table tournante (dessins SolidWorks™).....	53
Figure 3-12: Schéma de l'interaction entre les différents appareils électroniques	55
Figure 3-13: Graphite du chauffage de l'expérience du 17 novembre 2011.....	57
Figure 3-14: Fenêtre de quartz après l'expérience du 17 novembre 2011.....	58
Figure 3-15: Creuset après l'expérience du 17 novembre 2011	60
Figure 3-16: Graphique du chauffage de l'expérience du 12 avril 2012.....	64
Figure 3-17: Fond de la chemise d'Inconel	65

Figure 3-18: Dispositif de protection des fenêtres de quartz	66
Figure 3-19: Déformation du dessus du couvercle après 30 heures de chauffe.....	67
Figure 4-1: Feuille de calcul des pertes de chaleurs externes du four	73
Figure 4-2: Feuille de calcul de l'énergie nécessaire pour augmenter à 1000°C la charge de cryolithe.....	74
Figure 4-3: Graphique de la température des thermocouples lors du test de chauffe .	76
Figure 4-4: Dessin de la charge de graphite et positionnement des thermocouples lors du test de chauffe.....	77
Figure 4-5: Schéma de la section cylindrique sous étude par la méthode des différences finies (dimensions en mm).....	79
Figure 4-6: Distribution des températures dans le modèle pour différentes valeurs temporelles	83
Figure 4-7: Graphique de l'épaisseur de cryolithe solidifiée dans le temps	84
Figure 4-8: Graphique du taux de transfert de chaleur de l'échantillon au récipient de cuivre sur la surface de contact selon le temps.....	88
Figure 5-1: Relation entre la concentration d'alumine et la résistance de la cuve pour des distances anode cathode (DAC) constantes	91
Figure 5-2: Procédure d'injection d'alumine et d'ajustement de l'anode avec le graphique de la résistance de la cuve dans le temps	92
Figure 5-3 : Principe du montage à trois électrodes	97
Figure 5-4 : Voltamétrie Cyclique : a) Potentiel appliqué selon le temps. b) Signal de l'intensité du courant selon le potentiel appliqué	99
Figure 5-5 : Exemple de signal d'excitation utilisé en chronoampérométrie.....	100
Figure 5-6: Changement dans le domaine du voltamogramme lors du conditionnement d'une nouvelle électrode (Haverkamp 1992).....	107
Figure 5-7 Changement des voltamogrammes avec la concentration d'alumine (Haverkamp 1992).....	109
Figure 5-8 : Corrélation d'un voltamogramme	110

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Propriétés de l'alumine utilisée par Haverkamp (1994).....	20
Tableau 5.1 : Techniques de mesure de la concentration d'alumine dans la cryolithe.	108
Tableau 5.2 : Répétitivité des différentes méthodes de corrélation des valeurs de voltamogrammes.....	117

NOMENCLATURE

Lettres latines

<i>A</i>	Aire	[m ²]
<i>C</i>	Concentration	[mol/L]
<i>C_p</i>	Chaleur massique spécifique	[J/kg K]
<i>D</i>	Coefficient de diffusion	[m ² /s]
<i>e</i>	Épaisseur	[m]
<i>F</i>	Force	[N]
<i>F_a</i>	Constante de Faraday	[kC/mol]
<i>G</i>	Accélération gravitationnelle	[m/s ²]
<i>h</i>	Coefficient de convection thermique	[W/m ² K]
<i>H</i>	Enthalpie massique	[J/kg]
<i>I</i>	Intensité du courant	[A]
<i>k</i>	Conductivité thermique	[W/m K]
<i>L</i>	Longueur	[m]
<i>M</i>	Nombre de nœuds	-
<i>n</i>	Nombre d'électrons	-
<i>q</i>	Flux thermique	[W/m ²]
<i>r</i>	Rayon	[m]
<i>Δr</i>	Distance nodale	[mm]
<i>R</i>	Résistance électrique	[Ω]
<i>t</i>	Temps	[s]
<i>Δt</i>	Pas de temps	[s]
<i>T</i>	Température	[K]
<i>U</i>	Voltage	[V]
<i>v</i>	Vitesse de balayage en potentiel	[V/s]
<i>V</i>	Voltage	[V]
<i>x</i>	Distance	[m]

Lettres grecques

<i>α</i>	Diffusivité thermique	[m ² /s]
<i>δ</i>	Épaisseur de la couche de diffusion de Nernst	[cm]
<i>ε</i>	Émissivité	-
<i>ρ</i>	Masse volumique	[kg/m ³]
<i>σ</i>	Contrainte normale mécanique	[N/m ²]
<i>τ</i>	Temps caractéristique	[s]
<i>ν</i>	Viscosité cinématique	[m ² /s]
<i>ξ</i>	Position du front de solidification	[m]

Indices / Exposants

O	Temps initial
F	Équilibre
A	Ambiant
S	Surface
i	Dépendant du matériau
C	Combiné

Nombres adimensionnels

Nu	Nombre de Nusselt
Ra	Nombre de Rayleigh
Pr	Nombre de Prandtl
Gr	Nombre de Grashof

Rapport-Gratuit.com

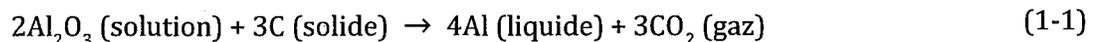
CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1. Mise en contexte

La production mondiale annuelle d'aluminium était de 41,4 millions de tonnes d'aluminium en 2010. Le Canada est au 3^{ième} rang du palmarès des pays producteurs avec 7,1% de la production mondiale, derrière la Russie (9,3%) et la Chine (40,6%) arborant haut la main le titre du plus grand producteur d'aluminium. Le Québec détient plus de 90% de la production canadienne en raison de l'énergie hydro-électrique en abondance ainsi que de la proximité des marchés importants. Neuf alumineries sont présentes au Québec, comptant quatre infrastructures de Rio Tinto Alcan (RTA) dans la région du Saguenay Lac-Saint-Jean.

Les installations de Rio Tinto Alcan se retrouvent dans plus de 27 pays dans le monde, principalement en Australie, au Canada et en France. Leurs domaines d'applications se divisent en deux principaux secteurs : la bauxite et l'alumine ainsi que le métal primaire. RTA produit annuellement plus de 35 millions de tonnes de bauxite, 9 millions de tonnes d'alumine et 4 millions de tonnes d'aluminium. Leurs produits sont dérivés de toutes les phases de la production de l'aluminium dont la réduction électrolytique de l'alumine.

Le procédé servant à la production de l'aluminium est nommé Hall-Héroult. Il fut découvert simultanément par Paul-Louis Toussaint Héroult en France et Charles Martin Hall aux États-Unis en 1886. Dans ce procédé, l'alumine provenant de la bauxite est tout d'abord introduite dans une cuve pour être dissoute dans un électrolyte composé majoritairement de cryolithe en fusion (Na_3AlF_6) (figure 1-1). Un courant de quelques centaines de milliers d'ampères traverse cette cuve ayant pour effet de chauffer son contenu et de réduire l'alumine par électrolyse à l'aide d'une anode de carbone. La réaction est la suivante :



L'aluminium ainsi créé s'accumule au fond de la cuve en raison de sa densité plus élevée. La production d'une tonne d'aluminium nécessite de quatre à cinq tonnes de bauxite et entre 13 000 à 17 000 kWh (47 à 61 GJ). Lors de l'électrolyse, des gaz sont

émis tels que du monoxyde et dioxyde de carbone (résultat de l'union des ions d'oxygène libérés par l'alumine avec une anode de carbone), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des fluorures gazeux.

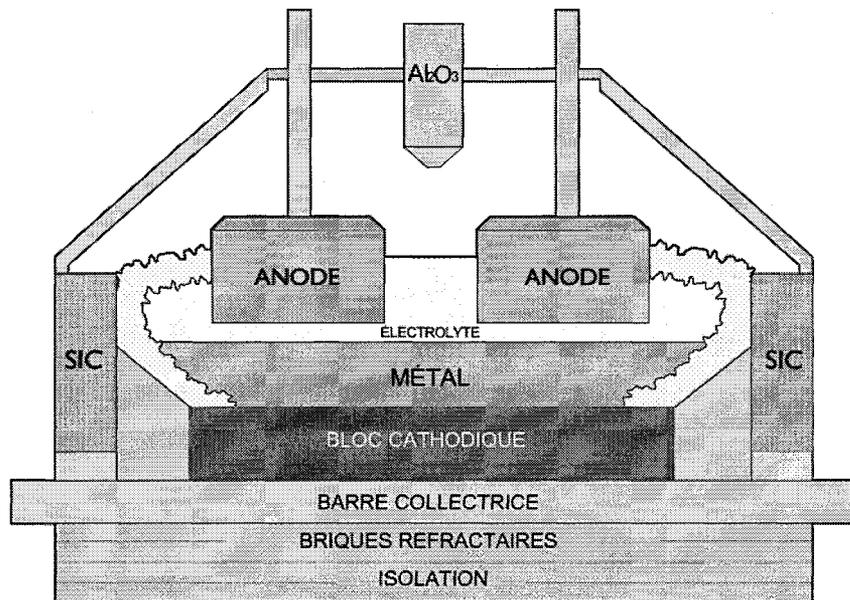


Figure 1-1 : Schéma d'une cuve d'électrolyse de l'aluminium

Un des facteurs les plus importants pour atteindre une opération optimale d'une cuve d'électrolyse de l'aluminium est le mélange de l'alumine et du bain électrolytique. Idéalement, la concentration de l'alumine devrait être uniforme en tout point dans le volume du bain. Cependant, avec les injecteurs modernes, l'alumine est ajoutée à quelques endroits sur la surface libre du bain. C'est à la sortie de l'injecteur que l'accumulation d'alumine est importante et où le risque de dépôts traversant la couche de métal est présent. Par conséquent, une distribution efficace de

l'alumine au point d'injection est nécessaire pour éviter l'encrassement des cellules électrolytiques.

L'alumine est injectée par masse ou volume constant et l'intervalle de temps entre chaque injection sert à contrôler la concentration. Sa vitesse de dissolution dans le bain est influencée par plusieurs facteurs :

- *les propriétés du bain;*
- *la teneur en alumine du bain;*
- *les propriétés de l'alumine;*
- *le coefficient de transfert de masse autour des particules d'alumine.*

Plusieurs études ont été réalisées à l'aide de cuves expérimentales pour visualiser la cinétique d'injection et de dissolution de l'alumine. Bien que la dissolution de l'alumine ait été un sujet de recherche important dans le procédé de fabrication de l'aluminium depuis sa création, la conception de cuves miniatures expérimentales a fait son apparition dans les années 1950 à 1970 avec les travaux de Vajna (1952), Zhemchuzhina (1961) et Derge (1973). Le montage de ces derniers, une cuve d'électrolyse sans mur, consistait en une seule goutte de cryolithe entre deux électrodes. Cette goutte était saupoudrée de fines particules d'alumine afin d'observer leur distribution. La taille de leurs échantillons cependant causa probablement des

effets convectifs et des conditions de transfert de masse bien différents des cuves utilisées aujourd'hui dans l'industrie.

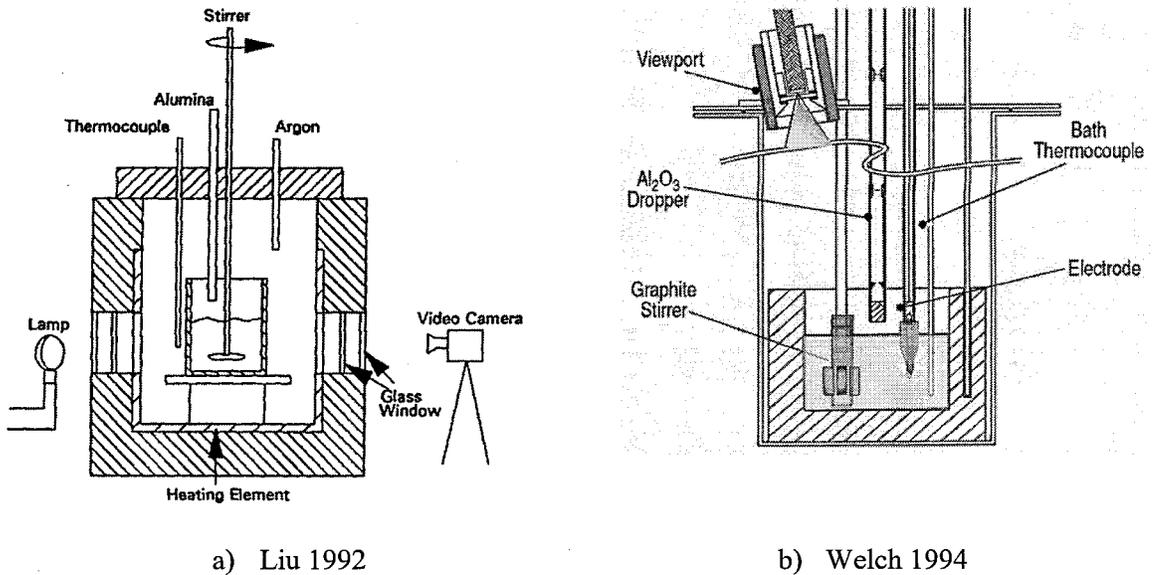


Figure 1-2 : Montages expérimentaux

Avec l'avancement des recherches, la taille des dispositifs expérimentaux passa d'une simple éprouvette contenant de la cryolithe liquide à des cuves miniatures pouvant contenir plusieurs litres de bain électrolytique (Rolseth 1994). Ceci permit de fournir une approximation plus juste de la dynamique prenant place dans une cuve industrielle. Ces recherches ont également participé à établir des connaissances de base face au comportement de l'alumine dans sa phase d'injection à l'aide de films et d'images captées au-dessus et à l'intérieur du bain (figure 1-2).

1.2. Objectif

L'objectif principal du projet vise à améliorer la compréhension de la première phase d'injection d'alumine sur le bain électrolytique. C'est-à-dire donner les outils nécessaires à la réalisation d'études plus poussées et éventuellement à l'analyse de la dissolution de l'alumine qui pourra comprendre la modélisation et la simulation du problème ainsi que son optimisation. Les objectifs concrets du projet sont les suivants :

- 1. compréhension du phénomène de dissolution de l'alumine dans une cuve Hall-Héroult;*
- 2. conception et fabrication d'un dispositif expérimental permettant l'étude de l'injection et de la dissolution de l'alumine dans un bain de cryolithe;*
- 3. conception et fabrication d'un appareil pour mesurer la concentration de l'alumine dans un bain de cryolithe;*
- 4. réalisation d'expériences et optimisation du montage expérimental.*

Le présent projet vise donc à atteindre le premier niveau de solution du problème en fournissant une connaissance sur l'injection d'alumine dans une cuve d'électrolyse de l'aluminium. Simultanément, ce projet vise à ouvrir la voie à une analyse plus poussée sur la dissolution de l'alumine qui pourra comprendre la modélisation et la simulation du problème ainsi que son optimisation.

Le premier sous-objectif est une reconnaissance générale du phénomène. Cette étape permettra de cerner les bons outils nécessaires à la réalisation des étapes ultérieures par une recherche bibliographique détaillée. La seconde et troisième étapes représentent la majorité du projet, c'est-à-dire la réalisation complète du montage expérimental. Les principales composantes sont décrites dans le chapitre 3. La dernière étape est réalisée par le biais de tests expérimentaux. Elle est nécessaire pour l'optimisation et le réglage des différents paramètres expérimentaux, ainsi que pour effectuer les améliorations à apporter au design du montage.

1.3. Méthodologie

L'étude visuelle du procédé Hall-Héroult est extrêmement difficile en industrie pour plusieurs raisons. Premièrement, le design des cuves et l'emplacement de la zone d'injection empêchent la visualisation. Afin d'avoir accès à la zone d'injection, il est nécessaire d'ouvrir une section de la cuve et de retirer une anode. Ces deux manipulations ont pour effet de déstabiliser la cuve, entraînant une perte de rendement ainsi qu'un risque d'endommager l'intégrité des composantes. De plus, les champs magnétiques présents autour des lignes de cuves sont problématiques pour l'utilisation d'équipements tels que des sondes électrochimiques pour la mesure de la concentration d'alumine dans le bain. Finalement, les hautes températures présentes autour des cuves sont non-sécuritaires pour la recherche expérimentale.

Pour ces différentes raisons, le projet nécessite un montage expérimental permettant de faire fondre une masse suffisante de cryolithe de façon à reproduire une cuve industrielle de production de l'aluminium. La quantité choisie étant de 52 litres de bain. La première partie de ce projet de maîtrise consiste donc à récolter de l'information sur le procédé Hall-Héroult ainsi que sur les études expérimentales réalisées antérieurement. Par la suite, une conception précise du montage expérimental à construire dans le cadre du projet a été réalisée. La restriction principale de la conception réside dans le fait que la visualisation doit être effectuée au dessus et en dessous du niveau du bain. Sachant que la cryolithe sous phase liquide est transparente, les composantes du montage sont munies de fenêtres latérales.

CHAPITRE 2

DESCRIPTION DE LA PROBLÉMATIQUE

Les cellules d'électrolyse de l'aluminium sont conçues de plus en plus volumineuses avec l'accroissement des nouvelles technologies dans le domaine de la production d'aluminium. Les pertes thermiques par diffusivité des parois sont plus importantes avec l'augmentation de la dimension des cuves. Cependant, comparativement aux gains de production, cela demeure un compromis très profitable pour les alumineries. Les cuves sont habituellement constituées de deux rangées d'anode et l'injection se produit sur la ligne médiane, en 2 à 5 endroits, dépendamment de la grosseur des cuves (Grjotheim 1993). Le dessus du bain électrolytique et des anodes sont entièrement recouverts d'une croûte et de poudre d'alumine. Cette croûte, constituée de bain solidifié et d'alumine provenant de l'injection, assure un rôle d'isolation pour la cuve. Afin que la poudre d'alumine injectée atteigne le bain pour y être dissoute, cette croûte doit être brisée. C'est

pourquoi les systèmes d'injection sont munis d'un système de piston agissant comme un pieu traversant la croûte. Au même moment une dose d'alumine en poudre est injectée et tombe en chute libre à partir de la base du piston. La poudre tombe autour du piston et c'est une fois que celui-ci se rétracte que l'alumine s'écoule par le trou fraîchement perforé. Ce n'est pas nécessairement l'alumine qui est injectée au moment de la perforation qui s'écoule à l'intérieur de la cuve, mais plutôt celle du cycle précédent qui s'était déposée autour de la zone de perforation.

2.1. Propriétés de l'alumine injectée

2.1.1. Spécifications de l'alumine

Historiquement, l'alumine était catégorisée uniquement selon sa pureté. Le reste étant une entente entre le fournisseur du matériau et ce que le producteur d'aluminium jugeait adéquat. Par la suite, avec l'arrivée universelle du processus d'épuration à sec (voir section 2.1.3) et l'utilisation grandissante de l'alimentation par points, d'autres propriétés ont été ajoutées aux spécifications. Voici une liste des différentes spécifications qui régulent la qualité de l'alumine.

- *Pureté*: teneur de Na et Ca pour la consommation de AlF_3 . La pureté peut également définir les autres contaminants métalliques;
- *Densité apparente*: précision de la corrélation entre l'alimentation volumétrique et la masse supposée;

- *Angle de repos* : défini les propriétés d'écoulement, la capacité à remplir les cuves de stockage et le transfert jusqu'à l'alimentation;
- *Indice d'attrition* : mesure de la force d'agglomération des grains d'alumine;
- *Aire de surface* : aire totale de la surface d'un gramme d'alumine;
- *Perte en masse de volatiles ("L.O.I." ou "loss on ignition")* : perte en masse de matières volatiles (incluant l'humidité, "M.O.I." ou "moisture on ignition") contenue dans l'alumine lors d'un chauffage contrôlé dans une atmosphère inerte;
- *Distribution de la taille des particules* : pourcentage massique des différentes tailles de grain contenues dans un échantillon d'alumine;
- *Temps d'écoulement dans un entonnoir* : aptitude à l'écoulement de l'alumine.

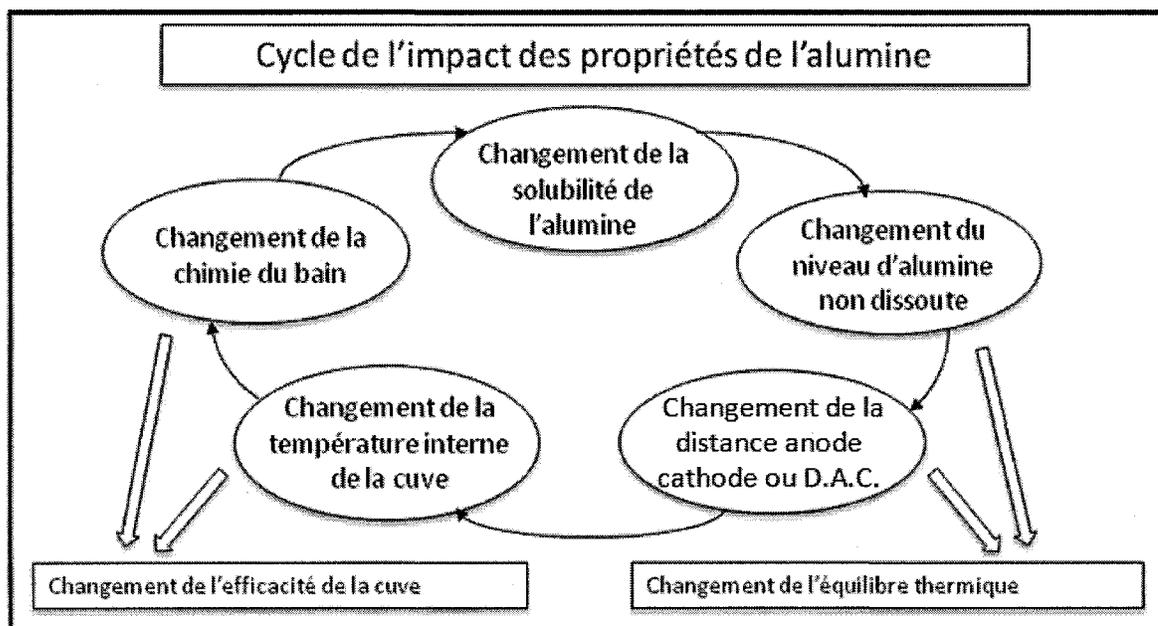


Figure 2-1 : Schéma du cycle de l'impact des propriétés de l'alumine engendré à l'intérieur de la cuve (Bagshaw 1986)

La figure 2-1 démontre l'effet sur la dissolution d'une variation des propriétés de l'alumine (Bagshaw 1986).

La qualité de l'alumine moderne sablonneuse («sandy») est très variable et cela représente un défi pour le contrôle des cuves modernes. Aujourd'hui, les recherches penchent de plus en plus sur le fait que les variations des propriétés de l'alumine sont peut-être moins importantes que les conditions de transfert de masse et de chaleur à l'intérieur de la cuve. Depuis le contrôle de la concentration de l'alumine électroniquement dans le bain, une réduction drastique des effets anodiques et de leur durée a été notée ainsi qu'une amélioration des performances des cuves modernes en général (Xiquan 2008).

Lorsqu'il est question de dissolution de l'alumine dans un contexte industriel, ce qui importe est la vitesse avec laquelle la dissolution se produit. Les étapes décrivant globalement la dissolution et la consommation de l'alumine sont : le chauffage de l'alumine de l'injection jusqu'à la température du processus de dissolution par l'électrolyte, la dissolution réactive par réaction endothermique et la distribution du produit de la dissolution à l'intérieur de la zone d'électrolyse avant la décomposition à la surface de l'anode.

La mesure de l'énergie requise pour la dissolution, $\Delta H_{\text{(dissolution)}}$, varie de $\sim 106 \text{KJ/mol}$ à 130KJ/mol Al_2O_3 (Welch 2007). L'énergie requise est plus haute pour une basse concentration d'alumine. Lorsque l'énergie requise pour chauffer l'alumine à sa température de dissolution (entre 90KJ/mol et 112KJ/mol Al_2O_3) est ajoutée à l'énergie nécessaire à la dissolution, la chaleur requise est suffisante pour diminuer la température du bain approximativement de 15°C pour l'addition de 1% en masse d'alumine. Pour l'opération des cellules d'électrolyse moderne, cette valeur peut être supérieure à l'énergie disponible simplement en refroidissant le bain sans qu'il y ait présence de changement de phase liquide-solide. Lorsqu'il y a présence de changement de phase, la vitesse de dissolution est diminuée. Les alumineries recherchent habituellement une vitesse de dissolution maximale.

Selon les études sur la dissolution par Thonstad (1980) et Welch (2007), les énoncés suivants sont les principaux éléments qui peuvent maximiser la vitesse de dissolution de l'alumine :

- avoir la concentration maximale d'espèces cryolithiques;
- avoir la plus basse concentration du produit réactif dissout dans l'électrolyte;
- avoir la superficie interfaciale entre l'alumine et le bain électrolytique maximale;
- avoir le taux de transfert de chaleur maximal à la surface du bain électrolytique.

2.1.2. Phases de l'alumine

Dans la bauxite, l'alumine se retrouve sous forme d'hydrate. Une fois qu'elle a traversée toutes les étapes du procédé Bayer jusqu'à la calcination, l'alumine est un précipité de trihydrate d'alumine ($\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$). La phase de calcination permet de réduire la teneur en eau de l'alumine pour qu'elle adhère aux conditions d'utilisation du procédé Hall-Héroult. Le trihydrate d'alumine est alors converti en un mélange de plusieurs formes cristallographiques. Ces différentes formes cristallographiques sont communément appelées alumine gamma. La conversion complète de ces formes intermédiaires jusqu'à la forme stable de l'alumine, l'alumine alpha, requiert une température de calcination avoisinant les 1250°C (Grjotheim 1993). Tout dépendant de la qualité de la calcination, le pourcentage massique de la phase alpha de l'alumine peut passer de 5% à 80%. Néanmoins, dans la plupart des

alumineries d'aujourd'hui, la phase alpha se retrouve habituellement entre 10% et 30%. Le rôle principal de l'alumine alpha est lié à la formation de la croûte au-dessus de la cuve afin d'avoir une bonne dureté, densité et conductivité thermique. Une teneur massique d'alumine alpha de moins de 30% est nécessaire pour former une croûte stable et suffisamment résistante, tandis que des valeurs allant de 8 à 15% sont préférables pour une croûte de qualité maximale (Grjotheim 1993).

L'alumine alpha est un matériau technologiquement important qui est grandement utilisé dans l'industrie pour ses propriétés mécaniques et sa haute stabilité chimique à des températures extrêmes. Également appelée corindon, l'alumine alpha possède une dureté de 9 sur l'échelle de Mohs ce qui en fait le deuxième minéral naturel le plus dur après le diamant (qui a une dureté de 10). Le corindon est composée d'anhydre cristallisée, de formule Al_2O_3 ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sa structure cristalline est de forme rhomboédrique et les ions O^{2-} forment un réseau hexagonal compact ce qui lui procure ses propriétés de dureté et de stabilité hors du commun (Grjotheim 1993).

L'effet de la phase alpha lors de la dissolution de l'alumine a été grandement étudié par plusieurs chercheurs (Lillubuen 2009, Metson 2009, Zhuxian 1984). Il y a consensus général sur le fait que l'alumine à haute teneur en alumine alpha entrave la dissolution cependant, même à ce jour, aucune indication claire n'indique l'ampleur exacte de son impact. Des tests de dissolution des différentes phases de l'alumine

réalisés dans des creusets de quartz contenant 1kg de bain ont été effectués par Xiaoling Liu (1994). Les résultats illustrent des comportements bien différents pour les deux phases de l'alumine. L'alumine gamma tend à s'agglomérer en amas de grande taille (plus de 100 particules) pour se désagréger et se dissoudre très rapidement une fois pénétrée par le bain (moins de 45 secondes). Les particules d'alumine gamma ont également tendance à se briser et se diviser en plusieurs fragments, favorisant grandement la dissolution. Comparativement, l'alumine alpha ne flotte pas à la surface du bain et coule instantanément. Il n'y a pas présence de fragmentation des particules comme dans le cas de l'alumine gamma et la dissolution est beaucoup plus lente.

L'humidité contenue dans l'alumine gamma est la cause de la fragmentation des particules lors du contact avec le bain. La solidification d'une couche de bain sur la surface froide des particules d'alumine est la première étape du processus de dissolution. Cette enveloppe de gelée ne disparaîtra pas avant que les particules d'alumine soient chauffées à la même température que le bain. Une quantité de vapeur est dégagée pendant le chauffage des particules d'alumine gamma. L'existence de cette couche de gelée empêche la vapeur d'eau de s'échapper et peut générer une pression environ quatre fois plus grande que la pression d'origine. L'échappement de cette vapeur pressurisée est susceptible de briser les particules et la couche de bain solidifié en plusieurs plus petits fragments. Ces fragments créent une aire de contact plus grande que les particules originales. Cette aire de contact substantiellement plus

grande permet une dissolution beaucoup plus rapide lorsque le bain est renouvelé autour des fragments d'alumine.

L'alumine alpha ne contient pas d'humidité et aucune fragmentation ne se produit. L'interface bain/alumine demeure donc la même tout au long du processus de dissolution. L'aire de cette interface est plus petite que celle créée par plusieurs plus petits fragments. Bien que la dispersion des particules d'alumine alpha soit meilleure dans un bain en mouvement et que la dissolution puisse être entamée relativement plus rapidement, seulement la surface externe des particules est attaquée par le bain. Cela entraîne une dissolution globale plus lente. Le pourcentage d'humidité de l'alumine est décrit comme étant le facteur le plus influent sur sa dissolution (Wang 2009). Il a été démontré que le pourcentage d'eau dans l'alumine permettant la dissolution optimale est de 1,5% en masse (Grjotheim 1993).

2.1.3. Alumines primaire et secondaire

Deux types d'alumine sont habituellement utilisés dans le procédé de fabrication de l'aluminium, l'alumine primaire dit « vierge » et l'alumine secondaire qui est le résultat de l'épuration à sec. L'alumine primaire n'a pas été altérée d'aucune modification dans sa composition et provient directement du procédé Bayer. L'alumine secondaire quant à elle est le résultat de l'épuration à sec. Processus développé vers la fin des années 1960, l'épuration à sec est présentement utilisée

dans la plupart des alumineries mondialement. Ce processus utilise l'alumine en attente d'injection comme sorbant pour adsorber les fluorures qui s'échappent du procédé électrolytique. L'efficacité d'adsorption est de plus de 99% (Gillespie 2000). Le principe est basé sur la chimisorption des fluorures d'hydrogène gazeux sur la surface des particules d'alumine. Cette alumine secondaire est par la suite injectée dans la cuve, recyclant ainsi le fluorure d'aluminium. L'aspect négatif de ce processus est que le renvoi de l'hydrogène dans la cuve, sous forme d'eau adsorbé, de HF ou de groupes hydroxyles liées chimiquement, est nuisible parce qu'il tend à recréer ces liens HF hautement volatile.

Le traitement effectué par l'épuration à sec change plusieurs propriétés de l'alumine, plus particulièrement la perte en masse de volatile, la distribution de la taille des particules, la chimie de surface ainsi que la pureté. Ces changements peuvent tous être attribués à l'adsorption de l'HF, du NaAlF_4 , de l'eau et des autres volatiles contenus dans les effluents gazeux. Du carbone est également présent dans l'épuration à sec, cependant comme il ne se retrouve que sous de très faibles concentrations, il est considéré comme ayant une influence négligeable sur la dissolution de l'alumine. Une étude sur l'impact de l'altération des différentes propriétés de l'alumine lors de l'épuration à sec a été réalisée par Haverkamp (1994). La moyenne du temps de dissolution de l'alumine résultant du processus de l'épuration à sec a été comparée avec la moyenne de l'alumine pure. Les caractéristiques de l'alumine utilisées se retrouvent dans le tableau 1. Leurs échantillons d'alumine ont été reçus de deux

alumineries différentes, nommée ici A et B. En général, le temps de dissolution de l'alumine résultant de l'épuration à sec est réduit d'environ 30-40% dans les deux cas. Ce changement du temps de dissolution, mentionné précédemment, est attribuable aux propriétés de l'alumine. Cependant, ces propriétés sont toutes affectées par le traitement de l'épuration à sec. Il est donc nécessaire d'isoler ces paramètres, ou plutôt, d'isoler les facteurs qui influencent ces paramètres pour avoir un bon aperçu de leurs impacts sur la dissolution de l'alumine. Ces principaux facteurs sont l'adsorption de HF, de NaAlF_4 et d'eau.

La teneur en eau de l'alumine, mentionnée à la section précédente, est déjà rapportée comme étant très influente sur la dissolution de l'alumine. Les deux autres facteurs ont été étudiés à l'aide de simulation en laboratoire par Haverkamp (1994).

Alumina Sample	Fluoride	Sodium	FFT	MOI	LOI	LBD	PBD	BET SA
	%F	%Na	min	%	%	g/l	g/l	m ² /g
Primary-A	0.020	0.25	4.45	0.90	1.06	0.948	1.10	76.0
Dry scrubber-A	1.70	0.52	7.9	1.29	2.61	0.965	1.12	64.7
Primary-B	0.020	0.24	4.12	0.07	1.16	0.925	1.11	69
Dry scrubber-B	1.30	0.39	6.17	1.14	2.44	0.940	1.12	52

Tableau 2.1: Propriétés de l'alumine utilisée par Haverkamp (1994).

Premièrement, le temps de dissolution pour l'alumine enrichie de fluor en laboratoire est légèrement plus rapide comparativement aux temps de l'alumine standard ou pure. Cette diminution du temps de dissolution peut être attribuée à l'augmentation de l'humidité de l'alumine qui est la conséquence de la fluorisation en laboratoire. Le fluor lui-même ne semble pas accroître le taux de dissolution même si c'est le cas du processus de fluorisation.

Il est à noter que la diminution du temps de dissolution est plus importante encore lorsque des échantillons provenant directement du processus d'épuration à sec sont utilisés, et ce même s'ils possèdent le même niveau de fluor que ceux générés en laboratoire. C'est donc dire que le comportement de l'alumine provenant du processus d'épuration à sec est bien différent de celui de l'alumine enrichie de fluor en laboratoire.

D'un autre côté, les temps de dissolution de l'alumine fluorée par les matières volatiles dégagées par le bain (NaAlF_4) sont semblables à ceux de l'alumine standard. Cela indique que la présence du NaAlF_4 n'entraîne pas de manière significative un meilleur mouillage de l'alumine dans le bain électrolytique. Cependant, lors du processus d'épuration à sec, l'ajout de cette matière peut entraîner une meilleure adsorption de l'eau provenant des vapeurs de bain. Cet effet cumulatif d'adsorption

peut expliquer partiellement la différence entre la diminution significative du temps de dissolution de l'alumine provenant de l'épuration à sec comparativement à une légère augmentation du temps de dissolution pour l'alumine fluoré d'HF.

Le processus d'épuration à sec a comme résultat de fournir à l'alumine des caractéristiques favorisant la diminution du temps de dissolution en addition à ses fonctions d'assainissement et de récupération des émissions de fluor de la cuve.

2.2. Comportement de l'alumine injectée

2.2.1. Formation de gelée

L'alumine en attente d'injection est préchauffée par la chaleur qui se dégage de la cuve ainsi que par le processus d'épuration à sec. Selon M. Luc Dubé, technicien au centre de recherche d'Arvida chez Rio Tinto Alcan, la température de l'alumine injectée varie de 100 à 200°C. Bien qu'elle puisse augmenter sa température en ne s'écoulant pas dans la cuve dès son injection, c'est-à-dire qu'elle repose quelques temps sur la croûte formée au-dessus du bain, l'alumine entre en contact avec la cryolithe liquide à des températures bien inférieure à 960°C. Comme le bain se trouve à une température juste au-dessus de son point de fusion, le transfert de chaleur vers la poudre d'alumine le fait se solidifier localement, créant une couche de gelée autour des particules ou des amas d'alumine. Comme la gelée de bain ne peut dissoudre l'alumine, c'est seulement lorsque celle-ci sera refondue par la chaleur de la cuve que

la dissolution reprendra son cours. Ce phénomène, combiné à la formation des amas d'alumine ou aux radeaux, peut largement augmenter le temps de dissolution (Liu 1994).

2.2.2. Radeau

L'alumine alpha possède une densité de 3.99 g/cm^3 à température ambiante. La densité de l'alumine gamma quant à elle est quelque peu inférieure, soit 3.5 à 3.9 g/cm^3 (Keller 2005). L'alumine qui est ajoutée au bain pour la production de l'aluminium est une poudre qui possède en moyenne une densité apparente de 1.0 g/cm^3 (volume pouvant contenir 75% d'air pour 25% d'alumine). Il est clair qu'avec cette faible densité, l'alumine injectée ne coule pas immédiatement dans le bain, qui possède une densité aux alentours de 2 g/cm^3 (Grjotheim 1993). C'est-à-dire que l'alumine s'étend à la surface du bain, formant un ou plusieurs îlots ou agrégats, appelé radeau.

La formation de gelée entre le radeau et la surface empêche le bain liquide de s'infiltrer dans les espacements intergranulaires. L'alumine demeure donc en suspension à la surface pour une certaine période de temps (Wang 2009). La durée de cette période dépend de plusieurs facteurs, comme la convection et le mouvement présent à la surface du bain, également de la capacité de l'alumine à s'étendre à la surface. Lorsque cette couche de gelée se liquéfie, le bain électrolytique pénètre

lentement la poudre d'alumine contre la gravité, comme tout autre liquide dans un environnement poreux, et prend la place de l'air (Keller 2005).

Même si cette problématique a été sujette à de nombreuses recherches, une énorme quantité d'information reste à découvrir afin de maîtriser complètement l'injection et la dissolution de l'alumine dans le procédé Hall-Héroult.

2.2.3. Formation d'amas « sludging »

Avec l'énergie cinétique emmagasinée lors de la descente de l'injecteur jusqu'à la surface du bain, il est fréquent que l'alumine traverse directement sous la surface du bain et forme des amas submergés. Ces amas prennent plus de temps à se dissoudre dépendamment de leur taille car la surface de contact entre les particules d'alumine et le bain est nettement diminuée. Ils peuvent aussi être le produit de radeaux qui coulent sous la surface. Des événements autres que l'injection comme le remplacement d'une anode ou le siphonage du métal peuvent également entraîner la formation d'amas à l'intérieur de la cuve. Pendant le remplacement d'une anode, de gros morceaux de croûte tombent dans le bain et s'ils ne sont pas enlevés correctement, ils peuvent devenir des dépôts de boue sur le bloc cathodique (voir section 2.2.5). En général, après le remplacement d'une anode, 400 à 600kg de matériaux de recouvrement d'anode sont ajoutés et environ 30% de cette masse tombe dans le bain (Geay 2001). Pendant le siphonage du métal, les anodes sont

descendues de quelques centimètres pour conserver la distance anode-cathode (DAC). Ce mouvement important de l'interface du bain brise la croûte des canaux latéraux qui tombent dans la cuve. De plus, lors de la procédure finale d'un effet anodique, des amas d'alumine sont formés par la suralimentation d'alumine et la destruction de la croûte à certains endroits de la cuve.

2.2.4. Frittage

L'alumine qui n'est pas dissoute dans les premières secondes suite à l'injection est lentement chauffée à la température de la cuve. Comme cette alumine est majoritairement sous forme gamma, elle libère graduellement ses molécules d'hydrogène et d'oxygène, se transformant ainsi en alumine alpha (Rolseth 1994). Sous l'effet de la chaleur de la cuve, les cristaux d'alumine alpha qui se forment se frittent en une solide matrice les uns avec les autres, ce qui façonne une croûte peu soluble. Cependant, ces amas d'alumine alpha fortement liés ont pour désavantage de nettement ralentir la dissolution lorsqu'ils sont plongés dans le bain. La conséquence majeure de ce phénomène est la formation de dépôts sur le bloc cathodique.

2.2.5. Dépôt de boue

La dissolution complète de l'alumine suite à l'injection est rarement atteinte car quelques particules d'alumine s'enfoncent dans la cuve pour former des dépôts de boue. La densité de ces dépôts est plus élevée que l'alumine sèche injectée car une

quantité de bain liquide s'infiltrer dans les espaces interstitiels des particules d'alumine. Un amas mélangé d'alumine alpha et de bain peut posséder une densité dépassant celle de l'aluminium. Si le poids d'un amas est assez important pour percer la forte tension interfaciale de l'aluminium sous le bain ($\sim 450\text{mN/m}$) (Thonstad 1981), il y aura présence de dépôt au fond de la cuve. Ces dépôts de boue peuvent se transformer en sédiments solides et très peu solubles. Ils sont indésirables car en plus d'être de l'alumine perdue pour l'électrolyse, ils causent l'érosion de la cathode et augmentent la résistance électrique interne de la cuve. Les courants horizontaux dans le métal sont donc plus intenses aux endroits où ces dépôts ne sont pas présents. Conséquemment l'efficacité du courant et la durée de vie de la cuve sont réduits. Ces dépôts sur le bloc cathodique peuvent également provenir de croûte brisée lors du perçage nécessaire à l'injection d'alumine. Une particule d'alumine à elle seule ne peut descendre dans la couche de métal à cause de la tension interfaciale de l'aluminium liquide même si sa densité est supérieure. Les calculs théoriques de Thonstad (1981) ont démontré que des sphères d'alumine de tailles allant jusqu'à 7.5mm de diamètre peuvent demeurer à l'interface. Kent (1970) a suggéré qu'une mince couche de boue pouvait se former à la surface du métal dans les cuves industrielles. Cette couche peut empêcher le mouvement de "vague" engendrée par les forces magnétohydrodynamique de l'interface et ralentir la dissolution de l'aluminium dans le bain, ayant un effet néfaste sur l'efficacité du courant. Cependant, contrairement à l'alumine présente sous le métal, de la boue formée d'alumine qui flotte sur le métal est en position beaucoup plus favorable à la dissolution. Thonstad (1988) a calculé

qu'une quantité critique d'environ 30g d'alumine solide est suffisante pour surmonter la tension interfaciale de l'aluminium liquide et descendre au fond de la cuve.

Cette boue est composée d'alumine à haute teneur en phase alpha et saturée de bain. Sa densité moyenne est de 2.40 g/cm^3 , ce qui est plus haut que le bain (2.00 g/cm^3) et le métal (2.30 g/cm^3). Des études en laboratoires sur des échantillons ont démontré que ces dépôts contiennent environ 40% en masse d'alumine, tandis que des échantillons provenant des cuves industrielles ont plus de variations, soit entre 38 et 50% en masse d'alumine selon Taylor et al.(1990). L'acidité du bain contenu dans ces dépôts est beaucoup plus basse que celle du bain en général, typiquement dû à un excès de 2 à 5% en masse de AlF_3 .

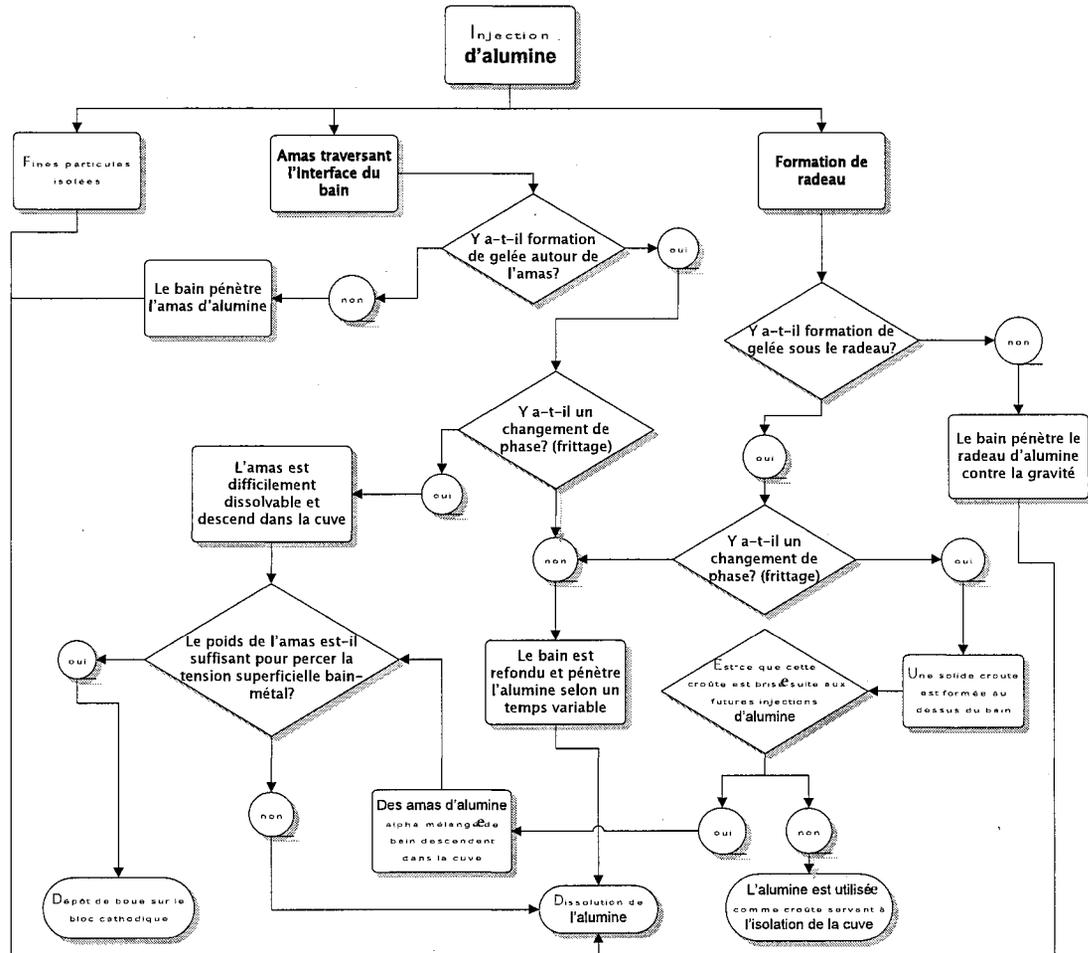


Figure 2-2 : Arbre de conséquences décrivant les principaux comportements que peut adopter l'alumine une fois injectée

La figure 2-3 présente un arbre de conséquences décrivant les principaux comportements que peut adopter l'alumine une fois injectée. Il se base sur la théorie disponible sur le sujet et n'est qu'une représentation générale de la phase d'injection et de dissolution afin de faciliter la compréhension. Ce schéma ne prend pas en considération les nombreuses exceptions possibles.

2.3. Montages réalisés antérieurement

Les montages réalisés par les différents chercheurs depuis les quatre dernières décennies ont grandement influencé la conception du montage global. Une importante recherche bibliographique des expérimentations effectuées avec du bain liquide a été effectuée. Des chercheurs bien connus dans le domaine de l'étude du procédé Hall-Hérault, tels que Grjotheim, Thonstad et Welch, ont travaillé à l'aide de cuves expérimentales à petite échelle. Un grand nombre d'informations de qualités découlent de leurs recherches. Cette section vise à démontrer d'où viennent les patrons directeurs pour la conception du montage expérimental décrit dans le chapitre 3. Plusieurs idées concernant la géométrie globale à utiliser, les matériaux disponibles et les techniques de détermination de la concentration d'alumine dans le bain proviennent de ces recherches.

La première percée dans la visualisation du procédé Hall-Hérault fut réalisée par W. E. Haupin (1975). Son récipient pour contenir le bain était une éprouvette de 70mm diamètre interne et 406mm de long fait entièrement de quartz. Il fut un pionnier dans l'utilisation du quartz comme matériau résistant à l'attaque corrosive du bain. Tout d'abord, il fut surpris de constater qu'avec une épaisseur de 2mm, l'éprouvette pouvait supporter l'électrolyte fondu plus de 2 heures. En plus, il réalisa que le marquage sur la surface du quartz fait par la corrosion n'affectait pas la visibilité en raison de l'indice de réfraction du quartz et du bain électrolytique quasi-

semblable. Le désavantage notoire fut le fait que le quartz, se dissolvant, laissa des dépôts de silice qui contamina le bain. Le chauffage de l'éprouvette fut effectué via un petit four contenant une double épaisseur de fenêtres de quartz sur deux de ses côtés adjacents. D'un côté était située une caméra et une lampe amovible, et de l'autre un éclairage fixe.

La dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue fut étudiée intensivement au cours des 20 années qui suivirent (Jain 1983, Bagshaw 1986, Thonstad 1988, Kuschel 1990, Liu 1991, Walker 1992, Liu 1993, Rolseth 1993) et ce utilisant différentes méthodes, incluant l'électrochimie, la technique du disque en rotation et l'effet thermique de la dissolution.

Zhuxian et Liman (1984) refirent sensiblement la même expérimentation que Haupin (1975), cependant avec un creuset de quartz à base carrée. Celui-ci, bien que d'une plus petite taille (40 × 40 × 80mm), rendit une image plus nette en raison de sa face plane.

En 1994, la « Norwegian Institute of Technology. » en Norvège mit au point un dispositif permettant l'étude de la dissolution de l'alumine avec un creuset contenant 9kg de bain (Rolseth 1994, Kobbeltvedt 1995). Ils utilisèrent un creuset de graphite cylindrique à fond plat de 200mm de diamètre interne fait pour contenir une hauteur de 150mm de bain. Un brassage était réalisé par l'injection d'argon au fond du creuset

ainsi qu'un rotor de graphite alimenté par un moteur électrique. Aucune visualisation n'était possible en raison de l'absence de fenêtres sur le montage. La concentration d'alumine était calculée par deux différentes méthodes, soit la voltamétrie à balayage linéaire et l'analyse en laboratoire d'échantillons prélevés pendant les expériences. Les avantages à utiliser le graphite pour contenir le bain sont nombreux, notamment un prix inférieur et une meilleure accessibilité au matériel, une meilleure résistance à la corrosion et sa facilité à être machiné.

Depuis lors, les montages expérimentaux sur l'étude du procédé Hall-Héroult n'ont pas perdu de leur popularité. En plus des montages déjà existants, d'autres montages ont fait leur apparition depuis les années 2000 (Keller 2005, Welch 2007, Vasyunina 2009, Wang 2009). Ces montages avaient tous comme points communs l'utilisation d'un creuset de graphite à l'intérieur d'un four. La plupart utilisent une caméra pour l'observation du phénomène par le dessus du montage. Un fait intéressant du montage de Wang (2009) est l'utilisation d'une couche d'Inconel autour du creuset de graphite comme protection mécanique et contre un éventuel déversement.

CHAPITRE 3

MONTAGE EXPÉRIMENTAL

Le montage sera utilisé tout au long du projet global échelonné sur un estimé de 5 ans et portant sur l'étude de la dissolution de l'alumine et du comportement de la gelée dans les cuves d'électrolyse de l'aluminium en collaboration avec Rio Tinto Alcan. Il est conçu et pensé de façon à permettre son utilisation par les différents projets qui y prendront part. L'objectif principal de ce montage est d'observer l'endroit, appelé ici zone d'expérimentation, où se produit l'injection d'alumine dans une cuve industrielle. Cette zone d'expérimentation se trouve sur la ligne médiane entre les anodes (figure 3-1). Le montage doit être en mesure de reproduire l'injection de la poudre d'alumine, son contact avec la cryolithe liquide et son cheminement à l'intérieur du bain jusqu'au moment où elle est complètement dissoute.

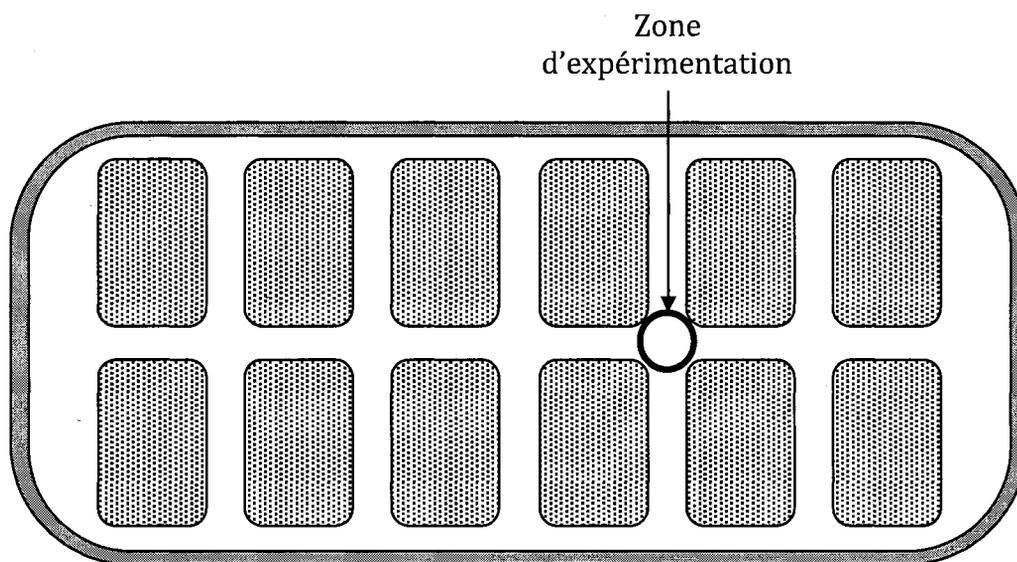


Figure 3-1 : Schéma de la zone représentée par le montage expérimental

Plusieurs contraintes ont initialement été définies afin de faire les choix de design appropriés pour le montage. Premièrement, le potentiel de dissolution avant l'atteinte de la concentration de saturation en alumine du bain devait permettre plusieurs tests consécutifs sans avoir besoin de renouveler celui-ci. Un volume de 60 litres a initialement été choisi à cette fin. Cependant, avec les modifications du creuset au cours du projet (section 3.2), cette quantité a été réduite à 52 litres. Une autre contrainte a été la géométrie du montage. L'option d'un montage à base carrée a été la solution la plus simple pour installer les vitres nécessaires à la visualisation.

Le suivi de la concentration d'alumine a été un enjeu principal du projet. Les méthodes retenues sont par prise d'échantillons de bain et par méthode

électrochimique. Afin d'effectuer une prise d'échantillons qui permet un suivi de la concentration d'alumine dans le bain, les mesures doivent être prise précisément toujours au même endroit et à intervalle de temps régulier. C'est pourquoi l'option d'un échantillonneur automatisé a été retenue. Sa conception est décrite à la section 3.9. Le choix de la méthode électrochimique sera quant à elle expliquée au chapitre 5.

Il est à noter que plusieurs composantes du montage ont subit des modifications pendant la durée du projet. Ce chapitre décrit uniquement les modifications majeures, principalement celles qui ont eu lieu suite à la première expérience datée du 17 novembre 2011.

3.1. Étude de dégradation des matériaux

Le quartz et le graphite sont utilisés pour contenir la cryolithe. Ces matériaux se dégradent lorsqu'ils sont en contact avec la cryolithe liquide, cependant cela se produit moins rapidement comparativement à l'acier ou aux verres à base de silice. Bien que, comme mentionné précédemment, plusieurs montages expérimentaux ont validés l'utilisation du graphite et du quartz, un montage à petite échelle fut réalisé pour faire la compatibilité des matériaux afin d'avoir la certitude quant à l'utilisation de ces matériaux pour le montage principal. Le dispositif réalisé pour les essais permet de contenir et de maintenir en température environ 250ml de cryolithe liquide. Il est composé d'un moule en graphite taillé dans un bloc d'anode placé entre

deux plaques d'éléments chauffants d'environ 750 Watts chacune. La température est mesurée par un thermocouple placé à mi-chemin dans la section inférieure du graphite. Le moule est séparé en trois sections de manière à coincer des fenêtres de quartz. L'étanchéité est assurée par la pression du graphite sur le quartz (figure 3-2). Des briques isolantes, de la laine et un châssis d'acier forment respectivement l'isolation et la structure derrière les éléments chauffants.

Le montage est conçu également pour réaliser les tests de transparence de la cryolithe liquide. Le graphite est machiné de façon à créer une rainure centrale dans lequel les fenêtres de quartz sont insérées. À l'avant et à l'arrière du montage ont été installées respectivement une caméra vidéo et une lumière à forte intensité. Un papier glacé a été placé devant la source de lumière pour produire une lumière diffuse. La cryolithe, à laquelle une petite quantité d'alumine a été ajoutée afin de diminuer le point de fusion, est chauffée dans un four et transvidée par la suite à l'intérieur du montage à une température de 1000°C pour ne pas endommager les fenêtres pendant le chauffage. Les dimensions de la zone centrale où la cryolithe est versée est de 50.8 x 50.8 x 41.3mm. Vu le prix important du quartz, des retailles en quartz ont été récupérées en guise de fenêtres. Ces fenêtres sont faites du même quartz que les fenêtres qui seront utilisées sur le montage expérimental principal décrit ultérieurement dans ce chapitre.

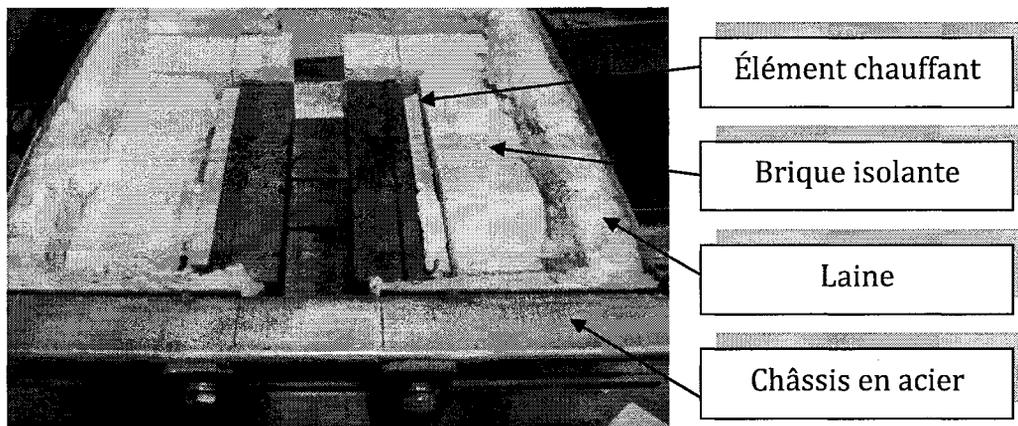
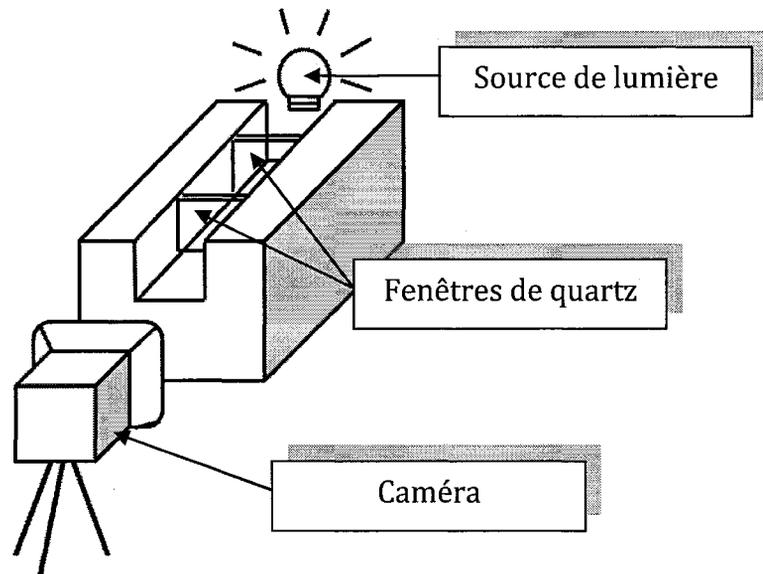


Figure 3-2 : Dispositif expérimental d'étude de la dégradation des matériaux

La cryolithe, une fois transvidée, a commencé à dissoudre les fenêtres dès les premiers instants pour laisser paraître un relief sur le quartz. Cependant, en raison de l'indice de réfraction quasi similaire de la cryolithe et du quartz (~ 1.5) (Østbo 2002), la visibilité est demeurée pratiquement inchangée (figure 3-3). Soixante minutes après avoir versé le bain en fusion entre les deux fenêtres, la visibilité était toujours la

même. L'étude du quartz après l'expérience a révélé que la dégradation du quartz est considérablement accentuée à l'interface du bain. La vitesse de la dégradation à cet endroit est d'environ 1mm par heure. L'estimation de la durée de vie d'une fenêtre de quartz d'un quart de pouce est donc d'un peu plus de 6 heures.



Figure 3-3 : Visibilité du quartz dans un bain de cryolithe liquide

Un phénomène intéressant s'est également produit sur la partie du quartz exposée à l'air libre du montage. Un dépôt de vapeur de bain s'est graduellement propagé sur la surface de la fenêtre ayant pour conséquence une diminution importante de la visibilité. Après 90 minutes d'expérience, ce dépôt avait complètement obstrué la vue. La figure 3-4 démontre bien le dépôt blanchâtre laissé par la vapeur du bain.

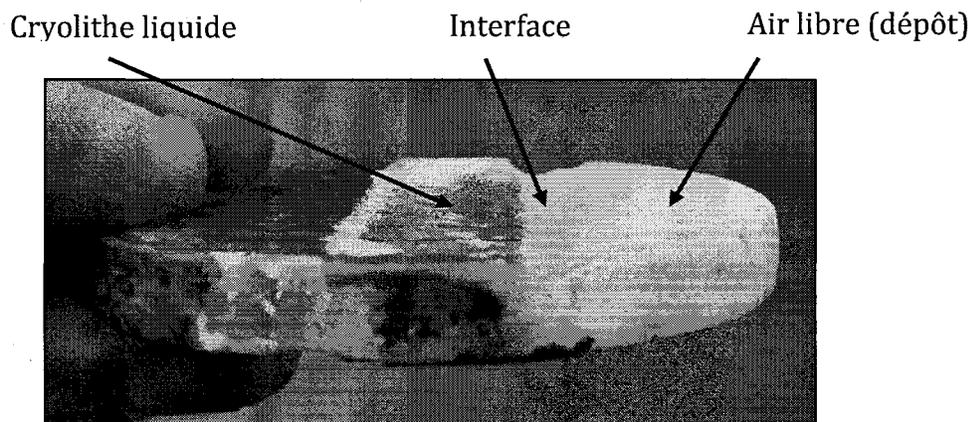


Figure 3-4 : Fenêtre de quartz à la suite d'une exposition prolongée à la cryolithe liquide

Les informations retenues de cette expérience ont permis de valider l'utilisation du graphite et du quartz comme matériaux pouvant servir à contenir la cryolithe liquide. Suite à cela, la fabrication du montage principal a débuté. Le creuset et le four ont été les deux premières composantes du montage à être construite.

3.2. Creuset

Un creuset de grande dimension est utilisé pour contenir la cryolithe. Il est composé de graphite à haute densité en raison de ses propriétés remarquables pour résister à de hautes températures et à l'attaque corrosive de la cryolithe. Sa géométrie est carrée de façon à faciliter l'ajout de fenêtres sur deux de ses côtés adjacents. Les coins intérieurs sont arrondis pour des raisons de résistance mécanique et pour minimiser les zones mortes lors du brassage du bain. Les fenêtres sont composées de quartz. Le quartz, en plus d'être beaucoup plus résistant à la corrosion que des

fenêtres de vitres ordinaires, possède un indice de réfraction très près de la cryolithe en phase liquide ce qui réduit l'effet de la dégradation des fenêtres sur la visibilité au travers du bain. C'est un matériau qui a fait ses preuves à de nombreuses reprises dans le cadre d'expérimentations sur la visualisation du bain électrolytique comme démontré dans la section 2.3. La difficulté majeure a été de trouver la meilleure stratégie pour faire tenir les fenêtres de manière efficace et pour qu'elles puissent être remplacées plusieurs fois par creuset, la raison étant qu'elles se détériorent plus rapidement que le graphite. La première hypothèse a été de les coincer dans une glissière intégrée au creuset de graphite. L'étanchéité était assurée par des calles qui appliquaient une force suffisante pour écraser la face interne des fenêtres avec la surface du graphite. Deux épaisseurs de fenêtre distancées de quelques centimètres ont été conçues de chaque côté du creuset par précaution d'un bris ou d'une corrosion trop rapide entraînant le déversement du bain.

Suite aux premières expérimentations et à la destruction du premier creuset (voir section 3.11), un design amélioré de creuset a été réalisé. Le volume total de cryolithe a été réduit comparativement au premier creuset. La réduction du volume de cryolithe a été jugée d'impact négligeable sur la reproduction du procédé industriel. Ce changement a eu pour conséquence d'abaisser la hauteur des fenêtres relativement au creuset et de remplacer la méthode des fenêtres avec glissières par une fenêtre unique encastré. L'encastrement est réalisé par le biais d'une entretoise et d'un cadre de graphite. La raison est que le principe de glissière s'est avéré problématique

lorsque qu'il était temps de retirer les fenêtres à froid pour conserver le creuset. La cryolithe solidifiée jouait le rôle d'un scellant empêchant les fenêtres de se retirer. De plus, les premières expérimentations ont démontrés qu'une deuxième épaisseur de fenêtres de quartz était superflue à la visibilité au travers du bain. Une fois le creuset à l'intérieur du four, la distance entre sa surface supérieure et le couvercle du four n'est que de quelques centimètres. Ceci permet d'insérer un matériau isolant sur tout le pourtour du creuset, empêchant les vapeurs de circuler dans les autres sections du four. Ces vapeurs corrosives composées entre autre d'HF s'attaquent aux vitres de quartz et sont extrêmement néfastes pour la visibilité comme il a pu être constaté lors des expérimentations.

Deux anneaux de levage ont été installés sur le creuset pour qu'il puisse être manipulé. Ceux-ci sont vissés sur la partie supérieure. La contrainte exercée dans le graphite a été calculée pour ne pas entraîner la destruction du creuset lors du levage.

3.3. Four

Le four (figure 3-5) a été conçu pour accueillir le creuset afin que la cryolithe soit chauffée à quelques degrés au-dessus de son point de fusion. C'est un four à ouverture par le dessus. Il est muni de deux séries de fenêtres pour la visualisation interne.

Un bilan énergétique ainsi qu'une estimation du temps de chauffe nécessaire a permis de déterminer une puissance de 15kW aux éléments chauffants. Ces éléments

sont disposés sur les quatre faces verticales internes du four. Il est à noter que les éléments chauffants ne couvrent que la mi-hauteur des deux faces possédant des fenêtres. L'étude thermique concernant le four est détaillée dans la section 4.1. Le contrôleur utilisé pour le four Watlow est programmable pour un chauffage graduel en rampe de température et maintien de la température désirée, ainsi qu'un chauffage manuel à puissance désirée.

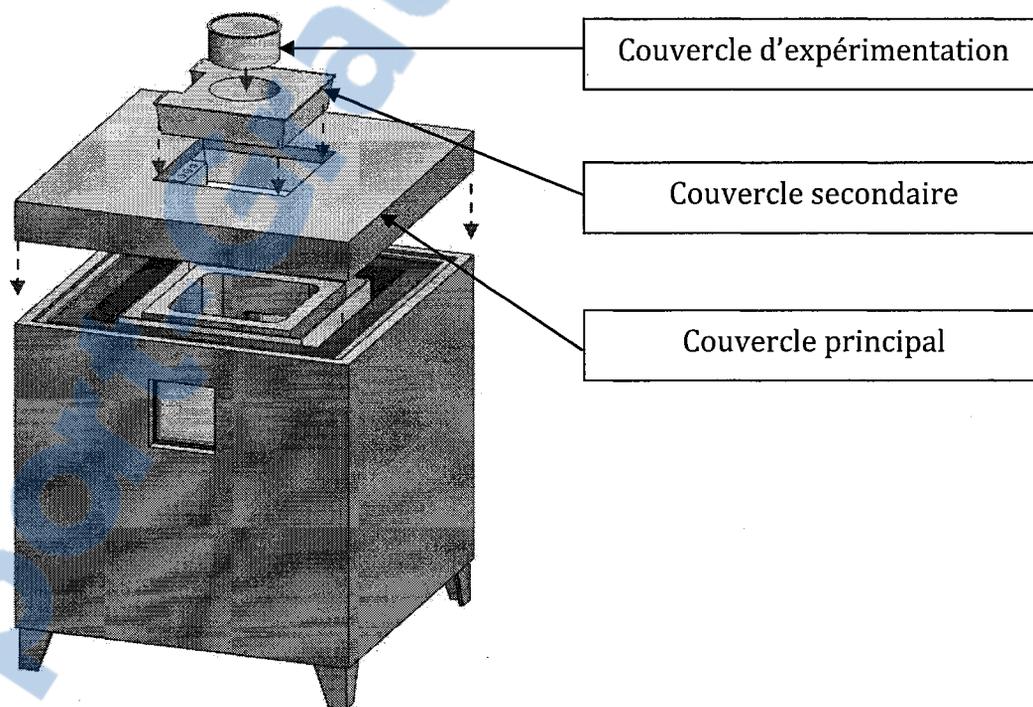


Figure 3-5 : Vue isométrique du four

Le dessus du four est un ensemble de couvercles imbriqués les uns dans les autres. Le plus grand, faisant toute la partie supérieure du four, est utilisé pour les

manipulations à froid. C'est-à-dire les opérations incluant le creuset et sa protection d'Inconel. L'utilisation d'un treuil électrique est nécessaire lors de son déplacement. Le second couvercle, couvrant une surface carré d'environ 2500cm², peut servir aussi bien pour des opérations à chaud qu'à froid. Par exemple, pour le remplissage et la vidange du creuset ainsi que la levée du dispositif de protection des fenêtres. Un de ses côtés possède une encoche pour faire passer les thermocouples et le tube pour l'argon. Au centre de ce dernier se trouve le troisième couvercle.



Figure 3-6 : Vue extérieure du four

3.4. Mesures de sécurité

3.4.1. Chemise d'Inconel

Une chemise en Inconel 600 recouvre le creuset pour le protéger contre les chocs et les contraintes mécaniques lors des manipulations. Elle est également conçue pour protéger le four contre tout déversement de bain liquide. En cas de cassure ou de détérioration importante du creuset causant une fuite, la protection d'Inconel agit comme un récipient où l'excédent de bain solidifiera sans aucun contact avec le four. L'Inconel est un matériau utilisé dans le montage en raison de ses excellentes propriétés mécaniques à haute température ainsi que sa résistance à la corrosion. Même soumise à des températures avoisinant les 1000°C, la chemise d'Inconel n'a subie aucune déformation permanente.

Sa résistance mécanique lui permet de soulever le creuset et son contenu lorsqu'il est positionné à l'intérieur. Elle est également munie de deux emplacements pour accueillir des fenêtres de quartz. Lorsque ces dernières sont en place, la chemise d'Inconel procure une zone hermétique (à l'exception du dessus) autour du creuset. Sa conception a été effectuée dans le cadre de ce projet.

3.4.2. Environnement inerte

Le graphite s'oxyde à haute température, c'est pourquoi un environnement inerte (sans oxygène) est maintenu autour du creuset par un apport d'argon en continu. Le tube d'alimentation descend à l'intérieur de la chemise d'Inconel et forme une jonction en « T » à la base pour couvrir tout le périmètre du creuset. À cet endroit, des trous d'un millimètre de diamètre couvrent toute la longueur du tube afin d'injecter un rideau de gaz. Cette injection d'argon joue un deuxième rôle, celui également de maintenir une pression positive dans le four pour ainsi évacuer les vapeurs de fluor qui se dégagent de la cryolithe fondue. Lorsqu'en contact avec de la vapeur d'eau, le fluor tend à former du fluorure d'hydrogène (HF), qui est un composé toxique et extrêmement corrosif. Le débit et la longueur de la tige d'alimentation à l'intérieur du four sont prévus pour permettre le préchauffage de façon à ce que l'argon soit tout près de la température d'opération du four lorsque celui-ci s'échappe.

3.4.3. Manipulation de matériaux en fusion

Le laboratoire doit répondre aux exigences en matière de réglementation de manipulation de matériaux en fusion, c'est-à-dire, posséder un plancher de briques résistantes à hautes températures sur une surface d'un mètre carré autour du four. Ces briques offrent également une résistance supérieure à l'attaque corrosive de la cryolithe. Elles servent principalement de protection contre les éclaboussures et les déversements mineurs de matériaux en fusion, par exemple lors de la vidange du

creuset à chaud à la louche. Une méthode appropriée de travail a été rédigée afin de s'assurer de prendre en considération toutes les étapes à suivre lors de la préparation et de la réalisation d'une expérience de façon à prendre conscience de tous dangers potentiels.

Pour les déversements majeurs, c'est-à-dire de plusieurs litres, un lit de poudre d'alumine est placé sous le four. Ce scénario est uniquement possible en cas de détérioration du creuset et de la protection d'Inconel laissant écouler la cryolithe liquide dans le four. La présence d'un trou au centre du fond du four entraînera le bain en fusion directement dans le bac, où il sera éventuellement solidifié. Afin de minimiser les pertes de chaleurs à l'intérieur du four, le trou est scellé par un bouchon qui en contact avec le bain fondera.

3.4.4. Équipement de protection individuelle

Chaque personne prenant part aux expériences à haute température dispose d'équipements de protection individuelle. Ceci comprend casque avec visière, lunette, masque avec cartouches certifiées, chandail et pantalon en laine gabardine, gants doublés à manche longue ainsi que des bottes ou souliers de sécurité. Pour les personnes qui s'occupent des manipulations près du montage, un habit à revêtement aluminisé comprenant manteau long et protection des jambes est nécessaire.

3.5. Dispositif de protection des fenêtres

La cryolithe prend plusieurs heures à atteindre une température uniforme lors d'une expérience. Sans barrière de protection empêchant le liquide d'entrer en contact avec les fenêtres de quartz, la visibilité de ces dernières serait grandement réduite et il y aurait danger de fuite après quelques heures. C'est pourquoi un dispositif de protection des fenêtres a été construit. Il est utilisé pendant toute la période de chauffage et retiré lors de la visualisation.

3.6. Chauffage des fenêtres

La nécessité d'avoir des fenêtres pour l'observation sur plusieurs parties du montage génère des zones plus froides lors de la mise en fonction du four. L'absence d'éléments chauffants à ces endroits, couplé à une radiation des composantes internes du four vers l'extérieur par les fenêtres donne lieu à un problème important lors des expériences. La première expérience décrite à la section 3.11 explique d'avantage ce problème. Afin de contrer cet effet néfaste, un chauffage d'appoint autour des différents niveaux de fenêtres a été installé. Les éléments chauffants, de types Kanthal A1, sont encastrés à l'intérieur de deux cadres de céramique réfractaire.

3.7. Manutention

La manipulation des composantes du montage, tels que le creuset, la chemise d'Inconel, ou le couvercle principal du four, nécessite l'utilisation d'un appareil de levage en raison de leur poids imposant. Un pont portique a été construit pour répondre à cette demande. Celui-ci est muni d'un treuil électrique pouvant soulever une tonne métrique. Il est muni de roulettes et positionné de façon à chevaucher le pavé de brique autour du four. Il peut donc rouler librement lorsque nécessaire dans la direction parallèle aux parois vitrées du four. Le creuset est toujours soulevé à l'intérieur de la chemise d'Inconel pour l'insertion à l'intérieur du four. La chemise d'Inconel nécessite l'utilisation d'ancre de levage. Le couvercle, quant à lui, est soulevé par quatre œillets positionnés sur ses quatre coins.

3.8. Système d'injection de l'alumine

L'alumine est injectée à l'intérieur du four par un tube en acier inoxydable au centre du four. Une masse allant jusqu'à 1 kilogramme peut être injectée par cycle d'expérimentation. L'alumine est insérée dans la partie supérieure du tube et demeure en attente d'injection pour pouvoir être préchauffée. Le chauffage de l'alumine s'effectue à l'aide d'une gaine chauffante enroulée autour du tube. La gaine est reliée à un contrôleur de puissance. Un thermocouple placé à l'intérieur du tube d'alimentation mesure la température de l'alumine.

L'injection est mécanisée et déclenchée à l'aide d'un bouton poussoir.

Le système de glissière s'est avéré problématique car l'expansion thermique des matériaux engendrée par le chauffage de l'alumine a eu comme conséquence de coincer la glissière (voir section 3.11). De plus, vu la vitesse relativement lente du servomoteur, la chute de l'alumine n'était pas instantanée mais plutôt comme une chute graduelle. Pour ces deux raisons, un nouveau principe d'injection a été réalisé en remplacement de ce dernier.

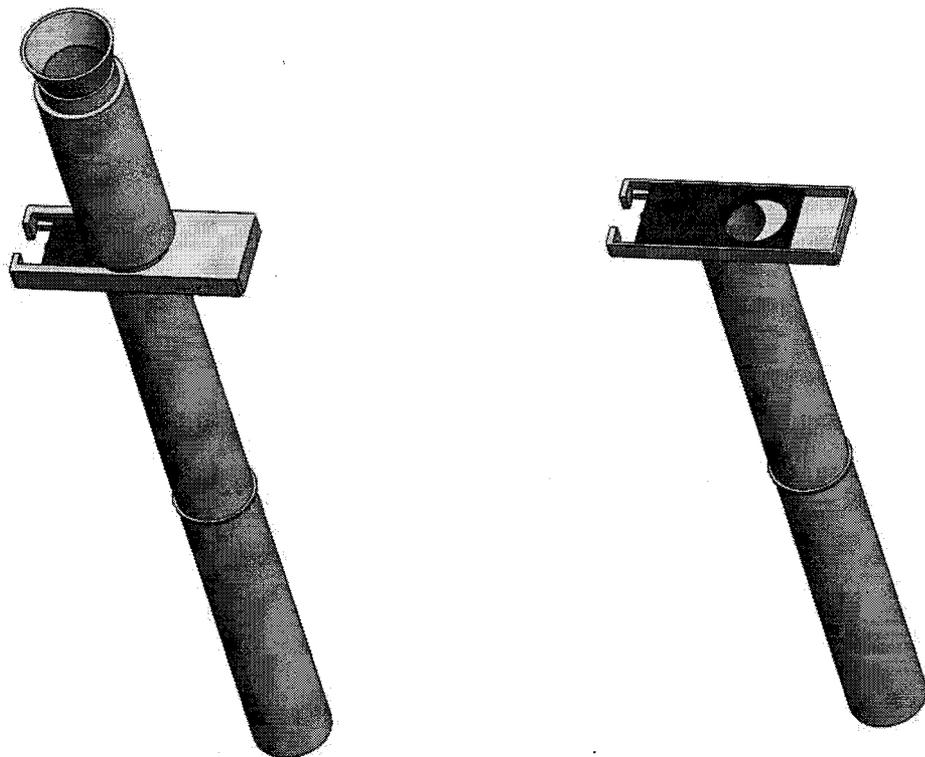


Figure 3-7 : Dessin du mécanisme d'injection (première version - janvier 2011)

Le deuxième mécanisme d'injection est un double clapet. La hauteur maximale de chute de l'alumine est de 860 mm jusqu'à la surface du bain.

3.9. Système d'échantillonnage

Un système d'échantillonnage mécanisé a été conçu (figure 3-8). Son rôle est de récolter des échantillons de bain à l'intérieur du creuset lors d'une expérience pour en analyser leur contenu et connaître la concentration de l'alumine à un moment précis de la dissolution. La récolte des échantillons débute une fois que l'injection est complétée. Chaque échantillon est obtenu à intervalle de temps fixe afin d'avoir une évaluation de la concentration de l'alumine dans le bain selon le temps.

L'automatisation du mécanisme assure une excellente répétitivité, notamment elle permet d'avoir des échantillons de cryolithe fondue d'une quantité précise (60 g) à des positions et moments précis. L'appareil, préchauffé par le four même, est en mesure de puiser l'échantillon à l'intérieur du creuset et de l'extraire pour qu'il soit déposé et solidifié rapidement dans un récipient, cela de façon complètement automatisée. Lors de cette manipulation, l'échantillon et son contenant, un tube d'acier inoxydable, sont exposés à l'air ambiant pour une durée d'environ 10 secondes. Une fois l'échantillon déposé dans le récipient, il est solidifié en quelques secondes afin de conserver son intégrité chimique.

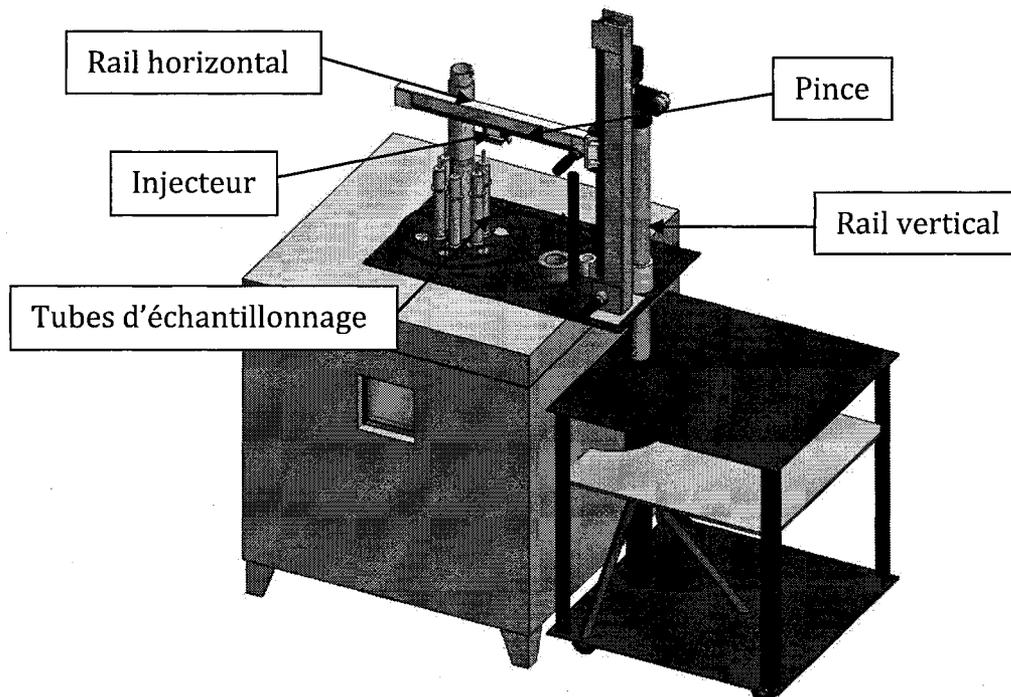


Figure 3-8 : Dessin de l'échantillonneur et du four

Le montage est composé de six tubes d'acier inoxydable (grade 310) qui ont pour rôle de contenir les échantillons tour à tour. Ces tubes sont maintenus à leur mi-hauteur et rangés de façon circulaire sur un disque rotatif au-dessus du four. De cette façon, ils sont préchauffés à l'intérieur du four avant d'être successivement manipulés. Un tube mesure 1016 mm de haut et possède un diamètre interne et externe de 74.6 mm et 77.8 mm pour une épaisseur de 3.2mm. Chaque tube est muni d'un bouchon à son extrémité inférieure. Lorsque le cycle d'échantillonnage débute, une pince agrippe le premier tube par le sommet et le plonge dans le bain à 60 mm de profondeur. À la fin du mouvement le tube est fixé en place et le bouchon se dégage pour laisser entrer le liquide par pression hydrostatique. C'est donc la profondeur d'immersion qui

détermine la taille de l'échantillon. Lorsque le tube remonte, le bouchon est refermé pour ne pas laisser échapper le bain. Les mécanismes d'ouverture et fermeture sont purement mécaniques et générés par le mouvement vertical de la pince (figure 3-9).

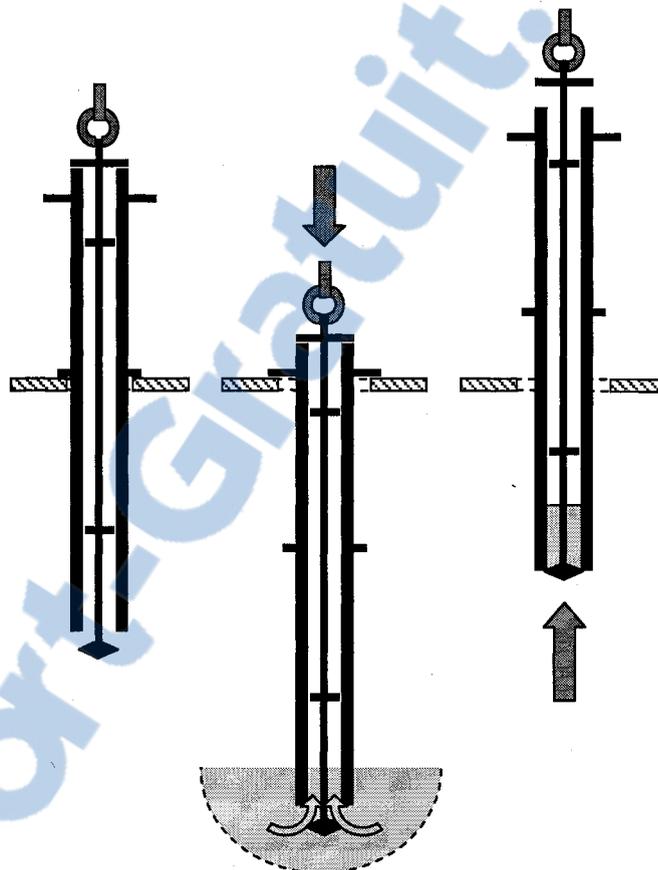


Figure 3-9: Mécanisme d'ouverture des tubes d'échantillonnage

Par la suite, le tube est entièrement retiré du four et transporté vers un récipient de cuivre où son contenu est déversé. La cryolithe se solidifie en quelques secondes suite au contact de ce métal à température ambiante et bon conducteur thermiquement. Les mouvements de translation horizontaux et verticaux de la pince

sont effectués par le biais de chariots sur rails actionnés par des moteurs électriques. Les moteurs sont disposés à l'une des extrémités de chaque rail et font tourner un système de poulie qui produit un mouvement de translation à l'aide d'une courroie de distribution.

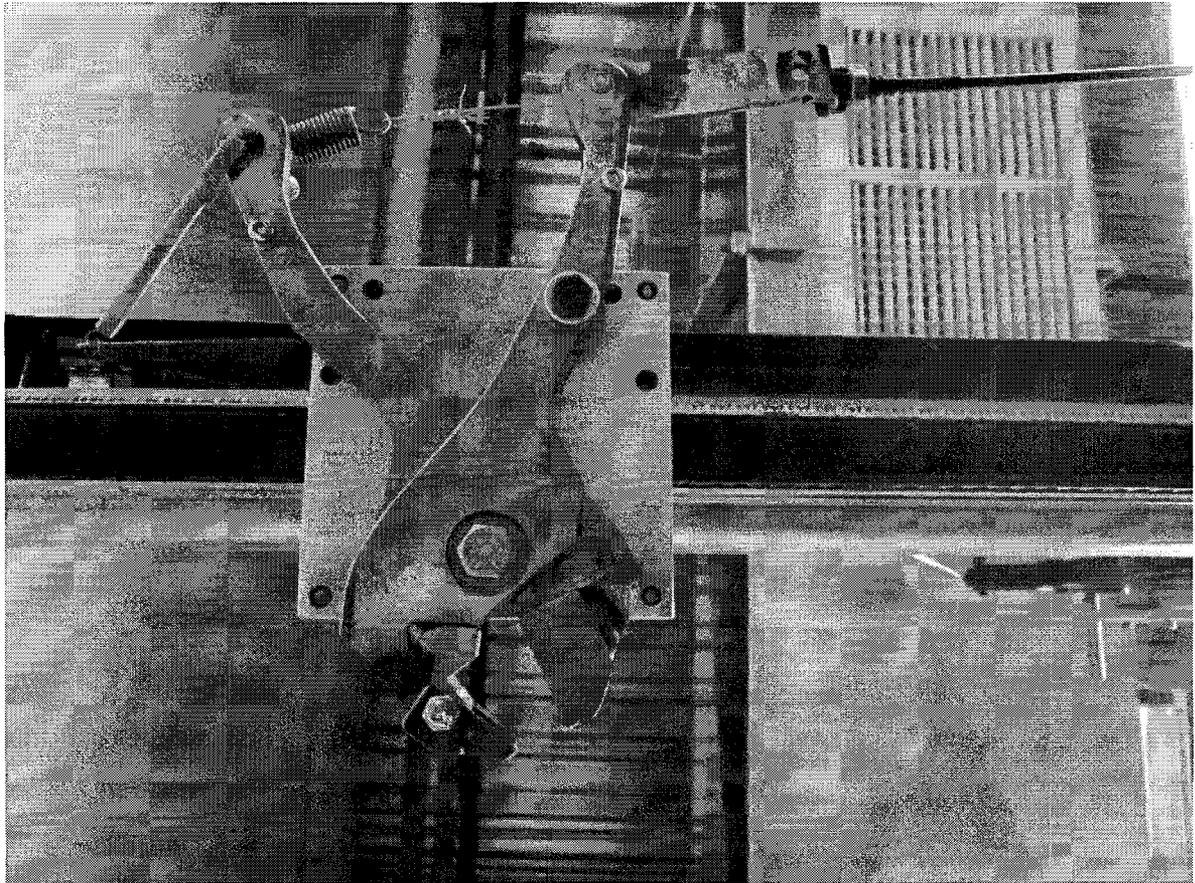


Figure 3-10: Pince du robot échantillonneur vue du dessous

Le choix de la pince à utiliser pour le maniement des tubes a été sujet à de nombreux questionnements. La première hypothèse fut d'utiliser une pince pneumatique. La pneumatique est une technologie extrêmement robuste, peu

dispendieuse et pouvant produire une force de serrage plus que suffisante. Cependant, le danger d'une fuite d'air comprimé à la surface de matériaux en fusion écarta cette possibilité. La seconde hypothèse fut l'application d'une pince électrique. Malheureusement, afin d'avoir une force de serrage suffisante, il fallait se tourner vers les pinces industrielles et très dispendieuses. La pince fut donc conçue et construite entièrement dans l'atelier mécanique du GRIPS. Son mécanisme est à l'image d'une paire de pince conventionnelle, c'est-à-dire de longs manchons permettant d'augmenter la force de serrage (figure 3-10). Le bec possède une rainure permettant de saisir la tige des tubes d'échantillonnage à trois endroits au lieu de deux, produisant une poigne beaucoup plus stable. De plus, deux ailettes, sur le dessus et en dessous du bec, permettent de positionner la tige des tubes d'échantillonnage lors du serrage. Le mouvement mécanique est généré par un servomoteur. Le choix du servomoteur a été le meilleur rendement de torque pour le prix. Le transfert de force du moteur à la pince est effectué par un fil d'acier dans une gaine fixe.

La table tournante effectue des rotations de 60° à chaque fois qu'un échantillon est récolté. Deux différentes positions par rapport au centre de la table tournante peuvent être utilisées pour supporter les tubes et permettre l'échantillonnage à deux distances différentes.

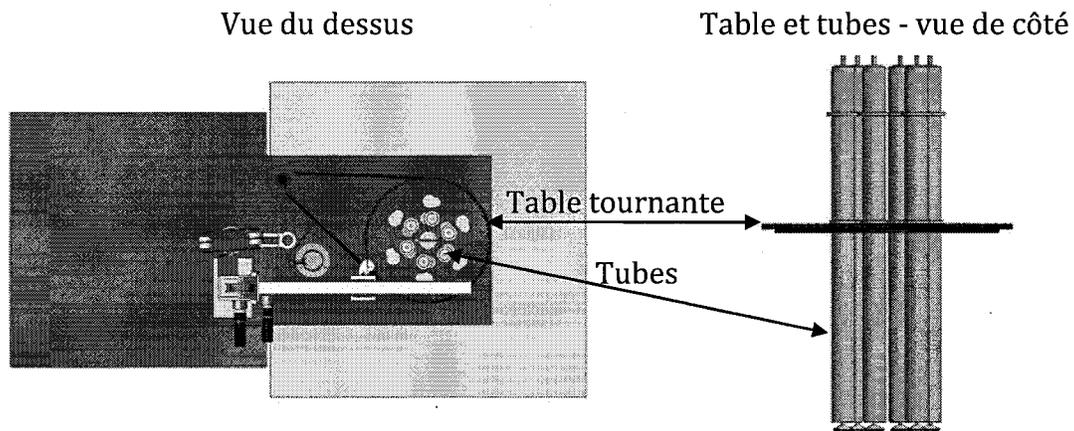


Figure 3-11: Tube d'échantillonnage et table tournante (dessins SolidWorks™)

3.10. Contrôle et synchronisation des différents appareils

Deux ordinateurs sont utilisés pour l'opération du montage expérimental. Un premier sert uniquement au contrôle de l'échantillonneur mécanique. Le programme utilisé, LabView™, complété du logiciel Simulink™, se spécialise en programmation schématique et en automatisation. Il commande les trois moteurs de mouvement à courant continu de l'échantillonneur via des décodeurs, en plus du servomoteur de la pince et de l'injecteur. Il reçoit ses commandes du panneau de contrôle de la table de l'échantillonneur. Ces directives comprennent la mise sous tension et la mise à zéro des positions de départ des moteurs, un bouton d'arrêt d'urgence et un bouton deux positions effectuant le départ et la réinitialisation d'un cycle d'échantillonnage. Le système d'échantillonnage comprend également quatre capteurs de position limite aux positions maximales des rails qui protègent le système d'un mauvais positionnement de ces derniers. Ces capteurs sont branchés dans le

panneau de contrôle et actionnent automatiquement l'arrêt d'urgence lorsqu'ils sont sollicités.

Le deuxième ordinateur, qui est le poste de travail principal, effectue la synchronisation entre les différents appareils (figure 3-12). Il commande également l'ordinateur de l'échantillonneur par « remote desktop » sur un deuxième écran. Le poste de travail permet donc d'effectuer toutes les opérations en un même endroit. Il reçoit les données provenant du système d'acquisition de température via une connexion USB. C'est températures sont enregistrées par des thermocouples placée à différents endroit du montage, soit dans le four, l'inconel et le creuset. Le poste de travail possède également à proximité un bouton d'arrêt d'urgence de l'échantillonneur.

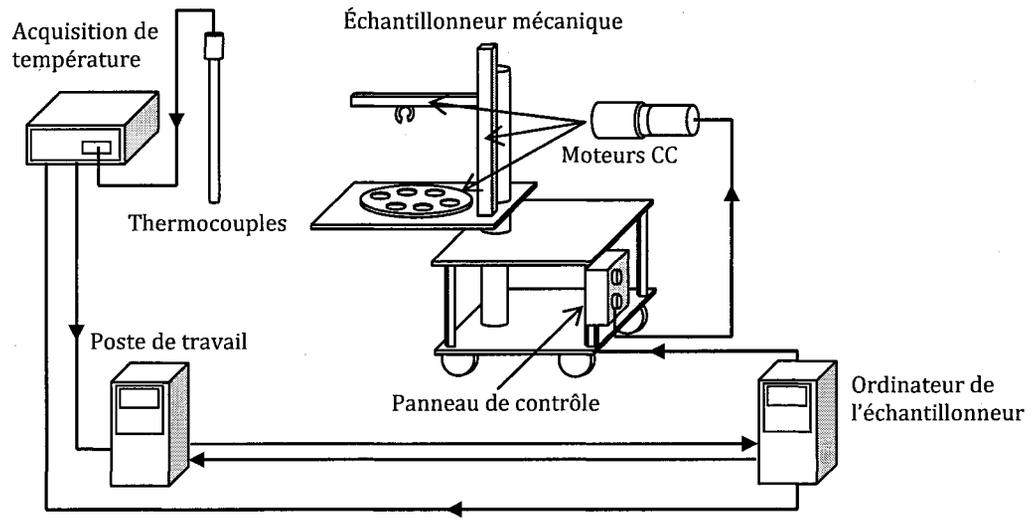


Figure 3-12: Schéma de l'interaction entre les différents appareils électroniques

Deux modes d'acquisitions de températures sont utilisés successivement lors d'une expérience. Le temps de chauffe pour atteindre la température désirée et faire fondre le bain est d'environ 30 heures, la fréquence de prise des données doit donc être relativement basse, soit à chaque minute. Cependant, lors de l'injection d'alumine et du cycle d'échantillonnage, l'acquisition des données est effectuée à chaque seconde. De plus, la synchronisation entre les ordinateurs permet de noter automatiquement sur l'acquisition de température le moment où un échantillon est récolté dans le bain. Cela permet de situer précisément le moment de la prise d'échantillon lors de l'analyse des résultats.

3.11. Expériences

3.11.1. Expérience 1 (17/11/2011)

Deux expériences de dissolution d'alumine ont été réalisées sur le montage. Une première expérience fut réalisée le 17 novembre 2011. Le but de l'expérience était de valider le fonctionnement du montage expérimental décrit à la section 4 avec une attention particulière à porter sur la visibilité au travers des fenêtres et le fonctionnement de l'échantillonneur mécanique. Une masse de cryolithe synthétique a été calculée pour atteindre le niveau voulu sous phase liquide à l'intérieur du creuset de graphite. En raison de sa basse densité en vrac sous forme de poudre, une masse a pu être insérée à l'intérieur du creuset à froid. Il est à noter que quelques parties du montage, telles que le creuset de graphite et l'injecteur d'alumine, en étaient encore à leur première version. C'est suite à cette expérience que des changements ont pu être apportés.

Le chauffage a duré près de 33 heures. Le premier ajout de cryolithe a été effectué à la fin de la 21^{ème} heure, ce qui a engendré une baisse importante de la température du bain (figure 3-13). Par la suite, plusieurs ajouts mineurs ont été effectués, pour totaliser finalement une masse de 150 kilogrammes de bain.

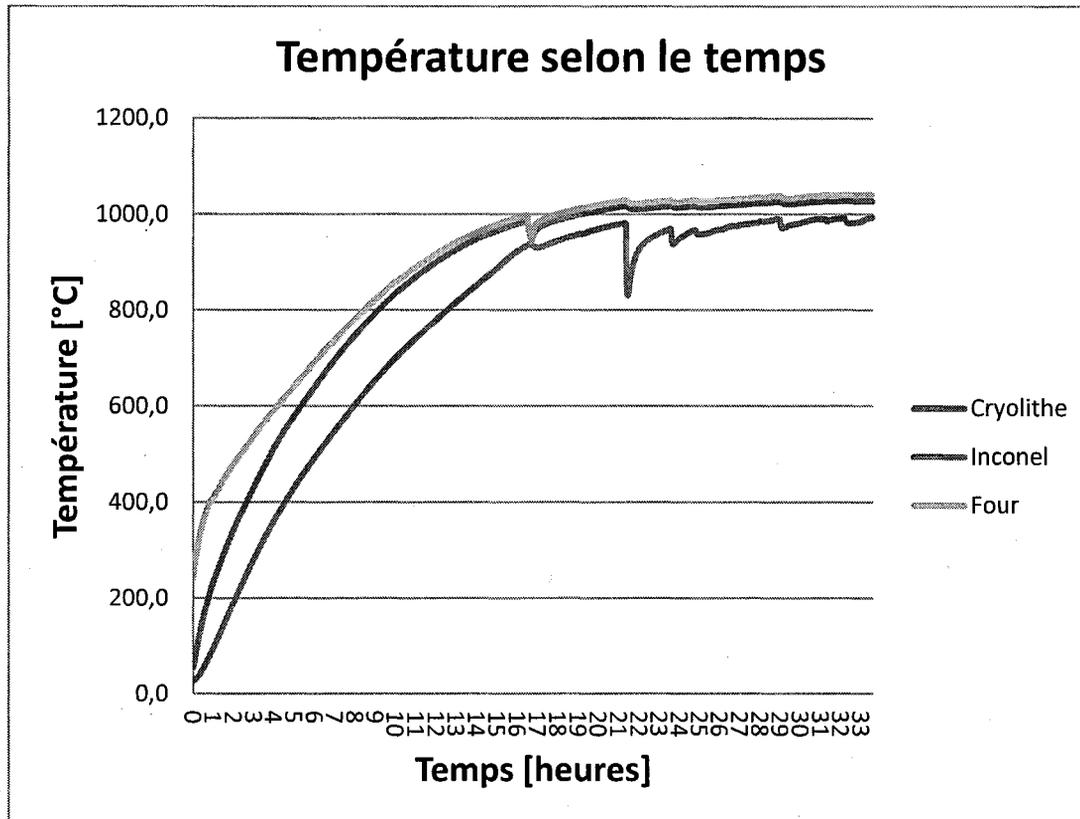


Figure 3-13: Graphite du chauffage de l'expérience du 17 novembre 2011

Le premier point important à noter qu'une quantité de cryolithe s'est échappé du creuset sous forme de vapeur et de condensation. La principale hypothèse est que l'argon injecté à l'intérieur de la chemise d'Inconel était plus froid que les vapeurs de cryolithe forçant ainsi la condensation. De plus, les vapeurs de cryolithe étant plus lourde que l'air, ont eu tendance à retomber au fond de la chemise d'Inconel au moment où elles étaient éjectées à l'extérieur du creuset. Ce phénomène a pu entraîner la condensation d'une importance masse de cryolithe au fond de la chemise d'Inconel. Le même problème a pu s'être propagé aux fenêtres car cette zone est également un point froid (voir figure 3-14a). La radiation vers l'extérieur du four

abaisse la température aux fenêtres de quelques degrés, ce qui est suffisant pour laisser un dépôt de condensation sur chacune d'elles. On peut observer sur la figure 3-14b) une importante quantité de cryolithe solidifiée sur la partie inférieure de la fenêtre ainsi qu'une trace évidente de coulisse allant vers le fond du creuset qui pourrait être causée par de la condensation à cet endroit. La seconde hypothèse, bien que moins envisageable, est que les fenêtres de quartz du creuset n'étaient pas complètement étanches et que la cryolithe liquide ait pu se frayer un chemin à l'extérieur du creuset à très faible débit.

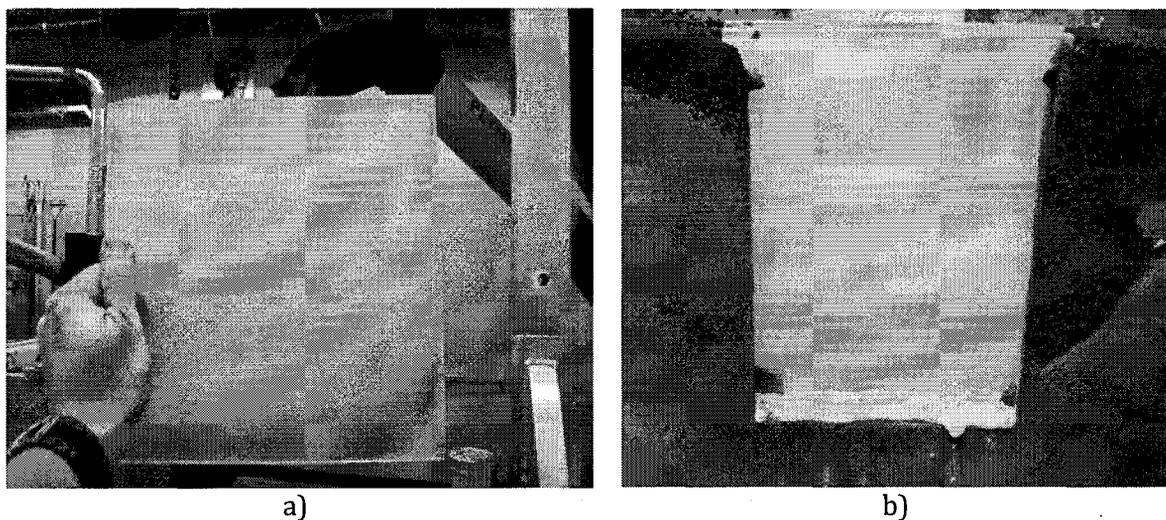


Figure 3-14: Fenêtre de quartz après l'expérience du 17 novembre 2011

À la fin de la 33^{ème} heure de chauffe, la protection en graphite pour les fenêtres de quartz a été retirée. Cependant, comme certaines des soudures sur le dispositif de protection des fenêtres étaient en acier et non en acier inoxydable, les deux plaques de graphite empêchant le bain d'atteindre le quartz se sont dessoudées pour flotter à

la surface du bain. Les manipulations d'urgence pour les retirer ont eu pour conséquence de briser le thermocouple à l'intérieur du creuset. Aucune donnée de température n'a pu être enregistrée subséquemment.

L'injection d'alumine a été ratée en raison d'un dysfonctionnement du régulateur de température de l'élément chauffant autour de l'injecteur. Les joints de téflons reliés à l'injection et la dilatation thermique ont surchauffé et la glissière s'est coincée. Le cycle d'échantillonnage a tout de même débuté. Tous les 6 échantillons de cryolithe ont été récupérés.

La vidange du creuset a été effectuée à la louche, environ 75% du contenu du creuset a été retiré, laissant le reste se solidifier par lui-même. Au total, 5 bonbonnes d'argon ont été utilisées pour la conservation du montage contre l'oxydation à haute température.

L'étude du montage à froid, quelques jours plus tard, a fournis beaucoup d'informations importantes, notamment sur la forte condensation de vapeur de bain mentionnée précédemment. Le creuset a dû être brisé pour être retiré de la chemise d'inconel. Le dépôt de cryolithe solidifiée autour de la base du creuset a joué le rôle d'un ciment et la base du creuset est restée encastrée à l'intérieur de la chemise d'Inconel (figure 3-15). Il a été nécessaire de casser le creuset pour le dégager.

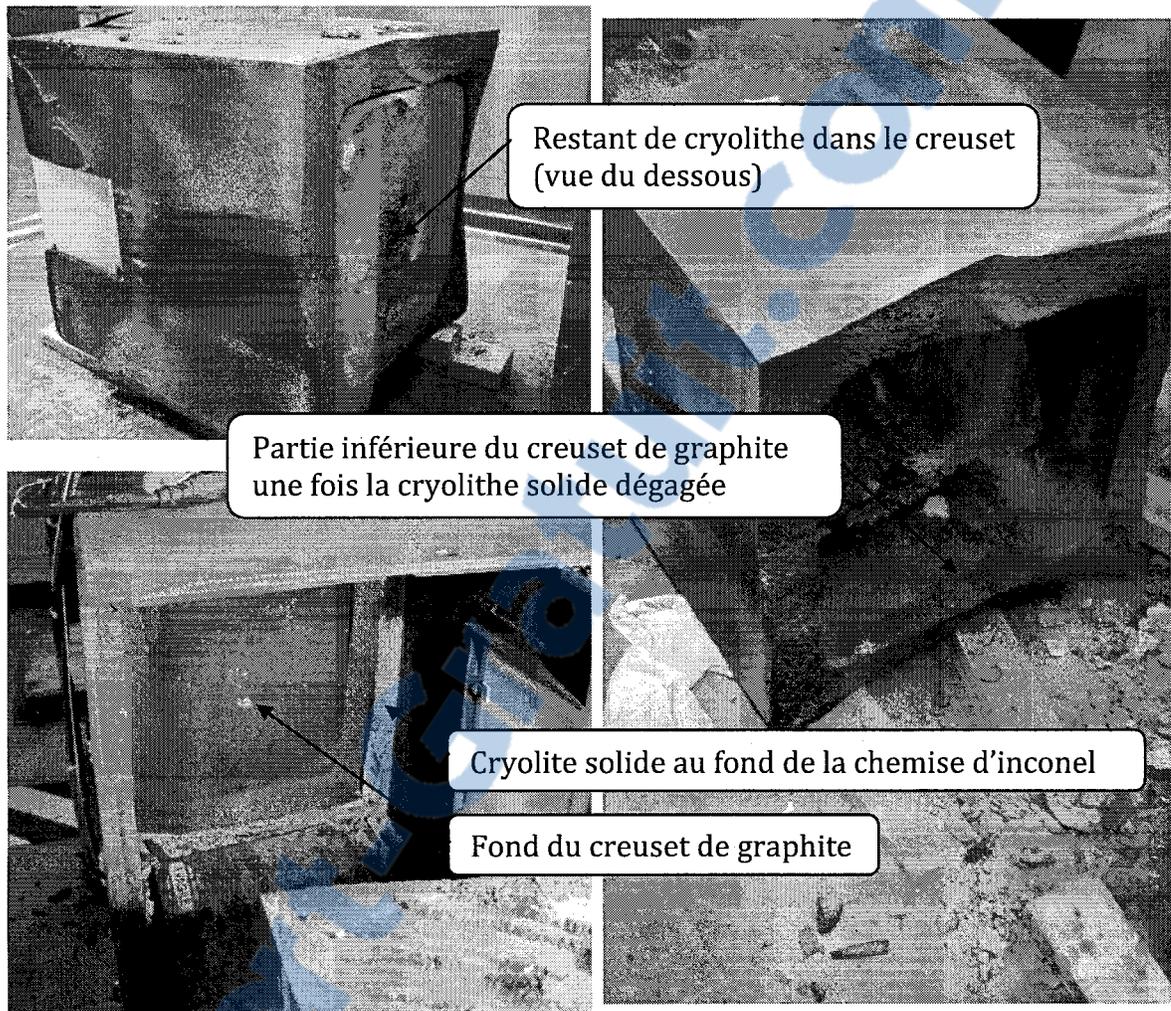


Figure 3-15: Creuset après l'expérience du 17 novembre 2011

Par la suite, plusieurs solutions ont été apportées afin de contrer les problèmes survenus lors de la première expérience. La liste des solutions envisagées aux différents problèmes est présentée ci-dessous.

Cadres chauffants

Les points froids à l'intérieur du four sont causés par la présence des fenêtres. La mesure adoptée pour contrer ce problème fut d'acheter des cadres chauffants. Ceux-ci ont été décrit à la section 3.6.

Nouveau design du creuset de graphite

Le creuset de graphite, suite à l'expérience du 17 novembre 2011, a été repensé afin de solutionner plusieurs problèmes. Premièrement, le nouveau design permet au creuset d'être déposé sur quatre briques au fond de la chemise d'Inconel au lieu d'être directement déposé au fond de celle-ci. Ces briques d'environ 85 mm de hauteurs et assurent un espace sécuritaire en cas de déversement de cryolithe. Cet espace peut contenir suffisamment de bain avant que le niveau atteigne le creuset, ce qui est plus de la moitié du poids de cryolithe nécessaire pour une expérience.

Comme le fond du creuset est plus élevé relativement au montage, la partie supérieure en est de même. Suite aux modifications, le dessus du creuset et de la chemise d'Inconel sont au même niveau, c'est à dire seulement quelques centimètres en dessous du couvercle principal. Ceci permet d'insérer un matériau isolant sur tout le pourtour du creuset, empêchant les vapeurs de circuler dans les autres sections du four. Ces vapeurs corrosives, composés entre autre d'HF, s'attaquent aux vitres de quartz et réduisent la visibilité.

Les fenêtres de quartz devaient demeurer au même endroit par rapport au reste du montage afin de permettre la visualisation au travers de toutes les composantes, c'est pourquoi ils ont dû être positionnées plus bas sur le creuset. De plus, le principe de glissière s'est avéré problématique lorsque qu'il était temps de retirer les fenêtres à froid pour conserver le creuset. La cryolithe solidifiée joue le rôle d'un scellant empêchant les fenêtres de se retirer. De plus, l'expérimentation a démontrée qu'une deuxième épaisseur de fenêtres de quartz était superflue et diminuait la visibilité au travers du bain.

Amélioration du système d'injection

Suite au mal fonctionnement de l'injecteur, le principe de glissière a été remplacé par un système à clapets (section 3.8). Ceci permet une chute de l'alumine plus directe et la conception fait en sorte qu'une expansion thermique des différentes composantes ne peut pas empêcher le mécanisme de fonctionner correctement.

Système de protection des fenêtres

La raison pour laquelle le dispositif de protection des fenêtres s'est brisé est que les soudures ont été effectuées avec le mauvais type d'acier. Jusqu'au moment où il a été retiré, le dispositif a assuré une étanchéité parfaite de la cryolithe liquide. Les vapeurs de bain ont tout de même attaqué les fenêtres de quartz car le design du creuset et du système de protection des fenêtres n'assurait pas une étanchéité contre les gaz.

3.11.2. Expérience 2 (12/04/2012)

La seconde expérience eut lieu le vendredi 12 avril 2012. Avec le nouveau design de creuset, moins de bain a été nécessaire pour arriver au niveau désiré à l'intérieur du creuset. Le chauffage s'est déroulé de la même manière que pour l'expérience précédente à l'exception des cadres chauffants. Ceux-ci ont été enclenchés après la 7^{ème} heure de chauffe à une puissance de 10%. La puissance a été augmentée jusqu'à 30% en 3 heures, cependant un problème de court-circuit a forcé l'arrêt des cadres chauffants. L'hypothèse de la dilatation thermique des composantes des cadres comme cause du court-circuit est la plus probable. Vers la 10^{ème} heure de chauffe, l'apparition de dépôts blanchâtres sur les fenêtres du creuset et de la chemise d'Inconel a débuté, signalant l'éventuelle impossibilité de visualiser à l'intérieur du creuset.

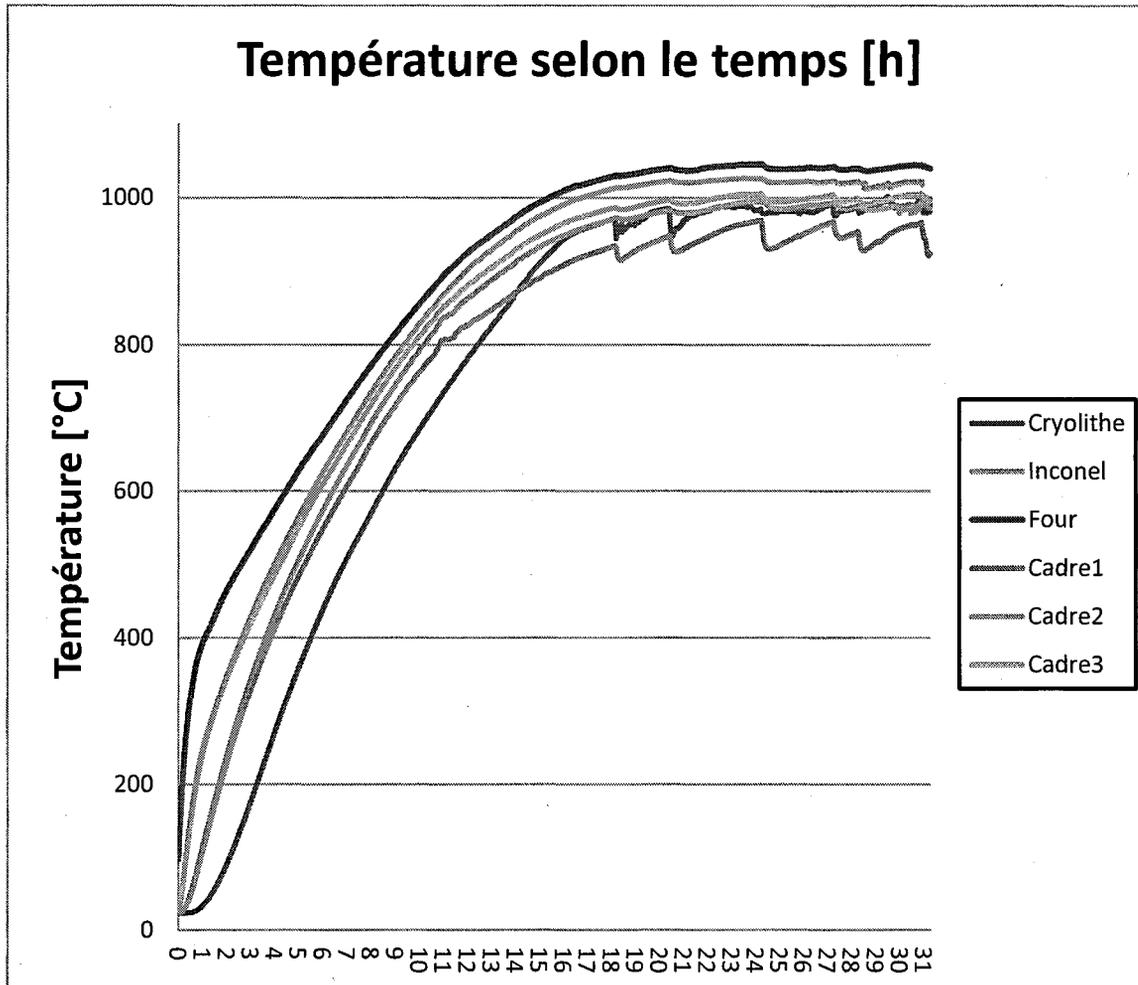


Figure 3-16: Graphique du chauffage de l'expérience du 12 avril 2012

Le chauffage a duré 31 heures, plusieurs remplissages de cryolithe ont été nécessaires pour atteindre un niveau de bain adéquat. Au total plus de 150kg ont été ajoutés. La figure 3-16 démontre la courbe de température des différentes composantes du four lors du chauffage.

L'étude du montage à froid suite à l'expérience a démontré que les fenêtres de quartz ont été dissoutes au contact prolongé de la cryolithe liquide pendant le

chauffage. Le bain s'est alors écoulé petit à petit à l'extérieur du creuset pour remplir le fond de la chemise d'Inconel (figure 3-17).

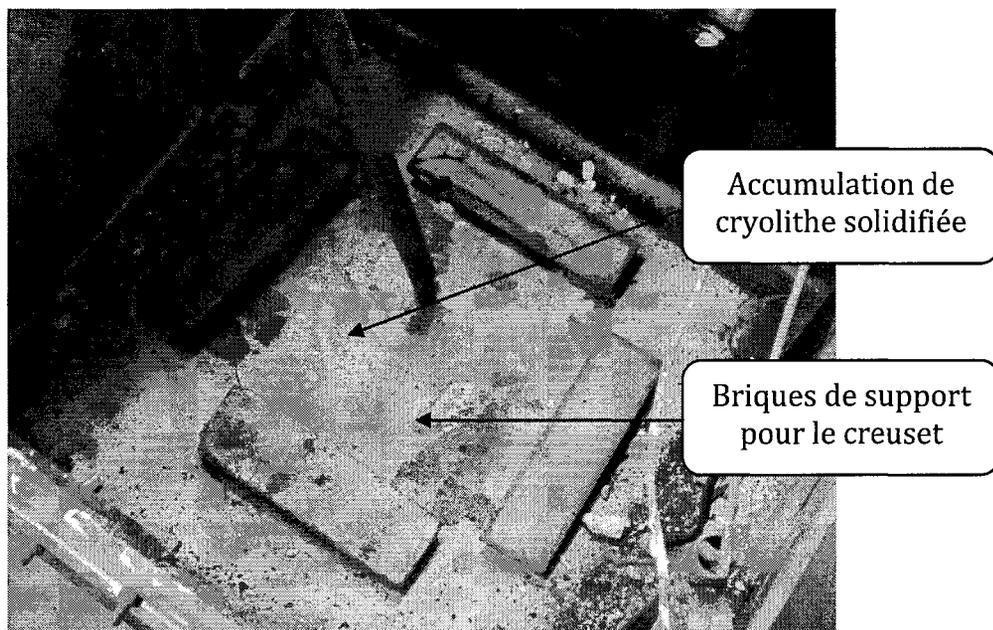


Figure 3-17: Fond de la chemise d'Inconel (accumulation de plusieurs centimètres de cryolithe)

Le problème était lié au dispositif de protection des fenêtres de quartz. Il n'a pas été étanche et le bain s'est infiltré dans l'espace entre la fenêtre de quartz et le bloc de graphite dès le moment où la cryolithe s'est liquéfiée. Les fenêtres de quartz ont donc été en contact avec la cryolithe liquide pendant plusieurs heures et la corrosion sur ces dernières a formé une brèche qui a laissé écouler le bain à l'intérieur de la chemise d'Inconel. La principale hypothèse sur le mal fonctionnement du dispositif de protection des fenêtres est que sous l'effet de la chaleur, le système de charnière central n'a pu exercer assez de pression sur les blocs de graphite. Cela

explique le fait que le niveau de bain semblait toujours diminuer dans les dernières heures du chauffage.

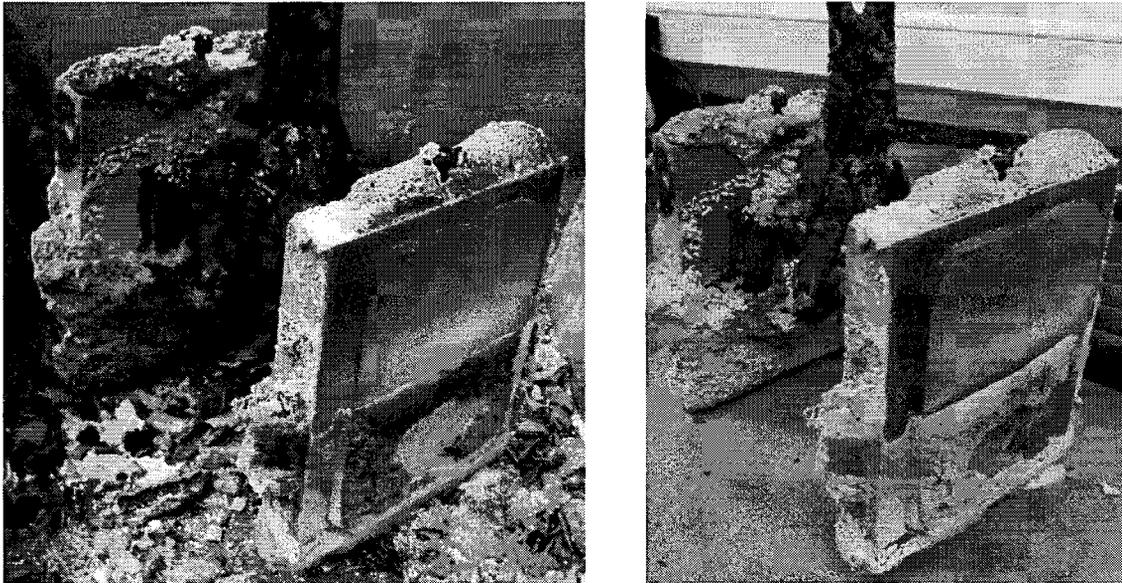


Figure 3-18: Dispositif de protection des fenêtres de quartz

Conséquemment, le robot échantillonneur n'a pu puiser d'échantillon en raison du niveau trop bas de bain. De plus, la laine insérée comme isolation entre le creuset de graphite et le couvercle du four a déformé le dessus du four à cause des contraintes engendrées par la chaleur. L'hypothèse est que sous la chaleur excessive émanant de l'intérieur du four, la laine a pris de l'expansion et le couvercle a perdu de sa rigidité. La figure 3-19 démontre bien la déformation du dessus du couvercle.

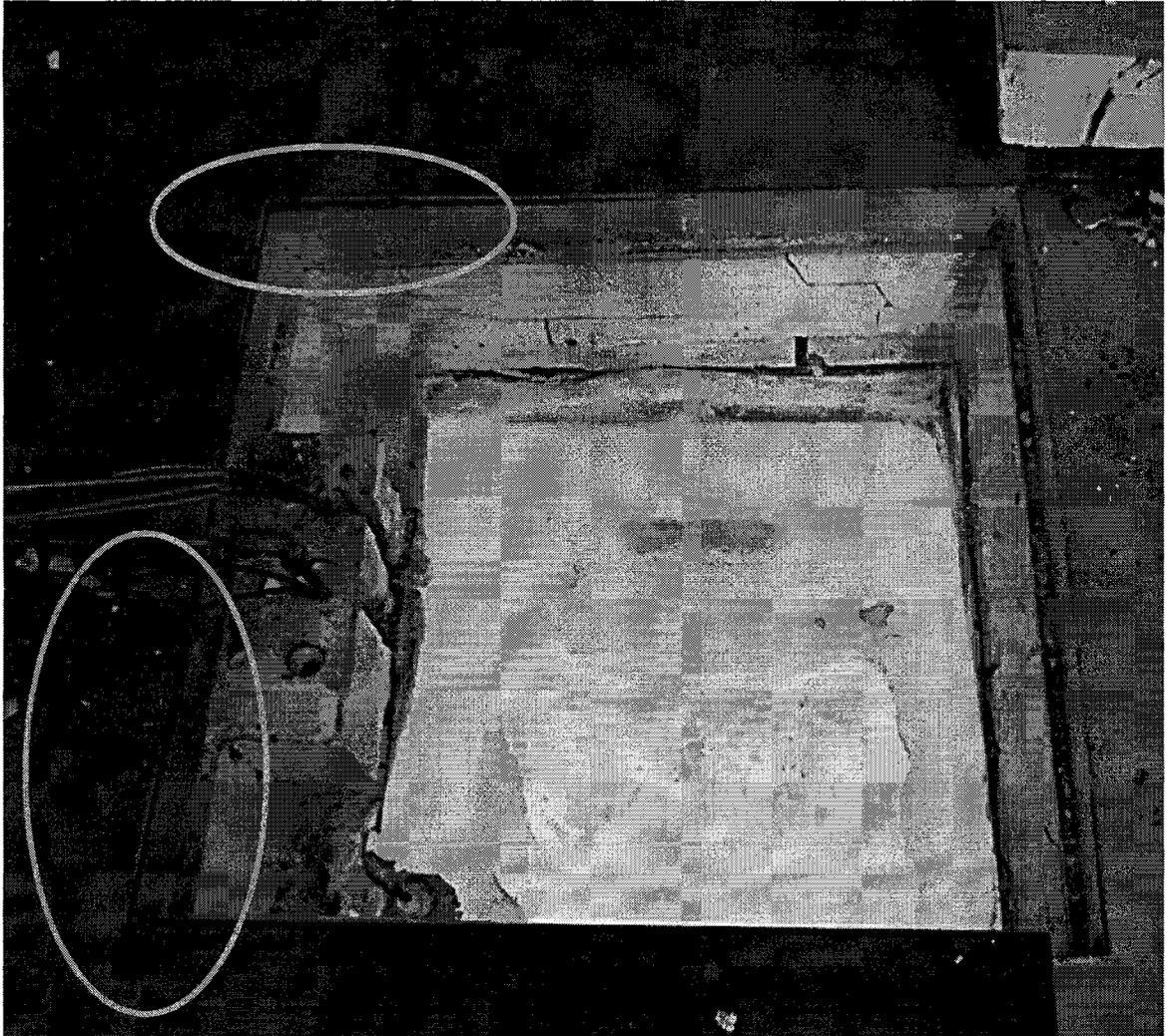


Figure 3-19: Déformation du dessus du couvercle après 30 heures de chauffe

Cela a eu comme conséquence de désaxer la table du robot. Vu la précision requise pour que le système d'échantillonnage soit fonctionnel, le cycle n'a pu être réalisé en totalité.

CHAPITRE 4

CALCULS THERMIQUES

4.1. Calcul thermique du four

Les décisions portant sur le dimensionnement et la puissance du four ont été prises tout d'abord sachant qu'un volume de 60 litres de cryolithe devait être fondu et maintenu à une température d'environ 960°C. Une telle quantité de cryolithe nécessite une surface de chauffe importante et du même coup une isolation efficace. Par la suite, une recherche concernant les matériaux utilisés dans la conception des fours à haute température a été réalisée. Suite à l'observation des fours à haute température dans différents laboratoires de l'UQAC, des propriétés de matériaux ont pu être ciblées pour réaliser les calculs nécessaires à la détermination de la puissance requise.

Les matériaux retenus pour les calculs thermiques sont un réfractaire et une laine à base d'alumine et de silice et de l'acier inoxydable. Les variables utilisées pour les calculs thermiques sont la densité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique.

Le calcul thermique du four permet de connaître la puissance nécessaire pour faire fondre et maintenir à haute température la masse de cryolithe. L'effet Joule est utilisé comme méthode de chauffage, faisant intervenir conduction, convection naturelle et rayonnement. Les éléments résistifs de chauffage sont en contact avec l'air. Le bilan thermique global du four est également calculé pour connaître la température sur les parois extérieures du four.

4.1.1. Régime établi

Le flux thermique généré par les éléments chauffants se trouve sur les quatre parois verticales internes du four. La température de la cryolithe fondue à l'intérieur doit rester stable et ce grâce à un apport continu de chaleur via les éléments chauffants. Dans le cas présent, en régime établi et avec une température de cryolithe à 960°C, l'apport d'énergie doit être égal aux pertes de chaleurs. Ces pertes de chaleurs sont celles vers l'extérieur et se propagent par conduction dans la paroi et par convection naturelle/rayonnement en surface. Le calcul des pertes vers l'extérieur sur toute la surface du four fournit l'apport en énergie nécessaire pour conserver une température constante de cryolithe. Cette énergie thermique est calculée sous forme

de puissance à imposer aux éléments chauffants. Afin de valider cette estimation de la puissance, l'étude du bilan thermique du four est réalisée.

Dans la paroi du four, le transfert de chaleur est attribuable à la conduction. Une fois à la surface extérieure du four en acier, le transfert de chaleur s'effectue par une combinaison de convection naturelle et de rayonnement. Une résistance combinée s'obtient avec une addition en parallèle des résistances en convection naturelle et en rayonnement. Voici premièrement le cas de la convection naturelle ($h_{convection}$) :

$$h_{convection} = \frac{Nu \cdot k}{L} \quad (4-1)$$

Pour une même température et aire de surface d'étude, la convection naturelle est différente dépendamment de l'inclinaison de la surface chaude en contact avec l'air ambiant. Par exemple, les effets de la convection naturelle sur une plaque chauffée placée verticalement ne sont pas les mêmes que ceux sur une plaque chauffée placée horizontalement. De plus, dans le cas d'une plaque placée horizontalement, la convection naturelle sera différente pour la face supérieure et la face inférieure. Cela est dû au nombre de Nusselt (Nu) qui est dépendant de la géométrie et de la position de la surface chaude soumise à la convection naturelle. Dans le cas du four, la convection naturelle se produit sur toutes les faces extérieures de celui-ci.

La formule du nombre de Nusselt pour une plaque plane verticale chauffée d'un côté (Çengel 2007):

$$Nu = \left\{ 0.825 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{[1 + (0.492 / Pr)^{9/16}]^{8/27}} \right\}^2 \quad (4-2)$$

La formule du nombre de Nusselt pour une plaque plane horizontale chauffée au-dessus et en-dessous (Çengel 2007):

$$- \text{Surface chaude au-dessus :} \quad Nu = 0.54 Ra^{1/4} \quad (4-3)$$

$$- \text{Surface chaude en dessous :} \quad Nu = 0.27 Ra^{1/4} \quad (4-4)$$

où :

$$Ra = Gr Pr = \frac{g \beta (T_s - T_\infty) L^3}{\nu^2} Pr \quad (4-5)$$

Par la suite, le coefficient de rayonnement s'obtient de l'équation 4-7 où il est supposé que la température des surfaces ambiantes est la même que l'air ambiante

$T_s = T_{amb}$ (Çengel 2007) :

$$h_{\text{rayonnement}} = \varepsilon \cdot 5.67 \cdot 10^{-8} (T_s^2 + T_{amb}^2) (T_s + T_{amb}) \quad (4-6)$$

La combinaison des échanges de chaleur par convection naturelle et par rayonnement s'obtient par la méthode des résistances thermique et doit être calculée en parallèle. La résistance combinée ainsi obtenue de la convection naturelle et du rayonnement (Çengel 2007) est définie par l'équation 4-7 :

$$R_{\text{combiné}} = \frac{1}{(h_{\text{convection}} + h_{\text{rayonnement}}) A_s} \quad (4-7)$$

Comme mentionné précédemment, le transfert de chaleur par les parois est attribuable à la conduction. La résistance thermique s'obtient donc par l'épaisseur de la paroi sur le coefficient de conduction thermique. Cette paroi est faite de trois couches de matériaux différents, soit du réfractaire, de la laine isolante et de l'acier.

Résistance en conduction :

$$R_{\text{conduction}} = \frac{e}{kA_s} \quad (4-8)$$

La puissance nécessaire à fournir par les éléments chauffants est donc le flux de chaleur engendré par les pertes dans les parois. Celle-ci est la différence de température de l'intérieur du four jusqu'à l'air ambiante extérieure (ΔT) par rapport à la résistance totale que l'on retrouve entre ces deux milieux.

$$\dot{Q}_{\text{elements}} = \frac{\Delta T}{R_{\text{Réfractaire}} + R_{\text{isolation}} + R_{\text{Acier}} + R_{\text{combiné}}} \quad (4-9)$$

La figure 4-1 représente la feuille de calcul Excel réalisée afin d'obtenir les pertes de chaleurs externes en suivant la méthode décrite précédemment. Le résultat des pertes est évalué à 10.77 kW.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1	BILAN THERMIQUE FOUR RDCeII									
2	COTÉ DESSUS&DESSOUS				Convection + Radiation extérieur					
3	Alumina-Silica refractory				T _{exterieur} [K]	298	T _{elements} [K]	1300		
4	densité [Kg/m3]	545			T _{surface} [K]	330				
5	Cp [J/g°C]	0,9	e _{Dessus} [m] =	0,0508	H murs [po]	47				
6	k [W/mK] =	0,2509	e _{Dessous} [m] =	0,381	L murs [po]	44				
7	e _{COTÉ} [m] =	0,1014	AS _{D&D} [m ²]	2,064512						
8	AS _{COTÉ} [m ²]	4,315	R _{RefractaireDessus} [K/W]	0,098072	RaL	4,26E+09	Côté			
9	R _{RefractaireCOTÉ} [K/W]	0,0936642	R _{RefractaireDessous} [K/W]	0,735541	Pr	0,723	Nu =	193,345		
10	KAOWOOL				g [m/s ²]	9,81	Dessus			
11	densité [Kg/m3]	128			β [1/K]	0,003356	Nu =	243,168		
12	Cp [J/g°C]	1,088	e _{Dessus} [m] =	0	T _{moy} [K]	314	Dessous			
13	k [W/mK] =	0,1749	e _{Dessous} [m] =	0	L _c [m]	1,1938	Nu =	68,9803		
14	e _{COTÉ} [m] =	0,1524	AS _{D&D} [m ²]	1,321288	v [m ² /s]	1,74E-05				
15	As [m ²]	4,996	R _{LaineDessus} [K/W]	0	k [W/mK]	0,02727				
16	R _{LaineCOTÉ} [K/W]	0,1744064	R _{LaineDessous} [K/W]	0						
17	Plaque Acier						côté	dessus	dessous	
18	densité [Kg/m3]	7870			h _{convection} [W/K]	4,4159	5,5539	1,5755		
19	Cp [J/g°C]	0,502			h _{radiation} [W/K]	6,3358	6,3358	6,3358		
20	k [W/mK]	51,9	e _{Dessus} [m] =	0,000794	R _{combine} [K/W]	0,0174	0,0673	0,1012		
21	emissivité	0,9	e _{Dessous} [m] =	0,000794	R _{total} [K/W]	0,2855	0,1654	0,8367		
22	e _{COTÉ} [m] =	0,0007938	AS _{D&D} [m ²]	2,49806	Q _{total} [W]	3510	6057	1197	10765	
23	As [m ²]	5,450	R _{AcierDessus} [K/W]	6,12E-06						
24	R _{AcierCOTÉ} [K/W]	2,806E-06	R _{AcierDessous} [K/W]	6,12E-06						

Figure 4-1: Feuille de calcul des pertes de chaleurs externes du four

4.1.2. Régime transitoire

En calculant l'énergie nécessaire pour que la cryolithe et son contenant de graphite atteigne 1000°C et en additionnant à cela les pertes de chaleur calculée en section 4.1.1., il est possible d'estimer une puissance raisonnable pour un temps de chauffe prescrit. Connaissant la masse et la chaleur spécifique de la cryolithe et du graphite, l'énergie nécessaire pour la montée en température est obtenue. À cela s'ajoute l'énergie nécessaire pour le changement de phase solide-liquide de la cryolithe. La figure 4-2 présente les valeurs obtenues.

ENERGIE NECESSAIRE POUR PASSER DE 23°C À 1000°C		
	Cryolithe	Graphite
Densité [g/cm ³]	2,022	2,250
Cp [J/g°C]	1,600	0,708
Volume [cm ³]	64 000	30 000
Masse [g]	129416,360	67500,000
E = mCp dT	248973,381	[kJ]
Chaleur latente de fusion	508,333	[kJ/kg]
Energie nécessaire à la fusion	65786,607	[kJ]
Energie totale nécessaire	314760 [kJ]	

Figure 4-2: Feuille de calcul de l'énergie nécessaire pour augmenter à 1000°C la charge de cryolithe

Pour un temps de chauffe d'environ 15 heures, la puissance nécessaire pour accumuler 314,76 MJ d'énergie et équilibrer les pertes de chaleur vers l'extérieur est estimée à 15 kW.

Le groupe Réfraco a estimé qu'une puissance de 15 kW est suffisante pour réchauffer le montage rempli de cryolithe pendant 15 heures jusqu'à la température exigée.

Cette étude a de plus été confirmée par un test de chauffe du four lors de sa réception. Pour des raisons de sécurité, la charge de cryolithe a été remplacée par une charge de carbone d'anode de masse thermique équivalente. Huit thermocouples ont été installés à l'intérieur de la charge de carbone (figure 4-4). Les thermocouples sont insérés à une profondeur de 75mm dans les blocs de carbone, à l'exception du huitième qui se trouve sous la chemise d'Inconel. Ceux-ci ont permis de suivre la montée en température à l'intérieur du creuset à différents endroits pour s'assurer de l'uniformité du chauffage. Comme l'illustre la figure 4-3, le chauffage présente des valeurs de températures similaires pour les thermocouples 1 à 7. Le thermocouple 8, soit celui au fond du four, a logiquement atteint une température légèrement supérieure aux autres.

Un chauffage par plateau de température a été choisi pour l'expérimentation afin de ne pas induire des contraintes thermiques dans les matériaux. Les 4 premières

rampes de température ont été de 100°C à chaque 30 minutes, et pour la suite une augmentation de 100°C à chaque heure jusqu'à l'obtention de 960°C.

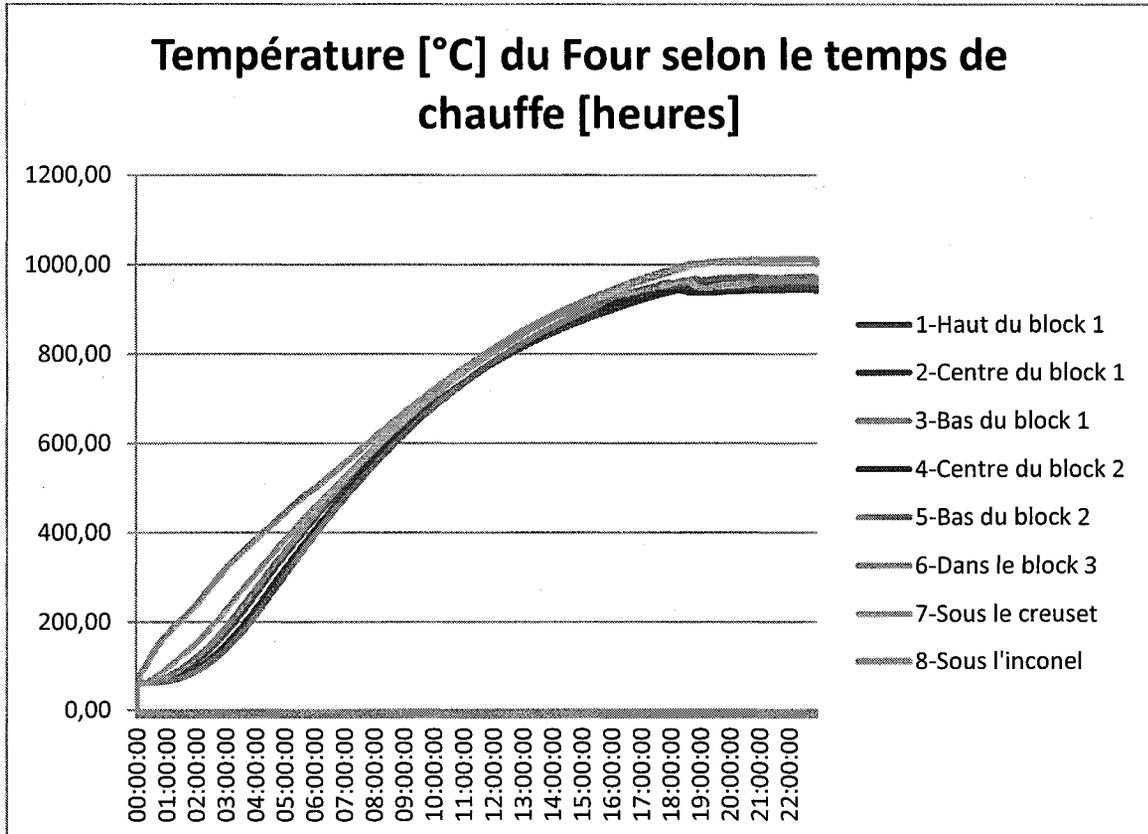


Figure 4-3: Graphique de la température des thermocouples lors du test de chauffe

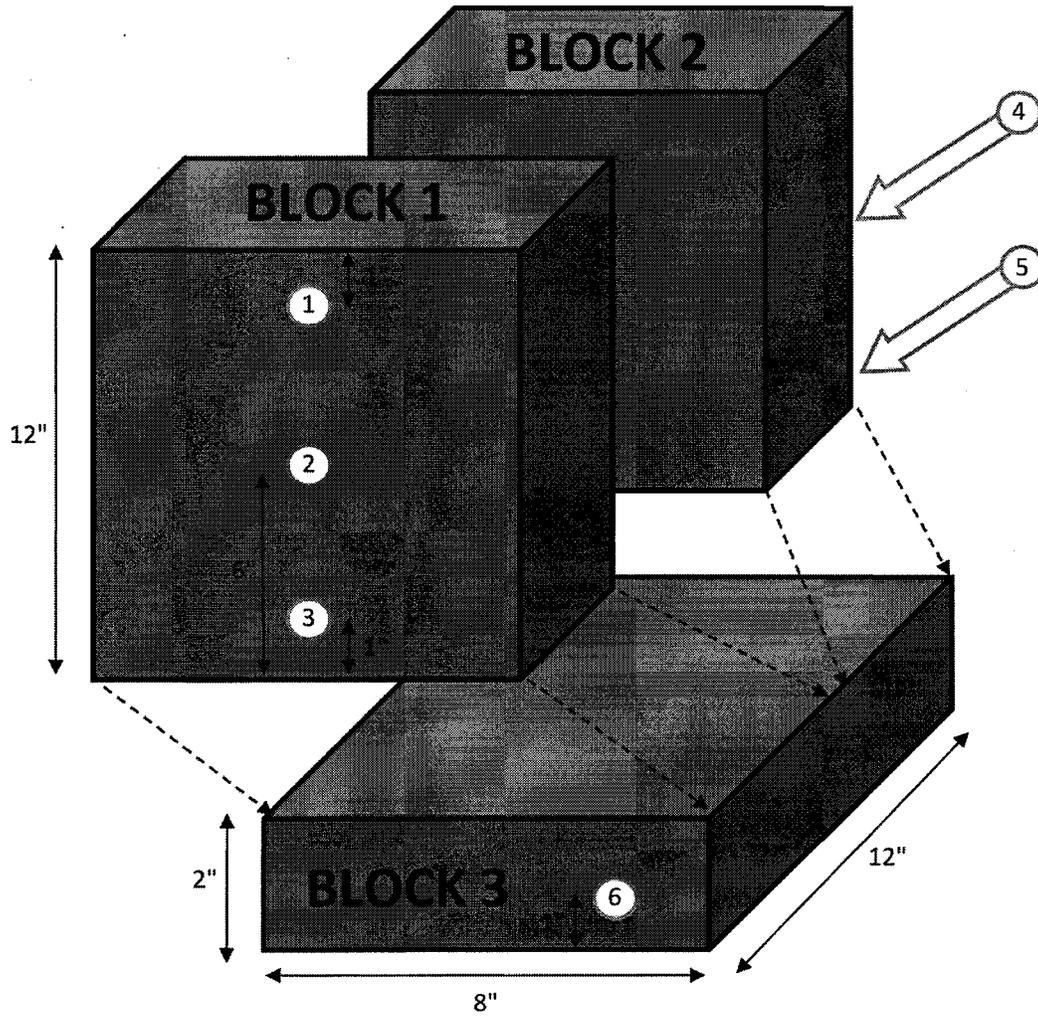


Figure 4-4: Dessin de la charge de graphite et positionnement des thermocouples lors du test de chauffe

4.2. Étude du refroidissement de l'échantillon

Comme mentionné dans la section 3.9, des échantillons de sels doivent être analysés en laboratoire pour en déterminer différentes propriétés. Ils sont recueillis à l'état liquide légèrement au-dessus du liquidus dans un bain de sels chauffés à l'intérieur du four. Lors de ce processus, la grande majorité du sel doit demeurer à l'état liquide jusqu'à son dépôt dans un récipient de cuivre où aura lieu une trempe. Une analyse thermique est réalisée pour prendre connaissance de l'échange thermique entre l'échantillon, son contenant et l'environnement ambiant. Le transfert de chaleur implique la conduction, la convection et le rayonnement thermique. L'analyse est réalisée à l'aide de la méthode des différences finies.

Le tube d'acier inoxydable et son contenu de sel fondu ont été analysés afin de connaître l'effet du refroidissement de l'air ambiant combiné au rayonnement de la paroi. La majorité du volume de l'échantillon doit nécessairement demeurer sous phase liquide avant le déchargement dans le récipient de cuivre. Comme il a été mentionné dans la section 3.9, l'échantillon est transporté par le tube d'acier inoxydable. C'est à ce moment qu'il est sujet à une contrainte thermique importante, étant donné l'exposition à l'air ambiant. C'est pour cette raison que l'étude de refroidissement de l'échantillon est effectuée dans le tube et dans l'échantillon lui-même.

La méthode des différences finies sous régime transitoire en une dimension en coordonnées cylindriques est utilisée. Le schéma numérique est explicite. Les pertes de chaleurs par le fond du tube (au bouchon) et par le dessus sont négligées. La principale raison est que l'inertie thermique du bouchon et les quelques dizaines de centimètres de tube d'acier au-dessus de l'échantillon empêchent un refroidissement rapide de ces zones. La géométrie circulaire du tube permet donc d'étudier le problème uniquement sur son rayon (figure 4-5).

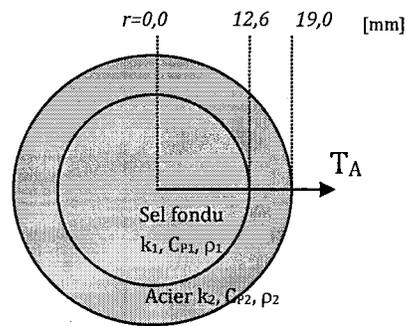


Figure 4-5 : Schéma de la section cylindrique sous étude par la méthode des différences finies (dimensions en mm)

L'utilisation de coordonnées cylindriques modifie tout d'abord l'équation de conduction de chaleur en régime transitoire 1D à (Çengel 2007)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_i \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \quad (4-10)$$

Lorsque le cylindre est exposé à l'extérieur du four, il est immédiatement refroidit par l'air libre et par son rayonnement vers le milieu ambiant. Avec un échantillon à 965°C et une température ambiante de 23°C, les résultats obtenus démontrent que la radiation dégage dix fois plus de chaleur que la convection naturelle. La condition limite combinée à la surface de l'acier est

$$-k_{\text{acier}} \frac{\partial T}{\partial r} = h_c (T_s - T_A) \quad (4-11)$$

La grande majorité des substances se compriment lors du changement de phase liquide-solide. La cryolithe utilisée comme échantillon dans cette étude ne fait pas d'exception à la règle. Une fois que la solidification est amorcée à l'intérieur du tube, il est possible qu'un espacement se crée entre l'acier et la cryolithe solidifiée ayant pour conséquence la génération d'une couche d'isolation par l'air. Cependant, cette analyse suppose un contact parfait en tout temps entre ces deux surfaces. De cette façon, le transfert de chaleur est augmenté au maximum et ainsi le pire scénario est étudié. Le taux de transfert de chaleur par conduction entre ces deux surfaces est donc égal des deux côtés (Guymond 1977)

$$k_{\text{sel}} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{\text{sel}} = k_{\text{acier}} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{\text{acier}} \quad (4-12)$$

Le changement de phase liquide-solide de l'échantillon est traité à l'aide de la méthode des enthalpies. La fonction d'enthalpie $H(T)$, qui est l'énergie emmagasinée

par la matière et dégagée pendant le changement de phase, est insérée dans le problème comme une variable dépendante de la température. La formulation de l'enthalpie lors du changement de phase est donnée par

$$\rho_{sel} \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right) = k_{sel} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right) \quad (4-13)$$

qui est considéré valide pour le domaine que comprend le bain. Ceci inclut la phase solide, liquide et l'interface solide-liquide du bain. Cette méthode est très intéressante du fait que la solution du changement de phase est réduite à une seule équation en terme d'enthalpie. La position du front de solidification n'a donc pas besoin de condition limite, et aucun suivi n'est nécessaire pour délimiter les régions solide et liquide. La cryolithe est considérée comme une substance ayant un point de fusion unique, soit $T_F = 960^\circ\text{C}$. L'enthalpie liée à la température dans ce cas est (Özisk 1994)

$$H = \begin{cases} C_p(T - T_F) & \text{pour } T \leq T_F \\ C_p(T - T_F) + L & \text{pour } T \geq T_F \end{cases} \quad (4-14)$$

Le modèle explicite des différences finies est un outil simple, rapide et efficace pour traiter ce genre de problèmes. Sa programmation a été réalisée à l'aide du logiciel MATLAB. Les méthodes commerciales qui permettent une réalisation aussi

efficace sont nombreuses, cependant les temps de calculs peuvent être très longs, surtout lorsque plusieurs itérations en temps sont demandées. La simplicité et la rapidité du modèle développé se paye par contre par sa stabilité numérique plus capricieuse. Afin que la solution des équations des différences finies converge, des critères de stabilité doivent être respectés. Ainsi, un paramètre de stabilité « s » est introduit et restreint au domaine

$$0 < s \leq 1/2 \quad (4-15)$$

où

$$s = \frac{\alpha_i \Delta t}{(\Delta r)^2} \quad (4-16)$$

Ce critère de stabilité implique que, pour une valeur donnée de α et Δr , l'amplitude du pas de temps Δt ne peut excéder la limite imposée par l'équation 4-20. La condition limite de convection naturelle sur la surface $x=19\text{mm}$ doit également satisfaire un critère de stabilité similaire, soit

$$s \leq \frac{1}{2\beta} \quad (4-17)$$

où

$$\beta = 1 + \left(1 + \frac{1}{2M} \right) \frac{\Delta r h_c}{k_{acier}} \quad (4-18)$$

La distribution de température à l'intérieur du modèle à partir du moment où l'échantillon est retiré du four jusqu'à sa solidification complète est présentée à la figure 4-6. Le centre du tube est au point 0,00mm, il représente la cryolithe jusqu'au tube d'acier qui débute à 12,60mm. Le tube d'acier, quant à lui, va de 12,60mm à 19,60mm.

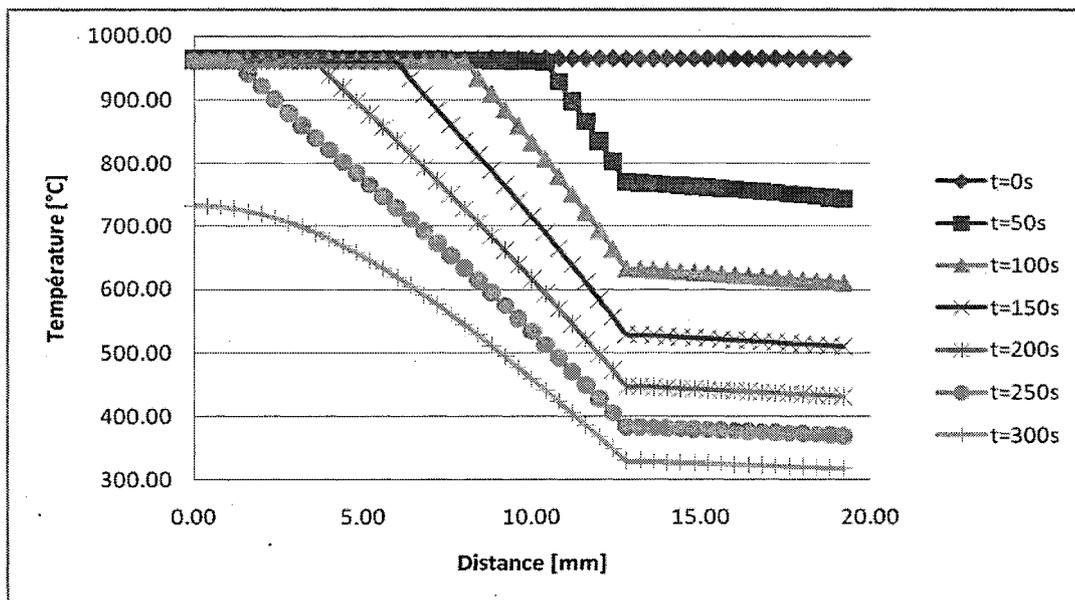


Figure 4-6: Distribution des températures dans le modèle pour différentes valeurs temporelles

Comme la surchauffe de l'échantillon est seulement de 5°C, peu de temps s'écoule avant que la température atteigne le point de fusion à la surface du liquide. Pour que

la cryolithe passe de l'état liquide à solide, les pertes de chaleurs doivent être équivalentes à la chaleur latente de fusion. C'est pour cette raison qu'un plateau est présent à 960°C. La partie déjà solidifiée de la cryolithe suit un taux de refroidissement linéaire jusqu'à la solidification complète de l'échantillon, où un profil du second ordre apparaît (voir la courbe t=300sec).

La figure 4-7 fourni une autre donnée intéressante, celle de l'avance du front de solidification dans le temps.

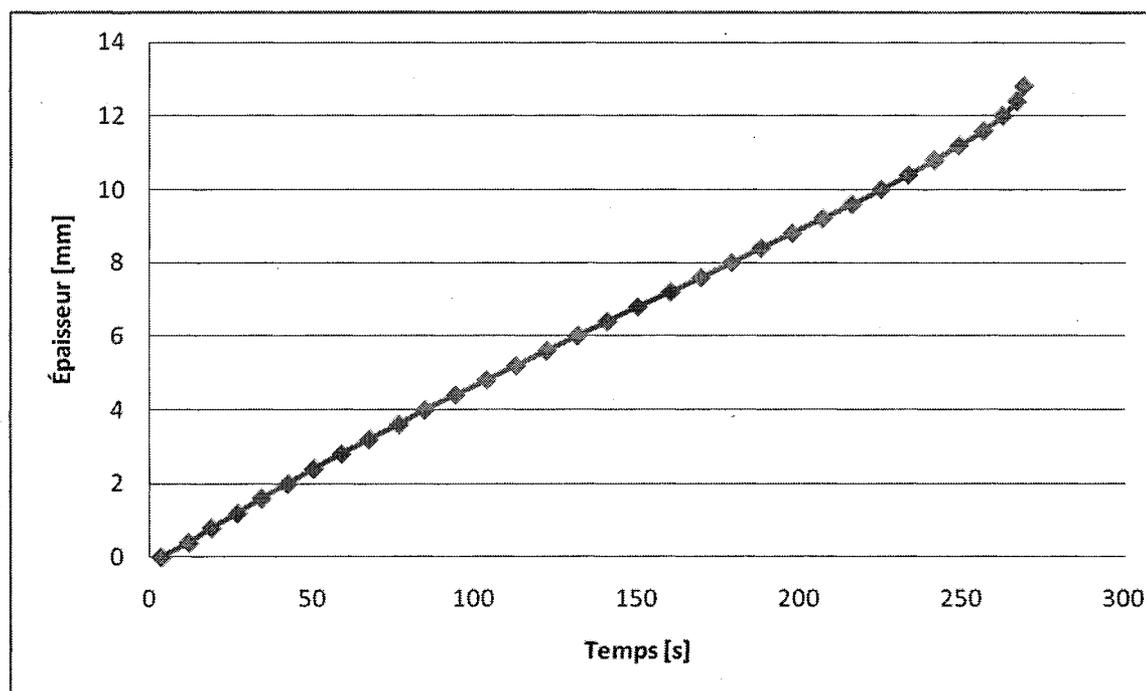


Figure 4-7: Graphique de l'épaisseur de cryolithe solidifiée dans le temps

Le mouvement du front de refroidissement du bain à l'intérieur du tube prend un aspect linéaire, à l'exception du centre de l'échantillon (solidification de la dernière

fraction liquide). L'isolation générée par la couche de cryolithe solide est compensée par la diminution du volume des couches successives du liquide en avançant vers le centre. Cela est explicable par le fait que le ratio aire de contact du front de solidification versus volume de liquide restant est de plus en plus grand (r^2 versus r^3).

Cette analyse donne un bon aperçu du refroidissement de l'échantillon et est primordiale à une compréhension globale du phénomène. L'observation des 10 premières secondes de l'étude fournie maintenant l'information nécessaire à l'application au montage. À noter que la solidification débute après environ 3,6 secondes d'exposition à l'air libre. Le front de solidification avance de 0,3388 millimètres. Cela représente 5,3% de la masse totale de l'échantillon qui se solidifie. C'est une perte de 3,18g sur le 60g initialement retiré du four. Pour l'analyse en laboratoire, l'échantillon doit peser au minimum 35g, ce qui laisse un facteur de sécurité de 1,62 sur la masse d'échantillon restante. De plus, l'échantillon prématurément solidifié dans le tube d'échantillonnage peut être facilement récupéré.

4.3. Analyse de la dynamique du transfert de chaleur dans le récipient de cuivre

Les dimensions du bloc de cuivre qui a le rôle de récipient pour l'échantillon de bain ont été déterminées par une analyse préliminaire. Un refroidissement rapide de l'échantillon est nécessaire afin de ne pas altérer sa composition chimique. Également,

par mesure de sécurité, la masse du récipient doit être telle que par échange thermique elle conserve une température finale qui permet une manipulation sans danger dans un bref délai. Le cuivre possède une conductivité thermique particulièrement élevée (385 W/m²K) qui permet une dissipation rapide et uniforme de la chaleur. La chaleur massique spécifique (385 J/kg K) et la masse volumique (8922 kg/m³) sont les propriétés utilisées pour l'étude.

Lors de son contact avec le récipient de cuivre, l'échantillon de cryolithe à haute température diffuse sa chaleur par conduction jusqu'à ce qu'une température d'équilibre entre les deux corps soit obtenue. Cela se produit au moment où l'échantillon de cryolithe et le récipient de cuivre sont uniformément à la même température, c'est-à-dire lorsque le régime établi est atteint. Cette température d'équilibre s'obtient par un bilan énergétique où le terme d'enthalpie de changement de phase de la cryolithe est ajouté

$$(mC_P)_{Cr} (T_e - T_{Cr,i}) + m_{Cr} L = (mC_P)_{Cu} (T_e - T_{Cu,i}) \quad (4-19)$$

En isolant T_e , qui est la même pour la cryolithe et le cuivre, on obtient une température d'équilibre de 76°C. Cette température est manipulable sans danger avec l'utilisation de gants à haute température.

Cette distribution uniforme de la température prend un certain temps avant d'être obtenue, et les pertes de chaleurs vers l'extérieur ne sont pas prises en comptes. Afin d'avoir une bonne idée du temps requis pour que l'échantillon se refroidisse, le flux de chaleur sur la surface de contact entre l'échantillon et le cuivre est calculé. Premièrement, la température de la surface de contact entre la cryolithe et le cuivre, qui est constante tout au long de la diffusion de chaleur, est obtenue par

$$T_s = \frac{\sqrt{(k\rho C_P)_{Cr}} T_{Cr,i} + \sqrt{(k\rho C_P)_{Cu}} T_{Cu,i}}{\sqrt{(k\rho C_P)_{Cr}} + \sqrt{(k\rho C_P)_{Cu}}} \quad (4-20)$$

L'équation 4-25 ne prend pas en compte le dégagement d'énergie lors du changement de phase de la cryolithe. Comme la température de surface est la même que la température d'équilibre, une nouvelle valeur de chaleur spécifique, dite chaleur spécifique équivalente, est obtenue de l'équation 4-25. Cette chaleur spécifique équivalente inclue la chaleur latente de solidification et l'inertie thermique de la cryolithe et est appliquée à l'équation de flux à la surface (équation 4-26). Le flux est le même pour les deux matériaux et est calculé en fonction du temps.

$$\dot{q}_{s,Cr} = \dot{q}_{s,Cu} \rightarrow -\frac{k_{Cr} (T_s - T_{Cr,i})}{\sqrt{\pi\alpha_{Cr}t}} = \frac{k_{Cu} (T_s - T_{Cu,i})}{\sqrt{\pi\alpha_{Cu}t}} \quad (4-21)$$

La figure 4-8 illustre l'échange de chaleur entre l'échantillon et le récipient de cuivre. Le flux tend vers l'infini au moment du contact et décroît très rapidement par la suite. Lors de l'expérience, le récipient de cuivre doit être changé 15 secondes après chaque cycle d'échantillonnage. À ce moment, le flux thermique est grandement réduit comparativement au moment du premier contact et sa valeur tend déjà vers le zéro. Un taux de transfert de chaleur nul représente dans ce cas l'atteinte de la température d'équilibre dans l'ensemble des deux corps, soit 76°C .

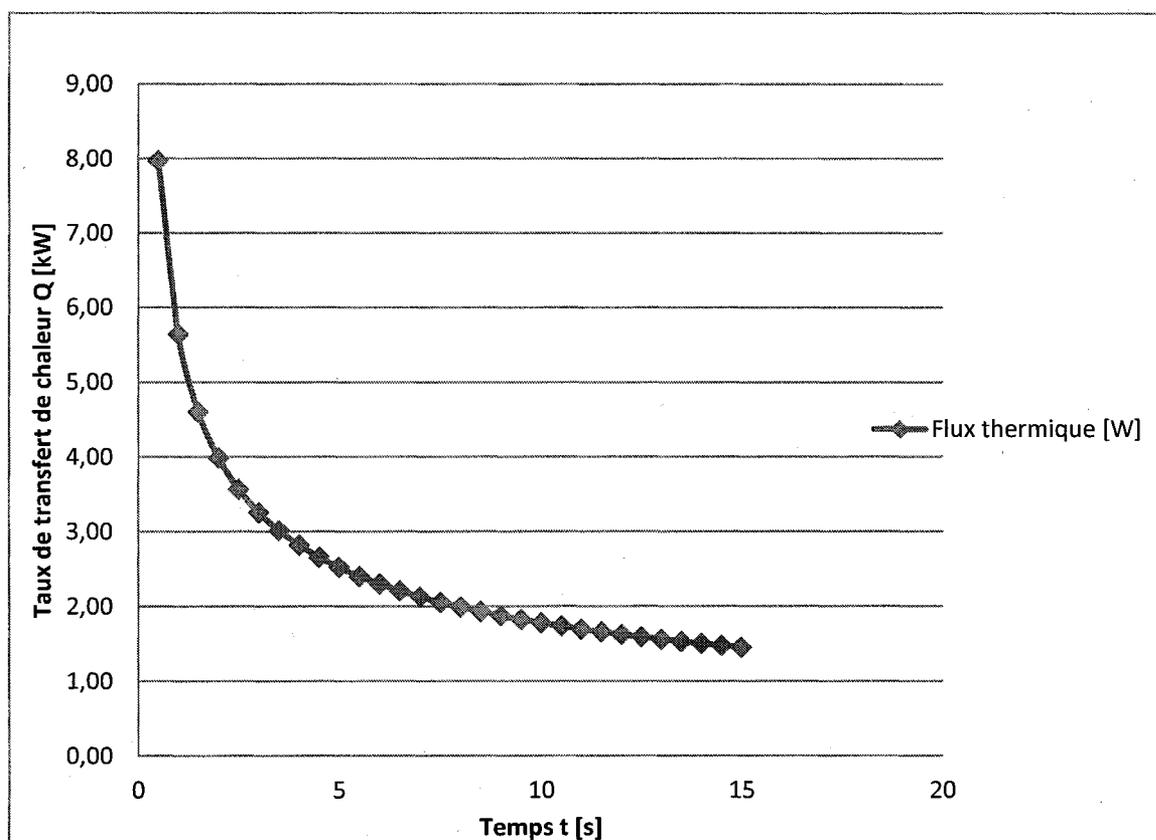


Figure 4-8: Graphique du taux de transfert de chaleur de l'échantillon au récipient de cuivre sur la surface de contact selon le temps

CHAPITRE 5

TECHNIQUES DE MESURE DE LA CONCENTRATION D'ALUMINE

Une première méthode de mesure de la concentration d'alumine dans le bain a été expliquée dans les sections précédentes pas le biais de l'échantillonneur automatisé. Cette méthode, bien qu'elle procure une mesure exacte de la concentration à un temps et un endroit précis dans le bain, ne prend qu'au maximum 6 mesures. C'est pourquoi une seconde méthode, utilisée de façon complémentaire à la première, est utilisée pour mesurer la concentration d'alumine dans le bain électrolytique. Cette seconde méthode utilise un principe électrochimique. Son avantage principal, comparativement à la prise d'échantillon physique, est la grande fréquence mesure. Cette méthode prend en quelque sorte ses racines dans le suivi actuel des cuves d'électrolyse de l'aluminium au point de vue industriel.

En industrie, la concentration d'alumine dans le bain est un facteur clé pour permettre une bonne efficacité de courant ainsi que diminuer les risques d'effets anodiques. Son contrôle est géré par les injecteurs d'alumines situés au-dessus de la cuve et répartis entre les anodes.

En raison de l'environnement hostile à l'intérieur de la cuve, aucune méthode directe n'est utilisée industriellement afin d'évaluer la concentration d'alumine dans le bain électrolytique. Les deux données utilisables pour analyser et suivre l'opération de la cuve sont le voltage et l'ampérage. En fait, le voltage est rarement utilisé pour le contrôle des cuves (Grjotheim 1993).

La méthode de calcul de la concentration d'alumine passe donc par une pseudo résistance appelée la « résistance de la cuve ». Cette résistance est perçue comme étant tout ce qui s'oppose au passage du courant entre l'anode et la cathode. La résistance de la cuve n'est pas affectée par les changements d'intensité du courant dans la ligne de cuve. En effet, en perturbant l'intensité du courant, ces changements induisent également une perturbation dans le voltage annulant ainsi les chutes de potentiel externe dans le terme de résistance de la cuve. Le voltage n'a pas de valeur thermodynamique. Il varie, dépendamment de l'opération de la cuve, de 1.62 à 1.68 V. Welch (1989) utilise une valeur constante de 1.65 V étant donné qu'une légère erreur dans la valeur choisie est d'importance mineure sur le bruit généré par les variations de courants. Le contrôle primaire de la cuve consiste donc à suivre les changements

de la résistance de la cuve en réponse à l'injection d'alumine et la distance anode/cathode (D.A.C.) (Grijotheim 1993). La figure 5-1 illustre la relation entre la concentration d'alumine et la résistance de la cuve pour une D.A.C. constante. À noter que ces courbes ont un minimum à environ 3% en masse d'alumine dans le bain.

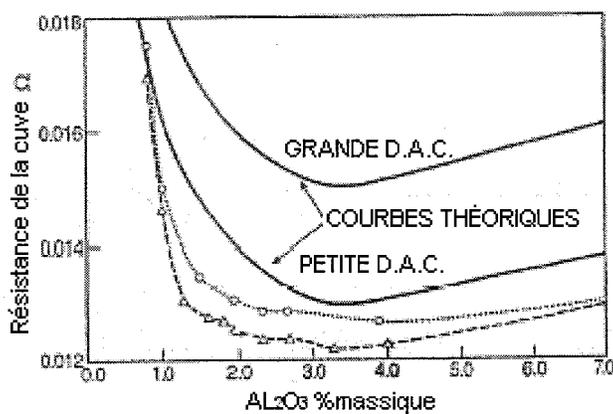
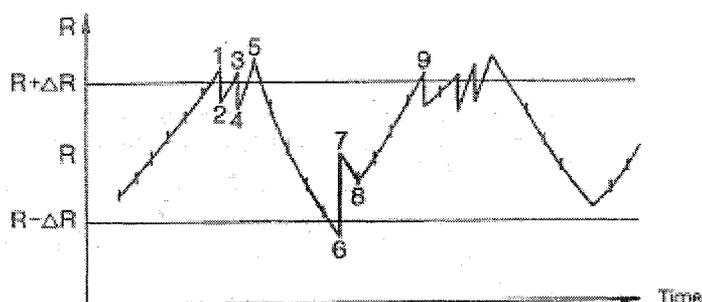


Figure 5-1: Relation entre la concentration d'alumine et la résistance de la cuve pour des distances anode cathode (DAC) constantes

L'alimentation en alumine s'effectue via des injecteurs placés au dessus du bain, entre les anodes. L'alumine est envoyée par vagues de masse identique et l'intervalle de temps entre chaque injection sert à contrôler la concentration. Pour un certain laps de temps, l'alumine peut-être injectée par intervalle réduite, appelé « suralimentation » ou par intervalle plus long, appelé « sous-alimentation ». Lorsque la cuve est suralimentée, la teneur en alumine augmente et la pseudo résistance décroît. Inversement, lorsque la cuve est sous-alimentée, la teneur en alumine décroît et la pseudo résistance augmente. Cette méthode peut-être combinée à un mouvement des anodes pour un contrôle optimal de la résistance en fonction de la concentration

d'alumine (Grjotheim 1993). La figure 5-2 illustre une procédure d'injection d'alumine et d'ajustement de l'anode dans le temps.



- 1-2 : Rabaissement de l'anode, diminution de la résistance.
- 2-3 : Sous-alimentation, concentration d'alumine diminue, résistance augmente.
- 3-4 : Rabaissement de l'anode, diminution de la résistance.
- 4-5 : Sous-alimentation, concentration d'alumine diminue, résistance augmente.
- 5-6 : Suralimentation, concentration d'alumine augmente, résistance diminue.
- 6-7 : Soulèvement de l'anode, augmentation de la résistance.
- 7-8 : Suralimentation, concentration d'alumine augmente, résistance diminue.
- 8-9 : Sous-alimentation, concentration d'alumine diminue, résistance augmente.

Figure 5-2: Procédure d'injection d'alumine et d'ajustement de l'anode avec le graphique de la résistance de la cuve dans le temps

Néanmoins, ces procédures permettent uniquement de garder un équilibre dans la cuve et non de connaître à priori la teneur en alumine contenu dans le bain électrolytique. La méthode dont se servent les opérateurs de cuve pour ajuster la teneur en alumine est d'arrêter complètement l'injection d'alumine et garder la D.A.C. constante. La courbe de la résistance dans le temps est calculée continuellement. Lorsque la pente a atteint une certaine valeur, la suralimentation reprend afin d'éviter un effet anodique. Cette méthode, appelé « *tracking* », est également utilisée pour réduire l'excès de gelée d'alumine dans la cuve (Grjotheim 1993).

5.1. Méthodes basées sur la chimie analytique

La chimie analytique est l'étude de la composition chimique des matériaux, qu'ils soient naturels ou artificiels. Son objectif est la compréhension des éléments qui composent les substances sous toutes leurs formes et de développer les outils et expérimentations nécessaires pour effectuer des mesures au point de vue quantitatif et qualitatif. Cette sous-discipline de la chimie applique des principes de mesure scientifique avec une compréhension des systèmes chimiques afin d'obtenir l'information recherchée, souvent en touchant à d'autres branches de la chimie dans les méthodes de résolution proposées. Parmi celle-ci se trouvent les méthodes électroanalytiques dont le but vise à étudier les composantes d'une solution en mesurant un potentiel ou un courant induit à l'aide de montages électrochimiques composés de systèmes d'électrodes. Ces méthodes se divisent ensuite en plusieurs catégories dépendamment du paramètre à mesurer. Les électrodes utilisées en électrochimie se classent en deux catégories : les électrodes de mesure, ou indicatrices et les électrodes de référence.

5.1.1. Les électrodes indicatrices

Ce type d'électrode est idéalement polarisable, c'est-à-dire dont on peut faire varier le potentiel par rapport à une référence, dans une large gamme de voltage. En l'absence d'espèce électroactive en solution, cela implique que le courant qui traverse l'interface électrode/électrolyte reste négligeable dans toute cette gamme de potentiel

(Saleh 2007). Une électrode indicatrice, aussi appelé électrode de mesure, doit à priori posséder deux qualités : ne pas être facilement oxydable, comme dans le cas de certain métaux (zinc, fer...) en l'absence de traitement particulier; en même temps, l'électrode ne doit pas bloquer complètement le passage du courant, sinon son utilisation comme électrode indicatrice ne présentera pas d'intérêt. Deux classes de matériaux ont ces propriétés:

- Les métaux nobles comme le platine, le palladium et dans certain cas l'or ne sont pas oxydables dans l'eau et présentent une conductivité électronique élevée, ce qui constitue leur principal avantage du point de vue analytique. À noter que la cryolithe étant un composé corrosif pour la plupart des métaux, une électrode de telle sorte ne peut être utilisée dans l'optique de ce travail.
- En revanche, certaines formes allotropiques du carbone comme le graphite, le carbone vitreux, la fibre de carbone ou le noir de carbone présentent également une oxydation difficile et une conductivité électronique suffisante, bien que généralement inférieure à celle des métaux (Miomandre 2005). Ces matériaux résistent donc mieux aux environnements hostiles.

Il est également primordial de contrôler l'état de surface de l'électrode indicatrice en vue de réaliser des mesures car la cinétique de la réaction électrochimique en est fortement dépendante. Les traitements chimiques ou électrochimiques servent à

éliminer les impuretés présentes à la surface. Un polissage mécanique peut également être nécessaire à l'aide de tissus recouvert de substances abrasives telles que la pâte de diamant ou la poudre d'alumine pour éliminer les espèces éventuellement absorbées sur la surface qui empoisonnent l'électrode vis-à-vis des réactions électrochimiques.

5.1.2. Les électrodes de références

Au contraire des électrodes indicatrices, les électrodes de référence doivent présenter des caractéristiques leur permettant d'être idéalement non polarisable, c'est-à-dire de garder un potentiel constant quel que soit le courant qui les traverse. Les espèces utilisées dans l'électrode doivent être solides ou liquide afin de ne pas faire dépendre le potentiel d'équilibre du couple de concentrations d'espèces en solution. Les électrodes de références courantes sont donc basées sur des couples redox de la forme : $M | MX_n | X^-$ où M désigne un métal et X généralement un halogène de sorte que le composé MX_n (oxydant du couple) soit insoluble. Dans ces conditions, le potentiel d'équilibre ne dépend que de l'activité de l'ion X^- , qui peut être fixée par l'utilisation de solution saturée (Miomandre 2005).

5.1.3. Montage à trois électrodes

Le montage à trois électrodes est la base des techniques d'analyses en électrochimie et la grande majorité des dispositifs expérimentaux en sont issus. Il est composé de deux électrodes indicatrices (de mesure et auxiliaire) et d'une électrode

de référence. Ce montage permet à la fois de contrôler la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence et de mesurer le courant qui traverse le circuit. La troisième électrode, appelée électrode auxiliaire ou contre-électrode, permet le passage du courant traversant l'électrode de mesure, sans passer par l'électrode de référence. Sans elle, une chute ohmique causée par la résistivité de la solution et du courant traversant le circuit serait induite entre les deux autres électrodes. Cela aurait pour effet de générer une différence de potentiel pouvant aller à quelques dizaines de millivolts, une valeur non négligeable comparativement à la tension à imposer. Également, le fait d'avoir un courant important traversant l'électrode de référence peu avoir comme conséquence la polarisation de celle-ci, réduisant considérablement son efficacité et ses performances. La contre-électrode a donc comme principal rôle d'empêcher le courant de passer par l'électrode de référence tout en fermant le circuit. Le schéma de principe du montage à trois électrodes est représenté à la figure 5-3.

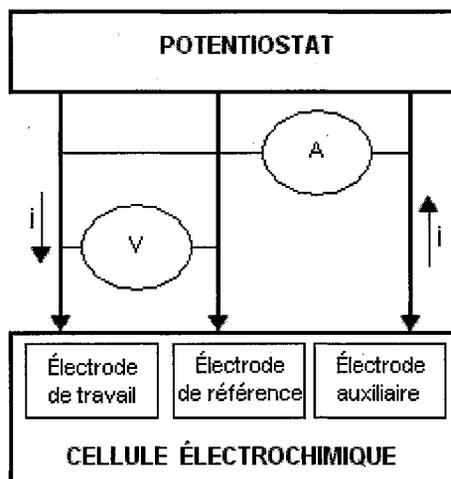


Figure 5-3 : Principe du montage à trois électrodes

L'appareil servant à la fois d'imposer la tension et de la contrôler se nomme potentiostat. Cet appareil est basé sur une boucle d'asservissement à l'aide d'amplificateurs opérationnels.

5.2. Mesure à potentiel contrôlé variable

Cette mesure consiste en un contrôle précis de la valeur du potentiel de l'électrode de travail en la faisant varier au cours du temps selon une fonction prédéfinie. Il est donc nécessaire d'ajouter un générateur de fonction avec l'utilisation du montage à trois électrodes. C'est le cas de la voltamétrie à balayage linéaire de potentiel, de la voltamétrie cyclique ou encore de la chronoampérométrie. La performance du montage est fortement dépendante de la vitesse de variation du potentiel. Une variation trop rapide du potentiel entraînera des phénomènes de courants capacitifs susceptibles de déformer le signal mesuré. Cela entraîne

également un déphasage du potentiel réel de l'électrode par rapport au signal imposé, d'une quantité proportionnelle à la constante de temps du circuit (Miomandre 2005). La voltamétrie consiste à obtenir de l'information sur un composant d'une solution à analyser en mesurant le courant lors de la variation du potentiel. Ce principe est habituellement utilisé afin de mesurer la réactivité d'un composé test résultant de sa réduction ou de son oxydation.

5.2.1. Voltamétrie à balayage linéaire

Cette application de la voltamétrie utilise le potentiel contrôlé variable sous forme de rampe suivant une vitesse de balayage v constante. Le potentiel minimal utilisé se trouve à une valeur où aucune réaction n'a lieu, pour ensuite traverser le potentiel redox d'un système présent dans la solution et atteindre un potentiel où une réaction se forme à l'électrode. Le potentiel final choisi se trouve presque toujours à au moins 200mV au-delà du potentiel redox du couple afin d'obtenir une réaction totale à l'électrode (Miomandre 2005).

5.2.2. Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique quant à elle consiste à effectuer un balayage de retour jusqu'au potentiel initial. La forme de la courbe de l'intensité en fonction du potentiel est représentée par la figure 5-4. Initialement, beaucoup de molécules du composé réactif sont présentes dans la zone d'étude. Le courant est donc limité par l'électrode.

Par la suite de moins en moins de réactif est présent au voisinage de l'électrode et le courant devient alors limité par la diffusion à l'intérieur de la solution ce qui est la condition recherchée dans les méthodes de potentiel contrôlé variable. Cela a pour conséquence de réduire la croissance du courant jusqu'à un maximum. La courbe finale obtenue est définie comme la « signature » du système électrochimique.

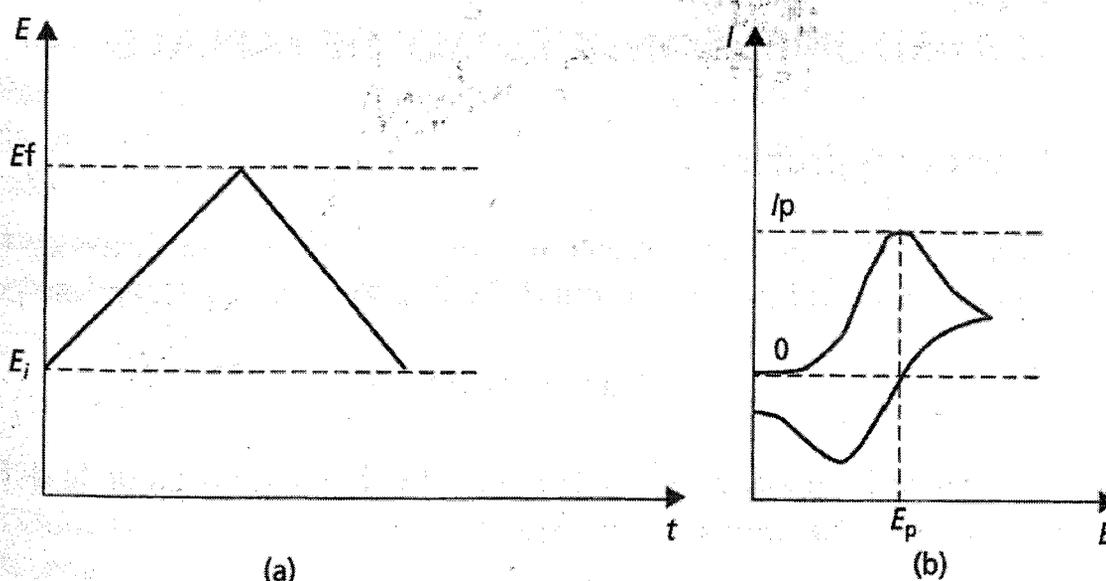


Figure 5-4 : Voltamétrie Cyclique : a) Potentiel appliqué selon le temps. b) Signal de l'intensité du courant selon le potentiel appliqué

5.2.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie se distingue des autres types de mesures par l'utilisation d'échelon de potentiel. Au temps $t = 0$, une valeur de potentiel se trouvant au dessus du potentiel redox du système est imposée de manière constante. Après un certain temps, une deuxième valeur de potentiel est choisie mais cette fois plus basse que le

potentiel redox de manière à engendrer une réaction totale à l'électrode. Le courant est ensuite tracé en fonction du temps (figure 5-5). Moins d'informations sur l'analyte peuvent être tirées de cette méthode comparativement à la voltamétrie à balayage linéaire et la voltamétrie cyclique. Par contre, elle est plus simple et donne un meilleur ratio signal/bruit (Miomandre 2005).

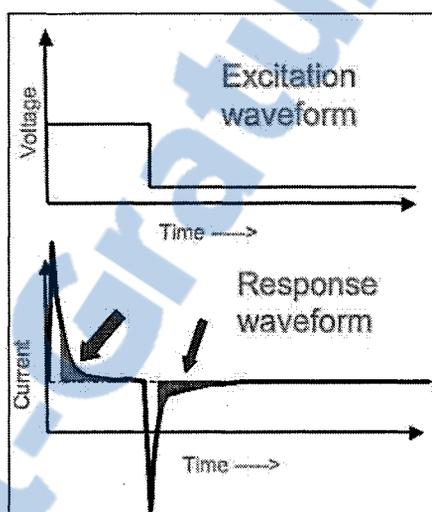


Figure 5-5 : Exemple de signal d'excitation utilisé en chronoampérométrie

5.3. Application à la cryolithe liquide

Plusieurs méthodes ont déjà été utilisées auparavant afin de calculer la concentration d'alumine dans un bain de cryolithe fondu, que ce soit à l'aide d'appareil expérimental ou directement en usine. Les premières études ont débuté avec l'observation du comportement des grains d'alumine lors de leur dissolution. La dissolution était considérée comme accomplie une fois que les grains n'étaient plus visibles à l'œil nu. Le temps de dissolution obtenu à l'aide de ces méthodes était très

court et faussé par le fait que l'indice de réfraction de l'alumine est très près de celui de la cryolithe liquide, rendant pratiquement impossible de déterminer si l'alumine était dissoute (Haverkamp 1992). Richards (1995) a poussé l'étude des techniques utilisées pour la mesure de la concentration d'alumine dans la cryolithe. La table 2 illustre ces différentes méthodes.

Tableau 5.1 : Techniques de mesure de la concentration d'alumine dans la cryolithe				
Approche	Méthode	Avantages	Désavantages	Erreur *
Échantillon avec analyse en laboratoire	Solubilité différentielle $AlCl_3$ ou NaOH	Bien défini, grandement utilisé. Contraintes connues.	Hautement dépendant du refroidissement. Dépendant du praticien. Potentiel problématique pour les bains à très bas ratio. Inclus l'alumine en suspension.	0.06
	Diffraction par X-ray	Bien défini, grandement utilisé. Contraintes connues.	Dépendant du refroidissement, de la structure cristalline et de la grosseur des particules. Inclus l'alumine en suspension.	0.2
	Oxygène équivalent à l'alumine (LECO)	Détermination absolue de l'oxyde total. Lecture rapide	Mesures l'alumine non dissout.	0.11
In situ physicochimique	Taux de dissolution de tube ou tige d'alumine	Commode, peu coûteux.	Pas suffisamment sensible ou répétitif sous des conditions de transfert de masses pour être utile.	2+
	Vitesse du son	Commode et direct.	Pas développé, démontré ou calibré.	2+
	Mesure simultanée de la T. du liquidus et du coefficient de transfert de ch.	Commode; relativement simple et robuste.	Assume aucun degré de liberté dans d'autres compositions de bains selon le temps.	(possibl. 0.4)
In situ électrochimique	E.m.f	Dépendant de la dissolution de l'alumine uniquement. Électrode de référence stable.	En pratique, la large dispersion des données est due à l'influence de gradients de potentiel dans la cuve. Modulation par la variation de potentiel généré par le relâchement des bulles de gaz. N'a pas fait ses preuves.	20mV équivalent à 0.5
	Surpotentiel à l'anode	Dépendant de la dissolution de l'alumine; Coefficients moins bien connus.	Requiert une sonde et une électronique robuste; et une réponse de voltage pas affectée par les fluctuations des gradients de potentiel dans les cuves industrielles. Essaie à 0.5 A/cm ² en laboratoire uniquement.	1.0
	Courant critique	Raisonnement facile à manier et robuste. Calibration et coefficients bien documentés. Mesure la dissolution d'alumine uniquement.	Dépend de la répétitivité et d'une surface constante à l'anode. Faussé par le contact avec l'aluminium cathodique. Requiert beaucoup d'appareils électroniques et une utilisation prudente.	0.5
	Voltage de l'effet anodique	Taux de changement du voltage facilement détectable. Pas dépendant de la surface de l'anode.	Idem, excepté du besoin d'une surface constante à l'anode. Pas adapté à l'étude en usine. Assume une constance dans les résistances.	0.5
	Chronopotentiométrie	Mesure la dissolution de l'alumine uniquement. Aucune confusion dans le transfert de masse.	Idem, ci-haut, électronique plus complexe. Résolution du temps de transition pas au point. Développement limité dans les cuves industrielles.	0.8 *erreur estimé du % Al_2O_3

Celles qui ont données le plus de résultats ont été les méthodes électrochimiques. La voltamétrie cyclique à balayage est la plus couramment utilisée et c'est cette méthode qui est utilisée dans le cadre de ce projet. Son principe requiert une anode de carbone et induit un effet anodique. Ce phénomène, accompagné d'une augmentation rapide du voltage (baisse du courant), se produit lorsqu'il y a un nombre insuffisant d'oxyanions pour supporter la réaction irréversible se produisant à l'anode (la section 5.3.1 explique plus en détail le phénomène d'effet anodique). Par la suite, la densité de courant limite, proportionnelle à la concentration d'oxyanions est atteinte. La base de la voltamétrie à balayage pour la détection de la concentration d'alumine se dérive à partir de la première loi de Fick :

$$i = -nF_a D \frac{(C - C_o)}{\delta} \quad (5-1)$$

Lorsque C_o est zéro, $i = i_L$ qui est le courant limite. Cependant, plusieurs complications invalident l'équation 5-2. Le transfert de masse n'est pas uniquement par diffusion et planaire dans le bain car les bulles de CO_2 générées à l'anode produisent un mouvement convectif aléatoire et un mouvement ionique supplémentaire. Dépendamment des conditions, telles que le taux d'appauvrissement des oxyanions, la durée du passage du courant lors de l'effet anodique ou l'orientation et la géométrie de l'anode, les résultats diffèrent. Pour ces raisons, la valeur du courant limite est douteuse et l'utilisation de la densité de courant critique, i_c , est de mise. Ce courant est atteint conjointement avec une concentration nulle des oxyanions

à la surface de l'anode et est indépendant de chaque montage expérimental (Richards 1995).

Afin que le transfert de masse soit uniquement dépendant de la diffusion des oxyanions, une pulsation de courant constant plus grand que i_L est imposée à l'anode. À l'aide de ces conditions de chronopotentiométrie, la réaction primaire précédant l'effet anodique est contrôlée seulement par la diffusion et l'équation de Sands s'applique :

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C} = (\pi D)^{1/2} \frac{nF_a}{2} \quad (5-2)$$

Pour des mesures de chronopotentiométrie dans un système alumine-cryolithe, Richards (1995) fournit des valeurs du taux de polarisation de l'ordre de 1 à $10 \cdot 10^3 V/s$ et τ de 0.5 à 20 ms. Ces relations ont également été publiées pour la voltamétrie à balayage linéaire pour le courant maximal, i_p , ainsi que le potentiel maximal, E_p .

$$i_p = 0.282 \left(\frac{\pi D}{RT} \right)^{1/2} (\alpha n)^{1/2} F_a^{3/2} A C v^{1/2} \quad (5-3)$$

$$E_p = E_{rev} + \frac{RT}{\alpha n F_a} \left[\ln k - 0.5 \ln \left(\alpha n \frac{D F_a v}{RT} \right) - 0.78 \right] \quad (5-4)$$

Les valeurs sur la composition de l'électrolyte, la température, les matériaux, l'aire et la géométrie de l'anode, le potentiel ou courant induit sont déterminées expérimentalement.

5.3.1. Utilisation de l'effet anodique

L'effet anodique dans une cuve d'électrolyse industrielle se produit lorsque la densité de courant critique sur l'anode est atteinte pour une concentration et une température spécifique dans le bain. Tout d'abord, le potentiel anodique dépasse le potentiel de décomposition de l'alumine sur une anode de carbone et du CO_2 est formé. Le potentiel appliqué augmente graduellement et la réaction devient alors contrôlée uniquement par la diffusion. Il atteint alors un point où le courant à l'anode et la génération de CO_2 n'augmentent plus. L'effet anodique se produit lorsque le potentiel est assez important pour décharger les ions F^- du bain électrolytique rendant immédiatement l'électrode passive (Richards 1995). L'effet anodique est décrit comme une sévère augmentation de la résistance de la cuve et se produit très rapidement. Cela est dû à un accroissement des bulles se développant sous l'anode à fur et à mesure que le courant approche de son point critique pour éventuellement couvrir la majeure partie voire toute la zone submergée de l'anode. L'effet anodique en voltamétrie à balayage rapide se retrouve sur la surface de l'électrode indicatrice, est répétable et dépendant de la concentration d'alumine. Une corrélation entre les mesures de potentiels et de courants avec la position de l'effet anodique permet de

quantifier la concentration d'alumine dans le bain de cryolithe. Ces méthodes seront discutées dans la section 5.3.3.

5.3.2. Électrodes

L'électrode indicatrice est pratiquement toujours en graphite et de géométrie cylindrique ou elliptique (Richards 1995). Celle-ci est entièrement plongée dans le bain de cryolithe. Haverkamp (1992), dans un montage expérimental représentant de façon similaire les conditions que l'on retrouve dans une cuve d'électrolyse de l'aluminium, a utilisé une isolation cylindrique placée sur l'électrode et composée de nitrate de bore. Le tout était soutenu par une tige d'inconel qui servait également de contact électrique jusqu'au graphite. La grosseur de l'électrode est un compromis entre une aire de surface nécessaire pour une bonne répétitivité ainsi qu'une plus longue durée de vie et une limite de courant acceptable requis pour des analyses de voltamétrie. Cependant, afin d'avoir une bonne répétitivité et des valeurs justes, l'intensité du courant doit être calculée avec une surface d'anode plus grande que 0.3 cm². Selon Richards (1995), cette observation est probablement due aux bulles de gaz ayant une plus grande influence sur de petites surfaces.

L'électrode s'oxyde de plus en plus à chaque analyse réalisée à l'intérieur de la cryolithe. Afin d'avoir des valeurs répétitives, une nouvelle électrode de graphite doit perdre environs trois microns du rayon de sa section. La raison étant d'enlever la

surface usinée de l'électrode pour avoir une surface au relief accidenté, vestige de la corrosion du bain, qui demeurera semblable tout au long de son utilisation. Les tests réalisés par Haverkamp (1992) démontrent qu'environ 150 voltammogrammes sont nécessaires pour obtenir un comportement stable de l'électrode (figure 5-6). Une fois cette période de rodage effectuée, 3000 à 4000 voltammogrammes peuvent être réalisés avant que la répétitivité de l'électrode devienne problématique.

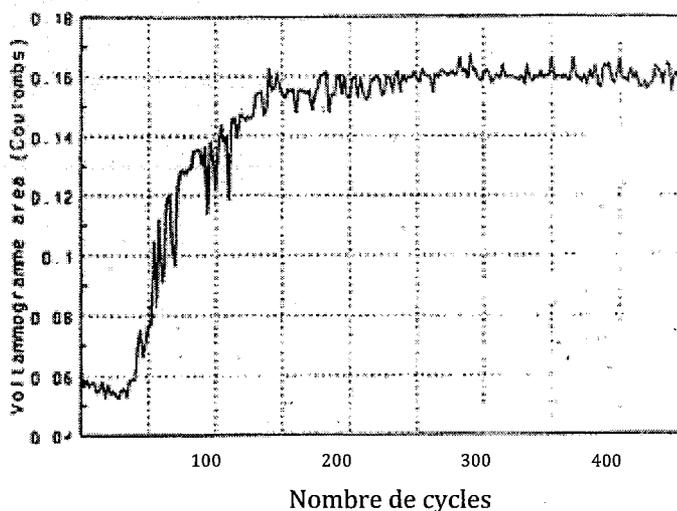


Figure 5-6 : Changement dans le domaine du voltammogramme lors du conditionnement d'une nouvelle électrode (Haverkamp 1992)

Dans le montage expérimental, le creuset de graphite employé comme cuve est utilisé à la fois comme contre électrode et électrode de référence. Cela est possible car le creuset est plusieurs centaines de fois plus gros que l'électrode de mesure et le volume de cryolithe est hautement conducteur dans la cuve. La chute ohmique traversant le système est donc négligeable.

Récemment, une électrode rotative de graphite fut développée par Wang (2009) suivant sensiblement le même principe. Cette nouvelle méthode offre certains avantages :

- une répétitivité accrue en raison de l'augmentation de la netteté du courant limite ou critique à l'endroit où l'effet anodique se produit, ceci augmentant la précision de la technique du même coup;
- l'agitation générée par la rotation de l'électrode rend indépendant la cinétique de dissolution mesurée et la concentration d'alumine.

5.3.3. Procédures pour quantifier la concentration d'alumine

Quatre méthodes sont utilisées par Haverkamp (1992) pour effectuer une corrélation entre les voltamogrammes et la concentration d'alumine dans la cryolithe. Elles consistent en la détermination du courant maximal ("*peak current*" - *PC*), du potentiel appliqué lors du courant maximal ("*potential of the peak current*" - *PPC*), le potentiel de l'effet anodique ("*potential of the anode effect*" - *PAE*) et l'aire sous la courbe du voltamogramme ("*area under the voltamogramme curve*" - *VA*). Le PAE est noté lorsque le courant descend en dessous de 60% de sa valeur maximale.

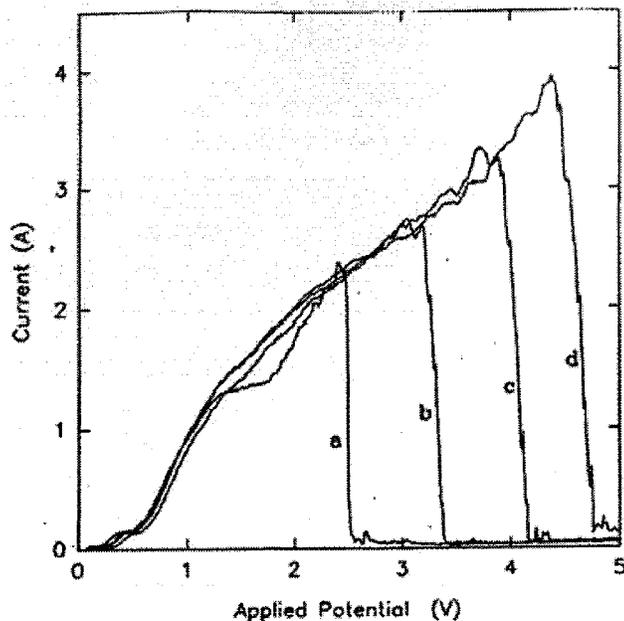
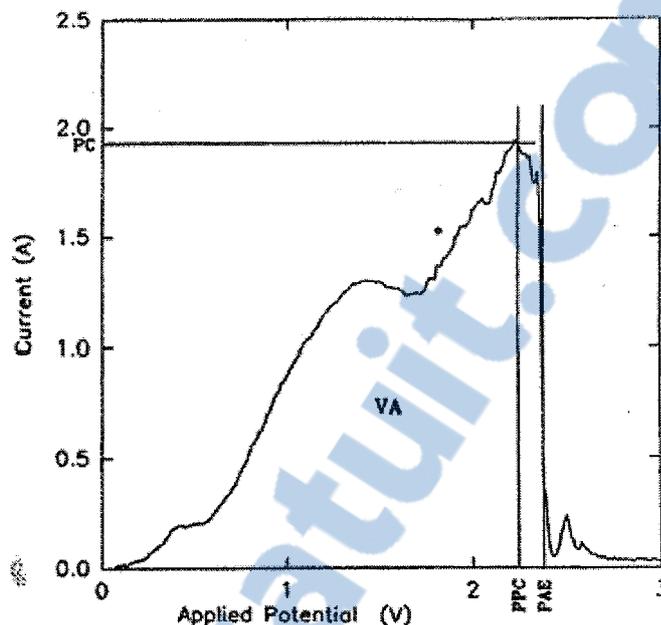


Figure 5-7 Changement des voltamogrammes avec la concentration d'alumine (Haverkamp 1992)

(a) 0.75mass% (b) 1.75mass% (c) 2.75mass% (d) 4.55mass%

La figure 5-8 fournit une bonne explication de chacune de ces procédures. Le pourcentage de dispersion des valeurs obtenues par Haverkamp avec des séries de 50 voltamogrammes pour des concentrations de 1.75mass%, 2.75mass% et 4.55mass% sont listées dans le tableau 5.2 pour chaque méthode. La mesure de la dissolution de l'alumine, quant à elle, est effectuée avec la dispersion en pourcentage des mesures obtenues lors du changement de concentration d'alumine d'une valeur minimale à une valeur maximale et est représenté dans la deuxième partie du tableau 5.2. La procédure utilisant la mesure du courant maximal (PC) présente une beaucoup plus grande dispersion des valeurs obtenues.



**Figure 5-8 : Corrélation d'un voltamogramme
(Haverkamp 1992)**

PC = courant maximal, PPC = potentiel appliqué lors du courant maximal, PAE = potentiel de l'effet anodique, VA = l'aire sous la courbe du voltamogramme.

Il est à noter que faire varier la vitesse de balayage a un effet important sur la répétitivité des voltamogrammes. Plus la vitesse est rapide, plus la dispersion des données est minime. Cependant cela requiert un courant beaucoup plus important. Un compromis entre la vitesse de balayage et le courant requis est nécessaire.

La méthode préconisée pour le projet est le potentiel de l'effet anodique « PEA » en raison de la répétitivité de données obtenues par Haverkamp (1992) comparativement aux trois autres. Cette méthode est également plus simple d'interprétation car la chute brusque de l'intensité du courant est facilement identifiable sur les voltamogrammes.

Tableau 5.2 : Répétitivité des différentes méthodes de corrélation des valeurs de voltamogrammes			
Concentration d'alumine [en %Al ₂ O ₃]	1.75	2.75	4.55
Pourcentage de la dispersion des données de l'aire sous le voltamogramme (VA) [en %]	2.5	4.1	3.4
Pourcentage de la dispersion des données du Courant maximal (PC) [en %]	2.8	4.4	4.4
Pourcentage de la dispersion des données du potentiel au courant maximal (PPC) [en %]	1.9	2.7	3.1
Pourcentage de la dispersion des données du potentiel de l'effet anodique (PEA) [en %]	1.0	2.1	2.4
Concentration d'alumine [en %Al ₂ O ₃]	0.75-1.75	1.75-2.75	2.75-4.55
Pourcentage du changement de la dispersion de l'aire sous le voltamogramme (VA) [en %]	6.0	15.3	21.0
Pourcentage du changement de la dispersion du courant maximal (PC) [en %]	15.0	40.5	27.3
Pourcentage du changement de la dispersion du potentiel au courant maximal (PPC) [en %]	9.6	17.1	29.7
Pourcentage du changement de la dispersion du potentiel de l'effet anodique (PEA) [en %]	4.9	13.5	20.2
(Mesures de 50 voltamogrammes prises une fois la dissolution complétée)			

CHAPITRE 6

CONCLUSION

L'objectif principal de ce mémoire est d'améliorer la compréhension de la première phase d'injection d'alumine dans le bain électrolytique. C'est-à-dire donner les outils nécessaires à la réalisation d'études plus poussées et éventuellement à l'analyse de la dissolution de l'alumine qui pourra comprendre la modélisation et la simulation du problème ainsi que son optimisation. Ceci est réalisé grâce à un montage expérimental complexe et d'importante dimension permettant l'étude de l'injection et la dissolution de l'alumine à une échelle industrielle mais sous des conditions de laboratoire où les détails peuvent être suivis quantitativement et visuellement. Son design unique permet la fonte à plus de 1000°C de 110kg de cryolithe. La visualisation d'une telle quantité de cryolithe et son interaction avec l'alumine injectée est, à elle seule, une percée significative dans le domaine. À cela s'ajoute la possibilité de suivre la concentration de l'alumine par la combinaison de deux différentes méthodes.

La première méthode est un robot échantillonneur développé entièrement dans le cadre du projet. Il permet la prise de six échantillons pour une analyse chimique en laboratoire. Son imposante complexité amène sans contredit une importante valeur au montage. La deuxième méthode de suivi de la concentration de l'alumine est par voltamétrie à balayage linéaire, une technique d'analyse électrochimique impliquant l'utilisation d'une électrode et d'un potentiostat.

À ce jour, ce montage est sans doute ce qu'il y a de plus représentatif en laboratoire du procédé industriel en ce qui attrait à l'injection et la dissolution de l'alumine dans la cryolithe liquide. En effet, la taille du montage permet l'injection de plus d'un kilogramme d'alumine dans le bain, ce qui est comparable au procédé industriel. De plus, la géométrie carrée du creuset contenant la cryolithe liquide est similaire à la zone d'injection qui se situe entre les anodes d'une cuve d'électrolyse industrielle de l'aluminium. Ce montage expérimental apportera, par son originalité et sa conception unique, une mine d'informations pour l'amélioration du procédé.

La méthodologie et les dispositifs ont été développés selon certaines étapes bien distinctes :

1. Dans un premier temps, une revue du procédé de fabrication de l'aluminium dans une cuve d'électrolyse Hall-Héroult a été réalisée avec une emphase sur l'injection et la dissolution de l'alumine:

- Les propriétés de l'alumine (à la suite du procédé Bayer) ont été expliquées. Les différentes phases de l'alumine et leurs effets à l'intérieur de la cuve ont été présentées.
 - Une description détaillée des comportements que peut adopter l'alumine entre le moment de son injection et de sa dissolution complète a été présentée.
 - Une revue des différents montages expérimentaux qui ont servi à recueillir les informations primordiales à l'étude des différents phénomènes prenant place à l'intérieur de la cuve a été effectuée.
2. L'entière conception et réalisation d'un montage expérimental servant à simuler l'injection d'alumine dans un bain de cryolithe liquide a été réalisée. L'idée générale est un four chauffant un creuset de graphite dans lequel se trouve 110 kg de cryolithe. Les différentes pièces maîtresses ont été décrites en détails. La présence de températures extrêmes, de manipulations de matières corrosives et l'échappement de volatiles toxiques forcent une attention particulière sur l'aspect santé et sécurité du montage.
3. Trois méthodes de détermination de la concentration d'alumine dans un bain de cryolithe liquide ont été étudiées, soit par analyse d'échantillons, par voltamétrie à balayage linéaire et par mesure de la résistance du bain. Celles-ci se complètent mutuellement lorsqu'elles sont utilisées conjointement.

- La prise d'échantillons est réalisée à l'aide d'un robot échantillonneur lors des expériences. Il a été entièrement conçu et construit dans le cadre de cette maîtrise.
 - Les méthodes de voltamétrie à balayage linéaire et la mesure de la résistance du bain ont été décrites. Ils nécessitent l'utilisation d'un potentiostat et d'une électrode de mesure.
4. Deux expériences ont eu lieu pour conclure ce projet de maîtrise. Chacune d'elle nécessitant plusieurs mois de préparation. Elles ont principalement servis à l'amélioration du montage.

Le projet présenté dans le cadre de cette maîtrise n'étant que la première partie d'un long projet échelonné sur plusieurs années, quelques modifications sont encore nécessaires au montage pour qu'il puisse être complètement opérationnel :

1. Le chauffage des fenêtres à l'intérieur du four doit être en mesure d'empêcher la création d'un point froid autour des fenêtres du côté où la prise d'imagerie vidéo est réalisée. L'hypothèse d'un court-circuit ayant empêché les cadres chauffants de fonctionner lors de la dernière expérience fait en sorte que cette modification est simple à réaliser. Dans le cas contraire, un boîtier de contrôle mieux adapté sera nécessaire.

2. Le système de protection des fenêtres doit remplir son rôle à coup sûr. Un des volets principal du projet général est la visualisation de l'interaction entre la cryolithe et l'alumine. C'est pourquoi il est primordial de s'assurer d'un bon fonctionnement du système de protection des fenêtres lors de la montée en température du montage. Le design actuel doit être amélioré.
3. Il est impossible de savoir si l'isolation utilisée entre le couvercle du four et le creuset a empêchée ou non la propagation des vapeurs à l'intérieur du four car il y avait déjà présence de cryolithe liquide au fond de la chemise d'Inconel suite à la fuite des fenêtres du creuset. Cependant la déformation subie par le couvercle suite à la pression des épaisseurs d'isolation comprimées a empêché le robot échantillonneur de fonctionner correctement. C'est pourquoi la laine isolante entre le creuset et le couvercle devrait être remplacée par un matériau plus spécialisé.
4. Bien que la mesure de la concentration d'alumine dans le bain par principe électrochimique ait été discutée dans ce mémoire, son implémentation sur le montage nécessite du travail de fabrication et de calibration. Ces systèmes de mesures seront indispensables afin d'avoir un suivi plus fréquent des teneurs en alumine dans le bain.

Une des étapes primordiales du projet en rapport avec le montage expérimental décrit dans ce mémoire est l'étude de la dissolution de l'alumine dans un bain de cryolithe

liquide. Ce but pourra être achevé lorsque le montage sera parfaitement opérationnel. Plusieurs autres études pourront être effectuées par la suite grâce à la polyvalence du montage, tel que la simulation d'anode à l'intérieur du creuset avec échappement de bulles et l'observation de la gelée.

RÉFÉRENCES

- Bagshaw, A.N. et Welch, B.J., The influence of alumina properties on its dissolution in smelting electrolyte, *Light Metals*, 1986, pp. 35-39.
- Berezin A.I., Isaeva L.A., A model of dissolution and heating of alumina charged by point-feeding system in "virtual cell" program, *Light Metals*, 2005, pp.151-154.
- Budynas, R.G., Nisbett, J.K., Shigley's mechanical engineering design 8th edition, *NewYork, Publications McGraw-Hill*, 2008, 1059p.
- Çengel, Y.A., Heat and mass transfert : A Practical Approach 3rd Edition, *NewYork Publications McGraw-Hill*, 2007, 891p.
- Geay, P-Y., Welch, B.J., Homsy, P., Sludge in operating aluminium smelting cells, *Light Metals*, 2001, pp. 541-547.
- Gillespie, A.R., Hyland, M.M., Metson, J.B., The surface chemistry of secondary alumina from the dry scrubbing process, *Light Metals*, 2000, pp. 345-350.
- Grjotheim, K. et Kvande, H., Introduction to aluminium electrolysis 2nd edition, *Aluminium-Verlag*, 1993, 260 p.
- Guymond, G., L., Finite element model of transient heat conduction with isothermal phase change, *Hanover, N.H.: The Laboratory*, 1977, 163 pages.
- Haupin, W. E., See-through Hall-Héroult cell, *Aluminium*, 1975, Avril, pp. 273-275.
- Haverkamp, R. G., Welch, B. J. et Metson, J. B., An electrochemical method for measuring the dissolution rate of alumina in molten cryolithe, *Bulletin of Electrochemistry*, 1992, pp. 334-340.
- Haverkamp, R., G., Welch, B., J., Metson, J., B., The influence of fluorination on the dissolution rate of alumina in smelter electrolyte, *Light Metals*, 1994
- Jain, R.K., Tricklebank, S.B., Welch, B.J. et Williams, D.J., Interaction of alumina with aluminium smelting electrolytes, *Light Metals*, 1983, pp. 609-622.
- Keller, R., Alumina dissolution and sludge formation revised, *Light Metals*, 2005.
- Kent, J. H., The attainment of high current efficiency on aluminium reduction furnace by a cold running technique, *J.Metals*, 22, 1970, pp. 30-36.

Kobbeltvedt, O., Rolseth, S. et Thonstad, J., The dissolution behavior of alumina in cryolite bath on a laboratory scale and in point fed industrial cells, *SINTEF Materials Technology*, Trondheim, Norway, 1995, pp.127-135.

Kuschel, G.J., Welch, B.J., Effect of alumina properties and operation of smelting cells on the dissolution behavior of alumina, *Second International Alumina Quality Workshop*, Perth, Western Australia, 1990, pp. 58-69.

Lillubuen, B., Bugge, M. et Hoie, H., Alumina dissolution and current efficiency in Hall-Heroult cells, *Light Metals*, 2009.

Liu, X., George, S.F. et Wills, V.A. Effect of alumina phase structure on its dissolution in cryolitic melt, *Proc. 3rd Int. Alumina Quality Workshop*, Hunter Valley, Australia, 1993.

Liu, X., Purdie, J.M., Taylor, M.P. et Welch, B.J., Measurements and modeling of alumina mixing for dissolution for varying electrolyte heat and mass transfer condition, *Light Metals*, 1991, pp. 289-298.

Liu, X., Simon, F., Willis, G. et Willis, V., Visualisation of alumina dissolution in cryolitic melts, *Light Metals*, 1994.

Metson, J., Alumina Fines and their impacts on Smelter Operations, *Conférence Université Laval*, QC Canada, 2009.

Miomandre, F., Sadki, S., Audebert, P., Méallet-Renault, R., *Électrochimie des concepts aux applications*, Dunod, Paris, 2005, 418 pages.

Moxnes, B., Solheim, A., Liane, M., Svinsås, E. et Halkjelsvik, A., Improved cell operation by redistribution of the alumina feeding, *Light Metals* 2009.

Østbo, P., Evolution of alpha phase alumina in agglomerates upon addition in cryolitic melts, thesis, *Norwegian University of Science and Technology*, May 2002.

Özisik, M., N., Finite difference methods in heat transfer, *CRC Press*, 1994, 412 pages.

Richards, N. E., Rolseth, S., Thonstad, J., Haverkamp, R. G., Electrochemical analysis of alumina dissolved in cryolite melts, *Light metals*, 1995, pp. 391-404.

Rolseth, S., Hovland, R. et Kobbeltvedt, O., Alumina agglomeration and dissolution in cryolitic melts, *Light metals*, 1994, pp. 351-357.

Rolseth, S., Hovland, R. et Kobbeltvedt, O., Laboratory study of alumina dissolution in Hall-Heroult baths, *The VII Aluminium Symposium*, Banska Bystrica, Slovakia, 1993.

Saleh, B.T.A., Teich, M.C., Fundamentals of photonics, *Hoboken*, New Jersey, 2007, 154p.

Thonstad, J., Liu, Y., The effect of an alumina layer at the electrolyte/alumina interface, *Light Metals*, 1981, pp. 303-312.

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

Vasyunina, N.V., Vasyunina, I.P., Mikhalev, Yu. G. et Vinogradov, A. M., The solubility and dissolution rate of alumina in acidic cryolite aluminous melts, *Russian journal of Non-Ferrous Metals*, 2009, pp.338-342.

Wang X., Alumina dissolution in alumina smelting electrolyte, *Light metals*, 2009, pp. 383-388.

Walker, D.I., Utigard, T.A. et Toguri, J.M., Behavior of alumina powder agglomerates upon addition to cryolite-based electrolytes, *Advances in production and fabrication of light metals and metal matrix composites*, Edmonton, Alberta, Canada, 1992, pp. 23-37.

Welch, B. J., Kuschel G. I., Crust and alumina powder dissolution in aluminium smelting electrolytes, *Journal of materials*, 2007.

Welch, B.J., The 8th international course on process metallurgy of aluminium, *Institute of inorganic chemistry*, NTH, Trondheim, Norway, 1989, Ch 13, pp. 1-14.

Xiquan, Q., Shujie, L. et Youwei, W., Discussion of alumina feeding control strategies, *Light Metals*, 2008.

Zhemchuzhina, E. A., et Belyaev, A. I., *Tsvetnaya Metallurgiya* 5, 1961 p.123.

Zhuxian, Q., Liman, F. et Grjotheim, K., Dissolution of aluminium in cryolite-alumina melts, *Northeast institute of technology*, 1984, Shenyang China, pp. 525-533.